

Überkritische CO₂-Mikroemulsionen als
Vorstufen für Nanoschäume
—
Darstellung, Charakterisierung und
Nanostruktur

Inaugural - Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Lorenz G. A. Kramer
aus Bonn

Köln 2008

Berichterstatter: Prof. Dr. Reinhard Strey, Universität zu Köln
Prof. Dr. Ulrich K. Deiters, Universität zu Köln
Prof. Dr. Otto Glatter, Karl-Franzens Universität Graz

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2008

Man muss das Unmögliche versuchen, um das Mögliche zu erreichen.
(Hermann Hesse)

für meine Familie
und Alexandra

Kurzzusammenfassung

Überkritische CO₂-Mikroemulsionen stellen die Basis zur Herstellung neuartiger, hochisolierender Nanoschäume nach dem von STREY et al. entwickelten POSME-Verfahren (Principle Of Supercritical Microemulsion Expansion) dar. Diese Arbeit legt den Schwerpunkt auf die Darstellung effizienter überkritischer CO₂-Mikroemulsionen und die Charakterisierung des Phasenverhaltens sowie der Nanostruktur. Startpunkt war eine ineffiziente CO₂-Mikroemulsion mit nichtfluorierten Tensiden. Durch den Einsatz von technischen, nichtionischen, fluorierten Tensiden konnte die Effizienz der Mikroemulsion um rund 70% gesteigert werden. Einblicke in die Nanostruktur dieser effizienten CO₂-Mikroemulsionen gaben verschiedene Streumethoden: die Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) und die dynamische Lichtstreuung (DLS). Diese wurden möglich durch den Aufbau zweier neuer Hochdruckzellen HPSANS und HPDLS. Eine bikontinuierliche Nanostruktur von CO₂-Mikroemulsionen konnte so zum ersten Mal mit SANS-Experimenten nachgewiesen werden, wobei sich Strukturgrößen zwischen 2 - 26 nm ergaben. Die Charakterisierung der Tröpfchenstruktur erfolgte mit beiden Hochdruckzellen HPSANS und HPDLS und ergab den gleichen Durchmesser für eine Probe gleicher Zusammensetzung. Aus Drucksprungexperimenten an einer Tröpfchen-Mikroemulsion konnte mit HPDLS gezeigt werden, dass es eine reversible Druckabhängigkeit des Tröpfchenradius gibt: Mit sinkendem Druck wird der Radius größer, mit steigendem Druck kleiner. Zusätzlich wurde ein weiterer Meilenstein in der Verwirklichung fixierbarer Mikroemulsionen gesetzt, indem erfolgreich eine hochviskose Mikroemulsion mit 75% Zucker als Modellmonomer in der hydrophilen Phase und nahe-kritischem Propan bei einem Druck von 250 bar formuliert wurde. Damit wurde erstmals gezeigt, dass die ersten zwei Stufen des POSME-Prinzips zur Herstellung neuartiger Nanoschäume auf der Basis von überkritischen CO₂-Mikroemulsionen technisch realisierbar sind.

Abstract

Supercritical CO₂-microemulsions can be used in the production of novel insulating nanofoams. These nanofoams are obtained via POSME (Principle of Supercritical Microemulsion Expansion), a method developed by STREY and al. The focus of this thesis is to achieve efficient supercritical CO₂-microemulsions and to study their nanostructure and phase behavior. The starting point was inefficient CO₂-microemulsions containing non-ionic, hydrocarbon, technical grade surfactants. By stepwise replacing the hydrocarbon surfactant by a non-ionic, fluorinated, technical grade one, the efficiency of such systems was boosted by around 70%. Insights into the nanostructure of these efficient supercritical CO₂-microemulsions were gained by scattering techniques: small angle neutron scattering (SANS) and dynamic light scattering (DLS). This only became possible after the design and construction of two high pressure cells HPSANS and HPDLS for SANS and DLS, respectively. The bicontinuous nanostructure of supercritical CO₂-microemulsions was for the first time shown by SANS experiments, which revealed a domain size varying between 2 - 26 nm. The droplet structure of supercritical CO₂-microemulsions was investigated using both high pressure cells HPSANS and HPDLS, which yielded the same droplet diameter for a given system composition. Furthermore, pressure jump experiments performed in HPDLS showed a reversible dependency of the size of the droplet radius on the applied pressure: dropping the pressure increases, while compression decreases the droplet radius. Additionally, the first milestone in realizing fixable microemulsions was set by the successful preparation of a highly viscous microemulsion containing near-critical propane at a pressure of 250 bar and 75% sucrose (as model monomer in the hydrophilic phase). Consequently, the technical realization of the initial two production steps of novel nanofoams via POSME, based on supercritical CO₂ microemulsions, was successfully achieved for the first time.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Reinhard Strey möchte ich danken, dass er es mir ermöglicht hat, den interessanten Themenbereich der CO₂-Mikroemulsionen selbstständig zu bearbeiten. Ich bin ihm dankbar, dass er mir den Freiraum und die finanziellen Mittel zur Verfügung gestellt hat, um die zwei neuen Hochdruckapparaturen zu entwickeln. Seine Türe stand immer offen für Diskussionen. Nicht zuletzt durch diese Denkanstöße half er, das für mich neue Forschungsfeld der Kleinwinkelneutronenstreuung zu verstehen. Lieber Reinhard, vielen Dank.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Deiters danke ich für die Übernahme des zweiten Koreferats. Ich danke ihm, dass er sich, ohne zu zögern, meinen Fragen zu kritischen Punkten und Kurven angenommen hat und für die Berechnungen dieser das Programm ThermoC praktisch über Nacht erweitert hat.

Herrn Prof. Dr. Otto Glatter danke ich für die spontane Übernahme des dritten Koreferats. Ich bin ihm dankbar, dass er mir umgehend die Möglichkeit einräumte, in Zukunft meine SANS-Daten auch nach der Methode GIFT auswerten zu können.

Herrn Prof. Dr. Uwe Ruschewitz danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und die unkomplizierte Terminabsprache direkt am Telefon.

Eine gute Idee auf dem Papier ist noch lange kein Garant für eine funktionierende Zelle. Ich danke von ganzem Herzen Herrn Herbert Metzner, stellvertretend für die gesamte feinmechanische Werkstatt und den technischen Zeichnern, und Herrn Wolfgang Röhl für die sehr gute Zusammenarbeit beim Entwickeln, Weiterentwickeln und Fertigstellen der Hochdruckapparaturen. Die Begeisterung und das Engagement, mit dem jeder auf seinem Gebiet sein Bestes gab, ermöglichten erst die jetzigen Aufbauten. Herr Metzner, vielen Dank für die vielen Überstunden, in denen wir zuerst über den Plänen und dann über der Zelle gebeugt standen. Vielen Dank, Herr Röhl, für das Stricken der Platinen und Programme und die immer interessanten Gespräche.

Herrn Dr. Lhoussaine Belkoura danke ich für die exzellente Betreuung auf dem Gebiet der dynamischen Lichtstreuung und die teilweise Durchsicht dieser Arbeit. Auch hier gab es viele Überstunden, in denen wir zusammen versuchten, Fehler in Programmen zu finden und mehrmals die Justage der Anlage durchführten. Vielen Dank für Ihr stets offenes Ohr und die Wochenenden, die Sie über dem Code des Auswertungsprogramms gebrütet haben.

Herrn Dr. Thomas Sottmann bin ich zu Dank verpflichtet wegen der sehr guten Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Kleinwinkelneutronenstreuexperimente. Auch danke ich ihm für die teilweise Durchsicht dieser Arbeit. Lieber Thomas, vielen Dank, dass Du auch für nur einen Testmesstag mit mir nach Grenoble gefahren bist, immerhin hatten wir einen Mercedes statt eines Passats.

Dr. Peter Lindner und Dr. Ralf Schweins danke ich für diese sehr fruchtbare Kollaboration bei den SANS-Messungen. Ich kann mir keine besseren local contacts vorstellen. Jeder von euch beiden besuchte uns am Instrument eher unfreiwillig am Wochenende, dabei sofort hilfsbereit, weil irgendetwas kaputt gegangen war. Vielen Dank, Ralf, dass Du mit mir durch den ganzen Reaktor gelaufen bist, um einen neuen Kondensator und auch den passenden Löttechniker zu finden. Lieber Peter, vielen Dank für Dein Engagement in dieser Kollaboration und die Testmesszeiten die Du ermöglicht hast. Es war eine schöne Zeit in Bombannes und am ILL. Dank auch an David Bowyer, Techniker von D11, für den reibungslosen Ablauf der Messungen und Dr. Charles Dewhurst, Verantwortlicher von D22, der mit seiner sonntäglichen Kapillarbohrsession ebenfalls zum Gelingen der dritten Messzeit beigetragen hat.

Sascha Datta, Dr. Tobias Foster und Michael Klostermann danke ich für die Hilfe bei den SANS-Messungen. Nicht unerwähnt soll die Hilfe von Michael Klostermann bleiben. Er hat meine Ideen und Überlegungen umgesetzt und als Hilfskraft so manche T - γ -Diagramme gemessen.

Regina Schwering danke ich für die kritische Durchsicht der gesamten Arbeit. Bei Formulierungen und dem Kürzen von Textpassagen kann ich Dr. Jan Wedekind nicht das Wasser reichen. Lieber Jan, vielen Dank für die vielen Skypesessions gegen Ende dieser Arbeit und dem Polieren der Zusammenfassung. Ebenso bin ich Dr. Magdalena Baciu dankbar für die kreative Hilfe bei der englischen Kurzzusammenfassung. Dear Magda, I love your abstract.

Für die freundliche Atmosphäre danke ich dem Arbeitskreis. Besonders erwähnen möchte ich hier Lada Bemert, Dirk Bergmann, Dr. David Ghosh, Elena Khazova, Oleg Klems und Regina Schwering.

Danken möchte ich meinem verehrten Chemielehrer am Hebelgymnasium Pforzheim, Herrn Altrock, der in mir früh die Faszination für Chemie geweckt hat.

Es ist eine spezielle Erfahrung, zur gleichen Zeit wie die Partnerin seine Doktorarbeit zusammenzuschreiben, und so mit den gleichen Problemen doppelt konfrontiert zu werden. Ich danke von ganzem Herzen Alexandra Weyer, dass wir zusammen diese Zeit so einfach und sehr gut gemeistert haben und Du immer an mich glaubst und mich immer liebevoll stärkst.

Meiner Familie möchte ich herzlich danken, den Großeltern für ihr liebevolles Zuhören, meinen Geschwistern, besonders Dr. Roman Kramer für engagierte Hilfsbereitschaft, besonders aber meinen Eltern für die Unterstützung in meinem Studium in seelischer wie auch finanzieller Sicht. Ohne Euch wäre ich nicht soweit gekommen. Danke!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Nanoschäume	1
1.2	Principle of Supercritical Microemulsion Expansion	3
1.3	Nahekritische und überkritische Mikroemulsionen	4
1.4	Untersuchungen der Mikrostruktur unter Druck	7
1.5	Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit	9
2	Grundlagen	10
2.1	Mikroemulsionen	10
2.2	Physikalische Eigenschaften der verwendeten Gase	23
2.3	Einführung in die Dynamische Lichtstreuung	25
2.4	Einführung in die Kleinwinkelneutronenstreuung	28
3	Hochdruckexperimente	41
3.1	Phasenverhalten	41
3.2	Lichtstreuuanlage (HPDLS)	43
3.3	Neutronenkleinwinkelstreuzele (HPSANS)	50
4	Ergebnisse	62
4.1	Systematisches Phasenverhalten (T - γ)	62
4.2	Phasenverhalten mit Stickerpolymeren (T - γ)	92
4.3	Phasenverhalten mit wenig CO_2 (T - w_B)	95
4.4	Phasenverhalten mit Zucker (T - γ)	102
4.5	Dynamische Lichtstreuung	114
4.6	Neutronenkleinwinkelstreuung	122
5	Diskussion	162
5.1	Effizienz von Zonyl FSH (γ_{eff} und α_{eff})	162
5.2	Effizienzsteigerung durch Fluortenside	166
5.3	Trajektorie der Mittelphase	167
5.4	p - T -Diagramm mit Zonyl FSN-100 und Zonyl FSH	168
5.5	Vergleich HPDLS und HPSANS	172
6	Zusammenfassung und Ausblick	173
6.1	Zusammenfassung und Fazit	173
6.2	Ausblick	176
7	Anhang	177
7.1	Weitere technische Tenside	177
7.2	CO_2 -Massenbruch α versus CO_2 -Volumenbruch ϕ	179
7.3	Was heißt überkritisch?	181
7.4	Photos Phasenverhalten	183
7.5	Zusätze zur Kleinwinkelneutronenstreuung	185
7.6	Tabellen	194
8	Literaturverzeichnis	197

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

griechische Buchstaben

- α Ölmassenbruch in der Mischung aus Wasser und Öl
- β apparative Konstante bei der dynamischen Lichtstreuung
- γ Tensidmassenbruch in der Gesamtmischung
- Γ Abklingrate
- $\tilde{\gamma}$ Tensidmassenbruch am \tilde{X} -Punkt
- $\gamma(r)$ Korrelationsfunktion
- γ_a Tensidmassenbruch in der Mischung aus Tensid und Wasser
- δ Tensidmassenbruch des Cotensids in der Mischung aus Tensid und Cotensid
- δ_k Dicke einer Kugelschale
- Δp Druckdifferenz
- $\Delta \rho_n$ Streulängendichtedifferenz
- ΔT Temperaturdifferenz
- ε Massenbruch des Elektrolyts in der Mischung aus Wasser und Elektrolyt
- η Viskosität
- θ Streuwinkel
- λ Wellenlänge
- λ_G mittlere freie Weglänge eines Gasmoleküls
- ξ_{TS} Korrelationslänge berechnet mit der TS-Formel
- ρ Dichte
- ρ_c kritische Dichte
- ρ_C Dichte des Amphiphils
- ρ_n Streulängendichte
- σ Varianz
- τ Wartezeit
- ϕ Ölvolumenbruch in der Mischung aus Wasser und Öl
- ϕ_C Tensidvolumenbruch in der Gesamtmischung
- $\tilde{\phi}_C$ Tensidvolumenbruch am \tilde{X} -Punkt
- $\phi_{C,i}$ Tensidvolumenbruch in der Grenzfläche
- $\phi_{C,monB}$ Tensidvolumen an monomer gelöstem Tensid in der Ölphase
- ϕ_{disp} Volumenbruch der dispersen Phase
- ϕ_M Volumenbruch einer Mizelle
- φ_z Winkel zwischen Dipolachse und Schwingungsebene des elektrischen Feldes
- Ψ Massenbruch einer hydrophilen Komponente in der Mischung aus Wasser und hydrophile Komponente
- Ψ_L Divergenz des Lasers

lateinische Buchstaben und Abkürzungen

- 1 Einphasengebiet
- $\underline{2}$ Zweiphasengebiet mit Öl-Exzessphase, nichtionisches Tensid bevorzugt in der hydrophilen Phase (unten)
- $\bar{2}$ Zweiphasengebiet mit Wasser-Exzessphase, nichtionisches Tensid bevorzugt in der hydrophoben Phase (oben)
- 3 Dreiphasengebiet, mit Wasser- und Öl-Exzessphase
- A hydrophile Phase
- Å ÅNGSTRÖM, 10^{-10} m
- a_2, c_1, c_2 Koeffizienten der TS-Formel
- a_c Flächenbedarf eines Tensidmoleküls in der Grenzfläche
- A_M Oberfläche einer Mizelle
- AOT Aerosol T, Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat
- B hydrophobe Phase
- b kohärente Streulänge
- BASF Badische Anilin- und Sodafabrik
- BTSE Bis(trisilyl)ethan
- C amphiphile Phase
- C_{1E_1} nichtionisches Tensid vom Typ n -Alkylpolyglykolether
- CO_2efb CO_2 -emulsification failure boundary
- cp_α kritischer Entmischungspunkt der binären Mischung Öl - Tensid
- cp_β kritischer Entmischungspunkt der binären Mischung Wasser - Tensid
- d Durchmesser
- D Cotensid
- \emptyset apparativer Durchmesser
- D_0 wechselseitige Translations-Diffusionskoeffizient
- D11 Kleinwinkelneutronenstreuspektrometer am ILL
- D_{eff} effektiver Durchmesser bestimmt mit $S(q)$
- DLS dynamische Lichtstreuung
- DPM Dipropylenglykolmethylether
- d_{TS} Periodizität berechnet mit der TS-Formel
- E Elektrolyt
- f_a Amphiphilicity-Faktor
- FFDI *Freeze Fracture Direct Imaging*, Probenpräparation für TEM

$g_1(\tau)$	Feld-Feld-Autokorrelationsfunktion
$g_2(\tau)$	Intensität-Intensität-Autokorrelationsfunktion
GIFT	<i>general inverse FOURIER transformation</i> , SANS-Auswertemethode nach GLATTER
h	Höhe
HIPE	<i>High Internal Phase Emulsion</i>
HPDLS	<i>High Pressure Dynamic Light Scattering</i> , dynamische Lichtstreuung unter Druck, Name der neuen Apparatur für DLS
HPSANS	<i>High Pressure Small Angle Neutron Scattering</i> , Kleinwinkelneutronenstreuung unter Druck, Name der neuen Apparatur für SANS
I	Intensität
I_0	Intensität bei $q = 0$, Anpassparameter für TS-Formel
I_b	Intensität der inkohärenten Streuung, Anpassparameter für TS-Formel
$I_{\text{cal}}(q)$	berechnete Intensität mit TS-Formel
I_{Cd}	Intensität der Hintergrundstrahlung (mit Cadmium im Neutronenstrahl)
I_{EC}	Streuintensität der leeren Zelle (empty cell)
ILL	Institut Laue-Langevin
I_{max}	Intensität des Maximums bei q_{max} , Anpassparameter für TS-Formel
I_{Probe}	Streuintensität der Probe
\vec{k}_f	Vektor der gestreuten Strahlung
\vec{k}_i	Vektor der einfallenden Strahlung
k_B	BOLTZMANN-Konstante
L_α	anisotrope lamellare Phase
m_i	Masse der Komponente i
M_i	molare Masse des Stoffes i
MW	Megawatt, 10^6W
n	Brechungsindex
N_A	AVOGADRO-Zahl
N_C	Gesamtanzahl an Tensidmolekülen
nm	Nanometer, 10^{-9}m
O/W	Öl-in-Wasser-Mikroemulsion
<i>oefb</i>	<i>oil-emulsification failure boundary</i>
p	Druck
$P(q)$	Formfaktor
$p(r)$	Polydispersität des Radius
p_c	kritischer Druck

PEG	Polyethylenglykol
POM	Polyoxymethylen, ein Polyacetal (Kunststoff)
POSME	<i>Principle Of Supercritical Microemulsion Expansion</i>
Q	Invariante nach POROD
\vec{q}	Streuvektor
q_{\max}	q -Wert des Streumaximums, Anpassparameter für TS-Formel
r	Radius
R_h	hydrodynamischer Radius
$S(q)$	Strukturfaktor
S/V	spezifische interne Grenzfläche
SANS	<i>Small Angle Neutron Scattering</i> , Kleinwinkelneutronenstreuung
SAXS	<i>Small Angle X-ray Scattering</i> , Kleinwinkelröntgenstreuung
sc	<i>supercritical</i> , überkritisch
scFET	<i>supercritical Fluid Emulsion Templating</i>
SLS	statische Lichtstreuung
T	Temperatur
t	Unschärfe des GAUßprofils
\tilde{T}	Temperatur am \tilde{X} -Punkt
T_c	kritische Temperatur
T_{EC}	Transmission der leeren Zelle (empty cell)
TEM	Transelectronenmikroskopie
$T_{\text{H}_2\text{O}}$	Transmission von Wasser
T_1	Temperatur, bei der das Dreiphasengebiet als untere kritische Konnode entsteht
T_{probe}	Transmission der Probe
TS	TEUBNER-STREY
TTL	Transistor-Transistor-Logik
T_α	Temperatur am kritischen Entmischungspunkt der binären Mischung Öl - Tensid
T_β	Temperatur am kritischen Entmischungspunkt der binären Mischung Wasser - Tensid
v_c	Volumen eines Tensidmoleküls
V_i	Volumen der Komponente i
W/O	Wasser-in-Öl-Mikroemulsion
w_B	Ölmassenbruch bezogen auf die Gesamtmischung

1 Einleitung

1.1 Nanoschäume

Durch den Einsatz von effizienten Wärmedämmstoffen lässt sich der Heizenergieverbrauch von Gebäuden deutlich reduzieren. Dämmstoffe tragen daher zu einer Verringerung der CO₂-Emission bei. Die Produktion solcher konventionellen Dämmstoffe stößt jedoch bei der Verringerung der Porengröße an ihre machbaren Grenzen. Eine Methode die Wärmeleitfähigkeit von Schaumstoffen deutlich zu verringern besteht in der Absenkung des Porendurchmessers auf unter 500 nm. Hierbei tritt der KNUDSEN-Effekt [1] auf. Dieser Effekt sagt vorher, dass bei genügend kleinen Blasen die Wärmeleitung über das Zellgas zusammenbricht und das Schaummaterial nur noch über Stege und Lamellen die Wärme leitet. Dabei wird das Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ_g der Gasmoleküle in den Blasen zum Durchmesser d der Blasen betrachtet. Ist das Verhältnis von $\lambda_g / d \geq 0,5$ so findet die Bewegung der Gasmoleküle nur noch ungerichtet statt. Es kann sich keine Gaskonvektion aufgrund unterschiedlich warmer Zellwände aufbauen. Hierdurch verringert sich die Wärmeleitfähigkeit um den Faktor fünf.

Jedoch ist so ein Nanoschaum mit den heutigen technischen Mitteln zur Darstellung von Schaumstoffen nicht herstellbar. Bei der Blasenbildung ist stets nur eine kleine Anzahldichte mit Blasen im Mikrometerbereich an späteren Schaum erreichbar.

Eine Darstellungsmethode für Materialien mit sehr kleinen Porengrößen ist bei der Herstellung von Aerogelen entdeckt worden [2-4]. Aerogele sind Siliziumverbindungen (siehe Abb. 1-1) und wurden zum Beispiel von der NASA eingesetzt, um Staub von Kometen aus dem Weltall einzufangen [5,6]. Bei der Herstellung von Aerogelen geht man nasschemisch nach dem so genannten Sol-Gelverfahren [7] vor. Das bei der Vernetzung der Siliziumverbindung entstehende Wasser verbleibt zunächst in dem Gel. Das Wasser wird in einem zweiten Schritt mit Hilfe von überkritischen Fluiden aus dem vernetzten Gel herausgewaschen. Dies ist ein sehr aufwen-

diger und teurer Prozess. Hierbei können leicht die Struktur und die porösen Silikate selbst zerstört werden.

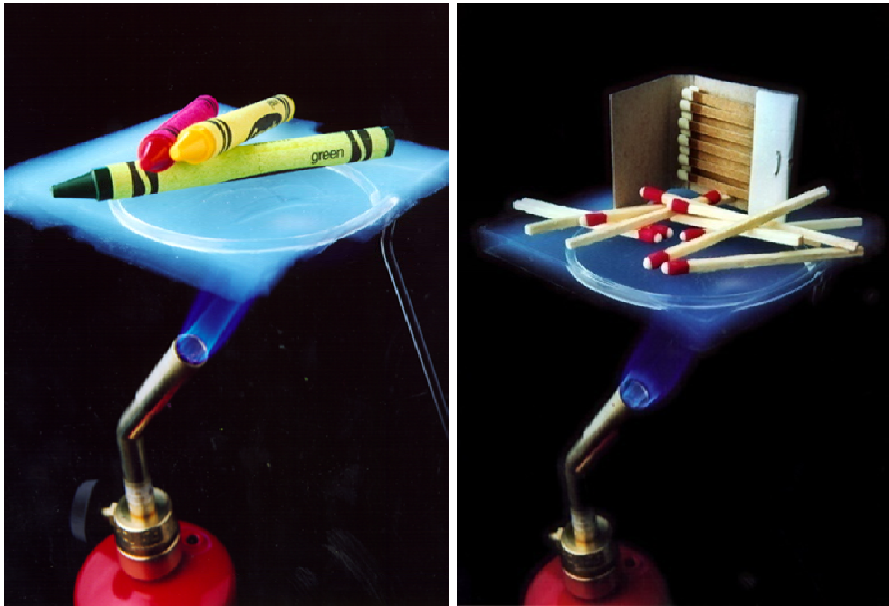


Abb. 1-1: Aerogele: Anorganische Nanoschäume produziert von einem Labor der NASA [5,6] liegen auf einem Stativring. Diese nahezu transparenten Nanoschäume besitzen eine äußerst geringe Wärmeleitfähigkeit. Die Hitze des Bunsenbrenners dringt nicht zu den Wachsstiften bzw. Streichhölzern durch.

Die Gruppe um McINALL [8] präpariert ebenfalls solche hochporösen Silikate. Sie erreichen hierbei Porendurchmesser von einem bis zwei Nanometer. Als Ausgangssubstanz verwenden sie BTSE (Bis(triethoxysilyl)ethan), welches in eine mit einem nichtionischen Tensid versehenen wässrigen Lösung eingerührt wird. Hierbei ist das Einstellen des pH-Wertes von großer Bedeutung, da die Vernetzung in einem leicht sauren pH-Bereich durchzuführen ist. Auch diese Gruppe muss das Präzipitat von den eingesetzten Tensiden mit Hilfe der Soxhlet-Extraktion [9] über Ethanol entfernen.

BUTLER und andere Gruppen untersuchen einen Weg, mit verschiedene nichtionische, nichtfluorierten Tensiden hochporöse Polymere nach dem HIPE (*high internal phase emulsion*) und dem scFET-Verfahren (*supercritical fluid emulsion templating*) herzustellen [10-13]. Bei diesen Verfahren dient überkritisches CO_2 (scCO_2) als organisches Lösemittel. Sie erreichten hierbei teilweise Porendurchmesser von 6,3 bis 19,3 μm . Auch die Herstellung von geschäumten, dünnen Schichten wurde untersucht. Die Gruppe um KRAUSE konnte hier zwischen geschlossenzelligen und bicontinuierlichen Polyetherimid und Polyethersulfonen unterscheiden [14]. Sie erreichten hierbei Porengrößen von rund 40 nm. Jedoch ist das hierbei vorgestellte Verfahren auf dünne Schichten begrenzt. Eine Herstellung von Nanoschaumblöcken ist nicht möglich. Einen weiteren Weg um ein Polymer aufzuschäumen zeigten MERLET

und andere [15-17]. Hierbei wird das Treibgas erst durch Erhitzen des Polymers generiert. Beispielsweise spaltet sich CO_2 in einer irreversiblen Reaktion von dem restlichen Polymer ab und kann so als Treibmittel fungieren.

Auch in der Industrie werden Herstellungsprozesse für Polymerschäume stetig optimiert. Eine Reihe von Patenten [18-23] zeigt auf, dass auch hier überkritisches CO_2 als Treibmittel fungiert oder nach dem Beispiel der Aerogele zum Auswaschen benutzt wird [24]. Teilweise werden die untersuchten Polymere mit überkritischem CO_2 gesättigt, und man erwartet eine homogene Keimbildung des Gases, wenn die Übersättigung groß genug ist. Durch die Übersättigung des Polymers verschiebt sich hierbei die Glastemperatur des eingesetzten Polymers zu tieferen Temperaturen [25-27]. Besonders an den heute genutzten Dämmschäumen auf Basis der Polyurethane sind weitere Verbesserungen der Wärmedämmung möglich, wenn die Porengröße verringert werden kann [28-32].

1.2 Principle of Supercritical Microemulsion Expansion

Neue Wege zu kleineren Porengrößen sollen durch das *Principle Of Supercritical Microemulsion Expansion* (POSME) [33] gegangen werden. Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen mit Tröpfchenanzahldichten von 10^{16} - 10^{19} Tröpfchen pro Kubikzentimeter eignen sich danach als Ausgangsmaterial für derartige Schäume. Dabei wird als Ölkomponente ein komprimiertes, überkritisches Fluid verwendet. Als überkritisches Fluid bezeichnet man eine Flüssigkeit oder Gas, welches auf eine Temperatur oberhalb ihrer kritischen Temperatur erwärmt wird. Somit fungieren die Tröpfchen aus überkritischem Fluid in der Mikroemulsion als Pools für die Blasen des späteren Nanoschaums. Nach POSME unterteilt sich der Weg zum Nanoschaum in folgende drei Schritte (siehe Abb. 1-2):

Es wird eine Wasser/Monomer-Tensidlösung vorgegeben. In diese Lösung wird unter erhöhtem Druck und Temperatur das zu verwendende Gas eingerührt. Durch die Druckerhöhung und bei entsprechender Temperatur geht das Gas in den überkritischen Zustand über. Durch die hierbei veränderte, höhere Dichte kann das Fluid mit den Tensidmolekülen in der Lösung wechselwirken. Es bilden sich mit überkritischem Fluid geschwollene Mikroemulsionströpfchen. Während oder vor der Expansion des Systems startet die Vernetzung der Monomere in der hydrophilen Phase. Man erhält einen Nanoschaum.

Dabei ist es ein großer Vorteil, dass das überkritische Fluid bei Druckerniedrigung einen kontinuierlichen Übergang von einer flüssigkeitsähnlichen Dichte zu einer gasähnlichen Dichte durchläuft und somit kein Keimbildungsschritt notwendig ist (siehe auch Anhang).

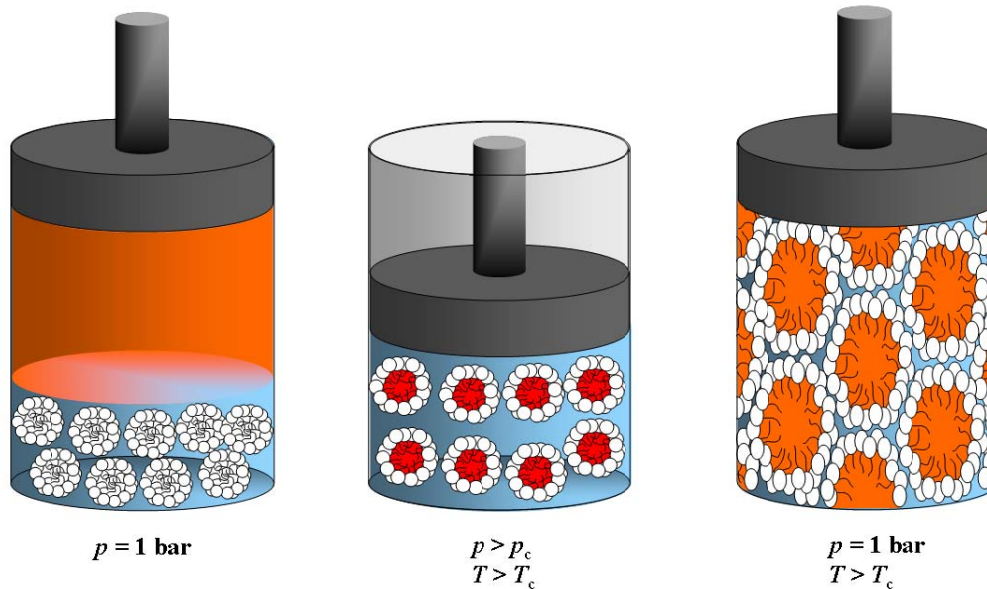


Abb. 1-2: Schematischer Ablauf bei dem *Principle Of Supercritical Microemulsion Expansion*. Erläuterungen siehe Text.

1.3 Nahekritische und überkritische Mikroemulsionen

Für die Realisierung von POSME muss im zweiten Schritt eine überkritische Tröpfchenmikroemulsion erzeugt werden. Es stellt sich die Frage, welche Gase die geeigneten kritischen Parameter für diese Anwendung haben. In der folgenden Tabelle sind exemplarisch einige Substanzen mit den dazugehörigen kritischen Parametern aufgelistet. Wie man Tab. 1-1 entnimmt, kommen nur wenige Gase als Treibmittel in Frage, wenn man die teilfluorierten Gase der Freon-Reihe aus umweltpolitischen Gründen außer Acht lässt. Einmal sind dies die kurzen Homologen der Alkanreihe Propan, Ethan und Methan, wobei Propan nur als ein nahekritisches Gas gesehen werden kann. Zum anderen ist es CO_2 .

Tab. 1-1: Verschiedene Substanzen mit den entsprechenden kritischen Größen.

Substanz	$T_c / ^\circ\text{C}$	p_c / bar	$\rho_c / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Propan	97,0	42,6	0,22
Ethan	32,2	48,7	0,21
CO_2	31	74,0	0,46
Freon 13	29	13,7	0,57
Freon 116	20	30,0	0,60

Da nach POSME die Expansion des Systems isotherm, oberhalb der kritischen Temperatur erfolgen soll, ist es wichtig, möglichst einfach die überkritische Temperatur einstellen zu können. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die erreichbare Dichte des gewählten überkritischen Fluids. Die Dichte muss hoch genug sein, um eine Wechselwirkung des Fluids mit den hydrophoben Tensidschwänzen zu ermöglichen. Eine kritische Dichte von Methan von $0,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist zu klein. Will man mit Methan arbeiten, muss unter deutlich höheren Drücken gearbeitet werden.

Die Idee mit überkritischen oder nahekritischen Fluiden Emulsionen und auch Mikroemulsionen herzustellen ist nicht neu. Ende der 1980er Jahre war die Gruppe um FULTON eine der ersten, die Untersuchungen mit Mikroemulsionen und überkritischen Fluiden wie Ethan und Propan zeigten [34]. Sie benutzen hierbei das ionische Tensid AOT (Aerosol T). Waren einmal die verschiedenen Hochdruckapparaturen entwickelt, forschten auch andere Gruppen auf dem Gebiet der Mikroemulsionen unter Druck. Anfang der 1990er Jahre waren dies zum Beispiel die Gruppe um HOEFLING [35], die als erstes Mikroemulsionen mit CO_2 in einer Windsor II-Phase darstellten. Hierbei kamen verschiedene Modelltenside zu Einsatz. Neben einer sehr umfassenden Arbeit über die Löslichkeit von mehr als 130 verschiedenen, teils kommerziellen Tensiden in CO_2 , untersucht von CONSANI [36], wurde auch die Löslichkeit von nichtionischen Tensiden untersucht [37,38]. Hierbei erkannte man, dass Standardtenside wie das ionische AOT und auch nichtionische C_{12}E_7 -Tenside schlecht für die Solubilisierung von CO_2 und Wasser sind. Auch die Gruppen um EASTOE und JOHNSTON machten schon früh Untersuchungen, um Wasser-in- CO_2 -Mikroemulsionen oder Wasser-in-Propan-Mikroemulsionen zu stabilisieren [39-41]. Zunächst konzentrierte man sich auf die Untersuchung von Wasser-Propan-Mischungen bis zu Drücken von 400 bar [42,43]. Man erkannte aber schnell, dass CO_2 als ein Lösemittel in der grünen Chemie (*Green Chemistry*) besonders gut einzusetzen ist. Bei CO_2 kann man durch Änderung des Drucks und der Temperatur besonders einfach die Dichte und somit die Lösemitteleigenschaften variieren. Zum Entfernen des Lösemittels braucht man nur den Druck abzusenken, und das CO_2 verdampft. Ein Beispiel hierfür ist der industrielle Einsatz bei der Extraktion von Koffein aus Kaffeebohnen, die Behandlung von grünem Tee oder die Extraktion von Kakaobutter [44-46]. Der andere große Vorteil bei CO_2 ist, dass es nicht brennbar und auch preiswert ist [47]. Auch sind die kritischen Parameter einfach einzustellen (siehe Tab. 1-1) und man erhält ein Lösemittel mit einer relativ hohen Dichte von $0,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (kritische Dichte) im Vergleich zu den Dichten von Methan, Ethan oder Propan, die um den Faktor zwei kleiner sind.

Wie oben erwähnt sind bis jetzt noch keine Tenside gefunden worden, um Wasser und CO_2 effizient zu solubilisieren. Man fand durch Computersimulationen [48,49] heraus, dass fluorierte Tenside eine bessere Wechselwirkung mit CO_2 haben als nichtfluorierte. Mitte der 1990er Jahre untersuchten einige Gruppen hierauf die Eigenschaften von ionischen und auch nichtionischen Tensiden, welche teilfluoriert und auch vollfluoriert waren [50-54]. Es konnte gezeigt werden, dass die eingesetzten Tenside Mizellen in CO_2 bilden und diese auch mit Wasser geschwollen vorliegen. Mit diesen Systemen konnten sogar Reaktionen in überkritischem CO_2 durchgeführt werden [55,56]. Neben der reinen Formulierung von Emulsionen und Mikroemulsionen mit CO_2 wurde auch die Grenzflächenspannung in dem System Wasser - CO_2 - Tensid untersucht [57-60]. Hierbei konnte beobachtet werden, dass die entsprechenden fluorierten Tenside die Grenzflächenspannung deutlich absenken können. In neueren Untersuchungen wird der Aufbau der geeigneten Tenside für CO_2 in soweit variiert, dass auch andere CO_2 -phile Gruppen wie zum Beispiel Siloxan-Gruppen [61-63] mit Erfolg eingesetzt werden. Neben weiteren Charakterisierungen auf dem Gebiet der fluorierte Tenside [64-73] werden nichtfluorierte Tenside, welche Carbonylgruppen für die Interaktion mit CO_2 besitzen [74,75] oder stark verzweigte hydrophobe Tensidschwänze besitzen [76,77], untersucht. Häufig werden Variationen des altbekannten AOT verwendet [78-82]. Jedoch kommen neben nichtionischen Kohlenwasserstofftensiden [83-87] auch fluorierte ionische Tenside mit einer Phosphatgruppe [88,89] und auch Tenside mit Amingruppen [90] zum Einsatz. Bei den neuesten Untersuchungen von EASTOE wird die Anzahl der hydrophoben Schwänze von zwei auf drei erhöht, indem entsprechende Sulfosuccinate eingesetzt werden [91]. Dass Tenside auf Basis von Polyvinylacetat [92-94] effizient für die Solubilisierung von CO_2 in Wasser sind, zeigte COOPER. Eine Übersicht über die untersuchten Tenside und welche Variationen schon durchgeführt wurden, geben Übersichtsartikel wie [95-99].

Alle hier zahlenmäßig stark vertretenen Untersuchungen haben bisher nur Wasser-in- CO_2 -Mikroemulsionen untersucht. Hierbei geht man von einer CO_2 -Bulkphase aus, in der sich etwas Wasser in den Mizellen löst. Die überwiegende Komponente in den Systemen ist also CO_2 . Für die Herstellung eines Nanoschaums nach POSME muss sich das überkritische Fluid jedoch in den Mikroemulsionströpfchen befinden. Das Bulkmaterial ist für die Voruntersuchungen Wasser, später das gewünschte Monomer oder Präpolymer. Man braucht eine CO_2 -in-Wasser-Mikroemulsion. Einige wenige Publikationen, die auch solche Mikroemulsionen beschreiben, existieren von MCFANN [40,42], der gleiche Volumenanteile an Wasser und Propan solubilisierte, und LEE [100], der CO_2 -in-Wasser-Mikroemulsionen mit

fluorierten Tensiden stabilisierte. Dass man CO₂-Emulsionen auch mit Nanopartikeln stabilisieren kann, zeigte DICKSON [101]. An den wenigen Publikationen ist ersichtlich, dass das Gebiet der CO₂-in-Wasser-Mikroemulsionen noch nicht ausreichend erforscht ist.

1.4 Untersuchungen der Mikrostruktur unter Druck

Neben der Suche nach geeigneten Tensiden für die Solubilisierung von CO₂ oder Propan unter Druck ist die Untersuchung der vorliegenden Struktur in den untersuchten Systemen von Interesse. Es stellt sich die Frage, mit welchen Methoden man Informationen über die Mikrostruktur herausfinden kann. Bei Systemen ohne Druck haben sich die statische (SLS) und dynamische Lichtstreuung (DLS) [102,103], die NMR-Spektroskopie [104,105], die Neutronenkleinwinkelstreuung (*small angle neutron scattering*, SANS) [106,107], die Neutronenspinechospektroskopie (NSE) [108-110] sowie die Röntgenkleinwinkelstreuung (*small angle x-ray scattering*, SAXS) [111,112] bewährt. Neben diesen indirekten Methoden kann auch eine direkte Abbildung der eingefrorenen Strukturen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) mittels FFDI (*freeze fracture direct imaging*) vorgenommen werden [113,114]. Alle Methoden haben ihre eigenen Rahmenbedingungen und Spezifikationen. Man muss hierbei beachten, dass in dem Fall der komprimierten Gase die Untersuchungen unter Druck durchgeführt werden müssen. Bei der direkten Methode mit Hilfe des TEM kann so die Mikroemulsion mit den vorhandenen Aufbauten erst nach der Expansion untersucht werden.

In der Literatur gibt es ein Beispiel, bei dem DLS an Mikroemulsionen unter Druck durchgeführt wurde und auch die Apparatur beschrieben wird [115]. Vorteil des hier beschriebenen Aufbaus ist, dass alle Winkel im Bereich von 0-180° erfasst werden können. Hierbei wurden inverse Mizellen in flüssigem und auch überkritischem Ethan untersucht. Es gibt noch weitere, selbstentwickelte Instrumente für Untersuchungen unter Druck, jedoch haben diese meist nur einen eingeschränkten Winkelbereich, da sie nur über parallele Fenster verfügen [116]. Mit einem solchen Aufbau konnte RYOO nur bis zu einem Winkel von 30° messen, indem die Brechung des gestreuten Laserlichts durch das parallele Saphirfenster theoretisch berechnet und auf einen entsprechenden Streuwinkel umgerechnet wird.

Es wurden auch Aufbauten entwickelt, mit denen man unter Druck NMR-Spektroskopie durchführen kann [117]. Die Gruppe um NAGASHIMA führte hiermit Diffusions- und auch Relaxationsexperimente an Wasser-in-CO₂-Mikroemulsionen

durch, bei denen die Mikroemulsion durch ein Ammonium-Carboxylperfluoropolyether (PFPECOO⁻NH₄⁺) stabilisiert wird.

SHEN untersuchte mittels SAXS die Perkolation von AOT-CO₂-Mikroemulsionen und konnte den Gyrationradius der Mizellen bestimmen [118]. Auch FULTON untersuchte schon Systeme mit SAXS, die das nichtionische Tensid Zonyl FSO-100 [119] enthielten. Er konnte in einer mit Diamantfenstern ausgestatteten Hochdruck-SAXS-Zelle einen Radius für inverse Mizellen in CO₂ von 84 Å bestimmen. Hierbei war die Schichtdicke der Probe konstant auf 2,4 mm festgelegt.

Die Neutronenkleinwinkelstreuung ist eine leistungsfähige Methode um Rückschlüsse auf die Mikrostruktur zu bekommen. Schon Anfang der 1990er Jahre machten KALER [120] und EASTOE [121] unabhängig voneinander erste SANS-Experimente an Mikroemulsionssystemen mit komprimierten Gasen. KALER konnte hierbei nachweisen, dass sich inverse Mizellen in dem System D₂O - Propan - AOT bilden können. Auch EASTOE konnte sphärische inverse Mizellen in Propan und *n*-Butan in Abhängigkeit vom Druck nachweisen. Er stellte einen starken Anstieg der Intensität im kleinen *q*-Bereich bei Absenkung des Drucks fest und fand einen Zusammenhang zwischen der Dichte des komprimierten Gases und der beobachteten Struktur.

In den darauffolgenden Publikationen von EASTOE [122,123] konnte der Nachweis für inverse Mizellen angeschwollen mit D₂O bestätigt werden. Hierbei wurden zweischwänzige, teilfluorierte Tenside verwendet. Es konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem Radius der Mizellen und der Beladung mit D₂O festgestellt werden. Im gleichen Jahr 1997 nahm ZIELINSKI ausführliche SANS-Experimente an dem schon obengenannten System mit dem ionischen, fluorierten Tensid Ammonium-Carboxylperfluoropolyether (PFPECOO⁻NH₄⁺) vor. Mit einem abenteuerlichen Aufbau und Herstellen der entsprechenden Proben, kann er die Experimente durchführen und die erhaltenen SANS-Kurven mit dem Modell für polydisperse sphärische Tröpfchen anpassen. LEE befasste sich ebenfalls mit Wasser-in-CO₂-Tröpfchenmikroemulsionen und führte systematische SANS-Experimente durch, um etwas über die Interaktion der Tröpfchen aussagen zu können [124]. Aktuelle Forschungen zeigen, dass sich die synthetisierten Tenside, seien sie fluoriert oder hochverzweigt, stets gut eignen, um Mizellen in CO₂ zu bilden, und auch die Fähigkeit besitzen in den hydrophilen Kern der Mizellen Wasser einzulagern [125,126].

1.5 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob das bekannte Phasenverhalten von Mikroemulsionen unter Normaldruck auch bei Mikroemulsionen mit komprimierten Gasen, wie Propan oder CO_2 , wieder zu finden ist. Im Mittelpunkt der Untersuchungen sollten hierbei einmal die effiziente Solubilisierung von Propan und CO_2 in Wasser und zum anderen die Untersuchung der Mikrostruktur dieser nahe- und überkritischen Mikroemulsionen sein. Neben diesen grundlegenden Untersuchungen sollten erste Experimente für eine Fixierung eines Nanoschaums durchgeführt werden. Hierzu sollte die Wasserphase in entsprechenden Systemen anteilig durch das Modellmonomer Zucker ersetzt werden. Durch die Expansion des Systems könnte eine Verfestigung der zuckerhaltigen Subphase erfolgen, was zu einem stabilen Zuckernanoschaum führen könnte. In dieser Arbeit sollten somit wichtige Zwischenschritte im Hinblick auf die Fixierung von Nanoschäumen gegangen werden, die nach dem Prinzip POSME erzeugt werden können.

Um die Nanostruktur der entsprechenden Mikroemulsionen untersuchen zu können, sollte eine Hochdruck - Apparatur für dynamische Lichtstreuung in Köln und für Neutronenkleinwinkelstreuexperimente am Institut Laue-Langevin, Grenoble, Frankreich eine Hochdruck - Kleinwinkelneutronenstreuapparatur konstruiert, aufgebaut und eingesetzt werden. Mit diesen neuen Apparaturen sollte die Änderung der Mikrostruktur der CO_2 -Mikroemulsionen bezüglich der Variation der Zusammensetzung und des Druckes bei bikontinuierlichen und auch Tröpfchenstrukturen untersucht werden. Mit den Ergebnissen dieser Experimente sollte erstens der Nachweis einer vorhandenen Mikrostruktur geführt werden, zweitens geklärt werden um welche Mikrostruktur es sich handelt und drittens die Verteilung der eingesetzten Tenside in der Mikroemulsion, bezüglich der monomeren Löslichkeit der eingesetzten technischen Tenside in CO_2 , bestimmt werden.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zunächst werden in Kapitel 2 die nötigen Grundlagen für das Verständnis der folgenden Kapitel erläutert. In Kapitel 3 werden die in dieser Arbeit benutzen und entwickelten Hochdruck-Apparaturen für die Untersuchungen des Phasenverhaltens, der Experimente der dynamischen Lichtstreuung und der Neutronenkleinwinkelstreuung erklärt. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsmethoden präsentiert. In Kapitel 5 erfolgt dann eine übergreifende Diskussion der einzelnen Ergebnisse. Das letzte Kapitel enthält die Zusammenfassung und einen Ausblick.

2 Grundlagen

Das folgende Kapitel dient zur Erläuterung der Grundlagen, die für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Abschnitt 2.1 behandelt die Grundlagen für Mikroemulsionen sowohl unter Normaldruck als auch unter erhöhtem Druck. In Abschnitt 2.2 werden dann die für die Praxis wichtigen physikalischen Eigenschaften von CO_2 , wie die Dichte und die Löslichkeit in Wasser, dargestellt. Am Ende dieses Kapitels wird dann eine kurze Einführung in die Grundlagen der dynamischen Lichtstreuung und der Kleinwinkelneutronenstreuung gegeben.

2.1 Mikroemulsionen

Eine Mikroemulsion ist eine thermodynamisch stabile, makroskopisch homogene, aber auf nanoskopischer Ebene strukturierte Mischung aus einer hydrophilen, hydrophoben und amphiphilen Komponente [127,128]. Vor allem in der technischen Anwendung werden weitere Komponenten wie Salze (E), Coöle oder auch Cotenside (D) der Mischung hinzugegeben. Zur Formulierung von Mikroemulsionen ist die Kenntnis des Phasenverhaltens von entscheidender Bedeutung. So wurde das komplexe Phasenverhalten von Mikroemulsionen des Typs Wasser - Öl - nichtionisches Amphiphil in den 1980er Jahren von KAHLWEIT und STREY aufgeklärt [129]. STREY zeigte, dass die Adsorption der Tensidmoleküle in die Grenzfläche die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl von 50 mNm^{-1} auf bis zu 10^{-4} mNm^{-1} erniedrigt [130]. Die aus diesen kleinen Grenzflächenspannungen resultierende Grenzflächenenergie kann durch die thermische Energie $k_{\text{B}}T$ aufgebracht werden, um verschiedenartige und verschieden große Strukturen von Wasser in Öl oder umgekehrt in der Größenordnung von Nanometern auszubilden.

Die Einführung in das komplexe Phasenverhalten von Mikroemulsionen erfolgt anhand der drei binären Systeme Wasser (A) - Öl (B), Wasser (A) - Tensid (C) und Öl (B) - Tensid (C), aus der sich dann die Definition des Phasenprismas ergibt.

2.1.1 Verwendete Größen

Die Zusammensetzung eines ternären Systems aus Wasser (A), Öl (B) und Tensid (C) wird durch den Massenbruch α des Öls bezogen auf die Mischung aus Wasser und Öl

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

und den Massenbruch γ des Tensids bezogen auf die gesamte Mischung

$$\gamma = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C} \quad (2-2)$$

charakterisiert. Alternativ werden auch die Volumenbrüche

$$\phi = \frac{V_B}{V_A + V_B} \quad (2-3)$$

und

$$\phi_C = \frac{V_C}{V_A + V_B + V_C} \quad (2-4)$$

verwendet. Um ionische Effekte auszugleichen, wird in dieser Arbeit stets mit einer gering konzentrierten Elektrolytlösung (E = NaCl) gearbeitet. Für den Anteil ε von NaCl im Wasser gilt

$$\varepsilon = \frac{m_E}{m_A + m_E} \quad (2-5)$$

Wird eine Mischung aus den Tensiden C und D verwendet, so gilt für eines der Tenside der Massenbruch

$$\delta = \frac{m_D}{m_C + m_D} \quad (2-6)$$

In dieser Arbeit wird der wässrigen Phase Zucker beigemischt. Der Massenbruch Ψ von Zucker in der Wasser/Zucker-Mischung ist dabei definiert als

$$\Psi = \frac{m_{\text{Zucker}}}{m_{\text{Zucker}} + m_{\text{Wasser}}} = \frac{m_{\text{Zucker}}}{m_A} \quad (2-7)$$

Für die Untersuchungen wasserreicher CO₂-Mikroemulsionen in einem T - w_B -Schnitt durch das Phasenprisma (siehe Abschnitt 2.1.3) wird das Verhältnis der Massen von Tensid zu Tensid und Wasser

$$\gamma_a = \frac{m_C}{m_A + m_C} \quad (2-8)$$

konstant gehalten und die Ölmenge

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_C} \quad (2-9)$$

in der Mischung variiert.

2.1.2 Die drei binären Randsysteme

Ein zweckmäßiger Weg zum Verständnis des Phasenverhaltens eines ternären Systems führt über die Diskussion der Phasendiagramme der drei binären Systeme, die die Seiten des GIBBSschen Phasendreiecks bilden [131]. Betrachtet man das temperaturabhängige Phasenverhalten, so zeigt jedes der drei Randsysteme aus thermodynamischen Gründen eine untere Mischungslücke mit einem oberen kritischen Punkt. Sowohl die Entmischungstemperatur als auch die kritische Zusammensetzung hängen dabei vom Druck ab. Der Einfluss des Drucks auf die Phasendiagramme binärer Systeme wurde von SCHNEIDER [132] in einer Übersicht dargestellt.

Abb. 2-1 zeigt das temperaturabhängige Phasenverhalten anhand eines aufgeklappten Phasenprismas mit den schematischen Phasendiagrammen der drei binären Systeme A-B, B-C und A-C bei konstantem Druck.

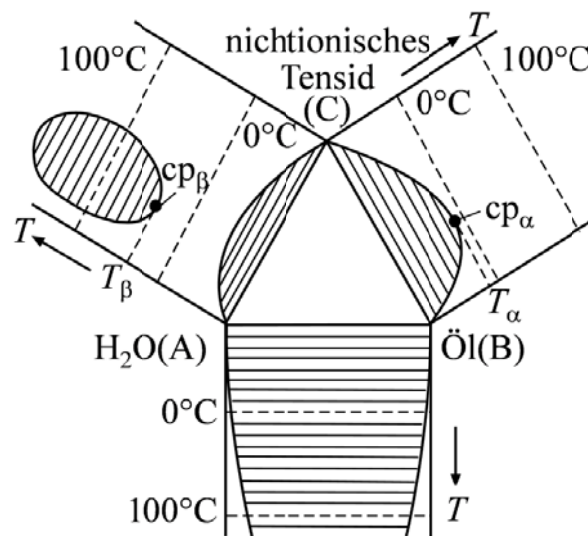


Abb. 2-1: Aufgeklapptes Phasenprisma des ternären Systems H_2O - Öl - nichtionisches Tensid mit den Phasendiagrammen der drei binären Systeme A-B, B-C und A-C [129] bei konstantem Druck.

Das System H_2O - Öl weist das einfachste Phasendiagramm auf. Der obere kritische Punkt seiner Mischungslücke liegt weit über dem Siedepunkt der Mischung, sodass die sehr niedrige gegenseitige Löslichkeit der beiden Flüssigkeiten zwischen Schmelz- und Siedepunkt nur gering zunimmt. Das Phasendiagramm des binären Systems Öl - nichtionisches Tensid ist dem Phasendiagramm des binären Systems A-B sehr ähnlich. Sein oberer kritischer Punkt liegt allerdings im Allgemeinen in der Nähe des Schmelzpunktes der Mischung, mit der kritischen Zusammensetzung auf der ölreichen Seite. Die Entmischungstemperatur T_α hängt von der Natur sowohl des Öls als auch des Amphiphils ab: Je hydrophober das Öl und je hydrophiler das Amphiphil, desto höher ist T_α . Das Phasendiagramm des binären Systems H_2O -

nichtionisches Tensid ist das komplizierteste der drei Systeme. Die untere Mischungslücke schließt sich in der Regel unter dem Schmelzpunkt der Mischung. Bei Raumtemperatur und niedrigen Konzentrationen ist das Amphiphil monomer in Wasser gelöst. Oberhalb einer kritischen Konzentration (cmc) bilden die amphiphilen Moleküle Assoziationskolloide (Mizellen). Bei noch höheren Konzentrationen bilden sich lyotrope Mesophasen (flüssige Kristalle) (in Abb. 2-1 nicht eingezeichnet). Hierbei kann man zwischen isotropen, nematischen und smektischen flüssigen Kristallen unterscheiden. Die Strukturen der drei Phasen unterscheiden sich in der Ordnung der Kristalle [133-135]. Unabhängig von der Existenz der Mesophasen zeigen die meisten Systeme eine obere geschlossene Mischungslücke mit einem unteren und einem oberen kritischen Punkt. Lage und Form dieser oberen Mischungslücke hängen von der Natur des Amphiphils ab. Die Mischungslücke, insbesondere ihre untere Entmischungstemperatur T_{β} spielt eine wichtige Rolle im Phasenverhalten des ternären Systems aus Wasser, Öl und Tensid.

2.1.3 Das Phasenprisma

Im vorherigen Abschnitt wurde das Phasenverhalten der drei Randsysteme des ternären Systems A-B-C in Abhängigkeit von der Temperatur erläutert. Klappt man die binären Phasendiagramme der einzelnen Systeme hoch, so erhält man ein Phasenprisma. Hierbei bildet das GIBBSsche Phasendreieck die Basis und die Temperatur, bei konstantem Druck, die Ordinate (siehe Abb. 2-2).

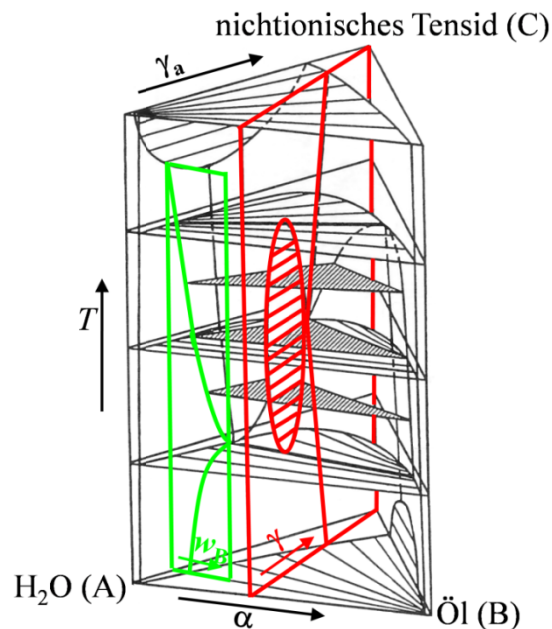


Abb. 2-2: Phasenprisma eines ternären Systems aus Wasser, Öl und nichtionischem Tensid. Eingezeichnet sind die Schnitte bei konstantem α , bei dem die Phasengrenzen die Form eines Fischkörpers bilden (rot) und bei konstantem γ_a . Hier verlaufen die Phasengrenzen trichterförmig (grün).

T - γ -Schnitt (Fischschnitt)

Zur Untersuchung des komplexen Phasenverhaltens eines ternären Systems hat es sich als sinnvoll erwiesen verschiedene Schnitte durch dieses Prisma zu legen. Ein wichtiger Schnitt ist der bei einem konstanten Öl zu Wasser plus Öl Massenbruch α bzw. einem konstantem Öl zu Wasser plus Öl Volumenbruch ϕ .

Hier wird das Phasenverhalten des Systems als Funktion von der Temperatur T und des Tensidmassenbruchs γ untersucht (rot in Abb. 2-2). Man erhält in der Regel Phasengrenzen deren Verlauf die Form eines Fisches ausbilden (Abb. 2-3). Sind sowohl Wasser- wie auch Ölphase an monomer gelösten Tensidmolekülen gesättigt, unterscheidet man bei weiterer Tensidzugabe verschiedene Zustände. Für die Bezeichnung der verschiedenen Phasenzustände wird die Nomenklatur von KNICKERBOCKER [136] benutzt.

- bei niedriger Temperatur liegen zwei Phasen vor (2). Die untere Phase besteht aus einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion, die obere Phase ist eine Öl-Exzessphase. Damit befindet sich das Tensid vornehmlich in der wasserreichen Phase.
- bei Erhöhung der Temperatur und kleinen Tensidanteilen erreicht man ein Dreiphasengebiet (3). Die mittlere Phase ist eine Mikroemulsion. Die obere Phase ist eine Öl- und die untere Phase eine Wasser-Exzessphase.
- bei weiterer Erhöhung der Temperatur erhält man wieder zwei Phasen ($\bar{2}$). Hierbei ist die obere Phase eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion und die untere Phase eine Wasser-Exzessphase. Das Tensid befindet sich vornehmlich in der ölreichen Phase.
- geht man zu höheren Werten von γ , so existiert ein Einphasengebiet (1). Der Punkt, bei dem das Dreiphasengebiet in das Einphasengebiet übergeht wird \tilde{X} -Punkt bzw. Fischschwanzpunkt genannt.

Auf mikroskopischer Ebene betrachtet ergibt sich die Variation des Phasenverhaltens aus den Wechselwirkungen des amphiphilen Films mit Öl und Wasser, die die Krümmung des amphiphilen Films bestimmen. Einmal ist er um das Öl (in der 2-Phase) und zum anderen um das Wasser (in der $\bar{2}$ -Phase) gekrümmt. Bei der mittleren Temperatur \tilde{T} ist die Krümmung des Tensidfilms im Mittel gleich null und es liegt eine schwammartige Mikrostruktur vor.

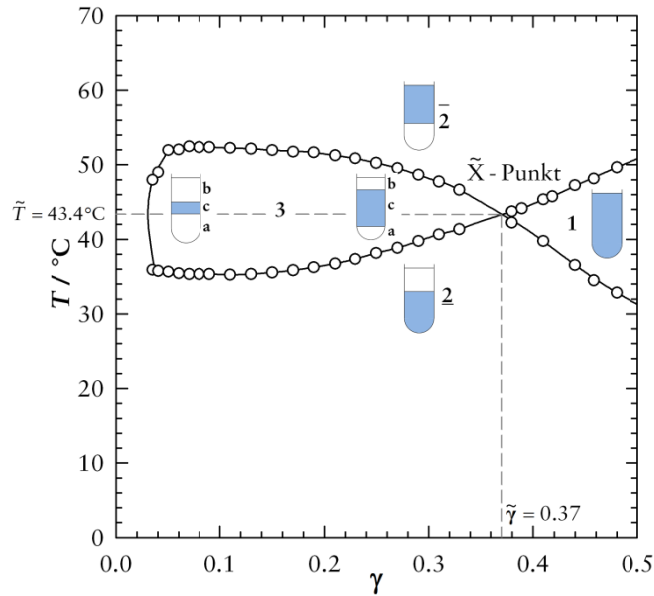


Abb. 2-3: T - γ -Schnitt des Systems Wasser - n -Oktan - C_6E_3 , erhalten durch einem Schnitt durch das Phasenprisma bei einem konstanten Verhältnis von Wasser und Öl ($\phi = 0,5$). Der Punkt bei dem das Dreiphasengebiet in das Einphasengebiet übergeht wird \tilde{X} -Punkt bzw. Fischschwanzpunkt genannt.

T - w_B -Schnitt (Trichterschnitt)

Zur Charakterisierung des Phasenverhaltens von wasserreichen Mikroemulsionen eignet sich insbesondere der T - w_B -Schnitt (grün in Abb. 2-2) durch das Phasenprisma, der auch als Trichterschnitt bezeichnet wird. Hier wird das Verhältnis von Tensid zu Wasser und Tensid γ_a konstant gehalten und das Phasenverhalten als Funktion von Temperatur und Ölmenge w_B untersucht. Abb. 2-4 zeigt einen solchen Schnitt schematisch.

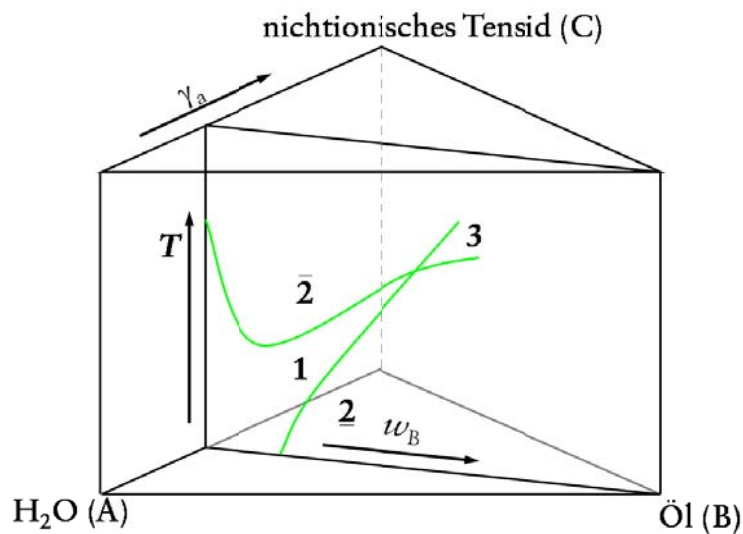


Abb. 2-4: T - w_B -Schnitt (bzw. Trichterschnitt) durch das Phasenprisma des Systems Wasser - Öl - nichtionisches Tensid. Die Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und $\underline{1}$ ist die sogenannte *oil-emulsification failure boundary*. An dieser liegen kugelförmige, ölgeschwollene Mizellen in Wasser vor.

Die Phasengrenze, die bei höheren Temperaturen liegt, startet als Mischungslücke des binären Systems Wasser - Tensid und stellt bei Özugabe ihre Fortsetzung und somit die Entmischung zweier nahekritischer Phasen dar. Die untere Phasengrenze wird als Solubilisierungsgrenze oder auch *oil-emulsification failure boundary (oefb)* bezeichnet. Sie gibt an, wie viel Öl mit der Ausgangsmenge an Tensid in Wasser solubiliziert werden kann. An ihr findet man kugelförmige Öltröpfchen in Wasser mit einer gewissen Größen- und Formpolydispersität, die abhängig vom gewählten γ_a in unterschiedlicher Anzahl vorliegen. Erhöht man die Temperatur, verändert sich die spontane Krümmung des Tensidfilms und das System bildet größere Strukturen aus. Mit steigender Temperatur werden zuerst elongierte, mit Öl geschwollene, Mizellen gebildet, die sich dann mit weiter steigender Temperatur untereinander vernetzen und eine zylinderförmige Netzwerkstruktur ausbilden [137]. Es handelt sich bei mittel effizienten Tensiden sehr wahrscheinlich um eine Phase aus verdünnten und konzentrierten Zylindernetzwerken. Das Dreiphasengebiet entsteht am Schnittpunkt der oberen und unteren Phasengrenze. Für ineffiziente Tenside verläuft die obere Phasengrenze steil bis zum Schnittpunkt mit der unteren Phasengrenze. Im Fall mittel effizienter und effektiver Tenside verläuft die obere Phasengrenze durch ein Minimum und steigt dann monoton bis zum Schnittpunkt an.

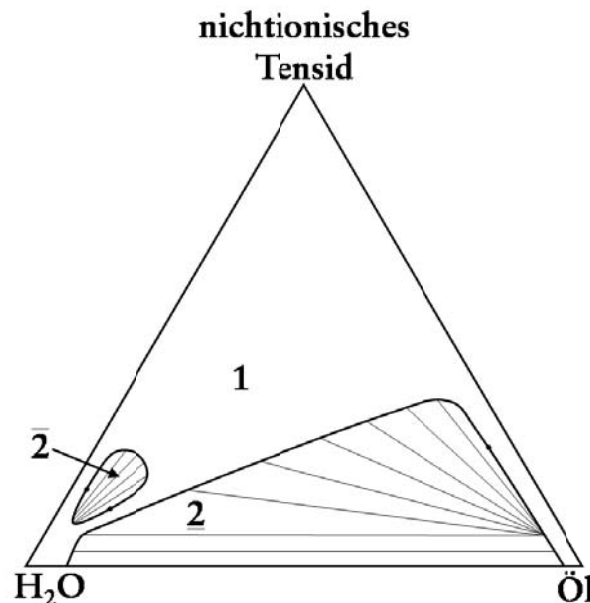


Abb. 2-5: Isothermes GIBBSsches Dreieck mit *closed loop* bei $T < T_1$ für ein effizientes Tensid.

Ursachen für dieses Minimum ist das Auftreten eines *closed loop*. Abb. 2-5 zeigt ein isothermes GIBBSsches Dreieck mit einer geschlossenen Mischungslücke (*closed loop*) des Zustandes $\bar{2}$ bei $T < T_1$ für ein mitteleffizientes oder effizientes Tensid. Die Ursache für den *closed loop* lässt sich mit der Netzwerktopologie der Mikrostruktur

erklären [138,139]. Die Entropie und Krümmungsenergie von Knotenpunkten und kugelförmigen Endkappen der Zylinder führen zur Phasenseparation und der daraus folgenden Entmischung.

Die Größe kugelförmiger, mit Öl geschwollener Mizellen an der *oefb* kann man mit Hilfe des Volumens der Mizellen und deren Oberfläche abschätzen. Das Volumen und die Oberfläche einer Mizelle sind allgemein

$$V_M = \frac{4}{3}\pi r_M^3 \quad \text{und} \quad A_M = 4\pi r_M^2 \quad (2-10)$$

Bildet man nun das Verhältnis dieser beiden Größen und beachtet, dass der Volumenbruch ϕ_M an Mizellen in der Lösung durch

$$\phi_M = \frac{V_M}{V} \quad (2-11)$$

gegeben ist, so kann man folgern, dass

$$\frac{A_M}{V_M} = \frac{A_M}{V \cdot \phi_M} = \frac{3}{r_M} \quad (2-12)$$

ist. Da die Oberfläche der Mizellen aus einer monolagigen Tensidschicht besteht, entspricht sie dem Platzbedarf eines Tensidmoleküls a_c multipliziert mit der Gesamtzahl der Tenside N_c :

$$A_M = a_c \cdot N_c \quad (2-13)$$

Desweiteren wird ausgenutzt, dass die Gesamtzahl der Tensidmoleküle durch

$$N_c = \frac{V_c}{v_c} \quad (2-14)$$

gegeben ist. Dabei ist v_c das molekulare Volumen eines Tensidmoleküls. Setzt man (2-13) und (2-14) in (2-12) ein und beachtet, dass der Volumenbruch des Tensides

$$\phi_c = \frac{V_c}{V} \quad (2-15)$$

ist, ergibt sich der Radius der Mizellen zu

$$r_M = 3 \frac{v_c}{a_c} \cdot \frac{\phi_M}{\phi_c} \quad (2-16)$$

Dieser Ausdruck ist allerdings nur näherungsweise richtig, da die monomere Löslichkeit des Tensids im Wasser und Öl sowie die Polydispersität der geschwollenen Mizellen nicht berücksichtigt wird.

Befindet man sich an der *oil-emulsification failure boundary*, ist genau der Zustand im zweiten Schritt nach POSME (Abb. 1-2) erreicht. Setzt man ein überkritisches Gas ein, erhält man sphärische Pools in Nanometerbereich, welche durch Druckabsenkung anschwellen können und den Ausgangspunkt für spätere Schaumblasen geben.

2.1.4 Druckabhängigkeit des ternären Systems

Bisher wurde das Phasenverhalten von ternären nichtionischen Mikroemulsions-systemen in Abhängigkeit der Temperatur, jedoch bei Normaldruck, erläutert. Da im Verlauf dieser Arbeit unter hohem Druck gemessen wird, soll hier nun auf die Druckabhängigkeit des Phasenverhaltens eingegangen werden. Bei langkettigen Ölen in einem ternären System, wie zum Beispiel Wasser, *n*-Dekan und dem Tensid C₄E₁ (siehe Abb. 2-6) zeigt der Verlauf der Phasengrenzen nur eine geringe Abhängigkeit vom Druck [140]. Die Effizienz des Tensids bleibt nahezu konstant und auch die Ausdehnung des Fischkörpers auf der Temperaturskala bleibt selbst bei einer Druckdifferenz von $\Delta p = 600$ bar annähernd gleich groß.

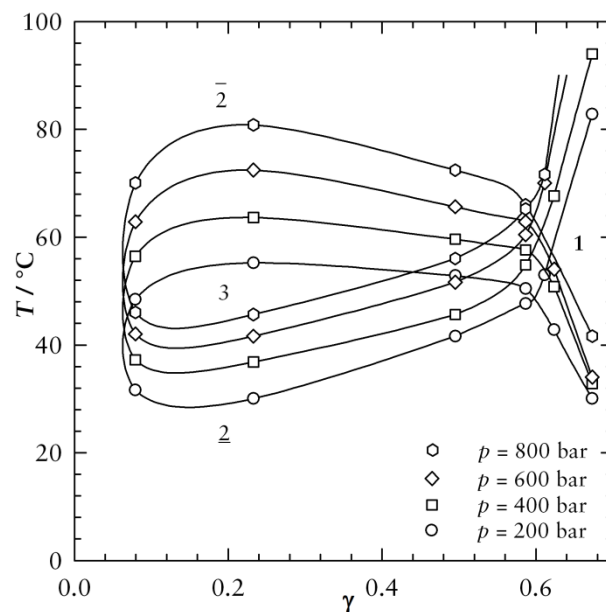


Abb. 2-6: Abhängigkeit des ternären Systems Wasser - *n*-Dekan - C₄E₁ vom Druck. Angelegte Drücke wie in Legende angegeben. Durch Erhöhung des Drucks verschieben sich die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen (nach [140]).

Alle Phasengrenzen verschieben sich zu höheren Temperaturen. Die Temperaturverschiebung bei einer Erhöhung des Drucks von $\Delta p = 600$ bar ist $\Delta T = + 20^\circ\text{C}$. Das Verschieben der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen lässt sich mit einer stärkeren Hydratation der Tensidköpfe erklären (siehe auch Abb. 2-7). Hierbei erhöht sich die Krümmung des amphiphilen Films um das Öl.

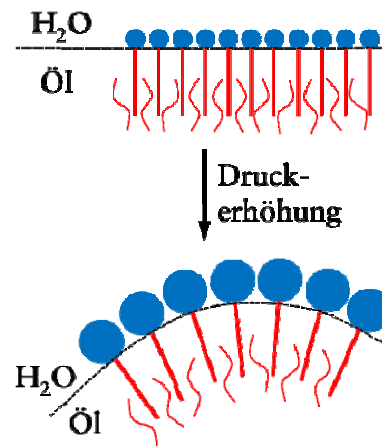


Abb. 2-7: Änderung der Krümmung des amphiphilen Films bei Druckänderung von Normaldruck auf einen höheren Druck im Fall von Mikroemulsionen mit langkettigen Ölen (schematisch).

Ganz anders sieht das Phasenverhalten als Funktion des Druckes aus, wenn man zu den niedrigen Homologen der n -Alkane übergeht. Das ternäre System aus $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - Propan - C_{12}E_6 mit $\phi = 0,5$ sowie einem Salzgehalt $\varepsilon = 0,05$ zeigt eine deutliche Druckabhängigkeit (siehe Abb. 2-8) [141].

Hier steigt die Effizienz des nichtionischen Tensids C_{12}E_6 bei einer Druckänderung von $p = 180$ bar auf $p = 220$ bar um 20%. Zusätzlich verschmälert sich die Ausdehnung des Dreiphasengebietes auf der Temperaturskala. Genauer gesagt, flacht die obere Phasengrenze des Dreiphasengebiets ab. Dies kann damit erklärt werden, dass diese Phasengrenze die Wechselwirkung zwischen Tensid und Öl widerspiegelt. Da sich durch die Druckänderung die Eigenschaften des Öls, speziell seine Dichte, stark ändert, macht sich dies an dieser Phasengrenze bemerkbar.

Die große Änderung des Phasenverhaltens als Funktion des Drucks lässt sich durch das Zusammenspiel folgender Effekte verstehen: die Hydratation der hydrophilen Köpfe und die Änderung der Dichte des Öls. Jedoch ist der Effekt der durch die Änderung der Dichte des Öls mit dem Druck hervorgerufen wird viel größer.

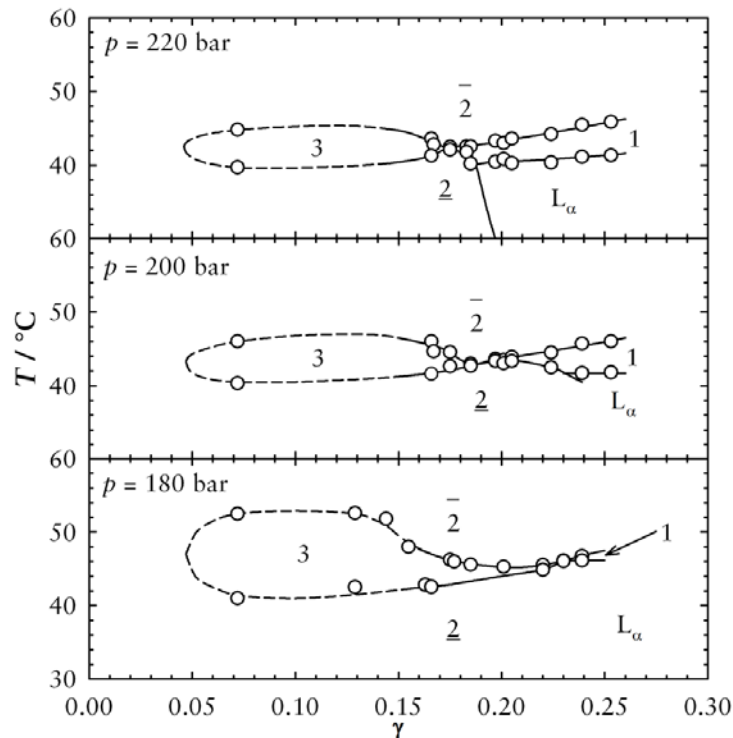


Abb. 2-8: Phasendiagramm des ternären Systems H₂O/NaCl - Propan - C₁₂E₆ bei $\phi = 0,50$ und $p = 180, 200$ sowie 220 bar, mit einem Salzgehalt von $\varepsilon = 0,05$ [141].

2.1.5 Verwendete Tenside

Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen Mikroemulsionen, die auf nichtionischen und auf ionischen Tensiden basieren. Der wesentliche Unterschied dieser beiden Systeme ist der gegensätzliche Temperaturgang des Phasenverhaltens. Die hydrophile Kopfgruppe eines nichtionischen Tensids ist bei tiefen Temperaturen gut hydratisiert, so dass es zu einer Ausbildung einer Öl-in-Wasser (O/W) Mikroemulsion kommt. Erhöht man die Temperatur, nimmt die Hydratation der Kopfgruppe ab, und das Tensid löst sich besser im Öl. Dadurch wird eine Phaseninversion durchlaufen; die Struktur invertiert zu einer Wasser-in-Öl (W/O) Mikroemulsionen [142]. Bei ionischen Tensiden liegt bei tiefen Temperaturen eine schlechte Hydratation aufgrund geringer Dissoziation der Gegenionen von der Kopfgruppe vor. Mit steigender Temperatur dissoziieren die Gegenionen von der ionischen Kopfgruppe. Folglich löst sich der hydrophile Kopf besser in Wasser und die Phaseninversion wird durchlaufen. Während sich bei tiefen Temperaturen W/O-Mikroemulsionen bilden, liegen bei hohen Temperaturen O/W-Mikroemulsionen vor [143]. Allerdings sind die Gegenionen der meisten ionischen Tenside bereits bei Raumtemperatur dissoziiert, dass sich O/W-Mikroemulsionen ausbilden. Eine Phaseninversion kann hier durch Erhöhung der Temperatur nicht durchlaufen werden. In dieser Arbeit wurden nur nicht-ionische, technische Tenside des Typs Polyethylenglykolalkylether eingesetzt. Bei

diesen Polyethylenglykolalkylethern, die auch als C_iE_j -Tenside bezeichnet werden, gibt der Index i die Länge der unverzweigten Alkylkette, der Index j die Anzahl der Ethylenoxideinheiten an. Abb. 2-9 zeigt den molekularen Aufbau eines nichtionischen, reinen Tensids am Beispiel des $C_{12}E_6$.

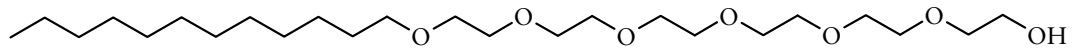


Abb. 2-9: Molekularer Aufbau eines nichtionischen Tensids C_iE_j am Beispiel des $C_{12}E_6$. Der hydrophobe Rest besteht aus Dodekanol. Auf den Alkohol wurden dann durch anionische Polymerisation sechs Ethylenoxideinheiten angesetzt. Durch die vielen Sauerstoffatome ist dieser Molekülteil hydrophil.

Bei diesen Tensiden lässt sich die Hydro- und Lipophilie unabhängig voneinander durch Veränderung der Parameter i und j variieren. Der Einfluss dieser Tenside auf die Lage des \tilde{X} -Punktes des Systems $H_2O - n$ -Oktan - C_iE_j bei $\phi = 0,50$ ist in Abb. 2-10 dargestellt [144].

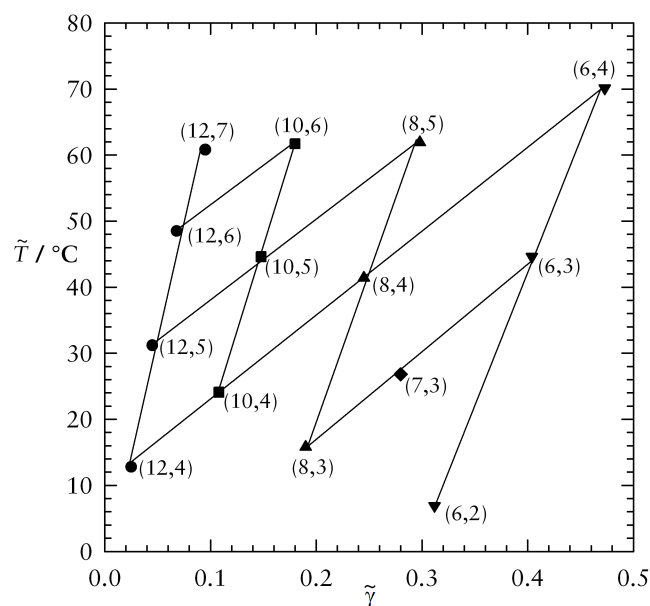


Abb. 2-10: \tilde{X} -Punkte des Systems $H_2O - n$ -Oktan - C_iE_j bei konstantem $\phi = 0,50$. Die Systeme sind durch die (i,j) -Paare charakterisiert [144].

Der Abbildung entnimmt man, dass mit zunehmender Länge der Alkylkette der \tilde{X} -Punkt des Systems zu tieferen Temperaturen verschoben wird, was auf eine zunehmende Lipophilie der Tensidmoleküle zurückzuführen ist. Zusätzlich führen langkettige Tenside zu einem biegesteiferen Tensidfilm an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl, was eine deutliche Effizienzsteigerung des Systems zur Folge hat. Mit steigender Anzahl der Ethylenoxideinheiten in der Kopfgruppe des Tensids wird dessen

Hydrophilie erhöht, wodurch der \tilde{X} -Punkt zu höheren Temperaturen verschoben wird. Zusätzlich wird das System hierbei leicht ineffizienter.

Die wesentlich preiswerteren, technischen Polyethylenglykolalkylether zeichnen sich durch eine Verteilung in der Anzahl der Ethylenoxideinheiten in der hydrophilen Kopfgruppe aus. Das Tensid besteht also aus einer Mischung von Tensiden unterschiedlich großer Kopfgruppen. Wie aus Abb. 2-11 ersichtlich ist, unterscheidet sich das Phasenverhalten von einem System mit reinem Tensid (hier $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_6$) von dem unter Verwendung eines technischen Analogon (hier DA-6) [145,146].

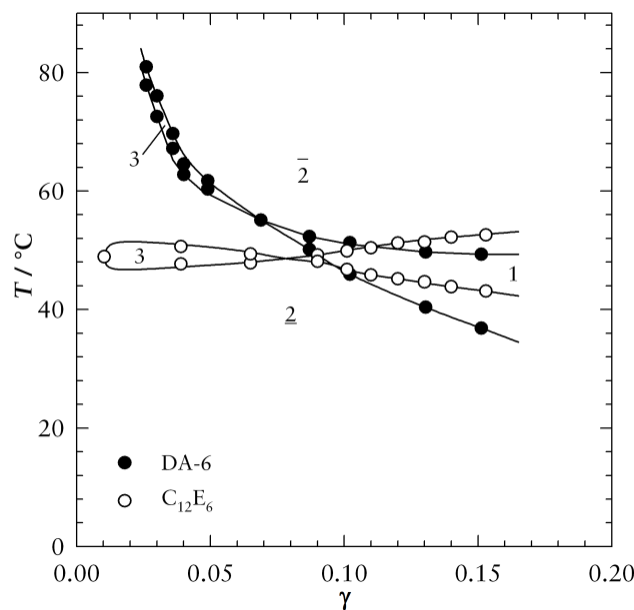


Abb. 2-11: T - γ -Schnitt des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_6$ und dem technischen Analogon DA-6 bei konstantem $\phi = 0,5$ [145]. Die Phasengrenzen des technischen Systems verschieben sich im Vergleich zum reinen System zu kleineren γ -Werten, und bei diesen auch zu höheren Temperaturen. Erläuterung siehe Text.

Der Grund für den unterschiedlichen Verlauf der Phasengrenzen der beiden Systeme ist die Verteilung der Ethylenoxideinheiten in der hydrophilen Kopfgruppe der technischen Tenside. Tensidmoleküle mit einer geringen Anzahl an Ethylenoxideinheiten sind hydrophober und lösen sich besser in der unpolaren Phase. Die Mischung der an der Grenzfläche zurückbleibenden Tensidmoleküle ist nun hydrophiler im Vergleich zur Ausgangsmischung. Die Phasengrenzen werden daher zu höheren Temperaturen verschoben. Bei einer Verringerung des Tensidmassenbruchs wächst der prozentuale Anteil der hydrophoben Tensidmoleküle, die in der unpolaren Phase monomer gelöst werden, und die in der Grenzfläche zurückbleibende Tensidmischung wird noch hydrophiler. Dies erklärt, warum sich die Phasengrenzen des

Systems bei Verwendung eines technischen, nichtionischen Tensids mit kleiner werdenden Tensidmassenbrüchen zu höheren Temperaturen verschieben. Die in dieser Arbeit verwendeten nichtionischen Tenside wurden von den Firmen BASF und Sasol bezogen.

Nichtionische Tenside gibt es auch als fluoriierte Varianten. Hier sind in der hydrophoben Alkylkette alle Wasserstoffatome gegen Fluoratome ersetzt. Die in dieser Arbeit untersuchten technischen, nichtionischen, fluoriierten Tenside der Zonyl-Reihe wurden von der Firma DuPont bezogen.

2.2 Physikalische Eigenschaften der verwendeten Gase

2.2.1 Dichte in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Die Dichte ist eine wichtige Größe bei der Berechnung der Zusammensetzung des ternären Systems Wasser - überkritisches Fluid - nichtionisches Tensid, da zur Berechnung des Tensidmassenbruchs die Masse des Fluids bekannt sein muss. Diese kann aus apparativen Gründen nicht über eine gravimetrische Einwaage der Fluidmasse bestimmt werden, so dass man den Umweg über das Volumen und eben die Dichte gehen muss. Dabei ist eine genaue Berechnung der Fluidmasse nur bei Kenntnis der Dichte der Fluide in Abhängigkeit von Druck und Temperatur möglich. Gibt man das Volumen von Wasser vor und führt später die Messungen bei einem konstantem Volumenverhältnis von Öl zu Wasser plus Öl ϕ durch, kann man mit $m = \rho \cdot V$ die Masse des Fluids bestimmen. Dafür kann man auf Werte aus NIST-online [147], welche zum Beispiel die Dichte von Ethan, Propan und CO_2 isotherm in Abhängigkeit vom Druck ausgibt, zugreifen. In der folgenden Abbildung (Abb. 2-12) sind die Dichten, entnommen aus der Onlinedatenbank, gegen den Druck und die Temperatur aufgetragen. Bei tiefen Temperaturen und niedrigen Drücken koexistiert das Gas (geringe Dichte) mit der Flüssigkeit (hohe Dichte). Ab der kritischen Temperatur gibt es keinen Koexistenzbereich mehr. Weiterhin wird die Dichte isobar bei hohen Drücken mit zunehmender Temperatur kleiner, was bei CO_2 am stärksten ausgeprägt ist.

Ein Vergleich der Dichtewerte von Ethan, Propan und CO_2 zeigt, dass die beiden kurzen Homologen der Alkane eine viel geringere Dichte haben als CO_2 . Eine erhöhte Dichte ist jedoch notwendig, damit das komprimierte Gas oder Fluid mit den hydrophoben Tensidschwänzen wechselwirken kann.

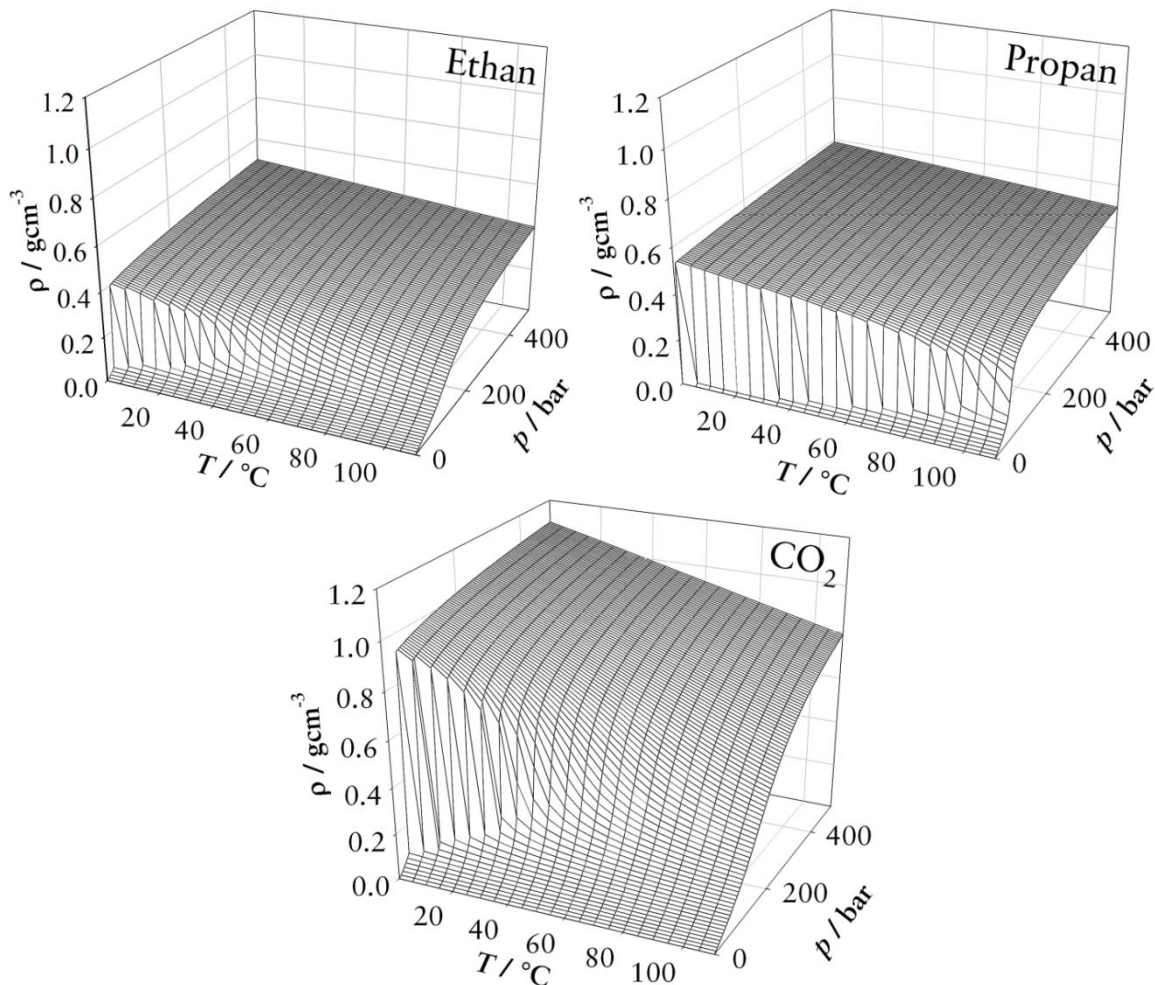


Abb. 2-12: Dichte von Ethan, Propan und CO_2 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Selbst bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen haben Ethan und Propan eine viel geringere Dichte als CO_2 .

2.2.2 Löslichkeit von CO_2 in Wasser

Kohlendioxid löst sich monomer in Wasser (Beispiel Kohlensäure bei Mineralwasser) und liegt zudem in einem chemischen Gleichgewicht mit Wasser vor. Während in Mikroemulsionen mit großen Massenbrüchen von CO_2 die monomer gelöste Menge an CO_2 gegenüber der in der Mikrostruktur solubilisierten CO_2 -Menge zu vernachlässigen ist, spielt der Anteil des monomer gelösten CO_2 bei Mikroemulsionen mit kleinen Massenbrüchen eine erhebliche Rolle. Eine Übersicht über die Löslichkeit von CO_2 in Wasser in Abhängigkeit vom Druck und Temperatur zeigt die folgende Abbildung (Abb. 2-13). Alle Experimente werden in einem Temperaturbereich von 20 bis 60 $^{\circ}\text{C}$ und einem Druckbereich von 100 bis 300 bar durchgeführt (rot schraffiert, rote Isobaren). Bei tiefen Temperaturen löst sich mehr CO_2 in Wasser. Die Löslichkeit von CO_2 nimmt mit steigendem Druck zu. In dem Experimentierfenster lösen sich zwischen 5% und bei tiefen Temperaturen 7,5% CO_2 in Wasser.

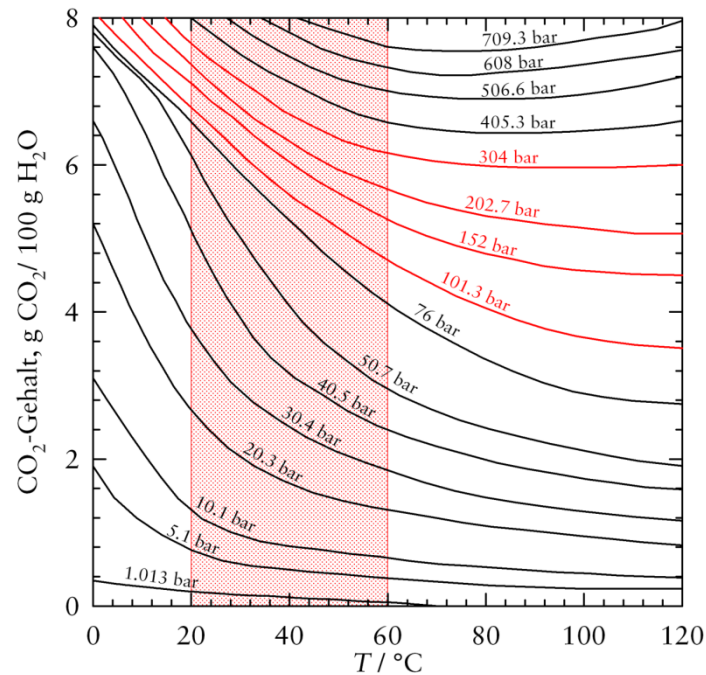


Abb. 2-13: Löslichkeit von CO_2 in Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Der rote Bereich gibt das in dieser Arbeit verwendete Experimentierfenster wieder (nach [148]).

2.3 Einführung in die Dynamische Lichtstreuung

Eine Methode, die erste Informationen über die Größe von Strukturen in der Größenordnung von 5 - 100 nm liefert, ist die dynamische Lichtstreuung [149-152]. Im Gegensatz zur statischen Messung werden in der dynamischen Lichtstreuung keine zeitlichen Mittelwerte der Streulichtintensität bestimmt, sondern die zeitlichen Fluktuationen der Streulichtintensität, die mit den zeitlichen Fluktuationen der Anzahldichte der Streuteilchen im Streuvolumen zusammenhängen. Da die Fluktuationen der Anzahldichte der Streuteilchen im Streuvolumen auf die Diffusion der Streuteilchen durch das Streuvolumen zurückzuführen sind, werden diese Fluktuationen dann um so stärker sein, je größer der Diffusionskoeffizient ist. Aus dem Zeitverhalten der Fluktuationen lässt sich also eine Aussage über den Diffusionskoeffizient treffen. Dieses Zeitverhalten der Fluktuationen lässt sich mittels Autokorrelation der zeitlich aufgelösten Streulichtintensitäten bestimmen.

Die dynamische Lichtstreuung beruht im Allgemeinen auf der Wechselwirkung des Probenteilchens mit einem oszillierenden elektrischen Feld, wie zum Beispiel einer monochromatischen Lichtquelle, wodurch am Ort des Streuzentrums ein elektrisches Dipolmoment (vgl. Abb. 2-14) induziert wird. Die oszillierenden Dipole emittieren nun ihrerseits richtungsabhängig elektromagnetische Strahlung in Form von Streulicht. Findet kein Energietransfer statt, spricht man von elastischer Lichtstreuung.

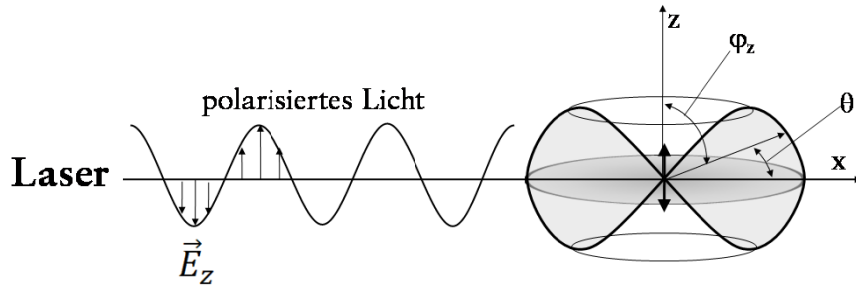


Abb. 2-14: Räumliche Verteilung der Streuintensität von polarisiertem, einfallendem Licht eines schwingenden elektrischen Dipols. φ_z ist der Winkel zwischen der Dipolachse und der Strecke, die den Dipolschwerpunkt mit dem Detektor verbindet; θ ist der Winkel zwischen der Beobachtungslinie und der Richtung des einfallenden Lichts (nach [153]).

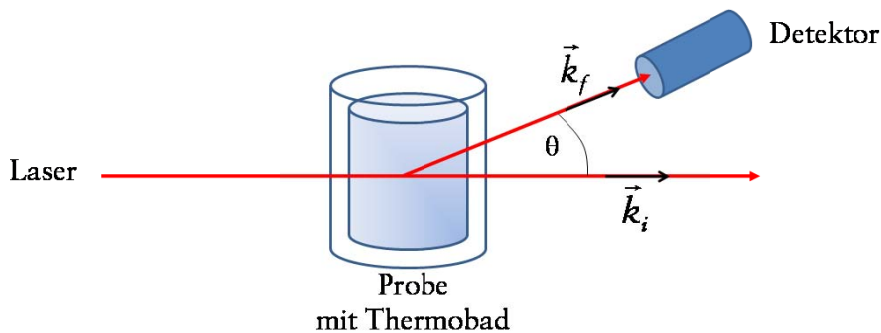


Abb. 2-15: Definition des Streuvektors q .

Die zugrunde liegende Geometrie kann durch den BRAGGSchen Streuvektor

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (2-17)$$

beschrieben werden, \vec{k}_i stellt dabei den Wellenvektor der einfallenden, \vec{k}_f den der gestreuten Welle dar, dessen Betrag sich zu

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2-18)$$

ergibt, wobei n den Brechungsindex des Mediums, θ den Streuwinkel und λ die Wellenlänge der Strahlung darstellen (vgl. Abb. 2-15).

Aufgrund der zahlreichen, gleichzeitig stattfindenden Streuprozesse in einem kolloidalen System kommt es zu Interferenzen zwischen den emittierten Wellen. Die während des Streuprozesses stattfindende BROWNSche Bewegung sorgt durch den DOPPLER-Effekt für eine Wellenlängenänderung der emittierten Streustrahlung, was eine Verbreiterung der Frequenzverteilung zur Folge hat. Dieser kleine Frequenzbereich kann interferometrisch jedoch nicht aufgelöst werden. Man kann dieses Problem umgehen, indem man nicht die Intensitätsfluktuationen im Frequenzraum misst, sondern die korrespondierende Funktion im Zeitraum. Dabei werden die Intensitätsfluktuationen des Streulichts in kurzen Intervallen über einen längeren Zeit-

raum registriert. Man erhält so die Zeitautokorrelationsfunktion der Intensität $g_2(\tau)$. Nach dem WIENER-KHINTCHINE-Theorem [154] ist diese Zeitautokorrelationsfunktion der gemessenen Intensität die inverse FOURIER-Transformierte der spektralen Dichte des Streulichts. Die normierte Intensitäts-Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$ ist gegeben durch

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad . \quad (2-19)$$

Hierbei ist $I(t)$ die Intensität des Streulichts zur Zeit t und $I(t+\tau)$ nach einer Zeit τ . Die Feld-Feld-Autokorrelationsfunktion $g_1(\tau)$ ist mit der angewendeten homodynen Methode, bei der man das reine Streulicht ohne Überlagerung eines Teils des eingestrahnten Lichtes misst, nicht direkt experimentell bestimmbar. Durch die SIEGERT-Relation [155]

$$g_2(\tau) = 1 + \beta |g_1(\tau)|^2 \quad (2-20)$$

kann sie aber aus $g_2(\tau)$ berechnet werden. Hierbei ist β eine apparative Konstante, die ungefähr 1 entspricht. Für kleine, monodisperse kugelförmige Partikel gehorcht die Feld-Feld-Autokorrelationsfunktion einem einfachen Exponentialgesetz

$$g_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad , \quad (2-21)$$

wobei die Abklingrate Γ proportional zu q^2 ist und als Proportionalitätskonstante den wechselseitigen Translations-Diffusionskoeffizienten D_0 enthält.

Aus dem Diffusionskoeffizienten D_0 kann für den Grenzfall der unendlichen Verdünnung mit Hilfe der STOKES-EINSTEIN-Beziehung

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (2-22)$$

der hydrodynamische Radius R_h bestimmt werden. Dabei nimmt man an, dass die Geometrie des Aggregats der einer harten Kugel entspricht und die Viskosität η des Lösemittels bekannt ist. In der Realität betrachtet man jedoch polydisperse Systeme, d.h. Systeme mit nichtsphärischen oder miteinander wechselwirkenden Partikeln. Daher hat man nicht nur eine Abklingrate Γ , sondern eine Verteilung von Abklingraten zu berücksichtigen

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad , \quad (2-23)$$

wobei die Verteilung der Γ -Werte $G(\Gamma)$ normiert ist auf

$$\int_0^{\infty} G(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad . \quad (2-24)$$

Für die Datenanalyse gibt es unterschiedliche Möglichkeiten wie die Kumulantenanalyse oder die KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATTS-Methode. Hier wird nur die inverse LAPLACE-Transformation genutzt.

2.3.1 Inverse LAPLACE-Transformation (CONTIN)

Rein mathematisch, ohne Annahme eines physikalischen Modells erhält man durch die Inversion der LAPLACE-Transformation von Gleichung (2-23) die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten $G(\Gamma)$. Die Inversion ist aber nicht eindeutig und man benötigt daher Kriterien, um die wahrscheinlichsten Lösungen zu wählen. Diese Bewertung wird von dem verwendeten Analysenprogramm Contin von S. PROVENCHER [156-158] automatisch durchgeführt.

2.4 Einführung in die Kleinwinkelneutronenstreuung

Licht-, Röntgen- und speziell Neutronenstreuung [159,160] werden schon lange zur Untersuchung der Struktur von Materie eingesetzt. Da Neutronen keine elektrische Ladung besitzen, dringen sie recht tief in Materie ein. Deshalb ist Neutronenstreuung geeignet, Volumeneigenschaften von Materie zu untersuchen.

Bedingt durch ihre kleine Masse haben Neutronen nicht nur Teilchen-, sondern auch Welleneigenschaften. Die Wellenlänge langsamer Neutronen beträgt ungefähr 1 bis 40 Å und ist somit von der gleichen Größenordnung wie Atomabstände in Molekülen und Festkörpern. Die bis hierhin genannten Eigenschaften - elektrische Neutralität und Wellenlänge im Å-Bereich - teilen Neutronen mit Röntgenstrahlung. Neutronenstreuung ist von Vorteil, wenn man die folgenden weiteren Eigenschaften des Neutrons ausnutzen kann.

Der Streuquerschnitt von Neutronen hängt von den Eigenschaften der streuenden Atomkerne ab und variiert deshalb von Nuklid zu Nuklid. Durch Isotopenaustausch kann man die Aussagekraft von Neutronenstreuexperimenten deshalb gezielt steigern. Im Gegensatz dazu wird Röntgenstrahlung vor allem von Elektronen gestreut, weshalb der Streuquerschnitt mit der Ordnungszahl ansteigt und so Wasserstoff für Röntgenbeugung beinahe unsichtbar ist.

Für den systematischen Aufbau eines Neutronenstreuexperimentes gelten die gleichen geometrischen Vorgaben wie bei der Lichtstreuung (siehe Abschnitt 2.3). Von Neutronenkleinwinkelstreuung spricht man, wenn der Streuwinkel θ kleiner als 10° beträgt. Der dabei von den Kleinwinkelstreupektrometern erfasste q -Bereich liegt üblicherweise bei $0,001 < q / \text{Å}^{-1} < 1$. Gleichung (2-18) für den Streuvektor q ändert

sich in sofern, dass der Brechungsindex n bei Neutronenstreuxperimenten für viele Materialien auf $n = 1$ gesetzt werden kann, sodass

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2-25)$$

gilt. Gemäß der BRAGGbeziehung können somit die Größen und Formen von Teilchen mit einem Durchmesser $6 < d / \text{Å} < 6000$ untersucht werden.

2.4.1 Experimenteller Aufbau des Spektrometers D11

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Neutronenkleinwinkelstreuxperimente wurden am Institut Laue-Langevin (ILL) Grenoble, Frankreich am Spektrometer D11 durchgeführt. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über den Aufbau und die Geometrie des Instruments und dessen charakteristischen Größen gegeben werden.

Am Institut Laue-Langevin dient ein Hochflussreaktor mit einer Leistung von rund 60 MW als Neutronenquelle. Die vom Reaktor ausgesendeten thermischen Neutronen werden durch flüssiges Deuterium ($T = 25 \text{ K}$, kalte Quelle) abgebremst, so dass ihre Wellenlänge λ gemäß der DE BROGLIE-Beziehung zwischen 1 und 40 Å liegt.

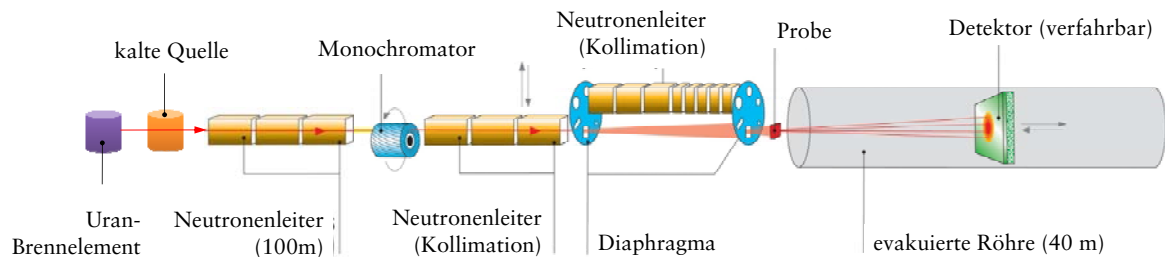


Abb. 2-16: Schematischer Aufbau des Kleinwinkelstreuspektrometers D11 am Institut Laue-Langevin. Erläuterungen siehe Text.

Durch einen Neutronenleiter werden die Neutronen dann ca. 100 m bis zum Monochromator geleitet. Dort können die Neutronen anhand ihrer Geschwindigkeit bzw. Wellenlänge ($\Delta\lambda/\lambda = 9\%$) in einem Wellenlängenbereich von $4,5 < \lambda / \text{Å} < 40$ selektiert werden. Auf einer anschließenden 40 m langen Strecke werden die Neutronen dann, angepasst an die Entfernungen des Detektors zur Probe, kollimiert, sprich gebündelt. Der Probenaufbau befindet sich auf einem in alle drei Raumrichtungen (aufwärts-abwärts, links-rechts, vor-zurück) verfahrbaren Probenstisch. Dieser kann vom Computersystem gesteuert werden. Nach dem Durchlaufen der Probe fliegen die Neutronen dann in einer 40 m langen evakuierten Röhre bis zum Detektor. Dieser ist im Vakuum der Röhre verfahrbar. Hierbei variiert der Abstand des Detektors von der Probe zwischen 1,1 m und 36 m. Der eingesetzte zweidimensionale Detektor ist ein ^3He -Gas-Detektor (Fa. Cerca), der aus 64×64 Elementen besteht,

die jeweils 1 cm^2 groß sind (Totzeit: $0,85 \mu\text{s}$). Der Detektor wird durch ein kleines Stück Cadmiumblech (Beamstop) vor dem Primärstrahl geschützt, der Neutronen abfängt, die ohne Wechselwirkung durch die Probe geflogen sind.

2.4.2 Streulängendichte und Kontrastvariation

Die kohärente Streulänge b , die ein Maß für die Wechselwirkung der Neutronen mit der Probe ist, ist eine Funktion des Spinzustandes des Atomkerns. Der Spinzustand ist wiederum abhängig vom Aufbau des Kerns und kann stark zwischen zwei Isotopen eines Elements variieren. Die Streulänge von Wasserstoff ist negativ ($-0,372 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$), die Streulänge des schwereren Isotops von Wasserstoff (Deuterium) ist stark positiv ($+0,67 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$). Weiterhin ist zu beachten, dass die Streuung von Neutronen an Protonen hauptsächlich inkohärent, die an Deuteronen jedoch vorwiegend kohärent ist. Kohlenstoff ($+0,66 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) und Sauerstoff ($+0,58 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) haben Werte für die Streulänge, die zwischen den Werten von H und D liegen. Für Fluor ist mit ein Wert von $+0,57 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ein ähnlich großer Wert tabelliert. Mit diesen Werten kann man sich die Streulängendichten ρ_n der einzelnen hier verwendeten Bulkphasen und Tenside ausrechnen. Die Streulängendichte eines Moleküls ist definiert als das Verhältnis aus den Summen der einzelnen kohärenten Streulängen der Atomkerne und dem Molekülvolumen nach

$$\rho_n = \frac{\sum b_i}{V} = \frac{[\text{cm}]}{[\text{cm}^3]} = [\text{cm}^{-2}] \quad (2-26)$$

und hat die Einheit cm^{-2} . Setzt man für das Molekülvolumen die entsprechende makroskopische Dichte und die Molmasse des Stoffes ein, so ergibt sich:

$$\rho_n = \frac{N_A}{M_W} \cdot \rho(T, p) \cdot \sum b_i \quad (2-27)$$

Nach dieser Gleichung errechnet sich die kohärente Streulängendichte von Wasser (H_2O) zu

$$\begin{aligned} \rho_{n,\text{H}_2\text{O}} &= \frac{N_A}{18} \cdot 1,0 \cdot (2 \cdot (-0,372) + 0,58) 10^{-12} \text{ cm}^{-2} \\ &= -0,56 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \end{aligned} \quad (2-28)$$

Für schweres Wasser (D_2O) errechnet sich die kohärente Streulängendichte zu

$$\rho_{n,\text{D}_2\text{O}} = +6,38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

Zu beachten ist hier, dass gerade bei komprimierten Gasen die makroskopische Dichte ρ in Gleichung (2-27) eine Funktion der Temperatur und des Druckes ist. Für alle in erster Annahme gering kompressiblen Substanzen (Wasser, Tenside) kann die Dichte jedoch als konstant angesehen werden. Für CO_2 gilt entsprechend

$$\rho_{n,\text{CO}_2} = +2,50 \cdot 10^{10} \cdot \rho(T, p) \text{ cm}^{-2} \quad (2-29)$$

Die Streulängendichte von CO_2 ist in der folgenden Abb. 2-17 in Abhängigkeit von Temperatur und Druck aufgetragen. Die verschiedenen Isobaren deuten an, in welchem Druckbereich in dieser Arbeit gearbeitet wurde.

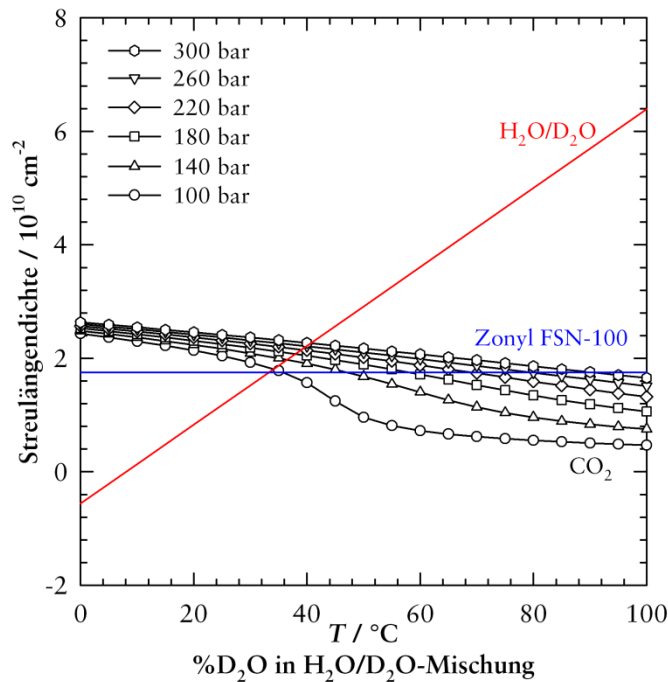


Abb. 2-17: Streulängendichten von reinem Wasser und reinem schwerem Wasser und von CO_2 in Abhängigkeit des Druckes und der Temperatur. Durch Mischen von D_2O und H_2O kann man gezielt die Streulängendichte von Wasser zwischen den Werten von H_2O und D_2O einstellen. Gezeigt ist auch die Streulängendichte von Zonyl FSN-100. Durch die Perfluorierung des hydrophoben Teils erhält man eine Streulängendichte von etwas weniger als $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Für die Kleinwinkelneutronenstreuexperimente ist es wichtig zu wissen welchen Kontrast man einstellt. Allgemein bedeutet Kontrast bei Neutronen eine Streulängendichtedifferenz. Das unterschiedliche starke Streuen von Neutronen an protonierten und deuterierten Substanzen bildet hierbei die Grundlage für Kontrastvariationsexperimente. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Kontraste bei den SANS-Experimenten eingestellt. Zur Untersuchung von bikontinuierlichen Strukturen wurde der Bulkkontrast und für Tröpfchenmikroemulsionen der Filmkontrast gewählt. In der folgenden Abbildung sind die Streulängendichteprofile für die beiden Kontraste schematisch dargestellt (Abb. 2-18). Um nicht einen großen Anteil an inkohärenter Streuung zu erhalten, wird statt H_2O in der SANS-Experimenten D_2O zu Einstellen des Kontrasts gewählt. Im Vergleich zu den möglichen Kontrasten bei Experimenten bei Normaldruck und D_2O , sowie dem Einsatz von deuterierten Ölen, erreicht man bei Experimenten mit überkritischem CO_2 nicht so hohe Werte für die Streulängendichtedifferenz, sprich für den Kontrast, der zu untersuchenden Probe. Nimmt man eine Streulängendichte für die eingesetzten Fluortenside von ungefähr

$1,75 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ an. so erhält man bei fast allen Drücken nur in erster Näherung einen reinen Bulkkontrast, da im eingestellten Temperaturbereich das CO_2 immer einen leicht höheren Wert hat.

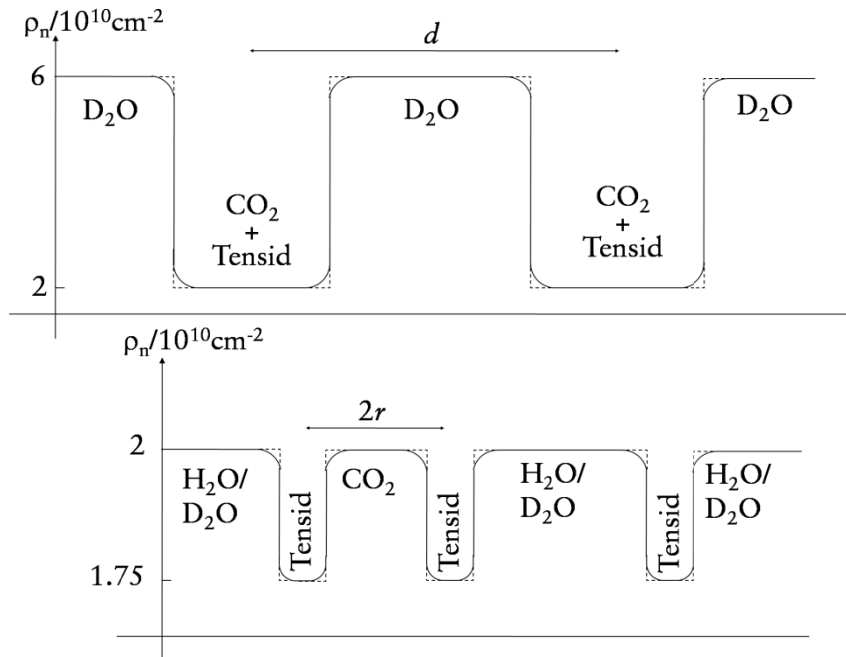


Abb. 2-18: Streulängendichteprofile für Bulkkontrast (oben) und Filmkontrast (unten). Wird im Bulkkontrast gemessen, wird reines D_2O als hydrophile Phase eingesetzt. Man erhält eine Streulängendichtedifferenz oder Kontrast von $\Delta\rho_n = 4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Stellt man einen Filmkontrast ein, so haben die hydrophile und hydrophobe Phase keinen Kontrast zueinander. Allein der Tensidfilm dient als Kontrast. Hierbei sinkt die Differenz jedoch auf $\Delta\rho_n = 2,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

Stellt man in den Proben einen Filmkontrast ein, so erkennt man in Abb. 2-18, dass man eine Mischung aus H_2O und D_2O verwenden muss, um die Streulängendichte von CO_2 zu erreichen. Hierbei sinkt jedoch die Streulängendichtedifferenz von ungefähr $\Delta\rho_n = 4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ für den Bulkkontrast auf $\Delta\rho_n = 2,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Weiterhin ist zu beachten, dass es keine scharfen Grenzen zwischen den einzelnen Phasen bei weicher Materie gibt. Es gibt einen gewissen Übergang zwischen den kontrastreichen Phasen, bedingt durch die Penetration der einzelnen Moleküle in die Tensidschicht. Deshalb geht man nicht von einem rechteckigen Profil aus (gestrichelt), sondern von einer GAUßförmigen Verteilung, angedeutet in Abb. 2-18.

2.4.3 Vom SANS-Experiment zur Streukurve

Die eigentliche Messung der Neutronenstreuung besteht aus Transmissions- und Streumessungen. Neben der Streuung der Mikroemulsion werden für jede gewählte Einstellung der Spektrometerparameter (Abstand Probe-Detektor, Kollimation) noch eine Reihe von Eichmessungen benötigt. Dazu wird zunächst die Streuung der leeren

Zelle und die von H_2O aufgenommen. Die Wassermessung ist wichtig, da alle späteren Messungen auf diese normiert werden. Zusätzlich wird zu jeder Probe eine Transmissionsmessung aufgenommen und auch die Transmission der leeren Zelle bestimmt. Die Datenaufnahme am Detektor erfolgt rechnergestützt. Man erhält hierbei jeweils zweidimensionale Spektren.

Zur Auswertung der zweidimensionalen Spektren werden die Programme, bereitgestellt vom Institut Laue-Langevin, genutzt. Im ersten Schritt werden beschädigte Zellen des Detektors, sowie die Ränder des Detektors maskiert. Die fehlerhaften Intensitäten an diesen Pixeln sollen die spätere Streukurve nicht verfälschen. Anschließend erfolgt die radiale Mittelung der übrigen Rohdatenfelder des Detektors. Vor der Normierung der Streudaten (I_{Probe}) werden diese, unter Berücksichtigung der Transmissionen (T_{Probe} und T_{EC}) und durch Subtrahieren der Streuung der leeren Zelle (I_{EC}) korrigiert. Danach werden die einzelnen Messkurven durch die Normierung auf die Wassermessung ($I_{\text{H}_2\text{O}}$) und unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Transmissionen von Wasser $T_{\text{H}_2\text{O}}$ und der Probe T_{Probe} , sowie der Zellendicke von 2 mm und des absoluten Wirkungsquerschnittes von H_2O ($\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\text{H}_2\text{O})$) auf Absolutskala gebracht (Einheit cm^{-1}). Die Absolutintensität $I(q)$ lässt sich nach dem oben genannter Prozedur wie folgt berechnen [161], wenn man den elektronischen Hintergrund I_{Cd} beachtet:

$$I(q) = \frac{I_{\text{Probe}} - I_{\text{Cd}} - \frac{T_{\text{Probe}}}{T_{\text{EC}}} (I_{\text{EC}} - I_{\text{Cd}})}{I_{\text{H}_2\text{O}} - I_{\text{Cd}} - \frac{T_{\text{H}_2\text{O}}}{T_{\text{EC}}} (I_{\text{EC,H}_2\text{O}} - I_{\text{Cd}})} \frac{T_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d_{\text{H}_2\text{O}}}{T_{\text{Probe}} \cdot d_{\text{Probe}}} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\text{H}_2\text{O}) \quad (2-30)$$

Am Ende der Auswertung werden für jede Probe die einzelnen auf Absolutskala gebrachten Teilstreukurven (für unterschiedliche Probe-Detektor-Distanzen) zu einer Streukurve kombiniert.

2.4.4 Auswertung der Streukurven (Streutheorie)

Die Theorie der Streuung von Neutronen ist gut entwickelt. Hierbei sei zur vollständigen Erläuterung und Herleitung auf die entsprechende Literatur verwiesen [162]. Hier soll nur eine kurze Einleitung in die Streutheorie gegeben werden, die für die Auswertung der gesammelten Streudaten benötigt wird.

Streumethoden liefern die FOURIER-Transformierte der räumlichen Autokorrelationsfunktion der jeweiligen Streulängendichteverteilungen, d.h. räumlich gemittelte Informationen über häufig vorkommende Abstände im System. Die Streuintensität von räumlich isotropen Strukturen ohne langreichweitige Ordnung, wie sie Mikroemulsionen darstellen, ist allgemein durch

$$I(q) = 4\pi\langle\eta^2\rangle \int_0^{+\infty} r^2\gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2-31)$$

gegeben. Die mittlere Fluktuation der Streulängendichte $\langle\eta^2\rangle$ eines Zweikomponentensystems ist definiert nach

$$\langle\eta^2\rangle = \phi_1\phi_2(\Delta\rho_n)^2, \quad (2-32)$$

wobei sie die Volumenbrüche ϕ der Komponenten 1 und 2 sowie deren Streulängendichtedifferenz enthält. $\gamma(r)$ ist die Korrelationsfunktion, eingeführt von DEBYE, die die Schwankungen der Streulängendichten vom Mittelwert in zwei Punkten im Abstand r beschreibt. Für sie gilt $\gamma(0) = 1$ und $\gamma = 0$ für sehr große q -Werte.

Bikontinuierliche Mikroemulsionen im Bulkkontrast

Allgemein durchlaufen Streukurven von bikontinuierlichen Mikroemulsionen im Bulkkontrast zuerst ein breites Maximum und laufen dann mit einem q^{-4} -Abfall in den inkohärenten Untergrund aus. Die charakteristische Strukturgröße in bikontinuierlichen Mikroemulsionen lässt sich aus der Analyse des vorhandenen Streumaximums bestimmen. TEUBNER und STREY entwickelten den Ansatz von ORNSTEIN-ZERNICKE für Systeme nahe dem kritischen Punkt, bei dem die Streuintensität proportional zu q^{-2} ist

$$I(q) \sim \frac{1}{a_2 + c_1 q^2} \quad (2-33)$$

weiter.

Hierbei nutzen sie eine GINZBURG-LANDAU-Ordnungsparameterentwicklung und erweitern Gleichung (2-33) um einen weiteren Parameter, der eine q^{-4} -Abhängigkeit beinhaltet, und bei großen q -Werten ins Gewicht fällt. Normiert ergibt sich dadurch

$$I(q) = \frac{8\pi c_2 \langle\eta^2\rangle}{\xi_{TS}} \frac{1}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4}. \quad (2-34)$$

Hierbei sind a_2 , c_1 und c_2 Koeffizienten der Ordnungsparameterentwicklung und es gilt $c_1 < 0$ [163]. Die drei Parameter dienen als Anpassparameter für die entsprechende experimentelle Streukurve. Der Verlauf einer Streukurve einer bikontinuierlichen Mikroemulsion im Bulkkontrast kann mit dieser Formel, in der Literatur oft TEUBNER-STREY-Formel genannt, gut beschrieben werden.

Hierbei erhält man diese Funktion durch die FOURIER-Transformation der räumlichen Korrelationsfunktion

$$\gamma(r) = \frac{\sin(kr)}{kr} \cdot e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (2-35)$$

wobei $k = \frac{2\pi}{d}$ ist. Diese Gleichung beinhaltet zwei bekannte Eigenschaften von Mikroemulsionen: Einmal liegen Wasser und Öl durch die ordnende Kraft des amphiphi-

len Films alternierend vor, und zum anderen herrscht keine langreichende Ordnung, bedingt durch den exponentiellen Term in Gleichung (2-35). Die Anpassparameter in Gleichung (2-34) definieren zwei verschiedene Längen, die Korrelationslänge

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_2}{c_2}} + \frac{c_1}{4c_2}}} \quad (2-36)$$

und die Periodizität

$$\frac{d}{2\pi} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_2}{c_2}} - \frac{c_1}{4c_2}}} \quad (2-37)$$

Diese beiden Längen unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen vor $\frac{c_1}{4c_2}$. Offensichtlich ist die Periodizität d ein Maß für den quasiperiodischen Wiederholungsabstand der polaren und unpolaren Komponenten, ähnlich wie in einer lamellaren Phase mit dem Unterschied, dass die Struktur dreidimensional ungeordnet und isotrop ist. Die Korrelationslänge ξ ist ein Maß für die mittlere Abweichung der Periodizität d [164,165].

Für die Anpassung an die experimentellen Streukurven hat sich eine abgewandelte Formel von Gleichung (2-34) bewährt:

$$I_{\text{cal}}(q) = \frac{I_0}{\left(1 - \frac{I_0}{I_{\text{max}}}\right) \left(\frac{q^2}{q_{\text{max}}^2} - 1\right)^2 + \frac{I_0}{I_{\text{max}}}} + I_b \quad (2-38)$$

I_b ist hierbei der q -unabhängige, inkohärente Streubeitrag. Die drei weiteren Anpassparameter sind die Intensität im Streumaximum I_{max} , der q -Wert des Streumaximums q_{max} und die Intensität I_0 bei $q = 0$. I_{max} und q_{max} sind leicht aus der Streukurve abzulesen. I_0 kann als anpassbarer Parameter gesehen werden, um den Peak zu verbreitern oder zu verschärfen. Die Anpassparameter a_2 , c_1 und c_2 in Gleichung (2-34) lassen sich ebenfalls aus den Anpassparametern aus Gleichung (2-38) bestimmen. Durch Umformen und vergleichen erhält man:

$$a_2 = \frac{1}{I_0} \quad (2-39)$$

$$c_2 = q_{\text{max}}^{-4} \cdot \left(\frac{1}{I_0} - \frac{1}{I_{\text{max}}}\right) \quad (2-40)$$

$$c_1 = -2 \cdot q_{\text{max}}^2 \cdot c_2 \quad (2-41)$$

Aus den bestimmten Faktoren lässt sich der Amphiphilicity-Faktor f_a berechnen. Dieser gibt an, wie gut strukturiert die Probe ist und korreliert somit auch mit der Periodizität d und der Korrelationslänge ξ [166].

$$f_a = \frac{c_1}{\sqrt{4a_2c_2}} = \frac{2\pi\xi}{d} \quad (2-42)$$

Für eine lamellare Phase L_α erwartet man einen Wert von $f_a = -1$ (siehe Abb. 2-19). Je größer der Wert f_a wird, desto weniger strukturiert liegt eine Mikroemulsion vor [167]. Bei Werten über 1 liegen homogene Mischungen vor, die keine Mikrostruktur aufweisen oder nur noch schwach strukturiert sind. Man hat den trikritischen Punkt des Systems überschritten.

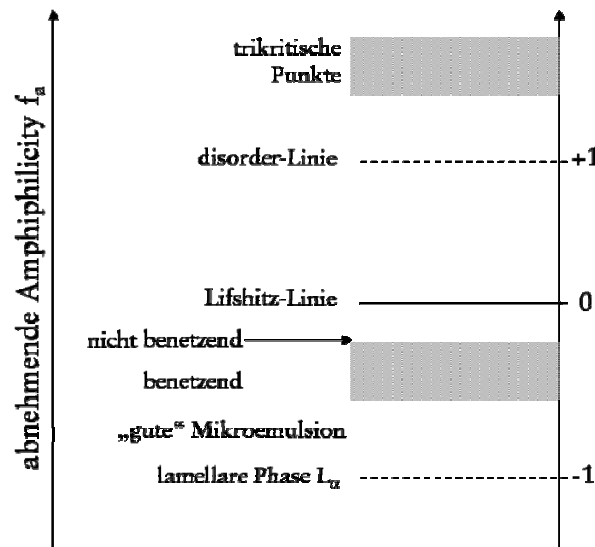


Abb. 2-19: Werteskala für den Amphiphilicity-Faktor f_a [167]. Er kann Werte zwischen -1 und etwas über 1 annehmen. Liegt er nahe bei -1 liegt eine gut strukturierte Mikroemulsion vor. Je größer der Wert wird, desto eher liegen nur noch Mischungen vor (trikritische Punkte).

Streukurven von bikontinuierliche Mikroemulsion bei großen q -Werten (POROD)

Während die Streukurven im Bereich des Streumaximums durch die TEUBNER-STREY-Formel gut beschrieben werden, findet man stets systematische Abweichungen bei großen q -Werten. STREY [168] konnte zeigen, dass für die Intensität der Streukurve unter der Annahme eines GAUßförmigen Streulängendichteprofils (siehe Abb. 2-18) für große q -Werte gilt:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = 2\pi \langle \Delta\rho_n^2 \rangle \frac{S}{V} \frac{1}{q^4} e^{-q^2 t^2} + I_b \quad (2-43)$$

Für den Wert der Halbwertsbreite von $t = 0$ geht Gleichung (2-43) über in die von POROD [169] definierte Gleichung, der ein unrealistisches Rechteckprofil zu Grunde liegt. Durch das Einführen der GAUßförmigen Verteilung ist es möglich auch den

Bereich bei großen q -Werten gut zu beschreiben. Hiermit ist es möglich, den Wert für die spezifische interne Grenzfläche

$$\frac{S}{V} = \frac{a_C}{v_C} \phi_{c,i} \quad (2-44)$$

zu bestimmen. Sie ist definiert durch den Volumenbruch des Tensids in der internen Grenzfläche zwischen Wasser und Öl $\phi_{c,i}$ und die Charakteristiken des eingesetzten Tensids (a_C = effektiver Flächenbedarf des Tensidmoleküls, v_C = Volumen des Tensidmoleküls).

Für das Molekülvolumen gilt in erster Näherung:

$$v_C = \frac{M_C}{N_A \rho_C} \quad (2-45)$$

Hierbei kann man über die makroskopische Dichte ρ_C auf das Molekülvolumen zurückschließen. Wie von POROD vorgeschlagen, können durch das Dividieren von Gleichung (2-43) mit der Invarianten

$$Q = \int_0^{+\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \langle \eta^2 \rangle \quad (2-46)$$

Ungenauigkeiten in der Absoluteichung der Intensität $I(q)$ eliminiert werden, so dass

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi \phi_1 \phi_2 q^4 e^{q^2 t^2}}{Q} \lim_{q \rightarrow \infty} I(q) - I_b \quad (2-47)$$

gilt und somit eine genaue Berechnung von $\frac{S}{V}$ möglich ist. Hat man $\frac{S}{V}$ bestimmt, kann man mit Gleichung (2-44) den Volumenbruch des Tensids in der internen Grenzfläche bestimmen. Wenn dieser Wert von dem Volumenbruch ϕ_C des eingesetzten Tensides divergiert, kann man hieraus auf die monomere Löslichkeit des Tensids in den Bulkphasen schließen.

Streuung polydisperser Tröpfchenmikroemulsionen im Filmkontrast

Während die Ableitung für reglose Strukturen bei ebener Symmetrie zu einer monoton abfallenden Streuintensität führt, erhält man für den Fall der Kugelsymmetrie charakteristische Maxima und Minima, die mit dem Radius der Kugeln korrelieren. Bei dem theoretischen Modell der Neutronenstreuung an Tröpfchenmikroemulsionen werden mehrere Annahmen gemacht [170]. Man geht von sphärischen Tröpfchen mit einer Monoschicht des Tensids aus. Es soll kein Kontrast zwischen der inneren Phase und der kontinuierlichen äußeren Phase bestehen (*contrast matching*, siehe Abschnitt 2.4.2.). Der Beitrag zur Streuung wird somit nur von dem Tensidfilm gegeben.

Für die vollständige Beschreibung der Streukurven muss man beachten, dass die Intensität der Streukurve ein Produkt aus der Anzahl der vorhandenen Teilchen N , dem Strukturfaktor $S(q)$ und dem Formfaktor $P(q)$ ist:

$$I(q) = N \cdot S(q) \cdot P(q) \quad (2-48)$$

Bei stark verdünnten Systemen kann man den Strukturfaktor, der die Wechselwirkung der einzelnen Partikel untereinander widerspiegelt, auf $S(q) = 1$ setzen. Im Folgenden wird zuerst der Formfaktor $P(q)$ hergeleitet, um im Anschluss Systeme zu betrachten, bei denen die Näherung $S(q) = 1$ nicht mehr gilt, da die Konzentration an Teilchen zu hoch ist. Hierbei können dann verschiedene Strukturfaktoren angewendet werden.

Formfaktor $P(q)$

Wie schon bei der Betrachtung der spezifischen internen Grenzfläche wird auch hier angenommen, dass kein unrealistisches, rechteckiges Streulängendichteprofil, sondern eine GAUßförmige Verteilung für das Streulängendichteprofil des Tensidfilms vorliegt. Für das Streulängendichteprofil gilt dann

$$\rho(r) = \Delta\rho_n e^{-\frac{(r-r_0)^2}{2t^2}} \quad , \quad (2-49)$$

hierbei ist $\Delta\rho_n$ die maximale Differenz zwischen der Streulängendichte des Tensidfilms und den beiden anderen Phasen, die die gleiche Streulängendichte besitzen sollen. Der maximale Wert soll hierbei bei $r = r_0$ erreicht werden (Mitte der Kugelschale). Der Parameter t ergibt sich zu

$$t \approx \frac{\delta_K}{\sqrt{2\pi}} \quad (2-50)$$

mit der Dicke der Kugelschale δ_K , wenn man scharfe Grenzen für die Kugelschale annimmt. Der Formfaktor einer solchen Dichteverteilung ist direkt verknüpft mit der entsprechenden FOURIER-Transformation der korrespondierenden Streulängendichteverteilung. Für den Fall von radial symmetrischen Teilchen ist die FOURIER-Transformation gegeben durch das eindimensionale FOURIER-Integral

$$F(q) = -4\pi \int_0^{+\infty} r^2 \rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2-51)$$

Möchte man einen Ausdruck für den Formfaktor $P(q)$ erhalten, kombiniert man Gleichung (2-51) und (2-49), integriert, beachtet, dass $P(q) = F(q)^2$ gilt und erhält einen analytischen Ausdruck

$$P(q) = 16\pi^2 (\Delta\rho_n)^2 \frac{\delta^2}{q^2} e^{-q^2 t^2} (r_0 \sin qr_0 + qt^2 \cos qr_0)^2 \quad (2-52)$$

Jedoch ist dies ein Ausdruck für monodisperse Kugelschalen, die ein GAUßförmiges Streulängendichteprofil besitzen. In der Realität findet man nur selten rein mo-

nodisperse Kugelschalen vor, man muss auch hier eine Verteilung beachten [171-173]. Der nächste Schritt ist deshalb auch den Radius mit einer GAUßförmigen Verteilung zu versehen. Man erhält dann ein analytisches Modell polydisperser Kugelschalen mit einer GAUßverteilung im Radius, welche ebenfalls ein GAUßförmiges Streulängendichteprofil besitzen. Hierfür wird die Varianz σ des Radius r_0 eingeführt. Entsprechend aufwendig wird die Beschreibung des Formfaktors $P(q)$:

$$P(q) = 16\pi^2(\Delta\rho_n)^2 \frac{\delta^2}{q^2} e^{-q^2 t^2} (t_1(q) + t_2(q) + t_3(q) + t_4(q)) \quad (2-53)$$

Für die Faktoren in Gleichung (2-53) gilt:

$$t_1(q) = \frac{1}{2} q^2 t^4 (1 + \cos 2qr_0 e^{-2\sigma^2 q^2}) \quad (2-54)$$

$$t_2(q) = q t^2 (r_0 \sin 2qr_0 + 2q\sigma^2 \cos 2qr_0) e^{-2\sigma^2 q^2} \quad (2-55)$$

$$t_3(q) = \frac{1}{2} r_0^2 (1 - \cos 2qr_0 e^{-2\sigma^2 q^2}) \quad (2-56)$$

$$t_4(q) = \frac{1}{2} \sigma^2 (1 + 4qr_0 \sin qr_0 e^{-2\sigma^2 q^2} + \cos 2qr_0 (4\sigma^2 q^2 - 1) e^{-2\sigma^2 q^2}) \quad (2-57)$$

Gleichung (2-53) kann man auch mit den Konstanten v_c , a_c beschreiben, wenn man zusätzlich die Anzahldichte der Tröpfchen N , siehe Gleichung (2-48), beachtet. Hierbei ändert sich der Vorfaktor und es gilt entsprechend:

$$P(q) = \frac{4\pi\phi_c v_c (\Delta\rho)^2}{1 + \frac{\sigma^2}{r_0^2} a_c r_0^2 q^2} e^{-q^2 t^2} (t_1(q) + t_2(q) + t_3(q) + t_4(q)) \quad (2-58)$$

Die Faktoren t_1 bis t_4 ändern sich hierbei nicht. Statt der Varianz σ für den Radius rechnet man üblicherweise die Polydispersität $p(r)$ des Radius r_0 aus, diese ist über $p(r) = \sigma \cdot r_0$ mit der Varianz verknüpft. Gleichung (2-58) enthält dann drei Parameter, die angepasst werden können. Dies sind der mittlere Radius r_0 , die Unschärfe der Grenzfläche t und die Polydispersität $p(r)$.

Strukturfaktor $S(q)$

Liegen stark verdünnte Systeme vor, ist eine Anpassung an die experimentellen Daten alleine mit dem obengenannten Formfaktor möglich. Bei genügend hoher Konzentration an Tensid ist die Annahme $S(q) = 1$ nicht mehr gegeben. Die Wechselwirkung der Mizellen untereinander bewirkt ein Absenken der Streuintensität bei kleinen q -Werten. Es existieren nur wenige analytische Lösungen für den Strukturfaktor. Ein Beispiel hierfür sind Partikel mit sphärisch-symmetrischer Wechselwirkung. Wechselwirken solch monodisperse Tropfen als abstoßende harte Kugeln, kann der Strukturfaktor analytisch mit der PERCUS-YEVICK-Näherung [174,175] berechnet werden.

Für einen Volumenbruch ϕ_{disp} an harten Kugeln mit dem Durchmesser d_{HK} gilt dann

$$S(q) = \frac{1}{1 - nc(q)} \quad (2-59)$$

mit n der Anzahldichte und $c(q)$ der FOURIER-Transformation der direkten Korrelationsfunktion, die die Partikel-Partikel-Wechselwirkung enthält [176,177]. Für Tröpfchen in Mikroemulsionssystemen wird der Durchmesser d_{HK} gleich $2(r_0+t)$ gesetzt, mit dem Radius des Tröpfchens r_0 und der Dicke des amphiphilen Films t .

Das Produkt aus der Anzahldichte und $c(q)$ lässt sich mit $x = q \cdot d_{\text{HK}}$ berechnen zu

$$nc(q) = \frac{1}{x^3} \left(A(\sin x - x \cos x) + B \left(\left(\frac{2}{x^2} - 1 \right) \cos x + 2 \sin x - \frac{2}{x} \right) \right) - \frac{1}{x^3} \left(2\phi_{\text{disp}} A \left(\frac{6}{x^3} + \left(1 - \frac{6}{x^2} \right) \sin x \right) - \left(1 - \frac{12}{x^2} + \frac{24}{x^4} \right) x \cos x \right) \quad (2-60)$$

wobei für die Konstanten

$$A = - \frac{24 \cdot \phi_{\text{disp}} \cdot (1 + 2\phi_{\text{disp}})^2}{(1 + 2\phi_{\text{disp}})^4} \quad (2-61)$$

und

$$B = \frac{36 \cdot \phi_{\text{disp}}^2 \cdot (2 + \phi_{\text{disp}})^2}{(1 + \phi_{\text{disp}})^4} \quad (2-62)$$

gilt. Als Anpassparameter dienen somit der Volumenbruch der dispersen Phase ϕ_{disp} und der Durchmesser der einzelnen Partikel.

3 Hochdruckexperimente

3.1 Phasenverhalten

Alle Phasendiagramme wurden mit derselben Messzelle untersucht. Hierbei handelt es sich um eine Messzelle, mit der man die gesamte angesetzte Lösung beobachten kann, da diese sich in einem Saphirringzylinder befindet. Somit ist eine Detektion kleiner Exzessphasen oder anisotrop streuender Phasen möglich.

3.1.1 Aufbau der Messzelle

Die Messzelle ist so ausgelegt, dass sie Drücken bis 350 bar standhält. Um die Phasengrenzen unter diesen Bedingungen ausmessen zu können, befindet sich die ternäre Mischung in einem Saphirringzylinder (Maße: Höhe $h = 50$ mm, Durchmesser: $\varnothing_{\text{außen}} = 25$ mm, $\varnothing_{\text{innen}} = 10$ mm, Fa. Impex HighTech). Dieser ist allseitig poliert, damit eine Abdichtung vorgenommen werden kann. In Abb. 3-1 ist der experimentelle Aufbau dargestellt. Der Ringzylinder liegt unten auf einem O-Ring (14x3 mm, P427/NBR90, Fa. Cog) auf. Um den Druck regulieren zu können, wird von oben ein Stempel in den Ringzylinder eingesetzt, der mit einem O-Ring (6x2 mm, P427/NBR90, Fa. Cog) gegen die Innenseite des Ringzylinders dichtet.

Im Boden der Messzelle befindet sich eine feine Bohrung ($\varnothing 0,3$ mm). Durch diese Bohrung wird einmal das CO_2 in die Messzelle gefüllt und zum anderen auch der Druck in der Zelle über eine Metallmembran auf einen Druckmesskopf (81530-500, Fa. Burster) übertragen. Die Höheneinstellung des Stempels und somit die Einstellung des Drucks kann durch Drehen an der Spindel vorgenommen werden. Alle Metallteile sind aus Messing gefertigt und vernickelt. Der Druckmesskopf gibt eine Spannung in Abhängigkeit des Drucks aus. Diese Spannung wird an die digitale Druckanzeige weitergegeben. Diese rechnet die Spannung (mV) in den entsprechenden Druck (bar) um. Der Druckmesskopf mit Anzeigeeinheit wurde im eingebauten Zustand mittels einer Druckwaage (BL2H, CP2H-1250B, Fa. Bourdon Sedeme) bis zu einem Druck von 250 bar kalibriert. Die Genauigkeit beträgt $\Delta p = \pm 5$ bar.

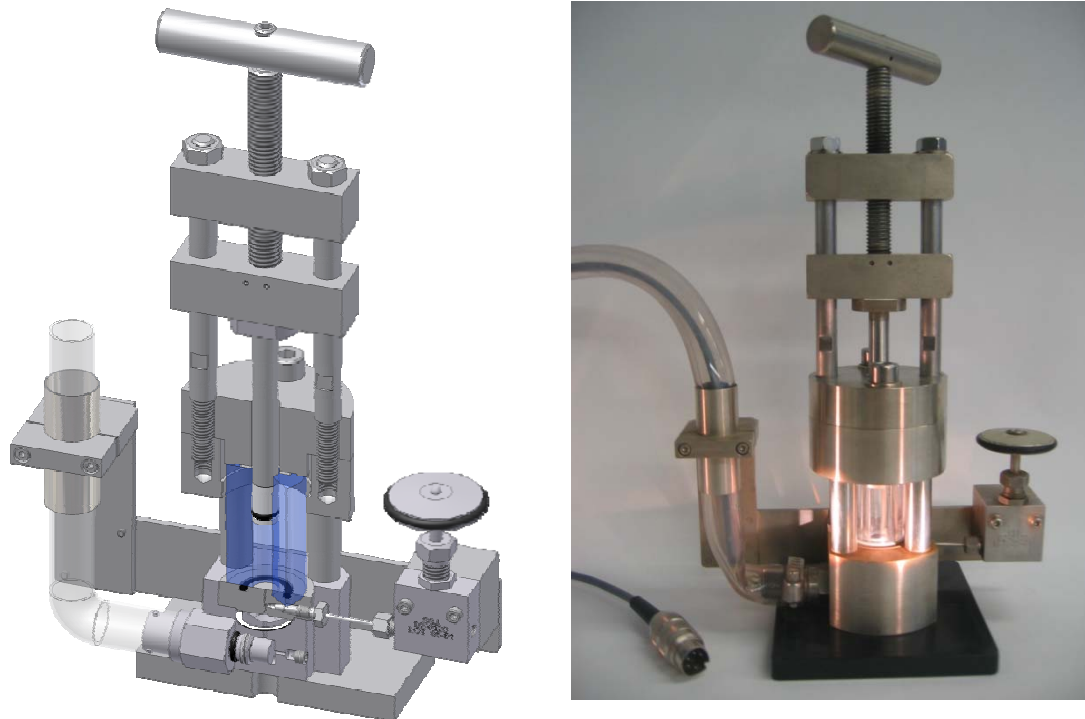


Abb. 3-1: links: Technische Zeichnung der Messzelle. Oben erkennt man die Spindel zum Einstellen des Drucks, in der Mitte der Saphirringzylinder. Unter dem Saphirringzylinder im Messingblock befindet sich eine feine Bohrung. Durch diese wird über das Ventil das CO_2 eingefüllt, aber auch der Druck über eine Metallmembran (weiß) auf den Druckmesskopf übertragen. rechts: Photo der Messzelle. An den Stecker wird die digitale Druckanzeige angeschlossen.

3.1.2 Ausmessen der Phasengrenzen

Die befüllte Messzelle wird in ein mit Wasser gefülltes, mit einem Einhängethermostaten (DC30, Fa. Thermo Haake) versehenes Becken gestellt (siehe Abb. 3-2) und die digitale Druckanzeige angeschlossen. Die Temperaturanzeige erfolgt über einen Messfühler (Quat 100 und Quat 200, Fa. Heraeus), der in das Wasserbad eintaucht. Der Fehler der Temperaturanzeige liegt bei $\Delta T = \pm 0,02^\circ\text{C}$. Um die Mischung rühren zu können, steht das Messbecken auf einer Magnetrührplatte. Die Mischung wird im Durchlicht einer hinter dem Becken aufgestellten Lampe (Belani, Fa. Gerhardt Optik), ausgestattet mit einer Iris, beobachtet. Die Mischung kann wenn nötig auch durch gekreuzte Polarisatoren betrachtet werden. Dadurch können anisotrope Phasen von isotropen Phasen unterschieden werden. In dieser Anordnung können die Phasengrenzen der Mikroemulsion druck- und temperaturabhängig bestimmt werden. Die Phasengrenzen werden durch Variation der Temperatur auf bis $\Delta T = \pm 0,05^\circ\text{C}$ bestimmt.



Abb. 3-2: Messzelle im Wasserbecken. Zu sehen ist ebenfalls der Einhängethermostat, der Magnetrührer, die Polarisatoren, Temperaturfühler, Thermometer, die Lampe mit Iris und die digitale Druckanzeige.

3.2 Lichtstreuanlage (HPDLS)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene ternäre Systeme in ihrem Phasenverhalten charakterisiert. Ein wichtiger Schritt in Richtung Nanoschäume ist es, auch die Größen der CO_2 -Tröpfchen in der Mikroemulsion zu detektieren. Eine Methode hierfür ist die dynamische Lichtstreuung. Ein erschwerender Faktor, der bei der Untersuchung der Mikroemulsionen in diesem Fall aufkommt ist, dass hier unter Drücken bis zu $p = 250$ bar (**high pressure**) und Temperaturen bis zu $T = 75^\circ\text{C}$ gearbeitet werden muss.

3.2.1 Anforderungen

Für den apparativen Aufbau sollten folgende Parameter einstellbar sein: Es soll möglich sein, in ein Temperaturbereich von $T = 10^\circ\text{C}$ bis $T = 75^\circ\text{C}$ und einem Druckbereich von $p = 1$ bar bis $p = 300$ bar arbeiten zu können. Des Weiteren soll ein zentrosymmetrischer Aufbau gewählt werden und nicht wie in der Literatur beschrieben die Messung durch zwei parallele Fenster erfolgen. Hierdurch wird erreicht, dass man in einem Winkelbereich von 10 bis 159° alle Winkel messen kann. Zusätzlich soll, ähnlich der Apparatur für das Ausmessen der Phasengrenzen, ein möglichst kleines Totvolumen vorhanden sein. Damit ist gewährleistet, dass alle eingewogenen und eingebrachten Massen auch in der angesetzten Mischung enthal-

ten sind und zum Beispiel kein flüssiges CO_2 mehr in einer langen Kapillare steht und sich langsam in der Probe löst und so ein Verschieben der Phasengrenzen bewirkt. Ein großer Vorteil ist, dass eine bestehende Lichtbank benutzt werden kann. Diese muss für den Aufbau der HPDLS von statischer auf dynamische Lichtstreuung umgebaut werden. Zusätzlich soll statt einer Pinhole-Optik ein vorhandener Lichtleiter (für $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) zur Detektion des Streulichts benutzt werden. Im Folgenden werden der Aufbau und die Anordnung der Peripherie erläutert.

3.2.2 Aufbau der Messzelle

Das Herzstück der Apparatur für dynamische Lichtstreuung unter Hochdruck besteht aus der neu konstruierten Messzelle und einem diese Zelle umschließenden Thermomantel (Abb. 3-4 und Abb. 3-5). Durch die Vorgabe einen großen Winkelbereich messen zu können, dürfen sowohl die Zelle als auch der Thermomantel an einer Seite keine störenden Bauteile für das Streulicht haben, damit es ungehindert vom Photomultiplier detektiert werden kann.

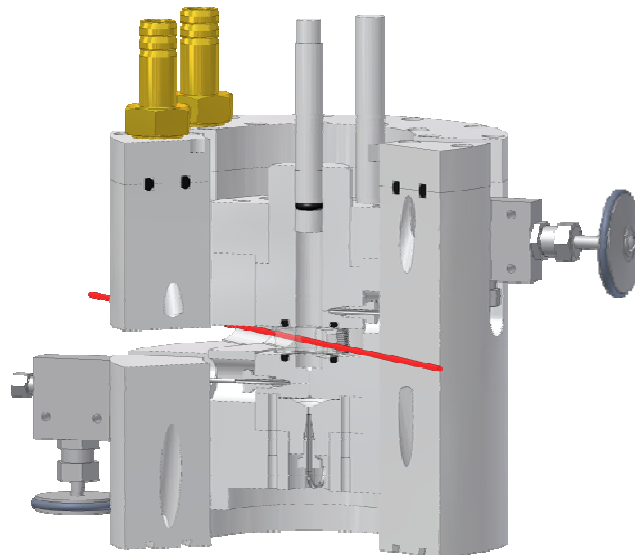


Abb. 3-3: Schnitt durch die Hochdruckzelle für dynamische Lichtstreuung. Durch den Saphirringzylinder kann das Streulicht des Lasers (rot) ungehindert bei allen Winkeln detektiert werden. Zum Befüllen ist an das Ventil oberhalb des sichtbaren Probenvolumens eine Befüllapparatur angeschlossen. Zum Druckablassen und Reinigen wird das zweite Ventil unterhalb des Saphirs benutzt. Der Druck in der Zelle wird über eine Membran unterhalb der Messzelle über eine stehende Wassersäule auf einen Druckmesskopf übertragen.

Die Messzelle ist so ausgelegt, dass sie Drücken bis $p = 300 \text{ bar}$ standhält. Um dem Laserlicht einen Durchgang durch die Mikroemulsion zu ermöglichen, befindet sich in der Apparatur ein Saphirringzylinder (Maße: $h = 10 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{außen}} = 25 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{innen}} = 10 \text{ mm}$). Dieser ist innen und außen poliert und von optischer Qualität. In der folgenden Abb. 3-5 sind zwei Querschnitte der Messzelle dargestellt.

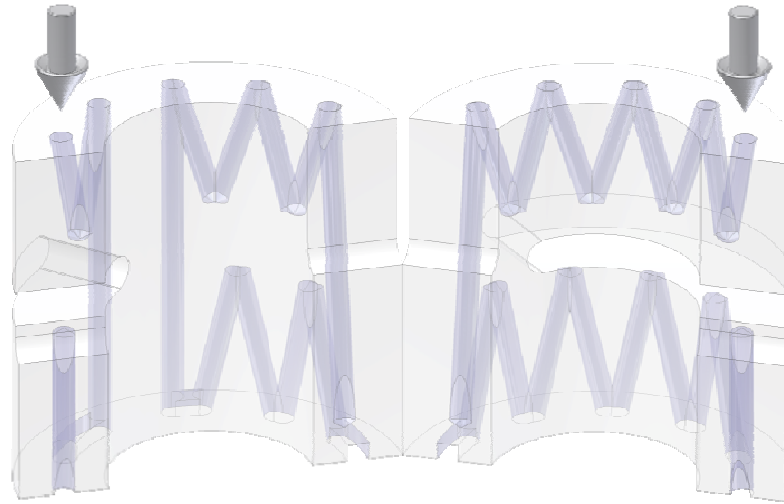


Abb. 3-4: Thermomantel für die dynamische Lichtstreuung. Aufgrund des großen Schlitzes für das Streulicht wurde ein spezieller Verlauf für das Kühlwasser gewählt. Die Pfeile deuten die gelben Anschlüsse aus Abb. 3-3 an. Nicht gezeigt sind die beiden Abdeckplatten (oben und unten), die ein Durchfließen der Kühlflüssigkeit ermöglichen.

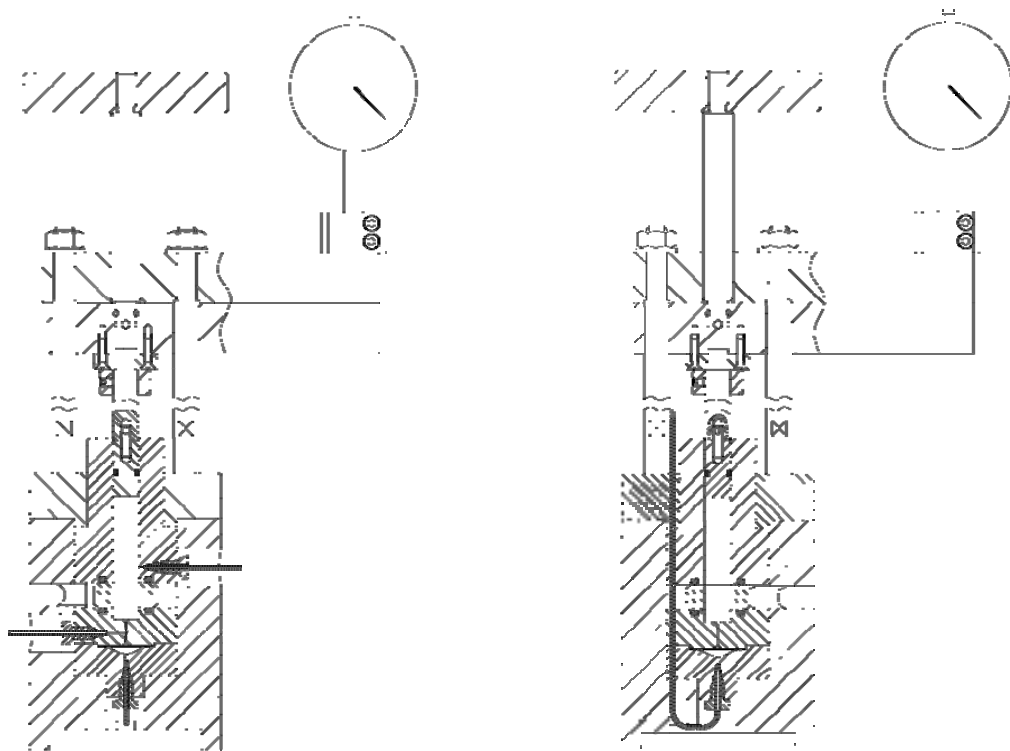


Abb. 3-5: Schematische Schnitte durch die Messzelle. In dem linken Schnitt kann man die drei Anschlüsse der Messzelle erkennen, der untere ist für den Druckmesskopf, die beiden anderen zur Befüllung und Spülen der Anlage. In dem rechten Schnitt sieht man den Verlauf der Kapillare, über die der Druck über eine Wassersäule auf den Druckmesskopf übertragen wird.

Der Ringzylinder wird unten und oben mit O-Ringen (15x3 mm, SH 90, Perbunan, Fa. Cog) abgedichtet. Ein *index-matching*-Bad gefüllt mit Toluol konnte nicht realisiert werden. Um den Druck regulieren zu können, wird von oben ein Stempel

in die Apparatur eingesetzt, der mit einem O-Ring (6x2 mm, SH 90, Perbunan, Fa. Cog) gegen die Innenseite des Edelstahlzylinders dichtet. Die Zelle wird von zwei Nadelventilen (ausgelegt bis $p = 500$ bar, Fa. Latek) verschlossen.

Eine konstante Temperatur mit einem Fehler von $\Delta T = \pm 0,1^\circ\text{C}$ ist durch den Thermomantel, an einen Kryostat angeschlossen (RK 8 KS, Fa. Lauda), einstellbar. Durch das oberhalb des Saphirringzylinders angebrachte Ventil wird das Gas in das Messvolumen eingebracht. Unterhalb des Saphirringzylinders innerhalb der Zelle ist noch Platz für einen kleinen Rührfisch. Mit Hilfe eines Rührmotors (Gleichstromgetriebemotor 2225-012S / 22/2, Fa. Faulhaber), der unterhalb der Messzelle in die Lichtbank eingebaut ist, kann der Rührfisch die Probe homogenisieren. Im Boden der Messzelle befindet sich eine feine Bohrung ($\varnothing 0,3$ mm). Durch diese Bohrung wird einmal die Messzelle nach jeder Messung gespült und zum anderen der Druck in der Zelle über eine Metallmembran auf einen Druckmesskopf (81530-500, Fa. Burster) übertragen. Die Höheneinstellung des Stempels und somit die Einstellung des Drucks kann durch Drehen an der Spindel vorgenommen werden. Alle Metallteile sind aus Messing gefertigt und vernickelt.

3.2.3 Aufbau der Peripherie

Zu der Peripherie der Anlage gehören alle Bauteile, die für die Befüllung und für die eigentliche Messung benötigt werden. Zum Befüllen der Messzelle mit einem Gas wird eine Befüllanlage benutzt. Die Befüllanlage besteht aus einer Reihe von Nadelventilen und Kugelhähnen, verbunden durch Metallkapillaren, die es ermöglichen Gase unter einem Druck von bis zu $p = 100$ bar in die Messzelle zu füllen. Der wichtigste Teil der Befüllanlage ist der Membranspeicher (SBO 250-2A6/346A-180 AK, Fa. Hydac). In den unteren Teil des Membranspeichers kann flüssiges CO_2 über das Kapillarsystem geleitet werden. Bei ungenügendem Eigendruck des einzufüllenden Gases wird dieses über den Membranspeicher mit gasförmigem Stickstoff (die N_2 -Flasche ist an den oberen Teil des Membranspeichers angeschlossen) unter höheren Druck in die Messzelle gepumpt. Der Druckaufbau kann mit Hilfe eines Manometers am Membranspeicher überwacht werden. Durch die Hähne und das Nadelventil an der Messzelle wird dann das Gas in die Messzelle gefüllt und durch Erhöhung des Drucks verflüssigt. Die Menge des Gases wird dabei über die Füllhöhe in der Apparatur abgemessen. Zu diesem Zweck ist an dem Stempel eine Messuhr (Holex, 433060-50/58, Fa. Gödde), für die genaue Bestimmung der Stempelposition, angebracht. An die Peripherie können alle möglichen Gase angeschlossen werden, wie zum Beispiel CO_2 oder Propan. Zum Schutz vor einem Überdruck sind an den Anschlüssen der einzelnen Gasflaschen Überdruckventile angebracht.

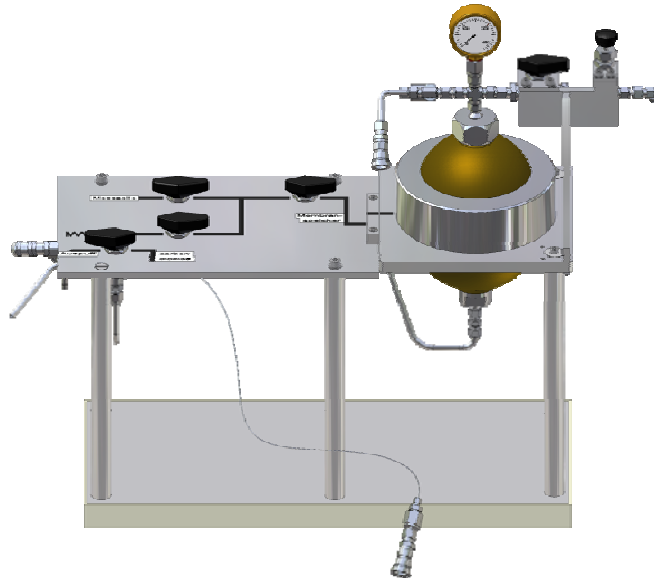


Abb. 3-6: Befüllapparatur mit Membranspeicher. Über ein Kapillarsystem kann in den unteren Teil des Membranspeichers CO_2 geleitet werden. Durch Ändern der Hahnstellungen und durch Befüllen der oberen Hälfte mit Stickstoff kann das CO_2 in die Messzelle gefüllt und verflüssigt werden. Alle Anschlüsse für die Gasflaschen sind durch Schnellkupplungen realisiert, um eine Abkopplung der Apparatur von den Gasflaschen zu ermöglichen.

3.2.4 Aufbau der Lichtstreuanlage

Für die Streulichtmessungen wurde eine vorhandene Lichtstreuapparatur, aufgebaut von RATHKE [178], modifiziert und genutzt. Die Apparatur ist auf einem optischen Tisch (Aluminiumplatte: 3m x 1m x 26mm; Gesamtmasse inkl. Untergestell 400 kg) aufgebaut. Das Zentrum der Messzelle (siehe Abschnitt 3.2.2) befindet sich in der Drehachse des beweglichen Goniometerarms. Der senkrecht zur Beobachtungsebene polarisierter Laserstrahl wird durch eine Fokuseroptik gebündelt und in die Messzelle eingestrahlt. Das gestreute Licht wird mit einem monomodalen Kollimator/Glasfaseroptik ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$, WL-T-123-B10-002, Fa. Laser Components GmbH), befestigt auf dem beweglichen Goniometerarm, zu dem Photomultiplier (9863, KB 100/5421, Fa. Emi) geleitet, dessen Ausgang mit einem Diskriminator (Fa. Brookhaven Instruments Corporation) verbunden ist. Die Stellung des Schwenkarms, d.h. der Streuwinkel, wird mit einem elektrischen Winkeldrehgeber (300.175.070, Nr. 11957, Fa. Heidenhain, $\delta\Theta = 0,05^\circ$) bestimmt.

Lichtquelle

Als Lichtquelle dient ein Helium-Neon-Laser (GLG 5731, Fa. NEC Co., Tokyo, Japan) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ und einer Nennleistung von 35 mW. Die Ausgangsamplitude hat eine Langzeitstabilität von $\pm 5\%$ bei einem Rauschen von maximal 1%. Der Laser wird im TEM_{00} -Mode betrieben, d.h. die Intensitätsver-

teilung des Laserstrahls wird durch ein GAUßprofil beschrieben; der Durchmesser der Strahltaile beträgt $1,2 \text{ mm} \left(\frac{1}{e^2}\right)$ bei einer Divergenz Ψ_L von $0,7 \text{ mrad}$.

Optischer Aufbau

Der Laser sowie alle optischen Bauteile und Halterungen sind auf optischen Bänken montiert und lassen sich jeweils voneinander unabhängig in alle Raumrichtungen justieren.

Wie bereits erwähnt, besteht der optische Teil der Messzelle aus einem Saphiringzylinder. Dieser hexagonale Einkristall ist optisch anisotrop und zeigt entlang der c-Achse sowie senkrecht zu ihr unterschiedliche Brechungsindizes. Die c-Achse des Kristalls ist in dem Lichtstreuenaufbau senkrecht zur Beobachtungsebene, d.h. parallel zur Polarisationssebene des Lasers ausgerichtet. Die Polarisationssebene des eingestrahnten Laserlichts bleibt somit beim Durchgang durch den Saphir erhalten. Als optisch negativer, doppelbrechender Kristall zeigt Saphir eine leichte Doppelbrechung entlang der a-Achse, die Brechungsindizes für $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ($T = 24^\circ\text{C}$) betragen für den ordentlichen Strahl $n_o = 1,766$ und für den außerordentlichen Strahl $n_A = 1,758$, haben aber für die praktische Lichtstreuung keine Relevanz.

3.2.5 Steuerung und Datenerfassung

Temperatur

Die aktuelle Temperatur wird mit einem Thermofühler (Pt1000, Fa. RS Elektronik und Messtechnik), eingelassen in den Thermomantel, gemessen. Die Spannung des Thermofühlers wird über eine A/D-Wandlerkarte ausgelesen und nach Umrechnung auf einem Computerbildschirm angezeigt. Da das Einstellen der Temperatur und auch die Konstanz dieser für die Experimente wichtig sind, wurde eine Steuerung entwickelt, die den Thermostaten ansteuert. Hierfür vergleicht die Software den aktuellen Wert der Temperatur im Thermomantel mit der Solltemperatur. Diese kann in einem Fenster im Programm vorgegeben werden. Bei Abweichung regelt die Software solange den Thermostaten nach, bis die eingegebene Temperatur erreicht ist.

Druck

Der aktuelle Druck wird mit Hilfe eines Druckmesskopfs gemessen. Die Spannung des Druckmesskopfs wird von einem Computer über eine A/D-Wandlerkarte eingelesen. Das Programm, das die Temperatur anzeigt, zeigt auch den Druck in bar an. Hierfür wurde der Druckmesskopf mit Hilfe einer Druckwaage (BL2H, CP2H-1250B, Fa. Bourdon Sedeme) kalibriert. Dabei werden verschieden große Gewichte, die verschiedenen Drücken entsprechen, auf der Waage positioniert und der vom

Druckmesskopf ausgegebene Spannungswert notiert. Durch eine Reihe von Gewichten/Drücken bis $p = 250$ bar kann so eine Druckspannungskurve aufgenommen werden (Abb. 3-7).

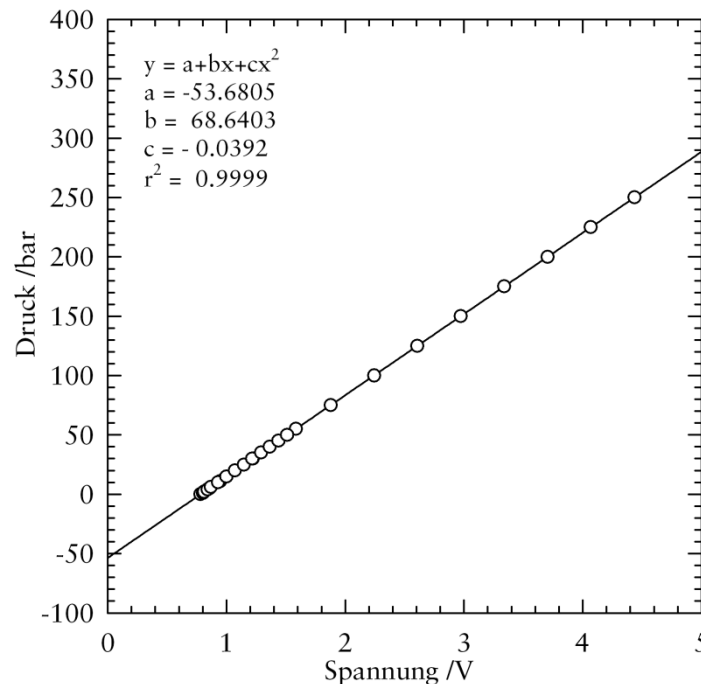


Abb. 3-7: Druck-Spannungskurve für die Kalibrierung des Druckmesskopfs der dynamischen Lichtstreuapparatur. An die erhaltenen Werte wird ein Polynom zweiter Ordnung angepasst. Die Faktoren a , b und c werden in eine cal-Datei geschrieben. Auf diese Datei greift das entwickelte Programm zu und errechnet den momentanen Druck.

Wie man sieht, liegt ein linearer Zusammenhang zwischen der angezeigten Spannung und den angelegten Drücken vor. Auch kann keine Hysterese bei den Spannungswerten des Druckmesskopfs beobachtet werden. An die gemessenen Wertepaare wird ein Polynom zweiter Ordnung angepasst. Die erhaltenen Parameter a , b und c werden dann in eine cal-Datei geschrieben. Auf diese Datei greift das entwickelte Programm zu und berechnet mit diesen Parametern aus der aktuellen Spannung den aktuellen Druck. Der Korrelationskoeffizient r^2 gibt an wie genau die angepasste Funktion dem Verlauf der Wertepaare entspricht (der maximale/beste Wert für den Korrelationskoeffizient ist 1).

DLS-Messung

Für die eigentliche Messung der dynamischen Lichtstreuung und Steuerung des Goniometerarms steht ein zweiter Computer zur Verfügung. Der Photomultiplier nimmt über die Zähl Elektronik die zeitliche Entwicklung $I(t)$ der Streuintensität auf (Photonenkorrelation). Die Photonenzählraten werden nach elektronischer Verarbeitung über die Korrelatorkarte an diesen Computer gegeben und gespeichert.

DLS-Auswertung

Die Auswertung der Rohdaten der dynamischen Lichtstreuexperimente kann auf zwei verschiedene Weisen geschehen.

interaktives Auswerten:

Die erste Möglichkeit ist, ein Windows-basiertes Programm zu benutzen (BIC, DLS-Software, 9kdslw, Version 2.17, 1997). Hierbei muss man beachten, dass die Messung nicht automatisch mit einer Reihe von Messpunkten bei verschiedenen Winkeln durchgeführt werden kann. Der Goniometerarm muss zu jedem Winkel manuell per Motorsteuerung gefahren werden. Jedoch ist mit diesem Programm eine schnelle Messungen bei einem Winkel durchführbar. Das Programm korreliert bei diesem Winkel und passt die erhaltene Autokorrelationskurve mit verschiedenen Methoden (siehe Abschnitt 2.3) an. Man erhält direkt einen Wert für den errechneten Radius der Tröpfchen.

programmgesteuertes Messen/Auswerten:

Das zweite Messverfahren erfolgt mit dem DOS-Programm BI9000AT (Version 6.1) und dem Auswerteprogrammpaket Batcon [179,180], das als Kernstück das Fortran-Programm Contin von S. PROVENCHER beinhaltet. Das Programm Batcon hat hierbei mehrere Funktionen. Es bereitet die Daten für Contin auf und startet dieses. Nach den Berechnungen von Contin wandelt es das Ausgabeformat in ein lesbares Format um. Eine Erweiterung durch BELKOURA ermöglicht die gleichzeitige Ausgabe von mehreren Messungen/Winkeln in einem Tabellenformat. Die Verarbeitung dieser Tabelle geschieht mit einer Transform für Sigmaplot, die den Teilchenradius berechnet.

3.3 Neutronenkleinwinkelstreuzeile (HPSANS)

Neben der dynamischen Lichtstreuung (siehe Abschnitt 3.2) wurden auch Neutronenkleinwinkelstreuungen (small angle neutron scattering) an CO₂-Mikroemulsionen unter Druck (high pressure) durchgeführt. Bei der dynamischen Lichtstreuung kann man bei Vorhandensein von Tröpfchen den Radius dieser bestimmen. Die Neutronenkleinwinkelstreuung ermöglicht es, weitere Strukturinformationen von überkritischen CO₂-Mikroemulsionen zu erhalten. Es ist möglich, neben dem Radius der Tröpfchen auch die charakteristischen Größen einer bikontinuierlichen Mikroemulsion zu bestimmen. Auch die Werte für die spezifische interne Grenzfläche und damit eine Berechnung der monomeren Löslichkeit der verwendeten Tenside ist mit geeigneten Messungen möglich.

Wie schon bei der dynamischen Lichtstreuung besteht auch hier die Herausforderung, diese Messungen unter Drücken bis $p = 300$ bar und bei einer konstanten Temperatur durchführen zu können.

3.3.1 Anforderungen

Für Neutronenkleinwinkelstreuexperimente unter hohen Drücken bis $p = 300$ bar mit komprimierten Gasen werden besondere Anforderungen an einen experimentellen Aufbau gestellt. Der wichtigste Aspekt ist hier, dass eine solche Zelle so konstruiert sein muss, dass bei der Durchführung der Experimente am Institut Laue-Langevin weder Personen noch das genutzte Instrument D11 selbst in Mitleidenchaft gezogen werden darf, wenn die Zelle undicht wird oder explodiert.

Experimentell soll bei der Neukonstruktion dieser Neutronenkleinwinkelstreuzele ein Temperaturbereich zwischen $T = 10^\circ\text{C}$ und $T = 80^\circ\text{C}$ einstellbar sein. Zudem soll es möglich sein, in einem Druckbereich von $p = 1$ bar bis $p = 300$ bar Experimente durchführen zu können. Zu beachten ist, dass man während einer Messungen nicht an der Zelle selber Änderungen durchführen kann, da die Probenumgebung bei offenem Neutronenstrahl wegen γ -Strahlung gesperrt ist. Somit ist es notwendig, ein computergestütztes System zu entwickeln, welches die Temperatur und auch den Druck ausliest. Das System muss zusätzlich den Druck überwachen, und ein Ändern des Druckes soll computergestützt möglich sein. Dies bedeutet, dass eine Motorsteuerung für das Verfahren des Stempels integriert werden muss. Es wird zudem der Thermostat des Instruments D11 zum Temperieren genutzt, der über das Computersystem vor Ort gesteuert werden kann. Somit soll ein computergestütztes Einstellen der Temperatur und des Druckes möglich sein.

Bei Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten haben die Proben immer eine Schichtdicke von wenigen Millimetern. Auch wenn teilweise CO_2 -Proben mit einer Schichtdicke von bis zu 12 mm gemessen werden [181], soll bei diesem Aufbau eine Schichtdicke von 2 mm eingestellt werden. Hierbei geht man davon aus, dass man auch bei schwach streuenden Proben genügend Intensität und bei effizienten, stark streuenden Systemen keinen zu großen Beitrag durch Mehrfachstreuung erhält.

Als druckfestes Fenstermaterial soll wie bei der Lichtstreuanlage Saphir verwendet werden. Die parallel angeordneten Stufenfenster können aus einer vorhandenen Scheibe (80 mm x 12 mm) herausgefräst werden. Der Öffnungswinkel der Zelle soll so konstruiert werden, dass ein Einsatz sowohl am D11 (noch ein kleiner Detektor, 64x64 cm) und am D22 (großer Detektor) möglich ist. Folgende Abb. 3-8 zeigt die Geometrie der Instrumente, aus denen man den erforderlichen Öffnungswinkel für die Zelle bestimmen kann.

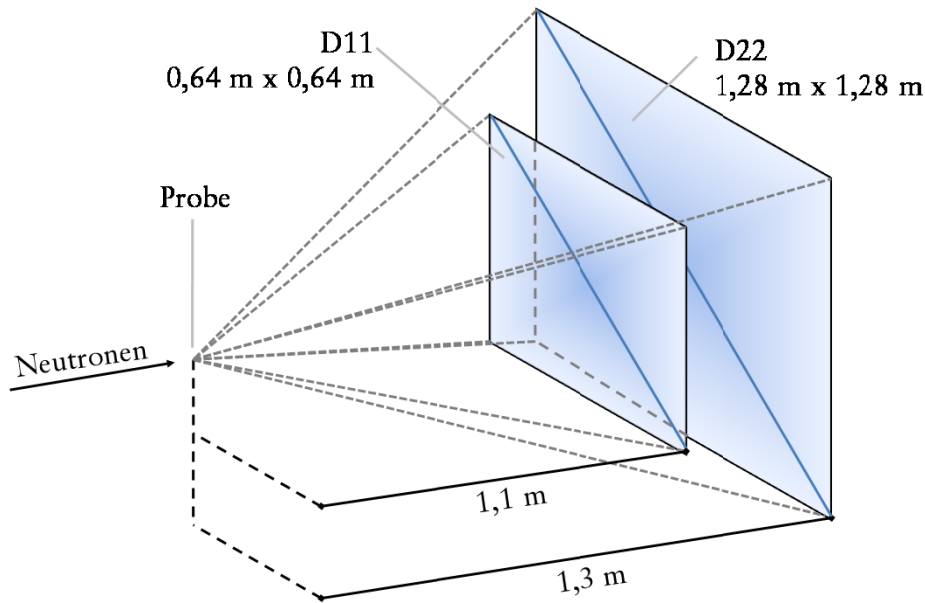


Abb. 3-8: Geometrie der beiden Detektoren D11 und D22 für Neutronenkleinwinkelstreuung am ILL (Stand 2006). An die Geometrie des Detektors D22 sollte der Öffnungswinkel angepasst werden, da er hier größer sein muss. Der minimale Abstand zur Probe ist hier 1,3 m. Für die Berechnung des Öffnungswinkels werden die Diagonale der Detektoren und nicht die Kantenlängen als Maß genommen, um ein vollständiges Bestrahlen zu ermöglichen.

Es wird nur ein Exemplar der Hochdruckzelle konzipiert und gebaut. Daher werden alle Proben erst vor Ort in Grenoble angesetzt. Durch diese Vorgabe ist es unvermeidlich, dass es zu gewissen Totzeiten durch Spülen, Trocknen und Neuansetzen einer neuen Probe während der kurzen, zu beantragenden Messzeit kommt. Die Idee ist, die Halteplatte für die Zelle so zu konzipieren, dass man auch Proben unter Normaldruck in einem anderen, kleinen Zellhalter in dieser Totzeit messen kann. Hierfür muss eine entsprechende Halterung für den kleinen Zellhalter konzipiert werden, um eine perfekte Ausrichtung von beiden Zellen im Neutronenstrahl zu erreichen, da ein Ändern des Setups des Instruments, wie Probentisch verfahren oder eine andere Apertur einsetzen, nach den Standardmessungen zu vermeiden ist. Um die zur Verfügung stehende Messzeit optimal nutzen zu können, soll der Wechsel der Apparaturen schnell ablaufen. Da beide Zellen temperiert werden, sollen Kupplungen an den Schläuchen, die zum Thermostat führen, angebracht werden. Diese Kupplungen müssen auf beiden Seiten schließen.

Da die einzelnen Proben erst direkt vor Ort angesetzt werden, muss für eine effizientes Durchmischen und Rühren der Proben unter Druck gesorgt werden. Wegen der geforderten Druckfestigkeit wird die Zelle aus Edelstahl gebaut werden, der Bau des Thermomantels soll aus leichterem Aluminium erfolgen. Jedoch entsteht hierdurch insgesamt ein hohes Gewicht der Zelle. Zum einfachen Transport am ILL und

Befüllen der Apparatur soll eine Schwenkeinrichtung auf Rollen konzipiert werden, in die die Zelle eingehängt werden kann.

Es werden nun die einzelnen Bauteile der Apparatur beschrieben. Im Anhang finden sich weitere Abbildungen zur näheren Erläuterung.

3.3.2 Die Messzelle

In der folgenden Abb. 3-9 ist die komplette Messzelle abgebildet. Man erkennt oben den Schrittmotor für den Antrieb des Kolbenhubs. Auch der erforderliche große Öffnungswinkel für das ungehinderte Austreten der gestreuten Neutronen ist zu sehen. Die 30 kg schwere Zelle ist modular aufgebaut. In dem Thermomantel aus Aluminium ist ein druckfester Edelstahlzylinder eingepasst. Der Zylinder ist durch Lösen der entsprechenden Schrauben aus dem Thermomantel herausnehmbar.

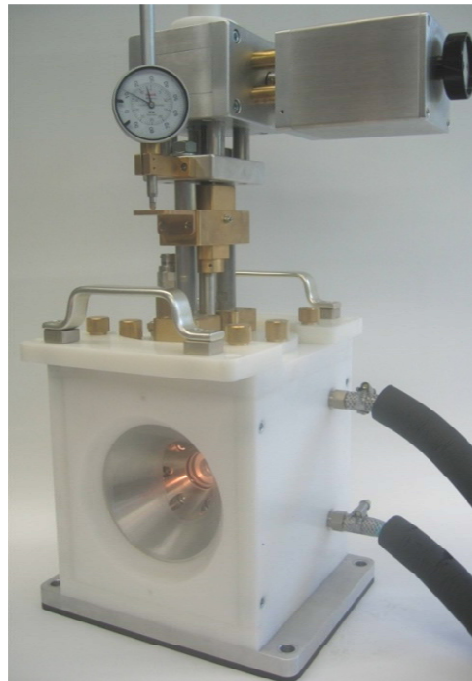


Abb. 3-9: Neu konzipierte Hochdruckkleinwinkelneutronenstreuzele. Im Inneren des 30 kg schweren Aufbaus befindet sich ein Edelstahlzylinder, der zwei Saphirfenster enthält. Der Kolbenhub für den Druckaufbau wird durch einen Schrittmotor ausgeführt. Für das genaue Einstellen der Kolbenposition ist eine Messuhr an der Zelle angebracht.

Das Kernstück der gesamten, neu konzipierten, HPSANS-Zelle ist ein massiver, druckfester Edelstahlzylinder. Zum Druckaufbau kommt wie auch bei den beiden vorher beschriebenen Aufbauten (siehe Abschnitt 3.1 und 3.2) eine Kolbentechnik zum Einsatz. Der Durchmesser der inneren Bohrung in dem Edelstahlzylinder beträgt hier 16 mm. Der Kolben dichtet gegen Edelstahl mit einem O-Ring (12x2 mm, P427/NBR, SH 90, Fa. Cog). Da bei Drücken oberhalb von $p = 160$ bar gearbeitet wird, kommt eine höhere Schorhärte von SH 90 bei den eingesetzten O-Ringen zum

Einsatz. Für die automatische Drucksteuerung wurde ein Motorantrieb für den Kolbenhub entwickelt. Mit einem Schrittmotor kann über eine doppelgängige Schnecke der Kolben verfahren werden. Die Steuerung dieses Motors wird weiter unten (Abschnitt 3.3.7) erläutert. Um auch bei Ausfall von elektronischen Bauteilen Messungen durchführen zu können, wurde ebenfalls ein manueller Kolbenantrieb realisiert. Hierbei wird, wie auch bei den beiden vorher beschriebenen Zellen, der Kolbenhub durch Drehen einer Gewindestange per Hand erzeugt.

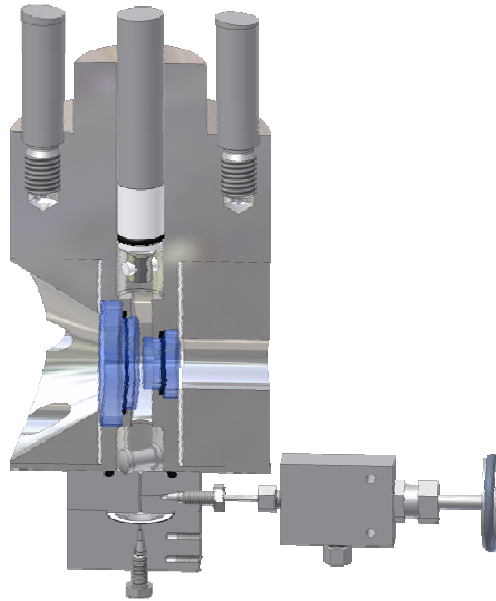


Abb. 3-10: Querschnitt durch den Edelstahlzylinder der HPSANS-Messzelle. Man sieht die beiden unterschiedlich großen Saphirfenster, die parallel in die Apparatur eingebaut sind. Zwischen den Fenstern besteht eine Probendicke von 2 mm. Durch das Ventil wird die Zelle, auf dem Kopf stehend, mit CO_2 befüllt. In der Apparatur befinden sich für das effiziente Durchmischen zwei Rührfische, wobei einer in einer speziellen Aufhängung am Kolben befestigt ist. Der Druck in der Zelle wird ebenfalls über eine Membran und eine stehende Wassersäule auf einen Druckmesskopf übertragen.

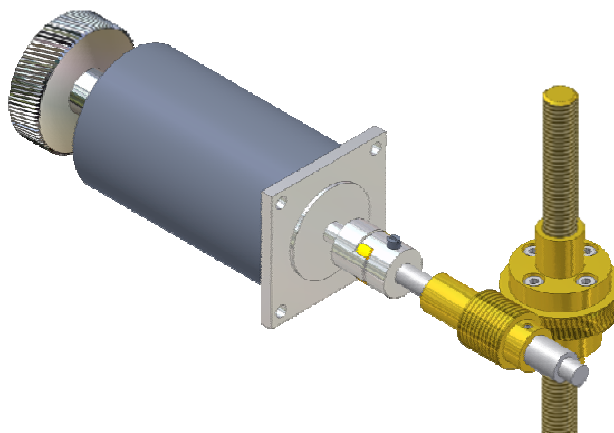


Abb. 3-11: Antrieb des Kolbens. Über eine Schnecke und ein Schneckenrad wird der Kolbenhub durch einen Schrittmotor erzeugt. Die Schnecke ist selbsthemmend, sodass bei einem Ausfall des Motors der Kolben nicht durch den aufgebauten inneren Druck aus der Apparatur herausgedrückt werden kann.

Die Anforderungen an eine Probe für Neutronenkleinwinkelstreuung sind, dass die Schichtdicke dünn und planar ist. Hierfür werden zwei 12 mm dicke Stufenfenster aus Saphir in den Edelstahlzylinder eingelassen, die dann einen Abstand von 2 mm besitzen. Die Stufenfenster sind nicht gleich groß (siehe Abb. 3-12).

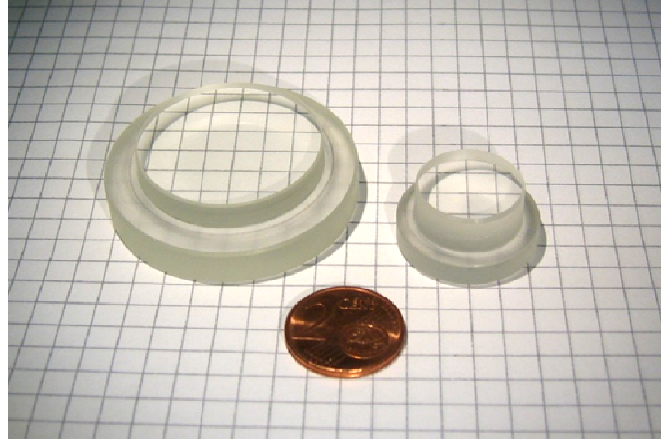


Abb. 3-12: Stufenfenster aus Saphir für die HPSANS-Zelle. Beide Fenster wurden aus einer großen Saphirscheibe (80x12 mm) heraus gesägt und in Stufenform geschliffen. Das große Fenster links wird in Richtung des Detektors eingebaut, um einen ungehinderten Austritt der an der Probe gestreuten Neutronen aus der Zelle zu ermöglichen.

Das kleine Fenster gibt den maximal nutzbaren Durchmesser des Neutronenstrahls vor (17 mm). Da die an der Probe gestreuten Neutronen ungehindert aus der HPSANS-Zelle auf den 2D-Detektor treffen sollen, ist das zweite Fenster auf der Detektorseite entsprechend größer.

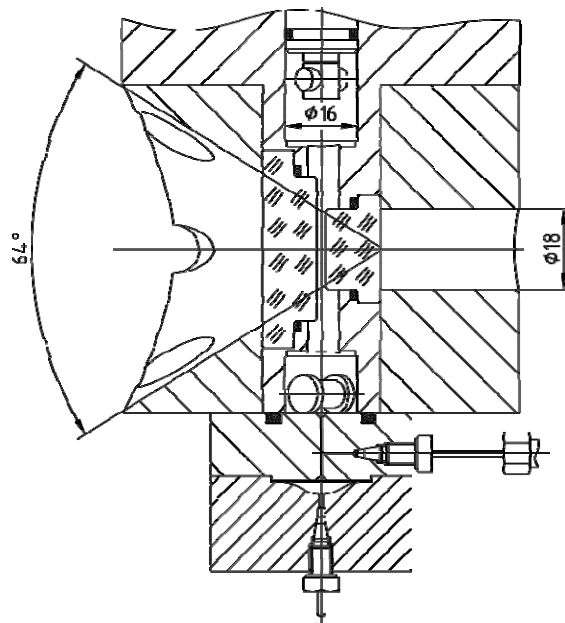


Abb. 3-13: Austrittswinkel der gestreuten Neutronen aus dem Kernstück des Aufbau, dem Edelstahlzylinder. Von der rechten Seite trifft der Neutronenstrahl auf die 2 mm dünne Probe. Für eine effiziente Durchmischung sind zwei Rührfische in dem Probenvolumen vorhanden. Der obere hängt an einer leichtgängigen Aufhängung. Zwei massive Fensterflansche halten die Fenster.

Beide Fenster werden durch zwei massive Fensterflansche, mit jeweils sechs M6 Inbusschrauben, in dem Edelstahlzylinder fixiert und dichten innen mit O-Ringen (32x2 mm und 18x2 mm, P427/NBR, SH 90, Fa. Cog) an den Auflagen für die Fenster. Um eine Kontaktfläche von Edelstahl auf Saphir zu vermeiden, befinden sich zwischen den Fenstern und den Flanschen jeweils dünne POM-Scheiben. Auf der Detektorseite ist ein Konus mit einem Öffnungswinkel von 64° aus dem Fensterflansch herausgespannt (Abb. 3-13). Abb. 3-8 kann man durch einfache Trigonometrie entnehmen, dass ein Öffnungswinkel von $44,72^\circ$ ausreicht, um den Detektor des Instruments D11 bei kleinstem Abstand von 1,1 m bis in die Ecken zu bestrahlen.

An dem Edelstahlzylinder ist unterhalb der Fenster ein Metallblock angebracht, der mehrere Funktionen hat. In diesem Block befindet sich eine dünne Bohrung ($\varnothing 0,3$ mm). Durch diese Bohrung wird die Zelle mit flüssigem Gas befüllt (auf dem Kopf stehend) und, durch eine Membran abgetrennt, der Druck in der Zelle auf einen Drucksensor (81530-500, Fa. Burster) übertragen. Der Drucksensor selbst befindet sich aus Platzgründen oberhalb des Zylinders und ist durch eine Säule aus entgastem Wasser mit dem Bereich unter der Membran verbunden.

Für eine genaue Temperaturkontrolle ist zusätzlich in den Edelstahlzylinder ein Thermofühler (Pt1000, Fa. RS Elektronik- und Messtechnik) eingelassen. Für einen guten Wärmekontakt des Fühlers zum Zylinder wird Wärmeleitpaste verwendet. Da der Fühler sehr nah an der Probe positioniert ist, ist gewährleistet, dass die Temperatur der Probe selber ausgelesen wird.

Wie in den Anforderungen angesprochen, werden alle Proben vor Ort am ILL angesetzt. Hierfür ist eine sehr gute Durchmischung der Probe unerlässlich. In der geschlossenen Zelle befinden sich hierfür zwei Neodym-Magnetrührfische (siehe Abb. 3-13 und Abb. 7-13). Diese zeichnen sich durch ein extrem starkes Magnetfeld aus. Einer befindet sich unterhalb der Fenster und ist mit Teflon in Form einer Hantel ummantelt. Diese Form ergab nach mehreren Variationen die beste Durchmischung. Da das Probenvolumen recht groß ist, befindet sich der zweite Rührfisch in einer leichtgängigen Halterung am Kolben oberhalb der Fenster. Bewegt werden beide Rührfische mit Hilfe eines umgebauten Magnetrührers, der unter die Zelle geschraubt werden kann. Hierbei wurde versucht, den Magneten des Rührers so nah wie möglich an die Unterseite des Edelstahlzylinders zu bringen. Es zeigt sich, dass hierdurch im Zusammenspiel mit den Neodymmagneten eine schnelle und gute Durchmischung möglich ist.

3.3.3 Thermomantel

Um eine konstante Temperatur zu gewährleisten, ist der Edelstahlzylinder in einen Thermomantel aus Aluminium eingepasst. An diesen Thermomantel ist über ummantelte Kühlschläuche ein Thermostat angeschlossen, der die Kühlflüssigkeit durch den Mantel umwälzt. Als Vorgabe sollten sich sowohl der Zulauf wie auch der Ablauf der Kühlflüssigkeit auf der gleichen Seite des Thermomantels befinden (siehe Zeichnung). Die Positionierung wurde so gewählt, dass eine einfache Montage der Zelle auf den Probenstisch möglich ist und die Kühlschläuche sich nicht im Neutronenstrahl befinden.

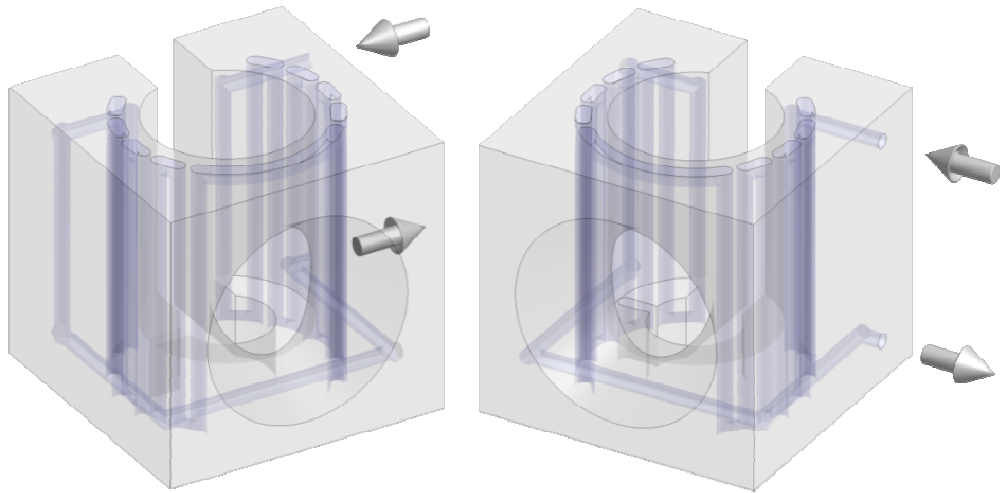


Abb. 3-14: Verlauf der Kühlflüssigkeit durch den Thermomantel. Durch die Vorgabe, dass beide Anschlüsse auf einer Seite sein müssen, wurde eine Rückführung des Kühlwassers im Thermomantel realisiert. Die Abdeckplatten die den Thermomantel abdichten sind nicht gezeigt.

Entsprechend aufwendig sind die Bohrungen für den meanderförmigen Kühlwasserverlauf. Ein zusätzliches Problem stellt hierbei die große Öffnung für die gestreuten Neutronen auf der Seite des Detektors dar; der Öffnungswinkel von 64° wird auch bei dem Thermomantel ausgespart. Der Thermomantel besteht aus drei Teilen. In dem Hauptblock sind alle Bohrungen für den Kühlflüssigkeitskanal gebohrt. Die beiden Deckel dichten unten und oben den Thermomantel ab und leiten die Flüssigkeit in eine weitere Bohrung. Die Bohrungen haben einen Durchmesser von 8 mm.

Um eine Konvektion von Wärme von der Zelle und dem Thermomantel weg zu unterbinden, ist dieser mit dicken POM-Platten ummantelt. Im Neutronenstrahl und am großen Öffnungswinkel der Zelle übernehmen dies zwei Fenster. Diese sind aus Quarzglas, dem gleichen Material wie handelsübliche SANS-Küvetten unter Normaldruck. Für den Schutz des Thermomantels gegen Neutronen, da die Zelle durch Neutroneneinfang selber radioaktiv werden könnte (Auflage vom ILL), ist ein Cadmiumblech in die POM-Platte, die dem Neutronenleiter zugewandt ist, eingelassen.

3.3.4 Schwenkeinrichtung

Durch das hohe Gewicht der Messzelle war die Konstruktion einer geeigneten Halterung für diese nötig. Diese Halterung sollte mehrere Funktionen übernehmen. Die Halterung sollte eine stabile Aufnahme für die Zelle sein. Auf einen rollbaren Tisch montiert soll hierbei ein leichter Transport von Labor zum Probenstisch am D11 möglich sein. Weitaus wichtiger ist, dass die Zelle für die ordentliche Befüllung auf den Kopf gestellt werden muss. Dieses Auf-den-Kopf-Drehen sollte durch eine Schwenkeinrichtung ermöglicht werden, ohne dass man die schwere Zelle anheben muss. Die Lösung ist, die Zelle auf einen Rahmen aufsetzen zu lassen und mit vier Schrauben an diesem Rahmen zu fixieren. Der Aluminiumrahmen ist in zwei Kugellagern gelagert, und durch Drehen einer selbsthemmenden Schnecke kann man den Rahmen mit der Zelle um die Achse der Kugellager drehen. Die Schwenkeinrichtung ist dabei so dimensioniert, dass genügend Platz für die Zelle zwischen den Füßen besteht. Die Füße sind so hoch, dass die Zelle auch dann noch schwenkbar ist, wenn unter die Zelle der umgebaute Magnetprüfer geschraubt ist. Somit ist gewährleistet, dass auch bei dem späteren Ausmessen der Phasengrenzen ein Schwenken der Zelle möglich ist und damit die gesamte Mischung gut durchmischt wird. An die Vierkantfüße der Schwenkeinrichtung ist eine Halterung für eine Beobachtungslampe und einen Polarisator angebracht. Hiermit ist das Ausmessen der Phasengrenzen im Durchlicht und zwischen gekreuzten Polarisatoren möglich. Den zweiten dafür benötigten Polarisator hält man in der Hand.

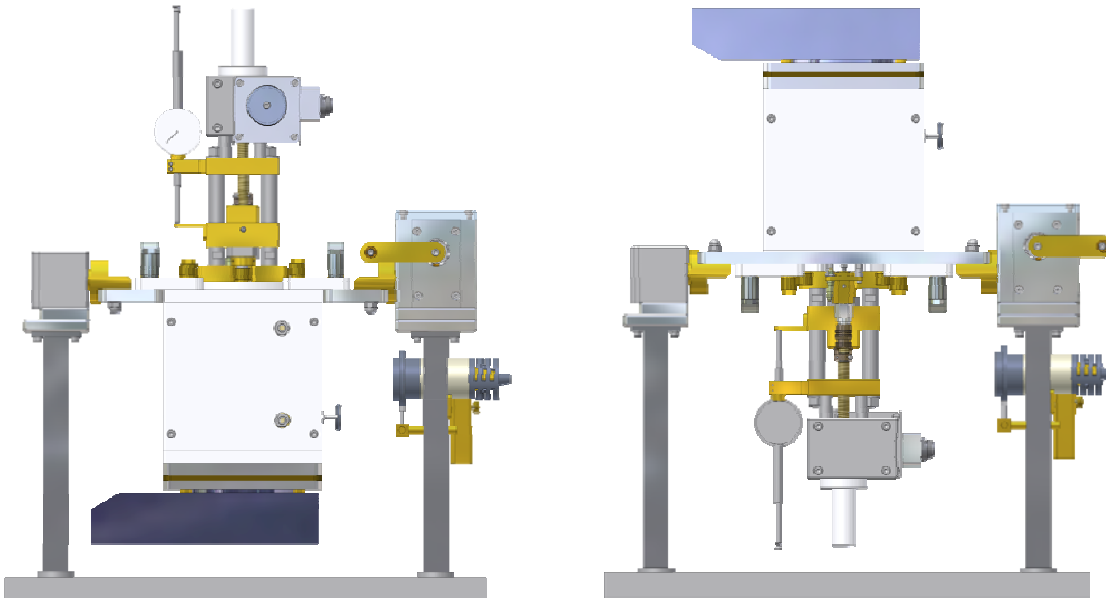


Abb. 3-15: Schwenkeinrichtung für die 30 kg schwere Messzelle mit untergeschraubtem Magnetprüfer (blau). Durch Drehen der Kurbel an der rechten Seite ist es möglich die gesamte Apparatur auf den Kopf zu stellen. An den rechten Füßen sind eine Beobachtungslampe und eine Halterung für einen Polarisator angebracht - hiermit ist ein Charakterisieren der Proben im polarisierten Durchlicht möglich.

3.3.5 Befüllapparatur

Für die Befüllung der Zelle mit CO₂ wird die gleiche Befüllapparatur verwendet wie unter Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Für den einfachen Transport wurde unter die Füße der Apparatur eine stabile Holzplatte geschraubt. Diese Holzplatte wird auch benutzt, um die Apparatur auf dem rollbaren Tisch zu fixieren. Die Anschlüsse zur Stickstoffflasche, zum Druckaufbau im Membranspeicher, und zur CO₂-Flasche, mit Steigrohr, sind durch Hochdruckkupplungen einfach zu entfernen.

3.3.6 Halterung für kleine Zelle

Messzeit am ILL ist kostbar. Man möchte die gesamte Zeit nutzen. Da jedoch eine gewisse Zeit notwendig ist, um eine neue Probe in der Hochdruckzelle anzusetzen, wurde überlegt, auch die schon oft eingesetzte kleine Zelle für SANS-Experimente unter Normaldruck mitzunehmen. Der einfache Tausch der Zellen auf dem Probenstisch am D11 ist durch eine neue Halterung für die kleine Zelle möglich. Hierbei wurde bei der Konstruktion darauf geachtet, dass beide Zellen auf dem Probenstisch perfekt im Neutronenstrahl ausgerichtet sind. Da die Hochdruckzelle größer ist, wurde die Halterung der kleinen Zelle entsprechend angepasst (Abb. 3-16). Für einen sicheren Halt auf dem Probenstisch am D11 wird die Aufnahmeplatte für die Hochdruckzelle mit vier Schrauben fixiert. Auf diese Platte wird dann beim Tausch der beiden Zellen die neue Halterung mit vier Rändelschrauben angeschraubt. Da beide Zellen einen ähnlich großen Durchmesser für den einfallenden Neutronenstrahl haben ist ein Tausch möglich.

Da nicht immer mit beiden Zellen am ILL gemessen wird, sind ebenfalls in die neue Halterung Bohrlöcher für die direkte Fixierung mit vier Schrauben im Abstand von 10 cm auf dem Probenstisch vorgesehen. Da der Probenstisch in der Höhe verfahrbar ist, ist das Einstellen für den Neutronenstrahl kein Problem. Jedoch sollte es vermieden werden, während eines Experiments den Tisch bedingt durch zwei verschiedene Setups immer wieder zu verfahren. Mit der neuen Halterung ist dieses Problem umgangen worden.

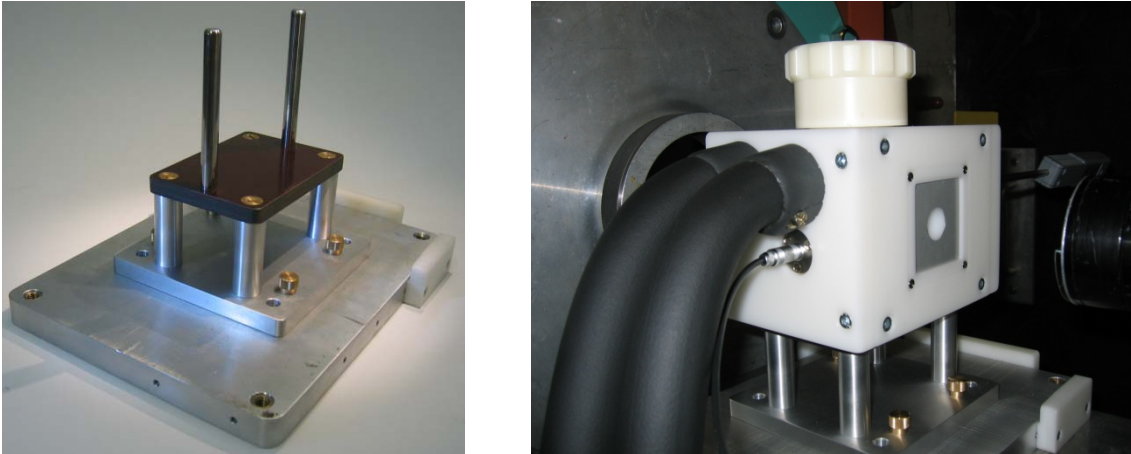


Abb. 3-16 links: Adapterplatte für die Fixierung der Hochdruckzelle auf dem Probenstisch am D11. Auf dieser ist die Halterung für die kleine Zelle mit vier Rändelschrauben fixiert. rechts: Kleine SANS-Zelle im Einsatz am D11. Durch die Konstruktion einer neuen Halterung ist ein abwechselndes Messen mit beiden Zellen möglich. Die Halterung für das Cadmiumblech wurde neu konzipiert und gegen das Provisorium zum Schutz der Zelle ausgetauscht.

3.3.7 Steuerung und Datenerfassung

Die Datenerfassung für das SANS-Experiment am ILL ist durch das vorhandene Computersystem gut gelöst. Es bestand die Aufgabe die Parameter Druck und Temperatur in der Zelle auszulesen. Hierfür wurden ähnliche Programmmodule verwendet wie unter Abschnitt 3.2.5 beschrieben.

Im Gegensatz zu dem Aufbau der dynamischen Lichtstreuung erfolgt ein automatisches Auslesen der Temperatur, sowie eine Überwachung und Steuerung des Drucks. Die Datenerfassung und Steuerung ist in einem gemeinsamen Gehäuse untergebracht. In diesem befinden sich jeweils die Platinen für die Stromversorgung und Auslesen des Druckmesskopfs und des Thermofühlers Pt1000. Alle Datenströme fließen in eine USB-Multifunktionsbox mit 16 A/D-, zwei D/A- und acht Bitanschlüssen (ME-RedLab 1208-LS, Fa. Meilhaus Electronic). Über den USB-Anschluss werden die Daten über ein 10 m langes USB-Kabel (mit Verstärkern) zu einem Laptop übertragen. Dieser Weg musste gewählt werden, da eine Steuerung direkt am Probenstisch nicht möglich ist, weil dieser Bereich bei offenem Neutronenstrahl gesperrt ist. Auf dem Laptop läuft das Programm *HPSANS* (objektorientiert programmiert in C++ mit C-Builder 5.0) entwickelt von RÖHL, welches die Temperatur und auch den Druck anzeigt. Das Programm verwendet hierfür eine *cal-Datei*, die die Anpassparameter aus einer Kalibrierung des Druckmesskopfs und des Thermofühlers enthält (siehe Anhang). Zum Einstellen des Drucks stehen zwei verschiedene Modi in dem Programm zur Verfügung. Im manuellen Betrieb kann man durch Drücken der Tasten 1 bis 8 in acht verschiedenen schnellen Geschwindigkeiten den Kolben

mit Hilfe des Schrittmotors auf und ab verfahren. Im automatischen Betrieb überwacht das Programm den Druck und hält diesen auf einem vorgegebenen Druck. Die Steuerung des Schrittmotors erfolgt durch einen ebenfalls in dem Steuergehäuse eingebauten Oszillator, der durch die Bitausgänge der USB-Multifunktionsbox angesteuert wird.

Die 2-Phasen-Schrittmotor Leistungsendstufe (UME 7108, Fa. Systro) des isel-Schrittmotors (MS-160, Fa. Isel, Haltemoment: 160 Ncm, Schrittwinkel: 1,8 Grad) befindet sich in einem galvanisch getrennten zweiten Gehäuse. In diesem befindet sich zudem auch das Netzteil für die Versorgung der Leistungsendstufe mit 60 V. Für die Ansteuerung der Endstufe wird der optoelektronische Eingang der Endstufe genutzt. Die auftretende Wärme wird durch zwei große Ventilatoren aus dem Gehäuse geleitet.

Bei einem Ausfall der Steuerung kann über den TTL-Eingang der Leistungsendstufe auch ein Ersatzsystem mit Joystick angeschlossen werden und mit diesem mit einer schnellen Geschwindigkeit der Kolben verfahren werden.

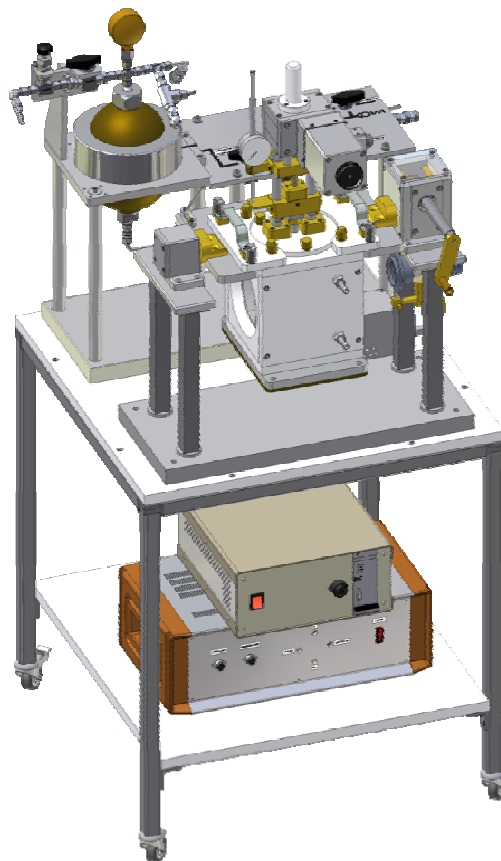


Abb. 3-17: Gesamter Aufbau für Messungen am ILL. Für den Aufenthalt am ILL wurde ein fahrbarer und auch zerlegbarer Tisch konzipiert, an dem sowohl die Schwenkeinrichtung wie auch die Befüllapparatur mit Schrauben befestigt werden können. Die elektronische Steuerung findet auf einer zweiten Holzplatte Platz.

4 Ergebnisse

Dieses Kapitel enthält die gesammelten Ergebnisse dieser Arbeit. Die Gliederung richtet sich nach Kapitel 3, in dem die Instrumente für die Untersuchungen unter Druck erläutert wurden. Als Grundlage für die Experimente der dynamischen Lichtstreuung und der Kleinwinkelneutronenstreuung dient die in Köln durchgeführte systematische Charakterisierung des Phasenverhaltens der Mikroemulsionen unter Druck. Hierbei kommen in dieser Arbeit die Gase Propan und CO₂ zum Einsatz. Ziel des ersten Abschnittes dieses Kapitels soll sein, eine Übersicht über das Phasenverhalten der Mikroemulsionen unter Druck zu geben. Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung und der am Institut Laue-Langevin, Grenoble Frankreich durchgeführten Kleinwinkelneutronenstreuung werden in den beiden darauffolgenden Kapiteln präsentiert.

4.1 Systematisches Phasenverhalten (T - γ)

Dieser Abschnitt befasst sich mit der systematischen Charakterisierung des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen unter Druck. Die Systeme werden durch die in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen T - γ - und T - w_B -Schnitte untersucht. Ein erklärtes Ziel dieser Arbeit ist es, Wasser und CO₂ bzw. Propan effizient zu solubilisieren. Hierfür wurde eine Reihe von Tensiden untersucht. In dieser Arbeit kommen nur technische, nichtionische Tenside zum Einsatz. Diese sind billiger (10 €/kg) als die hochreinen Tenside (10.000 €/kg) und stehen durch kostenlose Probenbereitstellung der Industrie in großen Mengen zur Verfügung. Es wurden Tenside verschiedener Hersteller untersucht (siehe auch Anhang). Für die systematischen Untersuchungen werden die Tenside der Lutensol XL-Reihe der Firma BASF benutzt. Bei den fluorierten Analoga zu den nichtionischen Lutensol XL-Tensiden kommen Tenside der Zonyl-Reihe der Firma DuPont zum Einsatz.

4.1.1 Bodensatz der technischen Tenside

Meist sind die großtechnisch hergestellten Tenside trüb. Lässt man sie eine Weile stehen oder zentrifugiert sie, erhält man ein klares Tensid mit einem meist weißen Bodensatz. Für die Untersuchungen ist diese Trübung störend, da man nicht zwischen einer Eintrübung durch eine zweite emulgierte Phase und dem Bodensatz unterscheiden kann. Auch das Tensid Lutensol XL 60 besitzt solch eine Trübung. Um zu untersuchen, ob der Bodensatz einen Einfluss auf das Phasenverhalten hat, wurde das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60 bei $\phi = 0,50$ und einem Salzgehalt von $\varepsilon = 0,01$ bei einem konstantem Druck von $p = 220$ bar mit und ohne Bodensatz in einem T - γ -Schnitt charakterisiert (Abb. 4-1).

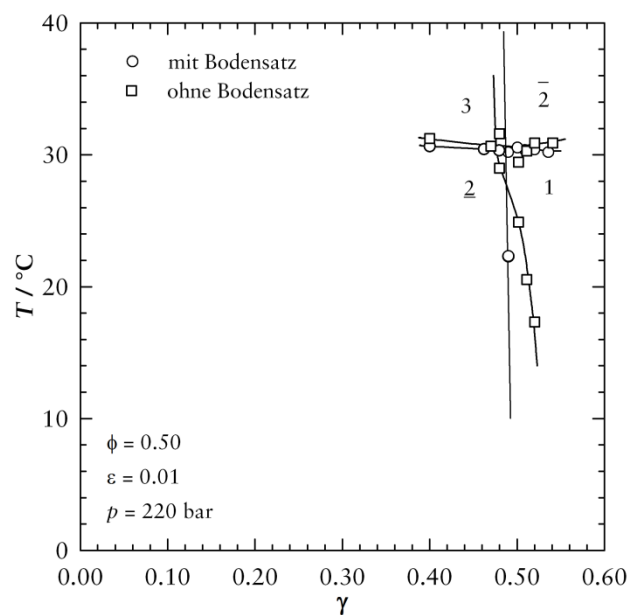


Abb. 4-1: T - γ -Schnitt für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60. Man erkennt, dass das technische Tensid Lutensol XL 60 nur sehr ineffizient Wasser und CO_2 solubilisieren kann ($\tilde{\gamma} = 0,47$). Wichtig ist, dass sich der \tilde{X} -Punkt weder in der Temperatur- noch in der γ -Lage bei Einsatz des Bodensatzes verschiebt. Man kann somit ausschließen, dass der Bodensatz amphiphil ist und das Phasenverhalten beeinflusst.

Das technische Tensid kann nur sehr ineffizient Wasser und CO_2 solubilisieren. Jedoch ändert sich die Lage des \tilde{X} -Punktes ($\tilde{\gamma} = 0,47$ und $\tilde{T} = 30,5^\circ\text{C}$) nicht, wenn das gleiche System mit dem Bodensatz untersucht wird. Da sich die Phasengrenzen nicht oder nur schwach ändern, kann man daraus Rückschlüsse über den Bodensatz machen. Wäre der Bodensatz amphiphil, wäre eine deutliche Änderung der Phasengrenzen zu erwarten. Somit kann es sich bei dem Bodensatz nur um Restprodukte aus der großtechnischen Herstellung handeln, wie zum Beispiel Polyethylenglykol. Ein Abzentrifugieren des Bodensatzes kann somit für die weiteren Messungen vorgenommen werden, um die Phasengrenzen einfacher und deutlicher charakterisieren zu können.

4.1.2 Einfluss der Salzkonzentration auf den Verlauf der Phasengrenzen

Um ionische Effekte bei Mikroemulsionen auszuschließen, die durch geringe ionische Verunreinigungen in den technischen, nichtionischen Tensiden auftreten könnten, wird immer eine geringe Menge an Salz zu den Ansätzen gegeben. Der Effekt von Elektrolyten auf Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden ist, wie KAHLWEIT [182] zeigte, im Vergleich zu ionischen Mikroemulsionen eher gering. So verschieben sich die Phasengrenzen bei Erhöhung der Salzkonzentration (NaCl) bei nichtionischen Mikroemulsionen unter Normaldruck systematisch zu tieferen Temperaturen. Hier wird nun untersucht, ob dieser Effekt des Elektrolyten auf den Verlauf der Phasengrenzen auch bei Mikroemulsionen mit überkritischem CO_2 auftritt. In der folgenden Abbildung (Abb. 4-2) sind die T - γ -Schnitte bei einem Druck von $p = 220$ bar des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 70 bei den ε -Werten von $\varepsilon = 0,05$ und $\varepsilon = 0,01$ gezeigt.

Das System wird durch den geringeren Salzgehalt leicht ineffizienter. Zusätzlich steigt die Temperatur des Fischschwanzpunktes um zehn Grad von $\tilde{T} = 36^\circ\text{C}$ auf $\tilde{T} = 46^\circ\text{C}$. Entscheidender Unterschied ist, dass bei der geringeren Salzkonzentration kein ausgedehntes Multiphasengebiet, welches die lamellare Phase L_α enthält, unterhalb des Einphasengebietes auftritt. Das Ausmessen der Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ und $3 \rightarrow \bar{2}$ ist in beiden Fällen sehr schwierig, da die Phasengrenzen nahezu parallel zur Temperaturachse verlaufen. Geringe Druckunterschiede bewirken hier schon eine Phasenänderung.

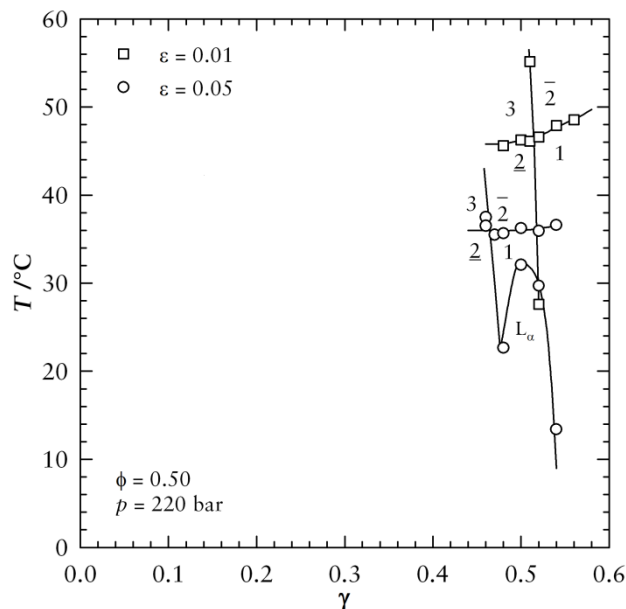


Abb. 4-2: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 70. Gezeigt ist eine ε -Variation, der Fischschnitt mit runden Symbolen wurde mit einem $\varepsilon = 0,05$ und der mit quadratischen Symbolen mit einem $\varepsilon = 0,01$ ausgemessen. Das noch bei $\varepsilon = 0,05$ detektierbare Multiphasengebiet mit einer lamellaren Phase L_α ist bei $\varepsilon = 0,01$ nicht mehr nachzuweisen.

Wie man Abb. 4-2 entnimmt, hängt der Verlauf der Phasengrenzen einer nicht-ionischen Mikroemulsion systematisch von dem Salzgehalt der Wasserphase ab. In der folgenden Abb. 4-3 ist diese Abhängigkeit vergleichend für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_5$ [183] unter Normaldruck und das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 70}$ unter Hochdruck dargestellt. Hierbei wird die Temperatur des Fischeschwanzpunktes \tilde{T} gegen den Salzgehalt ε aufgetragen. Wie in der Abbildung zu sehen ist, verschiebt sich in beiden Fällen der Fischeschwanzpunkt mit steigendem ε zu tieferen Temperaturen. Ein Grund für dieses Verhalten ist, dass durch die Zugabe von dem Salz das Wasser dem hydrophilen Teil des Tensids entzogen wird [184-187]. Das Wasser wird für die Hydratation der einzelnen Ionen verwendet und fehlt somit in der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl. Dadurch krümmt sich der amphiphile Film mehr um das Wasser.

Vergleicht man das Verhalten der beiden Systeme quantitativ, erkennt man durch den größeren Wert der Steigung der Geraden, dass sich die Zugabe von Salz sogar stärker auf das Phasenverhalten der CO_2 -Mikroemulsionen auszuwirken scheint.

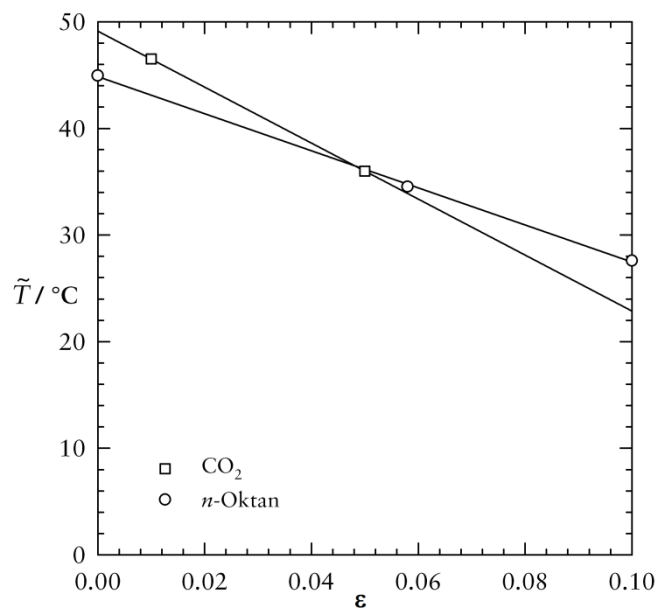


Abb. 4-3: Abhängigkeit des Temperatur der Fischeschwanzpunkte \tilde{T} von dem Salzgehalt ε der Wasserphase für die Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_5$ ($\phi = 0,50$) [183] und $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 70}$ ($p = 220 \text{ bar}$, $\phi = 0,50$).

Hand in Hand mit der Verschiebung von \tilde{T} zu tieferen Temperaturen steigt die Effizienz sowohl der Systeme unter Normaldruck als auch der CO_2 -Mikroemulsionen nur leicht an. Dieser auf die bessere Solubilisierungsfähigkeit der Tenside bei niedrigeren Temperaturen zurückzuführende Effekt ist wohlbekannt und nicht in Form einer weiteren Abbildung gezeigt.

4.1.3 Tenside der Lutensol XL-Reihe

Um zu zeigen, dass das Tensid Lutensol XL 70 nicht das einzige Tensid ist, mit dem überkritisches CO_2 in einer Mikroemulsion solubilisiert werden kann, wurden die Phasengrenzen mit anderen Tensiden aus der XL-Reihe ausgemessen. Ausgewählt wurden das Lutensol XL 60 (mit ca. sechs Ethylenoxideinheiten) und das Lutensol XL 80 (mit ca. acht Ethylenoxideinheiten). Zudem ist es interessant herauszufinden, ob die Hydrophilie des eingesetzten Tensids bei einer Mikroemulsion mit überkritischem CO_2 genauso den Verlauf der Phasengrenzen beeinflusst, wie sie es bei Systemen macht, bei denen länger-kettige Alkane, wie n -Oktan oder n -Dekan, als Ölkomponente eingesetzt werden. Wie schon in Abschnitt 2.1.5 beschrieben, sollten sich, je hydrophiler das Tensid ist, die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen verschieben und die Systeme leicht ineffizienter werden. Ein Vergleich des Phasenverhaltens der drei Tenside findet sich in folgender Abb. 4-4. Wie erwartet steigt auch in den CO_2 -Mikroemulsionen die Fischschwanztemperatur systematisch mit der mittleren Anzahl der Ethylenoxideinheiten von $\tilde{T} = 26^\circ\text{C}$ über $\tilde{T} = 45^\circ\text{C}$ auf $\tilde{T} = 54^\circ\text{C}$ an. Gleichzeitig werden die Tenside leicht ineffizienter.

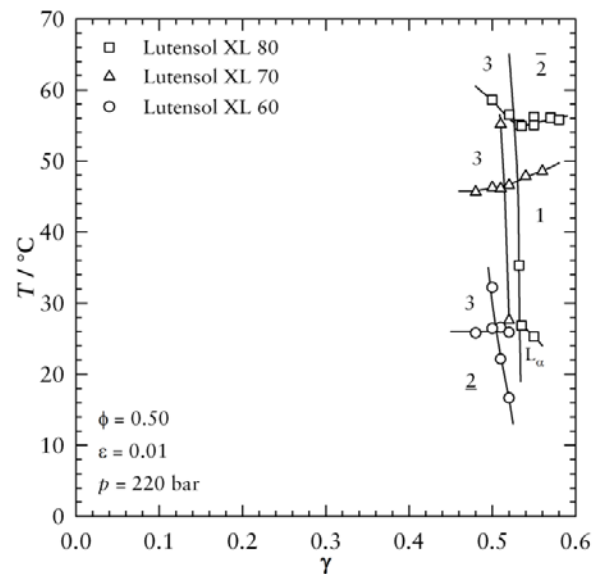


Abb. 4-4: T - γ -Schnitte der Tenside Lutensol XL 60, Lutensol XL 70 und Lutensol XL 80 in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - nichtionisches Tensid. Die Anzahl an Ethylenoxideinheiten pro Tensidmolekül steigt von Lutensol XL 60 nach Lutensol XL 80 von ca. sechs Ethylenoxideinheiten auf ca. acht Ethylenoxideinheiten, entsprechend steigt die Temperatur der Fischschwanzpunkte von $\tilde{T} = 26^\circ\text{C}$ über $\tilde{T} = 45^\circ\text{C}$ auf $\tilde{T} = 54^\circ\text{C}$.

In den folgenden Abb. 4-5 und Abb. 4-6 sollen durch die Auftragungen von \tilde{T} und $\tilde{\gamma}$ gegen die Ethylenoxidkettenlänge j der Tenside die Abhängigkeit der Systeme unter Normaldruck und unter Hochdruck verglichen werden. Für eine Mikroemulsion unter Normaldruck dient als Beispiel ebenfalls die Reihe der Lutensol XL-Tenside in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n$ -Dekan - Lutensol XL (40-80) [183]. Wie er-

wartet, steigt hier die Temperatur des Fischschwanzpunktes mit der mittleren Anzahl an Ethylenoxidgruppen j linear an. Betrachtet man die Variation von \tilde{T} mit j im System unter Druck mit CO_2 als Ölkomponente, so erkennt man den gleichen Trend wie im System unter Normaldruck.

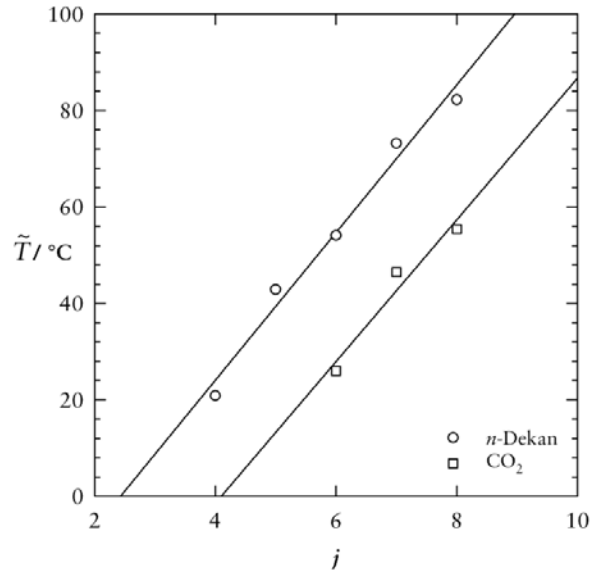


Abb. 4-5: Abhängigkeit der Temperatur der Fischschwanzpunkte \tilde{T} von der Kettenlänge des hydrophilen Teil (j = Anzahl der Ethylenoxideinheiten) der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - n -Dekan - Lutensol XL(40-80) ($\phi = 0,50$) [183] und $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - CO_2 - Lutensol XL(60-80) ($p = 220$ bar, $\phi = 0,50$, $\varepsilon = 0,01$).

Beide an die Fischschwanzpunkte angepassten Geraden verlaufen nahezu parallel. Allerdings liegen die Fischschwanzpunkte der CO_2 -Mikroemulsionen 25°C tiefer als die der n -Dekan-Mikroemulsionen.

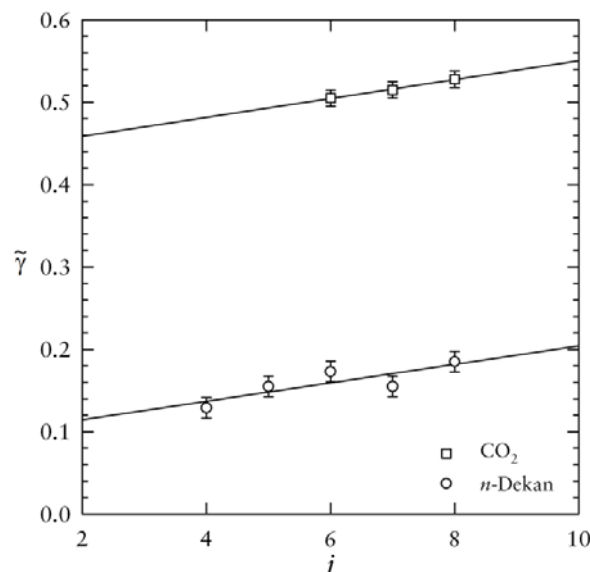


Abb. 4-6: Abhängigkeit der $\tilde{\gamma}$ -Werte der Fischschwanzpunkte von der Kettenlänge des hydrophilen Teils j der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - n -Dekan - Lutensol XL(40-80) ($\phi = 0,50$) [183] und $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - CO_2 - Lutensol XL(60-80) ($p = 220$ bar, $\phi = 0,50$, $\varepsilon = 0,01$).

Abb. 4-6 entnimmt man, dass auch der Gang der $\tilde{\gamma}$ -Werte mit steigendem j für die Systeme gleich ist. Die $\tilde{\gamma}$ -Werte der \tilde{X} -Punkte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n$ -Dekan - Lutensol XL steigen mit größerer Kettenlänge des hydrophilen Teils j des Amphiphils an. Alle \tilde{X} -Punkte liegen in einem γ -Bereich zwischen 0,1 und 0,2. Mit etwa der gleichen Steigung steigt auch der $\tilde{\gamma}$ -Wert der \tilde{X} -Punkte in dem System unter Hochdruck an. Ein großer Unterschied besteht in der Effizienz der einzelnen Systeme. Die \tilde{X} -Punkte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL}$ besitzen einen viel größeren Wert für $\tilde{\gamma}$. Dies bedeutet, dass die Tenside der XL-Reihe für die Solubilisierung von CO_2 in Wasser nicht gut geeignet sind.

4.1.4 Fluortensid Zonyl FSO-100

Aus der Literatur (siehe Abschnitt 1.3) ist bekannt, dass nichtionische Tenside, die einen fluorierten hydrophoben Teil besitzen wesentlich besser CO_2 und Wasser solubilisieren können. Ein Beispiel für ein solches Tensid ist das Zonyl FSO-100 der Firma DuPont. Wie bei technischen Tensiden üblich, liegt sowohl eine Kettenlängenverteilung in dem hydrophoben (fluorierten) wie auch im hydrophilen Teil vor (siehe Abb. 4-7).

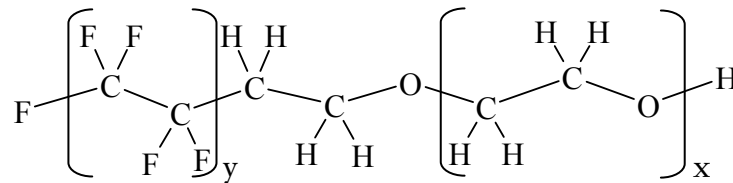


Abb. 4-7: Schematischer Aufbau der verwendeten Fluortenside der Zonyl-Reihe der Firma DuPont. Bei diesen Tensiden liegt eine Kettenverteilung im hydrophilen Teil x wie auch im hydrophoben Teil y vor.

Der hydrophobe Teil besteht aus einer bis sieben (y) perfluorierten Einheiten. Für die Kettenlänge x in dem hydrophilen Teil wird eine Verteilung von 0 bis 15 Ethylenoxideinheiten angegeben. Die mittlere Molmasse ist 725 kg/mol. Als eine mögliche Formel für Zonyl FSO-100 wird $\text{FC}_{7,3}\text{E}_7$ angenommen [188]. Die 100 in dem Namen des Tensids gibt an, dass es nicht in einem Lösemittel gelöst ist und somit 100% Amphiphil zur Verfügung stehen. Um den Einfluss der Tensids Zonyl FSO-100 auf die Effizienz von Mikroemulsionen zu untersuchen, wird in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}$ das technische Kohlenwasserstofftensid anteilig durch das perfluorierte Tensid Zonyl FSO-100 ersetzt.

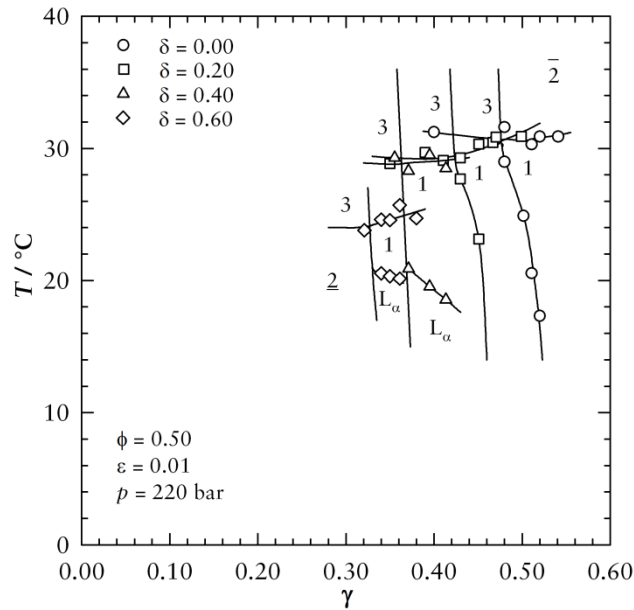


Abb. 4-8: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSO-100. Das schrittweise Ersetzen des Tensids Lutensol XL 60 durch Zonyl FSO-100 führt zu einer deutlichen Verschiebung der Phasengrenzen. Liegt der \tilde{X} -Punkt bei $\delta = 0,00$ noch bei $\tilde{\gamma} = 0,47$ und $\tilde{T} = 30,5^\circ\text{C}$, wird das System durch Erhöhung des Gehaltes an fluoriertem Tensid δ deutlich effizienter. Bei $\delta = 0,60$ liegt der \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0,32$ und einer Temperatur von $\tilde{T} = 24^\circ\text{C}$. Bei höheren δ -Werten ist ein Multiphasengebiet, welches die lamellare Phase L_α enthält, ausmessbar.

Wie in Abb. 4-8 zu erkennen ist, führt das anteilige Ersetzen des Tensids Lutensol XL 60 durch Zonyl FSO-100 zu einer deutlich effizienteren Solubilisierung von CO_2 und Wasser. Dies ist eine Folge der oben beschriebenen, verbesserten Wechselwirkung zwischen CO_2 und den fluorierten Kohlenstoffketten des Tensids Zonyl FSO-100. Hierdurch verschiebt sich die Lage des \tilde{X} -Punktes von $\tilde{\gamma} = 0,47$ bei $\delta = 0,00$ auf $\tilde{\gamma} = 0,32$ bei $\delta = 0,60$. Wie man Abb. 4-9 entnimmt, liegt sowohl ein linearer Temperaturverlauf wie auch ein linearer γ -Verlauf der Lage der \tilde{X} -Punkte vor. Weiteres Ersetzen des Tensids Lutensol XL 60 ist nicht möglich, da sich hier die Phasengrenzen aus dem möglichen Temperaturmessfenster verschieben würden. Das Verschieben der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen bei Erhöhung des Gehaltes von Zonyl FSO-100 in der Tensidmischung lässt sich durch die Größe der hydrophilen Kopfgruppe des fluorierten Tensids erklären. Zwar ist die Verteilung der Ethylenoxideinheiten mit 0 bis zu 15 Einheiten angegeben, jedoch deuten die Daten darauf hin, dass im Mittel weniger als sechs Einheiten vorliegen. Somit Überlagern sich zwei gleichwirkende Effekte bei dem Einsatz des Fluortensids. Durch eine kleinere Kopfgruppe verschieben sich die Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen mit der dabei einhergehenden Effizienzsteigerung (siehe 4.1.3), diese Effizienzsteigerung wird durch die bessere Wechselwirkung des Tensids mit CO_2 weiter verstärkt.

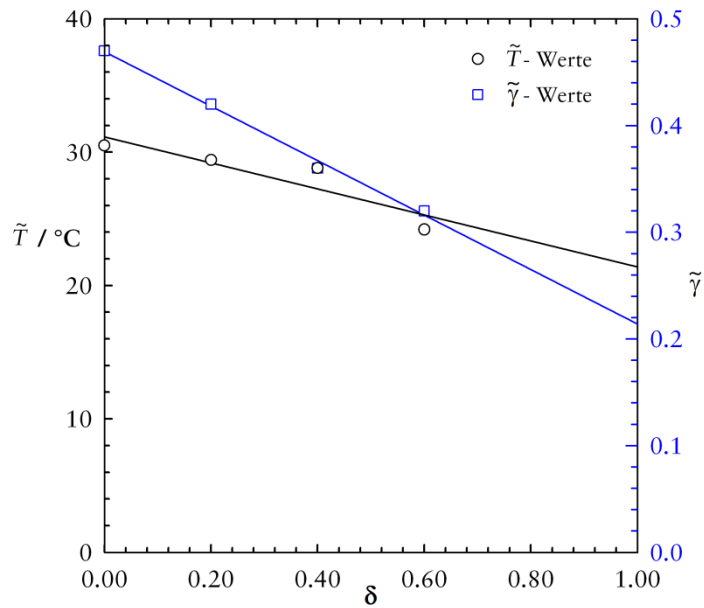


Abb. 4-9: Trend der Lage der \tilde{X} -Punkte in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/ Zonyl FSO-100 in Abhängigkeit von δ . Die Kreise sind die Temperaturwerte, die Quadrate die γ -Werte. Zu den Quadraten gehört die rechte Skala (blau). Mit steigendem δ sinkt sowohl \tilde{T} wie auch $\tilde{\gamma}$.

4.1.5 Fluortensid Zonyl FSN-100

Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein nichtionisches Tensid. Für die beiden Variablen in Abb. 4-7 gelten die folgenden Werte: Die Kettenlänge in dem perfluorierten Teil (y) schwankt zwischen 1 und 9. Die Kettenlängenverteilung in dem hydrophilen Teil (x) ist deutlich größer. Hier werden Werte von 1 bis 25 für x angegeben. Die mittlere Molmasse ist 950 kg/mol. Als eine mögliche Summenformel wird hier $\text{FC}_{8,2}\text{E}_{10}$ angenommen [188]. Somit besitzt dieses Tensid im Mittel einen längeren hydrophoben Rest und hat auch eine größere Kopfgruppe mit bis 25 Ethylenoxeinheiten gegenüber Zonyl FSO-100. Wie aus Abb. 4-10 zu erkennen ist, führt das anteilige Ersetzen des Tensids Lutensol XL 70 durch Zonyl FSN-100 ebenfalls zu einer deutlich effizienteren Solubilisierung von CO_2 und Wasser. Aufgrund des hohen Ethoxylierungsgrades ($x \approx 10$) von Zonyl FSN-100, ist dieses sehr hydrophil, weshalb zusätzlich eine Verschiebung aller Phasengrenzen zu leicht höheren Temperaturen beobachtet werden kann. Abb. 4-11 zeigt die Lage der \tilde{X} -Punkte in Abhängigkeit des Gehaltes an Fluortensid Zonyl FSN-100 δ in der Mischung der Tenside. Mit 60% Fluortensid in der Tensidmischung ist es möglich, bei $\gamma = 0,37$ eine einphasige Mikroemulsion aus Wasser und CO_2 thermodynamisch stabil herzustellen. Das entspricht einer Effizienzsteigerung von knapp 30%.

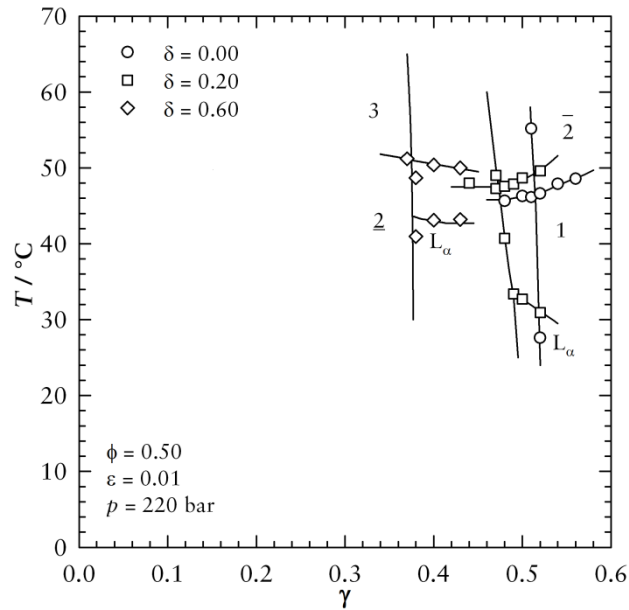


Abb. 4-10: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 70}/\text{Zonyl FSN-100}$. Das schrittweise Ersetzen des Tensids Lutensol XL 70 durch Zonyl FSN-100 führt zu einer deutlichen Verschiebung der Phasengrenzen. Liegt der \tilde{X} -Punkt bei $\delta = 0,00$ noch bei $\tilde{\gamma} = 0,51$ und $\tilde{T} = 46,1^\circ\text{C}$, wird das System durch Erhöhung des Gehaltes an fluoriertem Tensid δ deutlich effizienter. Bei $\delta = 0,60$ liegt der \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0,37$ und einer Temperatur von $\tilde{T} = 51^\circ\text{C}$. Bei höheren δ -Werten ist ein Multiphasengebiet, welches die lamellare Phase L_α enthält, ausmessbar.

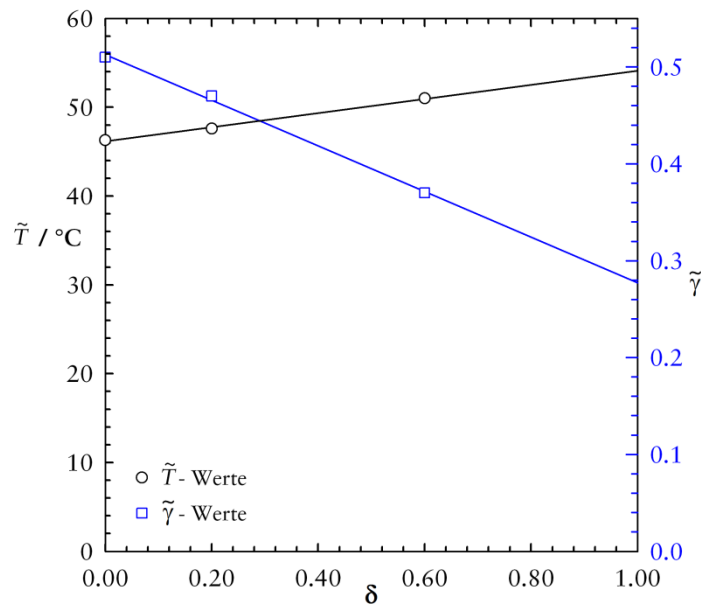


Abb. 4-11: Trend der Lage der \tilde{X} -Punkte in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 70}/\text{Zonyl FSN-100}$ in Abhängigkeit von δ . Die Kreise sind die Temperaturwerte, die Quadrate die γ -Werte. Zu den Quadraten gehört die rechte Skala (blau). Mit steigendem δ sinkt $\tilde{\gamma}$ stark ab. Jedoch steigt die Temperaturlage \tilde{T} linear mit δ an.

Da bei hohen Temperaturen die Dichtungen durch das CO_2 langsam aufquellen und dadurch spröde und unbrauchbar werden, sollte nicht zu lange bei diesen Tem-

peraturen gemessen werden. Wie Abb. 4-11 zu entnehmen ist, steigt die Lage der \tilde{X} -Punkte mit steigendem δ linear an. Bei $\delta = 0,60$ liegt der \tilde{X} -Punkt schon bei $\tilde{T} = 51,0^\circ\text{C}$. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher Lutensol XL 70 gegen Lutensol XL 60 ausgetauscht, um anschließend der Gehalt an Fluortensid weiter zu erhöhen. Alle T - γ -Schnitte in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL60}/\text{Zonyl FSN-100}$ haben einen sehr ähnlichen Verlauf der Phasengrenzen. Stets ist ein Multiphasengebiet unterhalb des einphasigen Bereichs zu finden, welche eine lamellare Phase L_α enthält. Die Phasengrenze zwischen $\underline{1}$ und $\underline{2}$ verläuft nahezu parallel zur γ -Achse. Das Drehen aller Phasengrenzen im Uhrzeigersinn ist bekannt und darin begründet, dass mit technischen Tensiden gearbeitet wird (siehe 2.1.5). Stets kann auch die Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und $\underline{3}$ und ein ausgedehntes Dreiphasengebiet gefunden werden. Die Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und $\underline{1}$ verläuft so steil, dass ein Ausmessen nicht möglich ist. Zusätzlich wird diese Phasengrenze durch das schon genannte Multiphasengebiet, welches die lamellare Phase L_α enthält, überlagert. Durch den größeren Gehalt an Fluortensid verschieben sich die Phasengrenzen deutlich zu höheren Temperaturen. Die Erhöhung von $\delta = 0,60$ auf $\delta = 1,00$ verschiebt die Lage des Multiphasengebietes relativ zum \tilde{X} -Punkt nicht. Der übrigbleibende Einphasenkanal ist stets circa 5°C breit. Das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSN-100}$ hat seinen \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0,37$ und einer Temperatur von $\tilde{T} = 61,2^\circ\text{C}$.

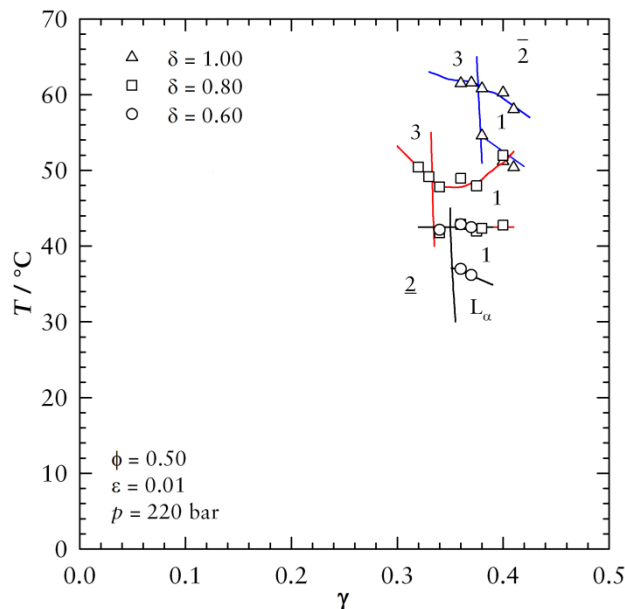


Abb. 4-12: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/\text{Zonyl FSN-100}$. Das schrittweise Ersetzen des Tensids Lutensol XL 60 durch Zonyl FSN-100 führt zu keiner weiteren Verschiebung der Phasengrenzen zu kleineren γ -Werten. Die Phasengrenzen verschieben sich stark zu höheren Temperaturen. Das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSN-100}$ hat seinen \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0,37$ und einer Temperatur von $\tilde{T} = 61,2^\circ\text{C}$.

Der Trend für die \tilde{X} -Punkte in dieser δ -Variation ist in der folgenden Abb. 4-13 gezeigt. Gegenüber dem ersten Teil der δ -Variation mit Lutensol XL 70 ist zu erkennen, dass es zu keiner weiteren Effizienzzunahme kommt. Im Gegenteil ist sogar eine Verschiebung zu leicht größeren γ -Werten zu beobachten, die lineare Anpassung hat eine leicht positive Steigung. Die \tilde{T} -Werte steigen deutlich stärker an. Durch die Erhöhung von $\delta = 0,60$ auf $\delta = 1,00$ verschieben sich die Phasengrenzen um knapp 20°C . Aufgrund dieses starken Anstiegs in der Temperaturlage lässt sich, wie schon weiter oben diskutiert, auch die leichte Abnahme in der Effizienz begründen. Mit Hilfe dieser Untersuchungen ist es erstmals möglich eine Mikroemulsion zu charakterisieren, welche nur noch ein technisches, fluoriertes, nichtionisches Tensid für die Solubilisierung von Wasser und CO_2 enthält.

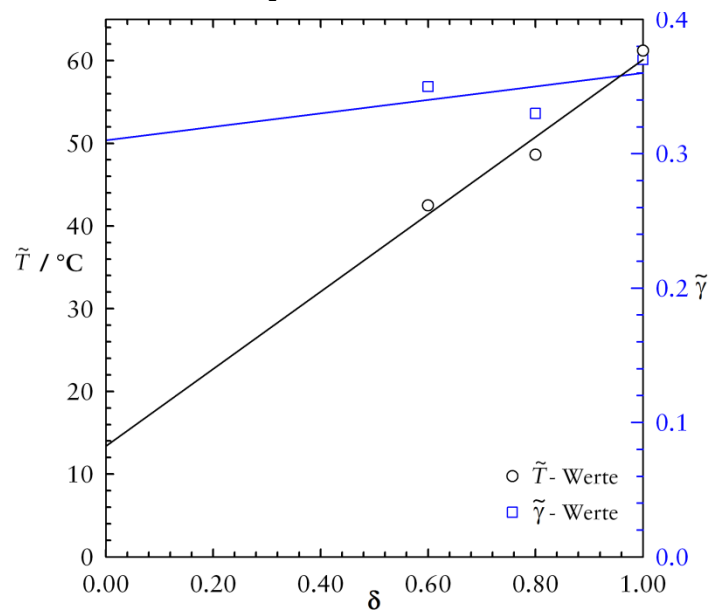


Abb. 4-13: Trend der Lage des \tilde{X} -Punkte in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/ \text{Zonyl FSN-100}$ in Abhängigkeit von δ . Die Kreise sind die Temperaturwerte, die Quadrate die γ -Werte. Zu den Quadraten gehört die rechte Skala (blau). Mit steigendem δ steigt $\tilde{\gamma}$ etwas an. Die Temperaturlage \tilde{T} steigt linear mit δ stark an.

Bisher wurde bei einem konstantem Volumenbruch von $\phi = 0,50$ die T - γ -Schnitte vermessen. Jedoch muss man beachten, dass gerade bei komprimierten Gasen das Volumen der Gase, bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Dichte (siehe 2.2.1) eine Funktion der Temperatur ist (siehe auch Anhang). Deshalb sollen alle weiteren Untersuchungen bei einem konstantem Massenbruch α durchgeführt werden. Um systematisch vorzugehen, sollen alle folgenden Untersuchungen bei einem $\alpha = 0,40$ erfolgen. Dieser Wert entspricht in etwa einem Volumenbruch von $\phi = 0,50$ (siehe Anhang). In der folgenden Abb. 4-14 ist der Wechsel von $\phi = 0,50$ auf $\alpha = 0,40$ in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/ \text{Zonyl FSN-100}$ darges-

tellt. Durch den Wechsel auf $\alpha = 0,40$ ändern sich auch die Phasengrenzen des T - γ -Schnittes. Der vorher waagerechte, obere Verlauf des Multiphasengebietes ($L_\alpha \rightarrow 1$) hat nun eine negative Steigung bekommen. Zusätzlich ist der Einphasenkanal zwischen dem Multiphasengebiet etwas schmaler geworden. Da $\alpha = 0,40$ nicht ganz dem Volumenbruch von $\phi = 0,50$ entspricht, wird bei dem Wechsel gleichzeitig eine α -Variation durchgeführt (siehe auch Abschnitt 4.1.10). Die Verschiebung des \bar{X} -Punktes zu kleineren γ -Werten und die damit einhergehende Absenkung in der Temperaturlage entspricht in etwa der Änderung, wie man sie bei einer solchen Variation erwarten würde. Da weiter unten eine solche α -Variation in Detail durchgeführt und diskutiert wird, wird auf dieses Kapitel verwiesen.

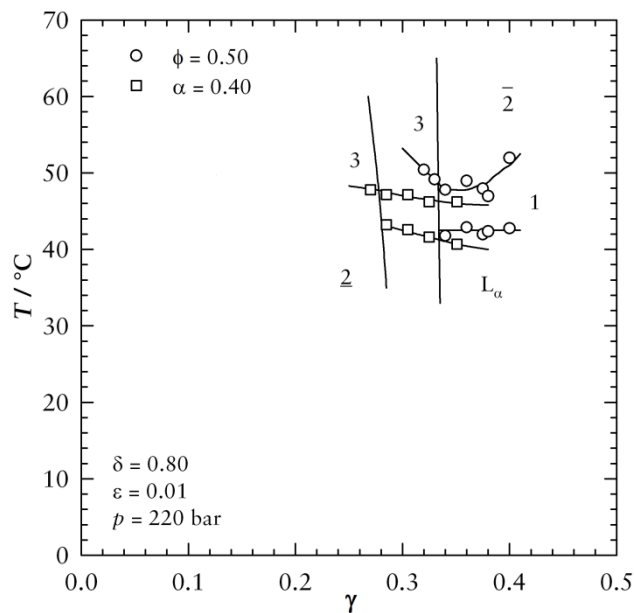


Abb. 4-14: T - γ -Schnitt für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL60/Zonyl FSN-100. Durch den Wechsel auf den Massenbruch α soll der temperaturabhängige Volumenbruch ϕ abgelöst werden. Alle Einwaagen beziehen sich nun auf 25°C und einem Druck von $p = 70$ bar bei der Befüllung der Messzellen.

4.1.6 Fluortensid Zonyl FSH

Für das Fluortensid Zonyl FSH ist eine Molmasse von 650 kg/mol angegeben. Es liegt in einer 50% igen Lösung vor. Als Lösemittel dient zur Hälfte Wasser, die andere Hälfte ist Dipropylenglykolmethylether (DPM), welches vollständig in Wasser löslich ist. Vor dem Einsatz des Tensids wird das Wasser durch Trocknen der Lösung entzogen. Somit befindet sich in dem Tensid dann 66% Tensid und 33% DPM. Das Lösemittel wird systematisch zur Masse des Tensids gerechnet. Näheres dazu siehe Abschnitt 5.1. Zur Charakterisierung dieses Tensids wird wieder bei dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60 gestartet, und das Kohlenwasserstofftensid anteilig durch das fluorierte Tensid Zonyl FSH ersetzt (siehe Abb. 4-15). Der Ver-

lauf der Phasengrenzen in der δ -Variation der einzelnen T - γ -Schnitte ist sehr ähnlich. Wieder sind die systematisch im Uhrzeigersinn um den \tilde{X} -Punkt gedrehten Phasengrenzen zu beobachten, was auf den Einsatz von technischen Tensiden zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist bei dem fluorinierten Tensid stärker ausgeprägt, da es sowohl in der Kopfgruppe wie auch im fluorinierten Teil eine Verteilung der Kettenlängen besitzt. Die bei den Systemen $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/\text{Zonyl FSN-100}$ auftretende lamellare Phase kann in diesem Fall nicht detektiert werden. Wieder ist die Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und 1 sowie die Phasengrenze zwischen 3 und $\bar{2}$ sehr steil und kaum ausmessbar.

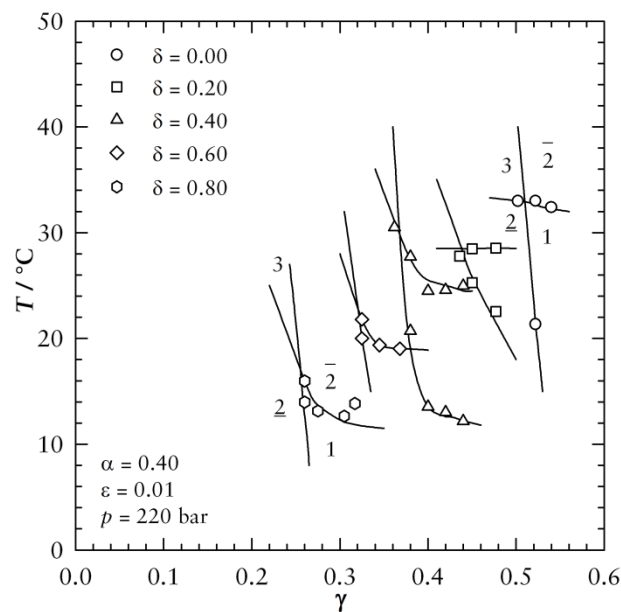


Abb. 4-15: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/\text{Zonyl FSH}$. Das Erhöhen des Anteils an fluoriertem Tensid δ in der Tensidmischung bewirkt eine starke Effizienzsteigerung. Liegt der \tilde{X} -Punkt bei $\delta = 0,00$ noch bei $\tilde{\gamma} = 0,51$ und $\tilde{T} = 46,1^\circ\text{C}$, kann man eine Verschiebung des \tilde{X} -Punktes zu $\tilde{\gamma} = 0,25$ und einer Temperatur von $\tilde{T} = 17,2^\circ\text{C}$ bei $\delta = 0,80$ beobachten.

Wie man Abb. 4-16 entnimmt, würde man einen \tilde{X} -Punkt für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}$ unterhalb von 15°C erwarten. Da sich das Einphasengebiet jedoch systematisch noch unterhalb des \tilde{X} -Punktes befindet, ist ein vollständiges Ersetzen des Tensids Lutensol XL 60 nicht möglich, da dies die Phasengrenzen aus dem möglichen Messfenster verschiebt. Auch hier kann als Resultat der Untersuchungen festgehalten werden, dass das Ersetzen des Tensids Lutensol XL 60 durch Zonyl FSH eine drastische Steigerung der Effizienz des Systems zur Folge hat. Allerdings kann bei der Verwendung von Zonyl FSH eine Verschiebung der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen aufgrund der geringen Anzahl an Ethylenoxideinheiten in der Kopfgruppe des Tensids beobachtet werden.

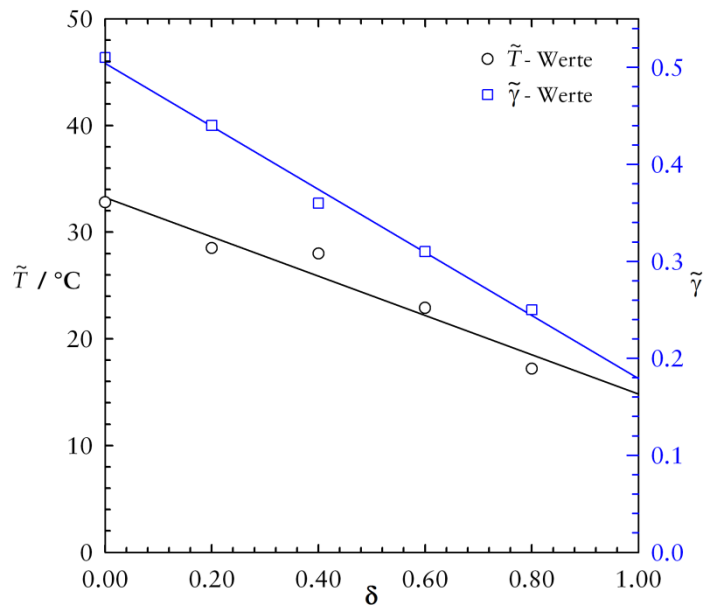


Abb. 4-16: Trend der Lage des \tilde{X} -Punkte in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/ Zonyl FSH mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,40$ und $p = 220$ bar in Abhängigkeit von δ . Die Kreise sind die Temperaturwerte, die Quadrate die $\tilde{\gamma}$ -Werte. Zu den Quadraten gehört die rechte Skala (blau). Mit Erhöhung des Gehaltes an Zonyl FSH δ geht eine sehr starke Effizienzsteigerung einher. Da das Tensid eine relativ kleine Kopfgruppe besitzt, verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt zu tieferen Temperaturen.

Mit der Mischung aus Lutensol XL 60 und Zonyl FSH ist es möglich eine Effizienzsteigerung von über 50% zu erreichen. Für die Solubilisierung von Wasser und CO_2 bei $\alpha = 0,40$ werden nur noch 25% Tensid in einer Mischung gebraucht.

Hinweis: Zu beachten ist, dass aufgrund des restlichen, wasserlöslichen Lösemittels DPM in dem Fluortensid FSH im Folgenden zur Darstellung der Ergebnisse nur die effektiven Werte für α , δ und γ benutzt werden. Hierbei wird auf den Index „eff“ verzichtet. Näheres dazu kann in Abschnitt 5.1 der Diskussion nachgelesen werden.

4.1.7 Fluortensid Zonyl FSH und Tenside der Lutensol XL-Reihe

Im vorangegangenen Abschnitt 4.1.6 zeigte sich, dass durch den Einsatz des kurz-kettigen fluorierten Tensids Zonyl FSH zwar eine extreme Effizienzsteigerung zu beobachten ist, jedoch verschieben sich die Phasengrenzen auch stark zu tiefen Temperaturen. Um in einen nahekritischen oder sogar überkritischen Temperaturbereich zu kommen, bietet es sich an, bei $\delta = 0,73$ die restlichen 27% Lutensol XL 60 durch die hydrophileren Tenside Lutensol XL 70 und Lutensol XL 80 der gleichen Tensidreihe auszutauschen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Abb. 4-17 zusammengefasst. Durch die Variation in der hydrophilen Kopfgruppe ist es möglich die Phasengrenzen deutlich zu höheren Temperaturen zu verschieben. Bei höheren Temperaturen ist es möglich nun auch die Phasengrenze zwischen 2 und 1

auszumessen. Das aus vorherigen Untersuchungen bekannte Multiphasengebiet, welches eine lamellare Phase L_α enthält, kann hier nicht gefunden werden.

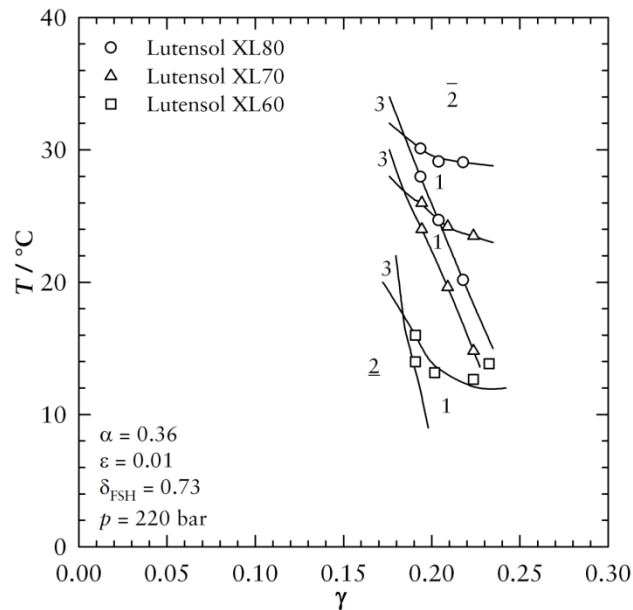


Abb. 4-17: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL/Zonyl FSH. Der Anteil an fluoriertem Tensid Zonyl FSH ist konstant $\delta = 0,73$. Die hydrophileren Analoga der Lutensol XL-Reihe verschieben die Phasengrenzen systematisch zu höheren Temperaturen.

Durch den Einsatz der hydrophileren Tenside ändert sich der Verlauf der Phasengrenzen überhaupt nicht. Die Phasengrenzen sind systematisch im Uhrzeigersinn um den \tilde{X} -Punkt gedreht, ein Ergebnis des Einsatzes von technischen Tensiden. Die einzelnen korrespondierenden Phasengrenzen verlaufen nahezu parallel. Interessant ist, dass es durch den Einsatz der hydrophileren Tenside zwar einer Verschiebung zu höheren Temperaturen erfolgt, jedoch die zu erwartende leichte Effizienzabnahme bedingt durch die Solubilisierungsfähigkeit des Tensidgemischs ausbleibt, die \tilde{X} -Punkte liegen alle bei einem Wert von $\tilde{\gamma} = 0,18$. Die Phasengrenzen verschieben sich nahezu parallel zur Temperaturachse.

4.1.8 Fluortenside Zonyl FSH und FSN-100 mit Lutensol XL 60

Bisher wurden die verwendeten Fluortenside Zonyl FSH und FSN-100 noch nicht in ihrem Phasenverhalten verglichen. In der folgenden Abb. 4-18 sind zwei T - γ -Schnitte bei einem nahezu konstantem $\alpha = 0,4$ gezeigt. Es ist zu sehen, dass auch die nichtionischen, fluorierten Tenside der Zonyl-Reihe ein analoges Phasenverhalten zu den hochreinen nichtionischen Tensiden aufweisen.

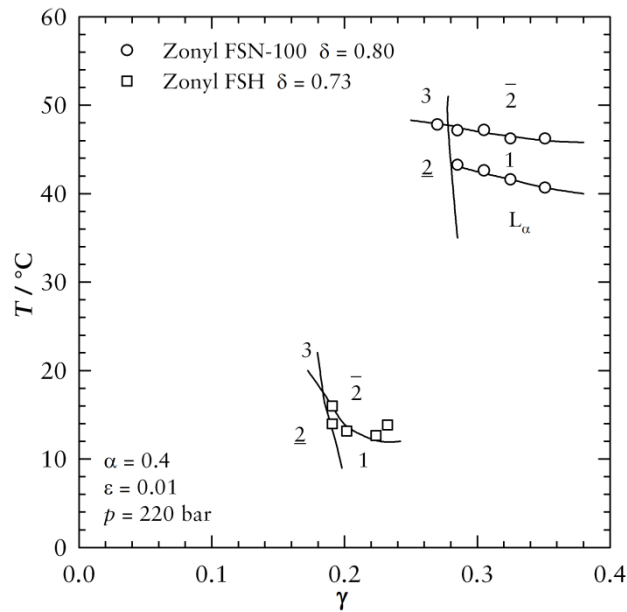


Abb. 4-18: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl. Wie zu erwarten liegen die Phasengrenzen bei Zonyl FSN-100 bei höheren Temperaturen und zu deutlich größeren γ -Werten verschoben. Zusätzlich kann hier eine L_α -Phase beobachtet werden.

Das Zonyl FSN-100 besitzt, laut Herstellerangaben, im Mittel mehr Ethylenoxideinheiten als das Zonyl FSH. Entsprechend hydrophiler ist es und desto höher liegen die Phasengrenzen im T - γ -Schnitt im Vergleich zu dem System mit Zonyl FSH. Neben dem Verschieben des \tilde{X} -Punktes von $\tilde{T} = 17,2^\circ\text{C}$ für Zonyl FSH auf $\tilde{T} = 47,2^\circ\text{C}$ für Zonyl FSN-100 wird das System auch ineffizienter (von $\tilde{\gamma} = 0,18$ auf $\tilde{\gamma} = 0,27$). Jedoch fällt dieser Effekt relativ klein aus, bei nichtionischen Tensiden würde bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ eine weitaus stärkere Verschiebung der \tilde{X} -Punkte auf der γ -Achse zu beobachten sein.

4.1.9 Fluortenside Zonyl FSH und Zonyl FSN-100

Da die Mikroemulsionen des Typs $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - nichtionisches Tensid durch den Einsatz der fluorierten Tenside der Zonyl-Reihe deutlich effizienter werden, wird eine Mikroemulsion mit einer Mischung aus den fluorierten Tensiden untersucht. In der folgenden Abb. 4-19 sind die beiden T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Cotensid gezeigt. Als Cotenside kommen hier einmal das Lutensol XL 60 und zum anderen das Zonyl FSN-100 zu Einsatz. Wie zu erwarten verschieben sich die Phasengrenzen durch den Einsatz einer Mischung aus Zonyl FSH und Zonyl FSN-100 von $\tilde{T} = 17,2^\circ\text{C}$ auf $\tilde{T} = 28,4^\circ\text{C}$ um $\Delta T = 11^\circ\text{C}$ zu etwas höheren Temperaturen.

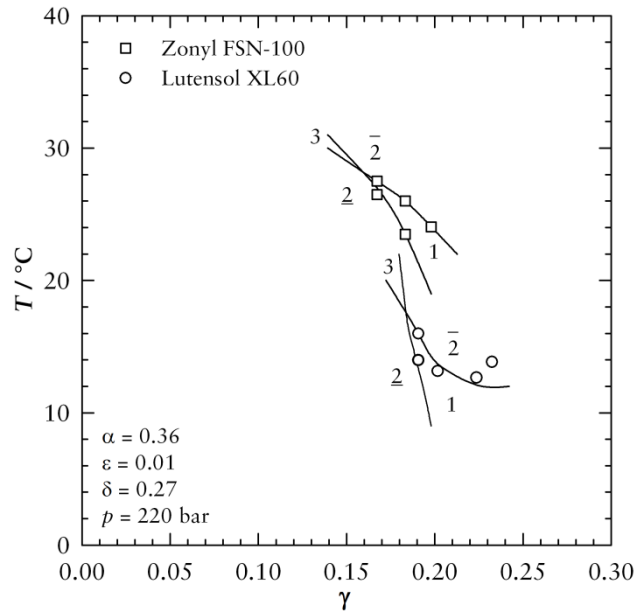


Abb. 4-19: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Cotensid. Als Cotenside werden hier das Lutensol XL 60 und das Zonyl FSN-100 verwendet. Die Mikroemulsion mit einer Mischung aus fluoridierten Tensiden ist noch effizienter. Zusätzlich verschieben sich die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen.

Mit dieser Temperaturerhöhung würde man auch einem Verlust an Effizienz erwarten. Jedoch sinkt der γ -Werte für den \tilde{X} -Punkt von $\tilde{\gamma} = 0,18$ auf nur noch $\tilde{\gamma} = 0,16$ für das System mit Zonyl FSN-100. Mit der Mischung aus den entsprechenden Tensiden ist es nun möglich, Wasser und CO_2 bei einem Druck von $p = 220$ bar so effizient zu solubilisieren, dass man nur noch 16% Tensid braucht, um eine einphasige Mikroemulsion darzustellen. Gegenüber den ersten T - γ -Schnitten in Abschnitt 4.1.3 mit Lutensol-Tensiden entspricht das einer Effizienzsteigerung von knapp 70%. Mit diesen effizienten Mikroemulsionen sollen weiter systematische Untersuchungen durchgeführt werden. So soll zunächst die Abhängigkeit des temperaturabhängigen Phasenverhaltens dieser Systeme vom CO_2 -Massenbruch α gemessen werden. Anschließend soll der Einfluss des Parameters Druck auf die Mikroemulsionen untersucht werden. Um einen großen Spielraum in dem T - γ -Diagramm zu erhalten, wird hierfür der Anteil an Zonyl FSN-100 in der Mischung auf $\delta = 0,60$ erhöht. In der folgenden Abb. 4-20 ist die entsprechende δ -Variation in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 gezeigt. Der \tilde{X} -Punkt des Systems steigt von $\tilde{\gamma} = 0,16$ bei $\delta = 0,27$ auf $\tilde{\gamma} = 0,20$ bei $\delta = 0,60$ an.

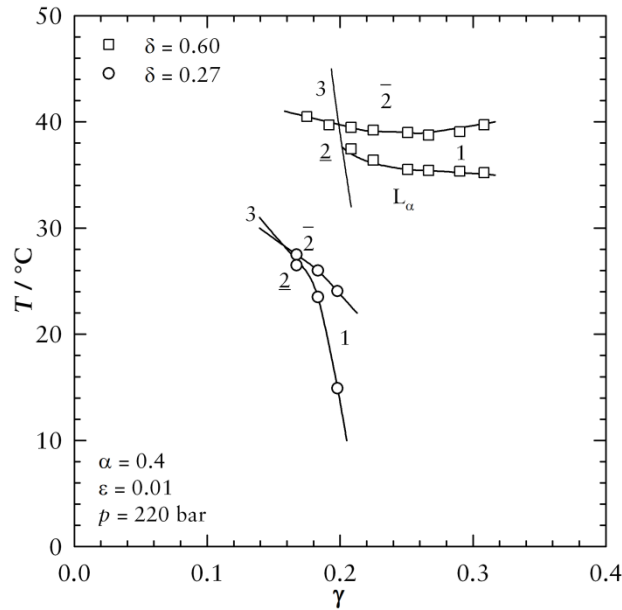


Abb. 4-20: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$. Durch die δ -Variation erhöht sich der Anteil an Zonyl FSN-100 in der Tensidmischung. Da es sich hierbei um ein sehr hydrophiles Tensid handelt, verschieben sich die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen und das System wird wie zu erwarten leicht ineffizienter.

Hierbei verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt in der Temperaturlage um über $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ auf $\tilde{T} = 39,7^\circ\text{C}$. Dass hiermit eine entsprechende Ineffizienz einhergeht, ist schon diskutiert worden (Abschnitt 2.1.5) und entspricht in etwa der Differenz von $\Delta\tilde{\gamma} = 0,04$. Bei dieser Lage des \tilde{X} -Punktes im T - γ -Diagramm ist zu tiefen und auch höheren Temperaturen ein Bereich von ungefähr $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ vorhanden, um etwaige Änderungen im Phasenverhalten durch eine Variation im CO_2 -Massenbruch α und im Druck p noch detektieren zu können.

4.1.10 α -Variation mit Fluortensiden Zonyl FSH und FSN-100

Um den Einfluss des CO_2 -Massenbruchs α zu charakterisieren, wurden die Phasengrenzen des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ bei konstantem Salzgehalt von $\varepsilon = 0,01$ und konstantem $\delta = 0,60$ im Bereich zwischen $\alpha = 0,10$ bis $\alpha = 0,84$ ausgemessen. Alle Messungen erfolgten bei einem konstantem Druck von $p = 220$ bar. Die T - γ -Schnitte der gesamten α -Variation sind in der folgenden Abb. 4-21 dargestellt. Hierbei sind stets auch die Lote der einzelnen \tilde{X} -Punkte auf die Achsen in die entsprechenden Diagramme eingezeichnet. Hierdurch soll ersichtlich werden, wie sich die Lage der \tilde{X} -Punkte relativ zueinander verändert.

In der ersten Reihe von Abb. 4-21 wird der CO_2 -Massenbruch von $\alpha = 0,10$ auf $\alpha = 0,28$ erhöht. Hierbei erkennt man, dass bei diesen kleinen CO_2 -Massenbrüchen eine Erhöhung von α zu einer Verschiebung aller Phasengrenzen zu höheren Ten-

sidmassenbrüchen und etwas höheren Temperaturen führt. Die \bar{X} -Punkte erhöhen sich hierbei von $\tilde{\gamma} = 0,09$ bei $\alpha = 0,10$ über $\tilde{\gamma} = 0,14$ bei $\alpha = 0,20$ auf $\tilde{\gamma} = 0,17$ bei $\alpha = 0,28$. Hierbei ist ein Anstieg der Temperatur von $\tilde{T} = 35,5^\circ\text{C}$ bei $\alpha = 0,10$ auf $\tilde{T} = 38,0^\circ\text{C}$ bei $\alpha = 0,28$ zu beobachten.

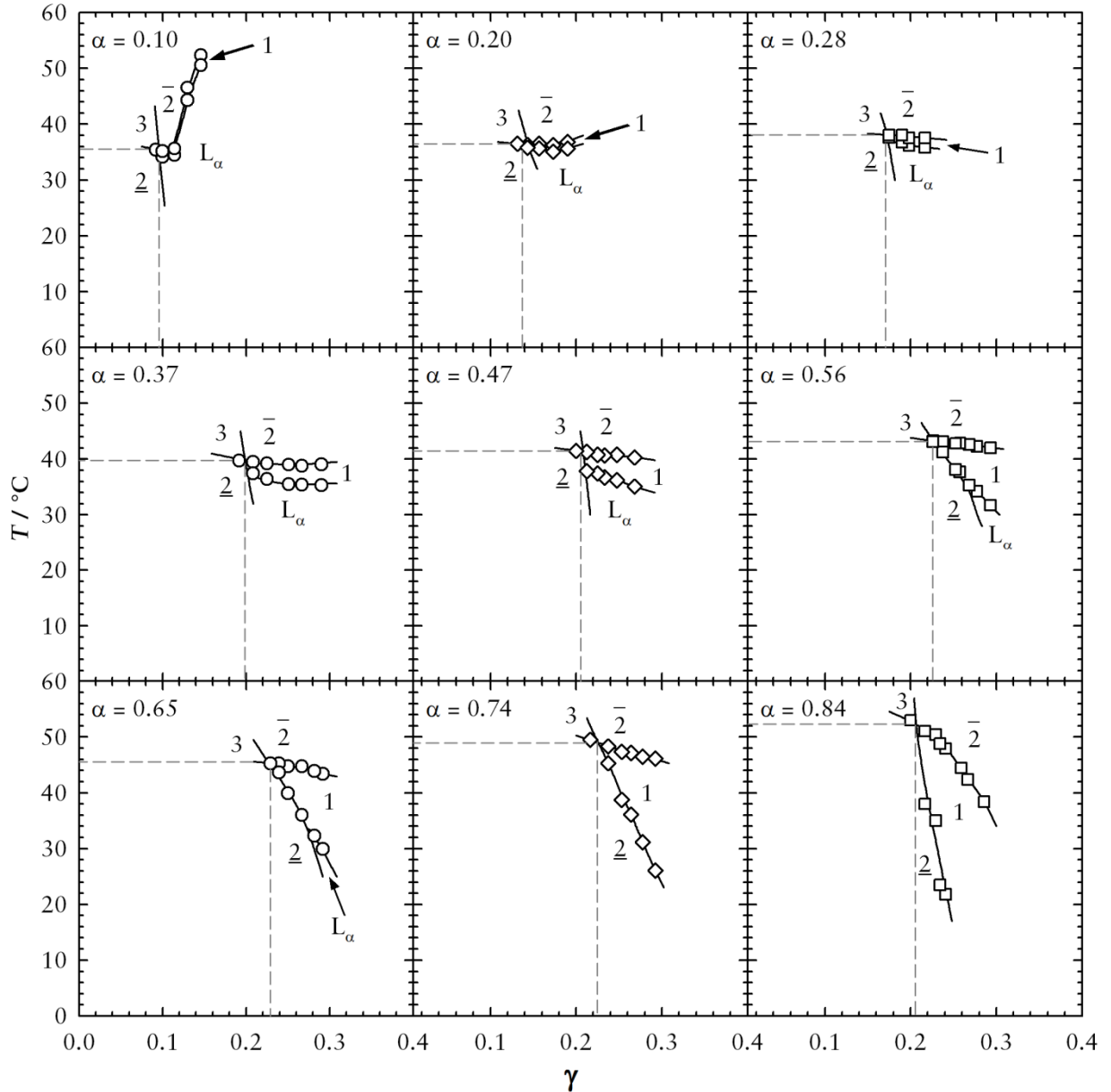


Abb. 4-21: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100, bei einem konstantem Salzgehalt von $\varepsilon = 0,01$, einem Anteil von Zonyl FSN-100 in der Tensidmischung von $\delta = 0,60$ und einem konstantem Druck von $p = 220$ bar. In jeden T - γ -Schnitt sind die Lote der \bar{X} -Punkte auf die Achsen eingezeichnet, um die Änderung der Lage der \bar{X} -Punkte relativ zueinander sichtbar zu machen. Zur Erläuterung der Änderungen siehe Text.

Des Weiteren ändert sich bei der Erhöhung des CO_2 -Anteils der Verlauf der Phasengrenzen systematisch. Ist bei $\alpha = 0,10$ ein steiler Anstieg der Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ mit zunehmendem Tensidmassenbruch γ in der Mischung zu beobachten, ist dieser

bei $\alpha = 0,20$ schon deutlich weniger stark ausgeprägt. Bei $\alpha = 0,28$ führt eine Erhöhung der Tensidmassenbruchs schließlich zu einem leichten Abfall der Phasengrenzen $L_\alpha \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow \bar{2}$. Auffällig bei allen drei Systemen ist zudem die geringe Ausdehnung des Einphasengebietes, welches von unten durch ein ausgedehntes Multiphasengebiet, welches eine lamellare Phase L_α enthält, begrenzt wird. Hierbei ist allerdings erkennbar, dass sich mit einer Erhöhung des Parameters α das Existenzgebiet der einphasigen Mikroemulsion immer weiter ausdehnt. Die zweite Zeile in Abb. 4-21 zeigt das temperaturabhängige Phasenverhalten bei mittleren CO_2 -Massenbrüchen ($0,37 \leq \alpha \leq 0,56$). Auch hier kann beobachtet werden, dass eine Erhöhung von α zu einer systematischen Verschiebung der Phasengrenzen und somit des \tilde{X} -Punktes zu höheren Temperaturen und Tensidmassenbrüchen führt.

Im Gegensatz zu den Systemen mit geringem CO_2 -Gehalt in Zeile 1 zeigt die Temperaturlage der \tilde{X} -Punkte nun eine stärkere Abhängigkeit vom CO_2 -Massenbruch. Die Effizienz der Systeme in diesem α -Bereich ist nur wenig vom eingestellten α beeinflusst. Beim Übergang von $\alpha = 0,28$ auf $\alpha = 0,37$ kann eine Verschiebung des \tilde{X} -Punktes auf einem $\tilde{\gamma}$ -Wert von $\tilde{\gamma} = 0,20$ und einer Temperatur von $\tilde{T} = 39,6^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Wird der CO_2 -Gehalt weiter auf $\alpha = 0,56$ erhöht, steigt die Temperatur über $\tilde{T} = 41,4^\circ\text{C}$ bei $\alpha = 0,47$ auf $\tilde{T} = 43,3^\circ\text{C}$. Der $\tilde{\gamma}$ -Wert des Systems verschiebt sich hierbei leicht auf $\tilde{\gamma} = 0,22$.

Des Weiteren kann man beobachten, dass sich in diesem α -Bereich der Verlauf der oberen Phasengrenzen zwischen $1 \rightarrow \bar{2}$ nahezu nicht verändert, die Phasengrenze verläuft parallel zur γ -Achse. Die Erhöhung von α hat jedoch eine Ausdehnung des Einphasenkanals zur Folge. Hiermit verbunden ist eine Verdrängung des Multiphasengebiets, welches die anisotrope L_α -Phase enthält, zu tieferen Temperaturen. Bei $\alpha = 0,56$ ist das Multiphasengebiet erstmals soweit zurückgedrängt, dass die für nichtionische Mikroemulsionen typische Phasenabfolge $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$ beobachtet wird.

Die T - γ -Schnitte für das Phasenverhalten bei hohen CO_2 -Massenbrüchen ($0,65 \leq \alpha \leq 0,84$) sind in der dritten Zeile von Abb. 4-21 zusammengefasst. Die Phasengrenzen verschieben sich auch bei hohen CO_2 -Anteilen durch eine Erhöhung von α zu höheren Temperaturen. Hiermit verbunden ist allerdings eine Verschiebung der Phasengrenzen zu etwas kleineren Tensidmassenbrüchen. Beim Übergang von $\alpha = 0,56$ auf $\alpha = 0,65$ kann eine Verschiebung des \tilde{X} -Punktes auf $\tilde{\gamma} = 0,23$ und $\tilde{T} = 45,2^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Wird von diesem Punkt der CO_2 -Gehalt im System weiter erhöht steigt die Temperatur über $\tilde{T} = 48,7^\circ\text{C}$ bei $\alpha = 0,74$ auf $\tilde{T} = 52,1^\circ\text{C}$ bei $\alpha = 0,84$. Gleichzeitig nimmt der $\tilde{\gamma}$ -Wert mit steigendem CO_2 -Gehalt auf $\tilde{\gamma} = 0,21$ bei $\alpha = 0,84$ ab. Man beobachtet eine kleine Effizienzsteigerung des Systems. Im be-

trachteten α -Bereich steigen sowohl die obere als auch die untere Phasengrenze mit steigendem CO_2 -Gehalt immer steiler an. Zudem dehnt sich der Existenzbereich des Einphasengebietes (1) immer weiter aus. Das Multiphasengebiet L_α , das bisher bei allen zuvor beschriebenen Systemen von $\alpha = 0,10$ bis $0,56$ auftrat, wird hierbei soweit verdrängt, dass es nur noch bei $\alpha = 0,65$ und dort auch nur bei großen Tensidmassenbrüchen beobachtet werden kann. Bei den großen CO_2 -Massenbrüchen von $\alpha = 0,74$ und $\alpha = 0,84$ konnte im untersuchten γ -Bereich keine optisch anisotrope Mesophase gefunden werden.

Die systematische Übersicht über das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ als Funktion des CO_2 -Massenbruchs α bei einem konstanten Druck von $p = 220$ bar ist in den folgenden beiden Abb. 4-22 und Abb. 4-23 in Form der Projektionen der Trajektorie der Mittelphase auf die jeweiligen Flächen des Phasenprismas dargestellt. Hierzu werden die Temperatur \tilde{T} (Projektion auf die Fläche $T-\alpha$) als Funktion von α und der Tensidvolumenbruch $\tilde{\phi}_C$ (Projektion auf das GIBBS-Dreieck als Basis) am \tilde{X} -Punkt als Funktion des Parameters ϕ aufgetragen. Betrachtet man den Verlauf der Temperatur \tilde{T} in Abb. 4-22, kann man einen quadratischen Anstieg mit steigendem α beobachten. Zum Vergleich wurde die sigmoidal verlaufende Trajektorie der Mittelphase des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ [189] eingezeichnet.

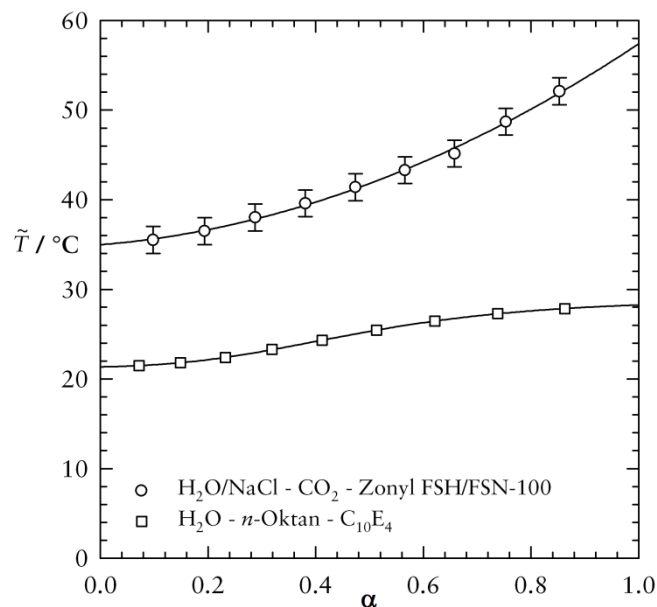


Abb. 4-22: Trajektorie der Mittelphase des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ bei $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ und $p = 220$ bar. Mit zunehmendem CO_2 -Massenbruch α kann ein quadratischer Anstieg von \tilde{T} beobachtet werden. Zum Vergleich wurde die sigmoidal verlaufende Trajektorie der Mittelphase des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ [189] aufgetragen.

Die Abweichung bei großen α -Werten lässt sich durch den Einsatz der technischen Tenside Zonyl FSH und Zonyl FSN-100 erklären. Da beide, wie weiter oben schon diskutiert, sowohl eine Variation der Kettenlänge im hydrophoben wie auch im hydrophilen Teil besitzen, liegt ein Gemisch aus sehr hydrophoben und auch sehr hydrophilen Tensiden in verschiedenen großen Anteilen in der Mischung vor. Da flüssiges oder überkritisches CO_2 ein gutes Lösemittel für niedermolekulare Stoffe ist, lösen sich die kurzkettigen, hydrophoben Tenside der Tensidmischung eher als die langkettigen Tenside, die in der Grenzfläche verweilen. Bei kleinen CO_2 -Massenbrüchen fällt diese monomere Löslichkeit nicht so stark ins Gewicht. Bei großen CO_2 -Massenbrüchen, das heißt viel CO_2 in der Mischung, können sich jedoch immer mehr hydrophobe Anteile in dem CO_2 monomer lösen. Als Folge verweilen die hydrophileren Anteile in der Grenzfläche und somit verschieben sich die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen.

Aus Abb. 4-23 ist zu erkennen, dass mit zunehmendem CO_2 -Gehalt im System ein parabolischer Verlauf des Tensidvolumenbruchs $\tilde{\phi}_C$ beobachtet werden kann. Die zum Vergleich mit in die Abbildung eingezeichnete Trajektorie der Mittelphase des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ [189] hat ebenfalls einen parabolischen Verlauf (zum besseren Vergleich sind alle Werte auf Volumenbrüche umgerechnet). Jedoch ist die Parabel nahezu symmetrisch zum $\tilde{\phi}_C$ -Wert bei $\phi = 0,52$, wo sie ihr Maximum hat. Man erkennt deutlich eine Abweichung des Systems mit CO_2 , welches das Maximum bei $\phi = 0,63$ hat.

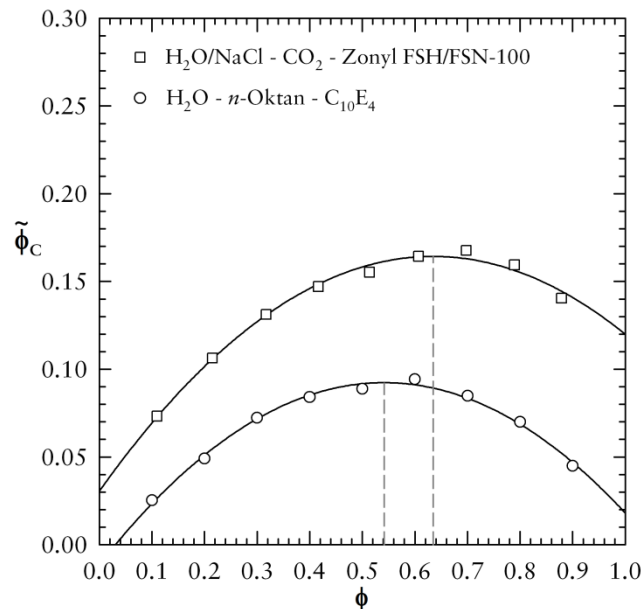


Abb. 4-23: Trajektorie der Mittelphase des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ bei $\varepsilon = 0,01$ $\delta = 0,60$ und $p = 220$ bar. Mit zunehmendem CO_2 -Volumenbruch ϕ kann ein parabolischer Verlauf des Tensidmassenbruchs $\tilde{\phi}_C$ beobachtet werden. Zum Vergleich ist ebenfalls die Trajektorie der Mittelphase des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ [189] aufgetragen.

Diese Abweichung lässt sich ebenfalls mit der monomeren Löslichkeit der verschiedenen Anteile der Tensidmischung erklären. Bei kleinen ϕ -Werten, das heißt kleinen Anteilen an CO_2 in der Mischung, verläuft die Trajektorie der Mittelphase des Systems mit CO_2 noch ähnlich zu der des Systems mit n -Oktan, da hier sich im Verhältnis auch nur wenige Tensidmoleküle monomer lösen. Bei großen ϕ -Werten jedoch fällt diese monomere Löslichkeit immer mehr ins Gewicht.

Wie bei Abb. 4-22 diskutiert verschieben sich die Phasengrenzen durch die in der Grenzfläche verbleibenden hydrophileren Tenside zu höheren Temperaturen. Hiermit geht jedoch auch eine Abnahme an Effizienz einher. Die \tilde{X} -Punkte verschieben sich zu größeren γ -Werten. Bei dem System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ ist dieser Effekt nicht zu beobachten, da aufgrund der Verwendung eines reinen Tensids die Zusammensetzung in der Grenzfläche immer gleichbleibt. Ist bei großen ϕ -Werten auch nur wenig Wasser in der Mischung, braucht man auch nur wenig nichtionisches Tensid, um das wenige Wasser zu solubilisieren. Entsprechend werden die $\tilde{\phi}_C$ -Werte bei großen ϕ -Werten wieder kleiner.

4.1.11 Druckvariation mit Fluortensiden Zonyl FSH und FSN-100

Die bisherigen Untersuchungen des temperaturabhängigen Phasenverhalten der CO_2 -Mikroemulsionen wurden stets bei einem konstanten Druck von $p = 220$ bar durchgeführt. Um genauere Erkenntnisse über das Verhalten der CO_2 -Mikroemulsion bei einer Expansion, wie sie nach POSME durchgeführt werden soll (siehe Abschnitt 1.2) zu erlangen, werden nun die Phasengrenzen des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ bei $\varepsilon = 0,01$ und $\delta = 0,60$ in einem Druckbereich von 300 bis 100 bar ausgemessen. Hierbei wurde für die Berechnungen der verschiedenen Ansätze ein CO_2 -Massenbruch mit einem Wert von $\alpha = 0,40$ angenommen. Entsprechend Abschnitt 5.1 variieren die effektiven α -Werte jedoch in Abhängigkeit von γ . In die jeweiligen T - γ -Schnitte ist deshalb der Mittelwert von α für den entsprechenden Druck und γ -Bereich eingetragen. Wieder werden zur Übersicht und zum besseren Vergleichen alle T - γ -Schnitte in der folgenden Abb. 4-24 zusammengefasst. Um die Änderungen der Lage der \tilde{X} -Punkte besser zu verdeutlichen sind die Lote der \tilde{X} -Punkte auf die Achsen eingezeichnet. Teilweise finden sich Photos zu den Phasenzuständen zur Erläuterung im Anhang.

In der ersten Zeile von Abb. 4-24 ist zu sehen, dass eine Erniedrigung des Drucks eine leichte Verschiebung der Phasengrenzlinsen zu höheren Temperaturen zur Folge hat. So liegt die Temperatur des \tilde{X} -Punktes bei einem Druck von $p = 300$ bar bei $\tilde{T} = 38,3^\circ\text{C}$ und steigt bei der Druckabsenkung über $\tilde{T} = 39,6^\circ\text{C}$ bei $p = 220$ bar auf $\tilde{T} = 42,8^\circ\text{C}$ bei $p = 160$ bar. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass mit ab-

nehmendem Druck die Phasengrenzen des Systems zu deutlich höheren Tensidmassenbrüchen verschoben werden. Das System wird ineffizienter. So steigt der $\tilde{\gamma}$ -Wert von $\tilde{\gamma} = 0,15$ bei $p = 300$ bar über $\tilde{\gamma} = 0,20$ bei $p = 220$ bar auf $\tilde{\gamma} = 0,26$ bei $p = 160$ bar. Der Verlauf der Phasengrenzen wird in diesem Druckbereich durch eine Druckänderung kaum beeinflusst. Bei allen Drücken ist bei hohen Tensidmassenbrüchen ein leichter Anstieg der oberen Phasengrenze ($1 \rightarrow \bar{2}$) zu höheren Temperaturen zu beobachten. Nach unten hin wird das Einphasengebiet (1) in allen Fällen durch ein ausgedehntes Multiphasengebiet, welches eine lamellare Phase L_α enthält, begrenzt. Das Multiphasengebiet dehnt sich bei steigendem Tensidmassenbruch ebenfalls zu höheren Temperaturen aus. Mit sinkendem Druck nimmt die Stabilität der einphasigen Mikroemulsion gegenüber der optisch anisotropen L_α -Phase zu, das heißt, der Einphasenkanal weitet sich auf.

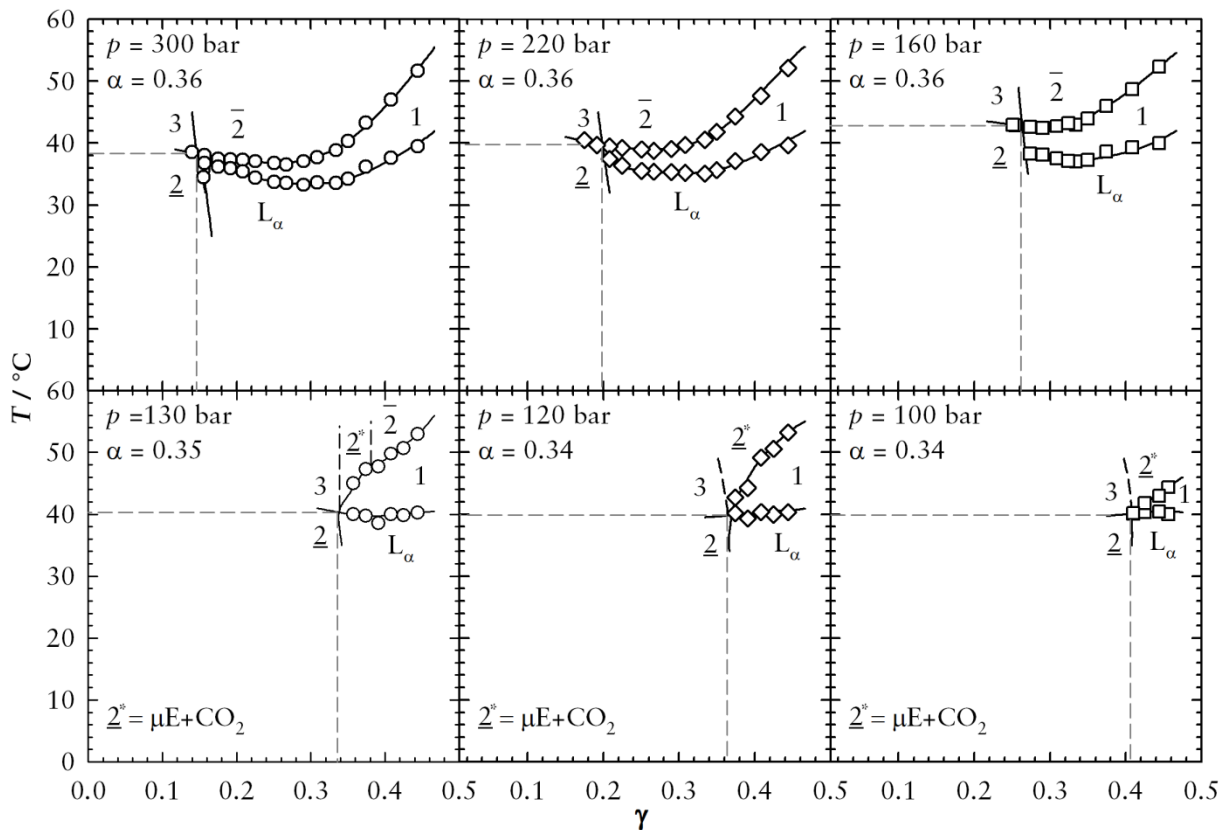


Abb. 4-24: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100, bei einem konstantem Salzgehalt von $\varepsilon = 0,01$, einem Anteil von Zonyl FSN-100 in der Tensidmischung von $\delta = 0,60$. Die angegebenen α -Werte sind die Mittelwerte für den jeweiligen γ -Bereich (näheres siehe Abschnitt 5.1). In jeden T - γ -Schnitt sind die Lote der \bar{X} -Punkte auf die Achsen eingezeichnet, um die Änderung der Lage der \bar{X} -Punkte relativ zueinander sichtbar zu machen. Zur Erläuterung der Änderungen siehe Text.

In der zweiten Zeile in Abb. 4-24 wird der Druck weiter systematisch abgesenkt. Bei einem Druck von $p = 130$ bar findet man bei hohen Tensidmassenbrüchen ein ähnliches Phasenverhalten, wie bei Drücken zwischen $300 \leq p/\text{bar} \leq 160$. Auch hier

ist eine Verschiebung der oberen Phasengrenze zu höheren Temperaturen bei großen γ -Werten zu beobachten. Verglichen mit dem Verhalten des Systems bei $p = 160$ bar ist auch zu erkennen, dass sich der Einphasenkanal in diesem Bereich bei diesem Druck weiter ausdehnt. Bei tieferen Temperaturen wird das Einphasengebiet (1) immer noch durch ein ausgedehntes Multiphasengebiet L_α begrenzt. Ab einem Tensidmassenbruch von $\gamma = 0,38$ erfolgt jedoch eine Änderung des Phasenverhaltens zu der zuvor beschriebenen Systematik. Wird ab diesem Punkt bei kleineren γ -Werten gemessen, ist ein steiler Abfall der oberen Phasengrenze zu beobachten. Zudem ändert sich ab diesem Punkt auch die Abfolge der auftretenden Phasen. So geht das System bei Tensidmassenbrüchen $\gamma < 0,38$ bei höheren Temperaturen nicht mehr, wie sonst bei Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden üblich, von einem Einphasengebiet (1) in den Zustand $\bar{2}$ über. Bei hohen Temperaturen ist vielmehr die Koexistenz einer Mikroemulsionsphase mit einer Exzess- CO_2 -Phase $\underline{2}^*$ zu beobachten. Das System durchläuft somit ab diesem Punkt bei einer Temperaturerhöhung die Phasenabfolge $L_\alpha \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}^*$.

Wird der Tensidmassenbruch γ weiter auf einen Wert $\gamma < \tilde{\gamma}$ abgesenkt, tritt das typische Dreiphasengebiet auf (siehe Photo in Abb. 7-8 im Anhang). Der bei $p = 130$ bar bestimmte $\tilde{\gamma}$ -Wert am \tilde{X} -Punkt passt in den bisher beobachteten Trend der $\tilde{\gamma}$ -Werte als Funktion des Drucks. So ist beim Übergang des Drucks von $p = 160$ bar auf $p = 130$ bar eine Verschiebung des $\tilde{\gamma}$ -Werts von $\tilde{\gamma} = 0,26$ auf $\tilde{\gamma} = 0,34$ zu beobachten. Anders jedoch der Trend der Temperatur \tilde{T} . Durch den bereits beschriebenen steilen Abfall der oberen Phasengrenze $1 \rightarrow \underline{2}^*$ verschiebt sich diese entgegen dem oben beobachteten Trend wieder zu tieferen Temperaturen. So kann bei einer Druckabsenkung von $p = 160$ bar auf $p = 130$ bar eine Verschiebung der Temperatur der \tilde{X} -Punkte von $\tilde{T} = 42,8^\circ\text{C}$ auf $\tilde{T} = 40,8^\circ\text{C}$ beobachtet werden (siehe auch Photo in Abb. 7-9 im Anhang).

Um zu überprüfen, ob sich dieses untypische Phasenverhalten auch bei noch niedrigeren Drücken fortsetzt, wurden im Anschluss die T - γ -Schnitte bei den Drücken $p = 120$ bar und $p = 100$ bar ausgemessen (zweite Zeile Abb. 4-24). Auch hier ist zu sehen, dass sich bei einer weiteren Druckabsenkung die Phasengrenzen wieder zu höheren Tensidmassenbrüchen verschieben. So steigt bei einer Druckabsenkung von $p = 130$ bar auf $p = 100$ bar der γ -Wert der \tilde{X} -Punkte von $\tilde{\gamma} = 0,34$ auf $\tilde{\gamma} = 0,41$. Die Temperaturlage des \tilde{X} -Punktes \tilde{T} bleibt hingegen nahezu konstant. Bei diesen Phasendiagrammen kann nun ausschließlich die Phasenabfolge $L_\alpha \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}^*$, die erstmals bei einem Druck von $p = 130$ bar auftrat, beobachtet werden. Im betrachteten γ -Bereich konnte bei keiner Temperatur die Koexistenz einer CO_2 -reichen Mikroemulsionsphase mit einer Wasser-Exzessphase gefunden werden. Der Verlauf der

Phasengrenzen ändert sich nur noch wenig. Bei allen Systemen ist ein steiler Abfall der oberen Phasengrenze $1 \rightarrow \underline{2}^*$ mit abnehmendem Tensidmassenbruch γ zu beobachten. Auch bei niedrigen Drücken wird das Einphasengebiet von unten durch ein ausgedehntes Multiphasengebiet L_α begrenzt, dessen Lage nahezu unabhängig von Temperatur und Druck ist.

Um die systematischen Änderungen der Druckvariation zusammenzufassen, sind in der folgenden Abb. 4-25 die $\tilde{\gamma}$ -Werte der \tilde{X} -Punkte gegen den Druck p aufgetragen. Wie man erkennt, steigt die Lage der \tilde{X} -Punkte mit sinkendem Druck exponentiell an. Je geringer der Druck ist, desto weiter verschieben sich die Phasengrenzen systematisch zu höheren Tensidmassenbrüchen, das System wird ineffizienter.

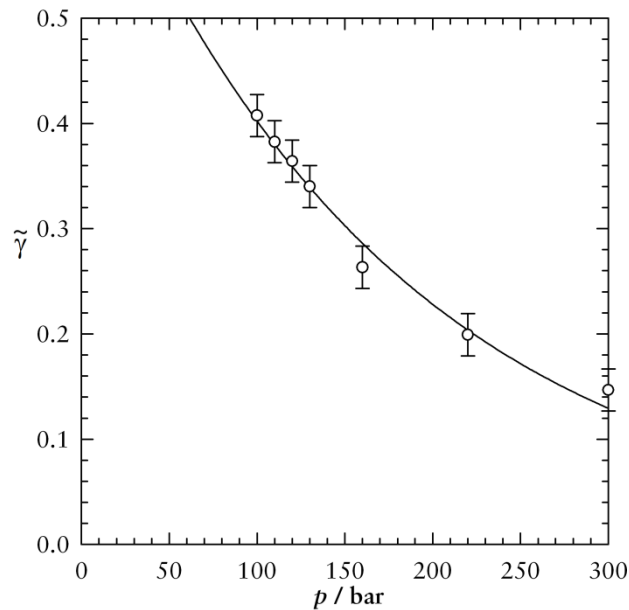


Abb. 4-25: Abhängigkeit des Tensidmassenbruchs $\tilde{\gamma}$ des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ bei einem nahezu konstantem CO_2 -Massenbruch α , $\varepsilon = 0,01$ und $\delta = 0,60$ vom Druck. $\tilde{\gamma}$ nimmt mit sinkendem Druck exponentiell zu.

Der Grund für die Effizienzabnahme ist die mit sinkendem Druck stark abnehmende Dichte ρ von CO_2 . Durch die geringe Dichte wird die Wechselwirkung der CO_2 -Moleküle mit den hydrophoben, fluorierten Tensidschwänzen stark abgeschwächt. Die Folge ist, dass die verwendeten Tenside Wasser und CO_2 ineffizienter solubilisieren können.

Wird die Abhängigkeit der Temperatur \tilde{T} vom Druck betrachtet (siehe Abb. 4-26), so ist mit sinkendem Druck kein einheitlicher Gang der Temperatur \tilde{T} zu erkennen. Bei hohen Drücken von $p = 300$ bar bis $p = 160$ bar verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt des Systems mit sinkendem Druck zu leicht höheren Temperaturen. Diese Beobachtung kann ebenfalls auf die Druckabhängigkeit der Dichte von CO_2 zurückgeführt werden. Durch eine Verringerung der Dichte von CO_2 wird dieses bei einer

Druckerniedrigung hydrophober, wodurch sich die untere Mischungslücke im binären System CO_2 - nichtionisches Tensid zu höheren Temperaturen verschiebt. Diese Verschiebung der Mischungslücke spiegelt sich in einer Verschiebung der Phasengrenzen des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - CO_2 - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 zu höheren Temperaturen wieder.

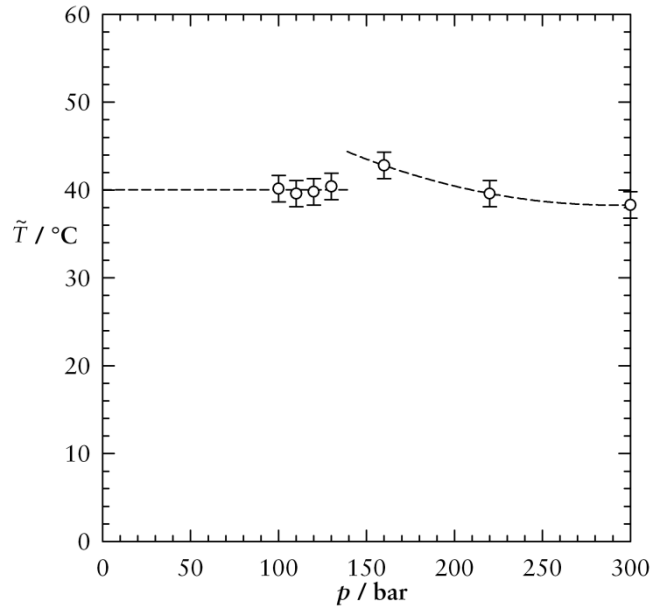


Abb. 4-26: Abhängigkeit der Temperatur \tilde{T} des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - CO_2 - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 bei $\alpha = 0,4$, $\varepsilon = 0,01$ und $\delta = 0,60$ vom Druck. Zuerst steigt die Temperatur \tilde{T} mit sinkendem p , bei $p = 140$ bar ist jedoch ein Bruch in dem Trend zu erkennen, bei kleineren Drücken findet man keine Druckabhängigkeit mehr (die gestrichelten Linien dienen zur Orientierung).

Bei Drücken $p < 160$ bar ist zu beobachten, dass \tilde{T} nahezu druckunabhängig ist. Auffallend ist, dass dieser Trend mit dem Auftreten der Koexistenz der Mikroemulsion mit einer Exzess- CO_2 -Phase $\underline{2}^*$ (Abb. 4-24) zusammenfällt. Dieses untypische Phasenabfolge, sowie das Verschwinden der systematischen Druckabhängigkeit der Temperatur \tilde{T} lassen sich durch die temperaturbedingte Dichtänderungen von CO_2 erklären. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte von CO_2 isobar kontinuierlich ab (siehe Abb. 2-12). Je geringer der Druck ist, desto stärker nimmt die Dichte mit der Temperatur ab. Die Abnahme der Dichte hat zur Folge, dass in einem System, in welchem Wasser und CO_2 bei einem konstantem Massenverhältnis vorliegen, die Volumenverhältnisse zwischen diesen beiden Komponenten nicht konstant sind, sondern sich stetig ändert (siehe auch Abschnitt 7.2).

Nimmt man an, dass die Dichte von Wasser konstant bleibt, ändert sich das Volumenverhältnis mit steigender Temperatur immer weiter auf die Seite von CO_2 . Um zu verdeutlichen wie stark die Dichte mit steigender Temperatur variiert, sind in Abb. 4-27 sowohl die T - γ -Schnitte wie auch die ρ - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ -

CO₂ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 bei $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,50$ und $\alpha = 0,40$ bei den Drücken $p = 300$ bar und $p = 130$ bar gezeigt.

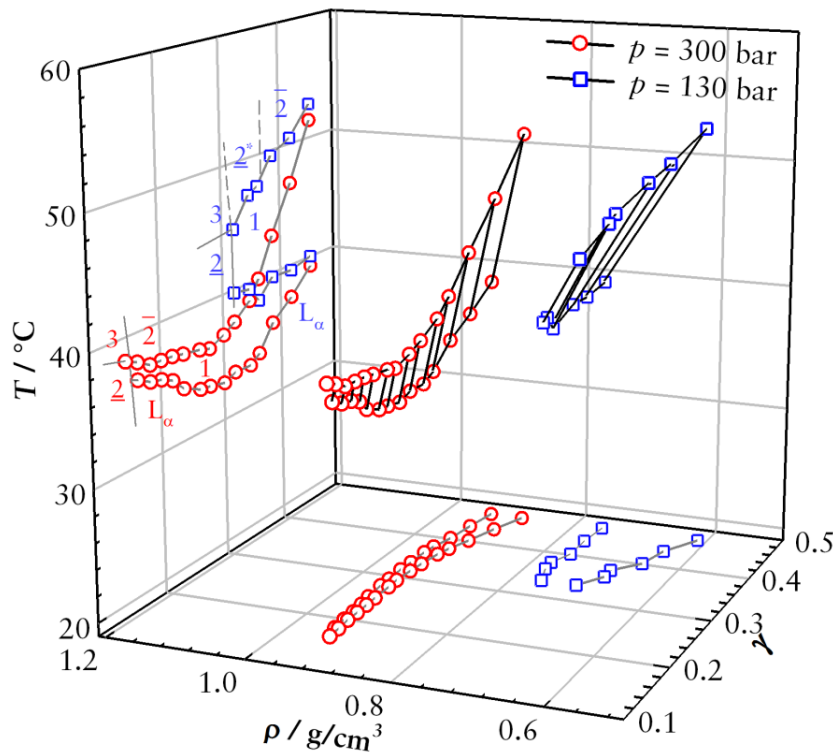


Abb. 4-27: Die T - γ -Schnitte und ρ - γ -Schnitte des Systems H₂O/NaCl - CO₂ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ und $\alpha = 0,4$ bei den Drücken $p = 300$ bar und $p = 130$ bar. Ist die Dichte bei 300 bar nahezu konstant bei $0,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, variiert sie bei einem γ -Wert von 130 bar im Einphasengebiet um fast $0,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Da der Volumenbruch eine Funktion der Dichte ist, schneidet man das Phasenprisma bei kleinen Drücken mit einer schrägen Ebene.

Man erkennt, dass bei einem Druck von $p = 300$ bar und großen γ -Werten selbst bei einer großen Temperaturdifferenz zwischen den Phasengrenzen ($\underline{2} \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow \bar{2}$), die Dichte sich nur wenig ändert. Bei einem $\Delta T = 18^\circ\text{C}$ ändert sich die Dichte in diesem Fall um $\Delta\rho = 0,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Anders sieht es bei einem Druck von $p = 130$ bar aus. Hier ändert sich die Dichte bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 12^\circ\text{C}$ um $\Delta\rho = 0,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, um mehr als das Dreifache verglichen mit der kleineren Temperaturdifferenz bei $p = 300$ bar. Betrachtet man die Lage der Schnitte im T - γ - ρ -Raum, erkennt man, dass die Schnitte nicht parallel zur T - γ -Fläche verlaufen, wie man es ideal annimmt. Je geringer der Druck ist, desto schräger verlaufen die Schnitte. Da der Volumenbruch ϕ proportional zur Dichte ρ von CO₂ ist, kann man erkennen, dass die realen T - γ -Schnitte durch das GIBBSsche Phasenprisma bei geringen Drücken ebenfalls schräg verlaufen und stark von den idealen Schnitten bei konstant α abweichen.

Warum dies eine Erklärung für die Phasenabfolge $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}^*$ ist, verdeutlicht die folgende Abb. 4-28. Gezeigt sind drei GIBBSsche Phasendreiecke eines Modellsystems Wasser - Öl - nichtionisches Tensid bei den Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$.

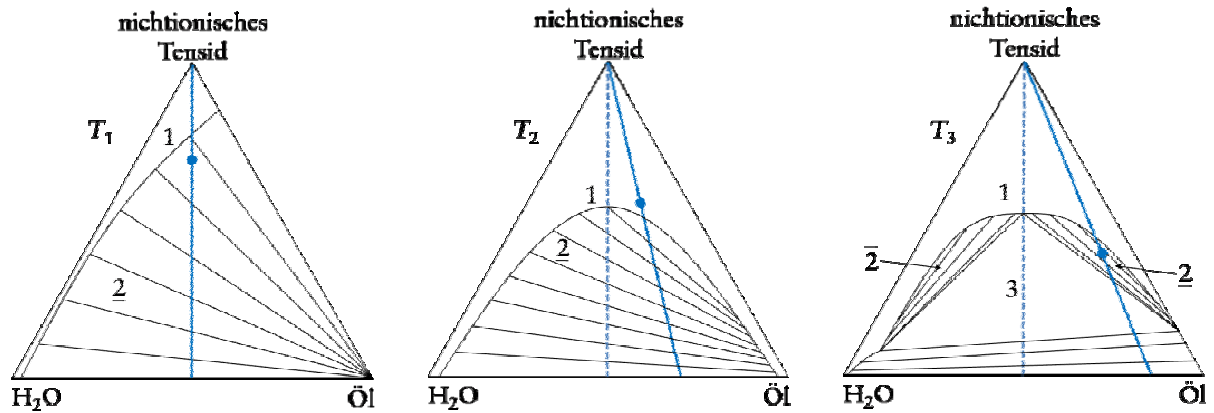


Abb. 4-28: GIBBSsche Phasendreiecke des Modellsystems H_2O - Öl - nichtionisches Tensid bei den Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$. Eingezeichnet sind die T - γ -Schnitte für ein temperaturunabhängiges (gestrichelte Linie) und -abhängiges (durchgezogene Linie) Verhältnis ϕ zwischen Öl und Wasser. Die Zusammensetzung des Systems bei gleichen Massenverhältnissen ist durch den blauen Punkt gekennzeichnet. Bei T_3 wird der Zustand $\underline{2}$ durchlaufen, während im Fall des idealen T - γ -Schnitts bei diesen Temperaturen ein Einphasengebiet gefunden wird.

Zum Vergleich sind zwei T - γ -Schnitte, einer mit temperaturabhängigem (durchgezogen) und einer mit temperaturunabhängigem (gestrichelt) Volumenbruch ϕ , gezeigt. Während sich der Verlauf des T - γ -Schnittes mit idealen, temperaturunabhängigem ϕ mit steigender Temperatur nicht ändert, verschiebt sich der Verlauf des durchgezogenen T - γ -Schnittes mit steigender Temperatur immer weiter auf die Seite von CO_2 . Wie der Schnitt durch das volumenbezogene GIBBSsche Phasendreieck bei T_3 bei einem temperaturabhängigen Volumenverhältnis verdeutlicht, wird hier ein Zweiphasengebiet durchlaufen, während bei einem idealen T - γ -Schnitt das Mikroemulsionssystem bei der entsprechenden Temperatur einphasig ist. Aus der Steigung der Konoden kann man ablesen, dass es sich bei diesem Zweiphasengebiet um einen Zustand $\underline{2}$ handelt, wie er bei niedrigen Drücken oberhalb des Einphasengebietes beobachtet werden konnte (siehe Abb. 4-24). Durch das Schneiden dieses Zweiphasengebietes kann das ungewöhnliche Phasenverhalten des Systems bei Drücken $p < 160$ bar und der Bruch im Trend von \tilde{T} als Funktion des Drucks erklärt werden. Bei hohen Drücken tritt dieses Verhalten hingegen nicht auf, weil hier, wie in Abb. 4-27 gezeigt, aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ von CO_2 und der somit verbundenen geringen Temperaturabhängigkeit des Volumenbruchs ϕ entlang des T - γ -Schnittes, als annähernd konstant angesehen werden kann.

4.2 Phasenverhalten mit Stickerpolymeren (T - γ)

Bisher konnte die Effizienz der untersuchten Mikroemulsionen durch den Einsatz von fluorierten Tensiden drastisch verbessert werden. Es ist literaturbekannt [190-196], dass durch den Einsatz von amphiphilen Blockcopolymeren die Effizienz des Systems Wasser - Öl - nichtionisches Tensid stark verbessert werden kann. Durch diese Effizienzsteigerung verschieben sich die Phasengrenzen systematisch zu kleineren γ -Werten, wobei die lamellare Phase L_α im Phasenprisma sich immer weiter ausdehnt [197]. Neue Untersuchungen im Rahmen des Forschungsnetzwerkes Soft-Comp, gefördert durch die EU, beinhalten die Änderung des Phasenverhaltens durch Beimengung von so genannten Stickerpolymeren. Diese bestehen aus einem hydrophoben Rest, ähnlich wie bei nichtionischen Tensiden, jedoch ist der hydrophile Teil deutlich länger. Es konnte gezeigt werden, dass diese neuartigen Stickerpolymere ebenfalls einen *efficiency-boosting*-Effekt bei nichtionischen Mikroemulsionen aufweisen [198]. Im Rahmen der Arbeit sollte untersucht werden, ob dieser positive Effekt auch bei überkritischen CO_2 -Mikroemulsionen zu beobachten ist. Hierfür standen zwei verschiedene Stickerpolymere zur Verfügung, das $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ und $\text{C}_{12}\text{E}_{50}$, die freundlicherweise von ALLGAIER (Forschungszentrum Jülich) zur Verfügung gestellt wurden. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden im Folgenden dargestellt und erläutert.

4.2.1 Fluortensid Zonyl FSN-100 mit Lutensol XL 60/ $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$

Als Ausgangssystem dient das unter Abschnitt 4.1.5 erläuterte System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ - CO_2 - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100 mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta_{\text{Zonyl}} = 0,80$ und $\alpha = 0,40$. Bei diesen Untersuchungen wird die vorgegebene Tensidmischung, die zu 80% aus dem Fluortensid Zonyl FSN-100 besteht, in kleinen δ -Schritten gegen das Stickerpolymer $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ ausgetauscht. Das Verhältnis zwischen Zonyl FSN-100 und Lutensol XL 60 bleibt konstant bei $\delta_{\text{Zonyl}} = 0,80$. In Abb. 4-29 sind die T - γ -Schnitte der δ -Variation mit dem Stickerpolymer zusammengefasst. Zur Veranschaulichung sind jeweils die Lote der \tilde{X} -Punkte auf die Achsen mit eingezeichnet, um die Änderung der Lage dieser relativ zueinander zu verdeutlichen. Der Einsatz des neuartigen Stickerpolymers $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ hat nahezu keinen Einfluss auf das Phasenverhalten. Startet man bei $\delta = 0,00$ mit einem \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0,27$ und $\tilde{T} = 47,2^\circ\text{C}$, verschiebt sich dieser bis $\delta = 0,15$ um $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ auf $\tilde{T} = 49,6^\circ\text{C}$ und auf einen $\tilde{\gamma}$ -Wert von $\tilde{\gamma} = 0,31$. Somit ist sogar ein leicht gegenläufiger Trend zum *efficiency-boosting*-Effekt auszumachen. Das System wird durch den Einsatz des Stickerpolymers ineffizienter.

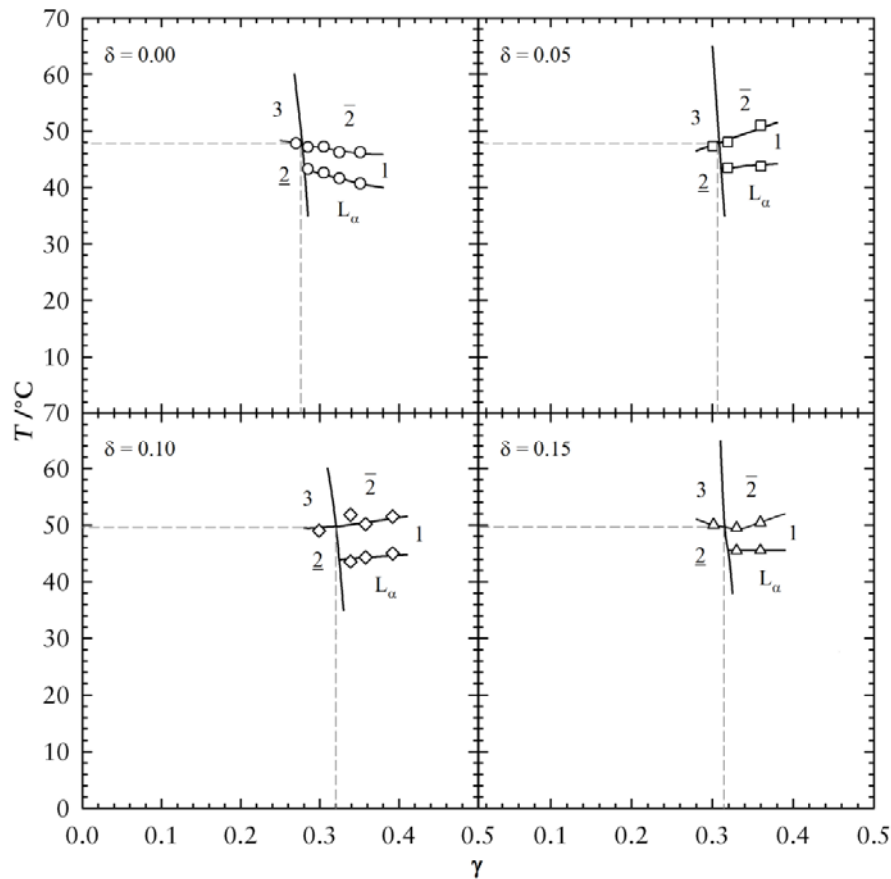


Abb. 4-29: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/\text{Zonyl FSN-100}/\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ bei $\varepsilon = 0,01$, $\delta_{\text{Zonyl}} = 0,80$ und $\alpha = 0,40$. Der Gesamtanteil δ an $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ in der Tensidmischung wird kontinuierlich erhöht, dabei bleibt das Verhältnis von Zonyl FSN-100 und Lutensol XL 60 konstant bei $\delta_{\text{Zonyl}} = 0,80$. Die Phasengrenzen verschieben sich hierbei nur marginal zu etwas höheren T - und γ -Werten.

Der Verlauf der Phasengrenzen ändert sich hierbei nicht. Stets findet sich ein schmaler Einphasenkanal zwischen dem $\bar{2}$ -Gebiet und einem Multiphasengebiet, welches eine lamellare Phase L_α enthält, der 4°C breit ist. Immer kann die Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und dem Dreiphasengebiet ausgemessen werden. Der Verlauf der oberen Kante des Dreiphasengebietes ist, wie vorher schon beobachtet, sehr steil und die Phasengrenze kann nicht ausgemessen werden.

Der auftretende *anti-efficiency-boosting*-Effekt kann damit erklärt werden, dass durch die δ -Variation Anteile der eigentlich effizienten Tensidmischung aus Lutensol XL 60 und Zonyl FSN-100 gegen ein niedermolekulares nichtfluoriertes Amphiphil ausgetauscht wird. Da CO_2 ein gutes Lösemittel für kleine Moleküle ist, ist es möglich, dass das gesamte Stickerpolymer sich nicht in der Grenzfläche zwischen Wasser und CO_2 befindet, sondern monomer gelöst in CO_2 vorliegt. Der Anteil an monomer gelöstem Polymer muss durch Einsatz von einer größeren Menge an Tensidmischung ausgeglichen werden, sodass sich die Phasengrenzen zu höheren γ -Werten verschieben.

4.2.2 Fluortensid Zonyl FSN-100 mit Lutensol XL 60/C₁₂E₅₀

Der Einsatz des kurzketigen Stickerpolymers hatte nahezu keinen Einfluss auf das Phasenverhalten der CO₂-Mikroemulsion. Im Folgenden wird untersucht, ob das hydrophilere Stickerpolymer vielleicht den erwünschten *efficiency-boosting*-Effekt auf die CO₂-Mikroemulsion ausüben kann. Hierfür wurde ebenfalls eine δ -Variation in dem System H₂O/NaCl - CO₂ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100/C₁₂E₅₀ mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta_{\text{Zonyl}} = 0,80$ und $\alpha = 0,40$ durchgeführt. Das Verhältnis zwischen dem nichtfluorierten, nichtionischen Tensid Lutensol XL 60 und dem fluoriertem, nichtionischen Tensid Zonyl FSN-100 bleibt hierbei konstant. Es wird kontinuierlich der Gesamtgehalt δ an Stickerpolymer C₁₂E₅₀ in der Tensidmischung erhöht. Zur Charakterisierung werden ebenfalls T - γ -Schnitte in Abhängigkeit von δ ausgemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Abb. 4-30 zusammengefasst.

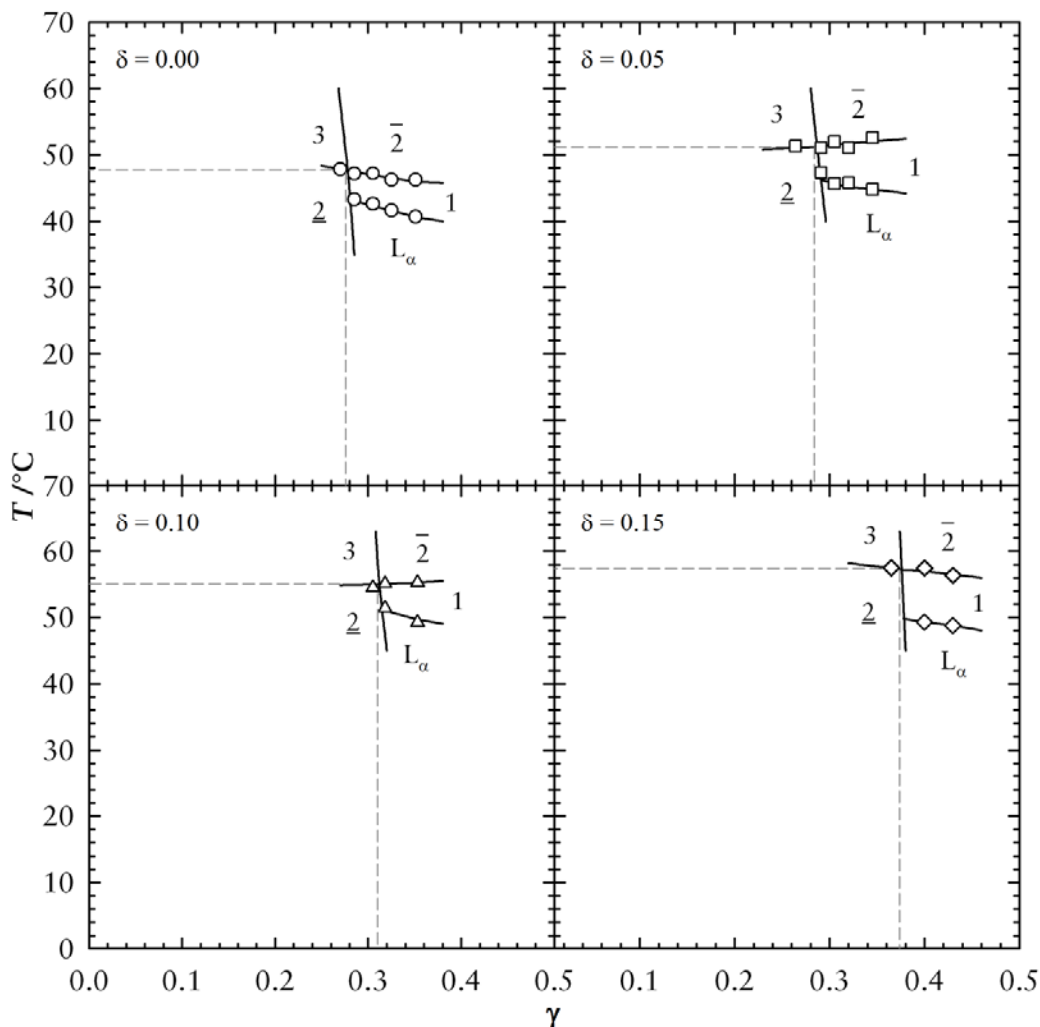


Abb. 4-30: T - γ -Schnitte des Systems H₂O/NaCl - CO₂ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100/C₁₂E₅₀ bei $\varepsilon = 0,01$, $\delta_{\text{Zonyl}} = 0,80$ und $\alpha = 0,40$. Der Gesamtanteil δ an C₁₂E₅₀ in der Tensidmischung wird kontinuierlich erhöht, dabei bleibt das Verhältnis von Zonyl FSN-100 und Lutensol XL 60 konstant bei $\delta_{\text{Zonyl}} = 0,80$. Der Einsatz des Stickerpolymers hat einen deutlichen Einfluss auf den Verlauf der Phasengrenzen. Die \tilde{X} -Punkte verschieben sich systematisch zu höheren \tilde{T} - und $\tilde{\gamma}$ -Werten.

Zur Übersicht sind die Lote der \tilde{X} -Punkte auf die Achsen jeweils in die T - γ -Schnitte mit eingezeichnet. Hierdurch soll die Änderung Temperatur- und $\tilde{\gamma}$ -Lage der \tilde{X} -Punkte verdeutlicht werden.

Die T - γ -Schnitte zeigen, dass das hydrophilere Stickerpolymer einen deutlichen Einfluss auf das Phasenverhalten des Systems hat. Ausgangspunkt ist wieder das System mit einem \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0,27$ und $\tilde{T} = 47,2^\circ\text{C}$. Schon bei einem δ -Wert von $\delta = 0,05$ verschieben sich die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen und γ -Werten. Bei $\delta = 0,10$ hat sich der \tilde{X} -Punkt auf $\tilde{\gamma} = 0,31$ und eine Temperatur von $\tilde{T} = 55,1^\circ\text{C}$ verschoben. Wird noch mehr Tensidmischung durch das Stickerpolymer ersetzt, verstärkt sich der Effekt weiter. Bei $\delta = 0,15$ schließlich liegt der \tilde{X} -Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0,37$ und einer Temperatur von $\tilde{T} = 57,3^\circ\text{C}$. Durch das Ersetzen von 15% der Tensidmischung durch das Stickerpolymer verschiebt sich somit der \tilde{X} -Punkt des Systems um $\Delta\tilde{\gamma} = 0,10$ und $\Delta\tilde{T} = 10^\circ\text{C}$. Der erhoffte *efficiency-boosting*-Effekt bleibt aus. Das System wird im Gegensatz deutlich ineffizienter. Man kann beobachten, dass das Stickerpolymer sich diesmal auch in der Grenzfläche zwischen Wasser und CO_2 befindet, da sich die Phasengrenzen, bedingt durch das hydrophile Stickerpolymer, zu höheren Temperaturen verschieben. Auch das Verschieben der Phasengrenzen zu größeren γ -Werten ist erklärbar, wenn man das hohe Molekulargewicht des Stickerpolymers beachtet. Im Verhältnis zur Masse stehen nun weniger Moleküle zur Verfügung, um eine Grenzfläche zwischen Wasser und CO_2 aufzuspannen, entsprechend mehr Tensidmischung wird benötigt.

Leider können die hier durchgeführten Untersuchungen nicht zeigen, dass sich der gewünschte *efficiency-boosting*-Effekt von Wasser - Öl - nichtionisches Tensid - Systemen mit gleichen Polymeren auf CO_2 -Mikroemulsionen übertragen lässt. Probleme sind hierbei die monomere Löslichkeit und der molekulare Aufbau der Polymere. Vielleicht wären ähnliche Stickerpolymere mit einem fluorierten hydrophoben Rest besser geeignet.

4.3 Phasenverhalten mit wenig CO_2 (T - w_B)

Die bisherigen Untersuchungen wurden bei einem konstantem Volumen- oder Massenbruch von Öl zu Öl plus Wasser durchgeführt. Hierbei ist immer relativ viel Öl in der Mischung (im optimalen Zustand $\phi = 0,5$). Jedoch zeigt der schematische Ablauf von POSME in Abb. 1-2, dass im zweiten Schritt Mizellen geschwollen mit einem überkritischen Fluid in einer hydrophilen Matrix vorliegen sollen. Betrachtet man die Mikrostruktur der in den vorangegangenen Kapiteln untersuchten T - γ -

Schnitte, so liegt nahe des \tilde{X} -Punktes stets ein bikontinuierliche Mikrostruktur vor und keine diskreten Mizellen. Diese diskreten Mizellen finden sich entlang der *oil-emulsification failure boundary*, die einer Phasengrenze ($\underline{2} \rightarrow 1$) in einem $T-w_B$ -Schnitt durch das Phasenprisma bei einem konstanten γ_a (siehe Abschnitt 2.1.3) entspricht. In dieser Arbeit werden nur $T-w_B$ -Schnitte auf der Wasserseite des Phasenprismas vermessen, sogenannte wassereiche $T-w_B$ -Schnitte.

4.3.1 Fluortensid Zonyl FSN-100 mit Lutensol XL 60

Für die ersten Untersuchungen wurde das System $H_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100$ ausgesucht. Dieses wurde im Abschnitt 4.1.5 mittels eines $T-\gamma$ -Schnittes charakterisiert. Für die Untersuchung wird eine pseudobinäre Wasser-Tensid-Stammlösung angesetzt. Hierbei gilt $\gamma_a = 0,15$ und der Cotensidmassenbruch in der Tensidmischung liegt konstant bei $\delta = 0,80$. Mit dieser Stammlösung, welche eine Entmischungstemperatur von $T = 75,2^\circ C$ besitzt, wird der $T-w_B$ -Schnitt vermessen. Hierfür wird eine immer größere Menge w_B an CO_2 bei $p = 220$ bar in die Wasser-Tensid-Mischung eingerührt. Da die Apparaturen, wie in Abschnitt 3.1 erörtert, ein Nachfüllen von CO_2 nicht erlauben, wird jeder w_B -Wert neu angesetzt. In der folgenden Abb. 4-31 ist das aus diesen Untersuchungen resultierende $T-w_B$ -Diagramm dargestellt. Der erste Punkt bei $w_B = 0,00$ ist der Trübungspunkt der pseudobinären Wasser-Tensid-Mischung $H_2O/NaCl - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100$, der bei $75,2^\circ C$ liegt. Die $1 - \bar{2}$ -Phasengrenze, die mit diesem Punkt verbunden ist (hier nur angedeutet), ist somit eine nahekritische Grenze, die mit steigendem CO_2 -Gehalt stark abfällt. Das Ausmessen dieser Phasengrenze bei solch kleinen w_B -Werten ist schwer bis unmöglich, da sich, wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert, solch geringe Mengen an CO_2 monomer in Wasser lösen. Man kann jedoch erkennen, dass die Phasengrenze kurz vor den ersten Datenpunkten durch ein Minimum verläuft. Gleichzeitig steigt die Phasengrenze zwischen $\underline{2} \rightarrow 1$ monoton mit steigendem w_B an. Die Phasengrenze gibt für eine vorgegebene Temperatur die maximale Masse an CO_2 an, die in einer einphasigen CO_2 -in-Wasser-Mikroemulsion solubilisiert werden kann. Sie wird deshalb die *oil-* oder in diesem Fall *CO₂-emulsification failure boundary* genannt. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge an solubilisierbarem CO_2 stark zu. Bei höheren w_B -Werten verjüngt sich das Einphasengebiet zu einem Trichter. Das Einphasengebiet stößt hier an ein Dreiphasengebiet an. Oberhalb des Einphasengebietes kann ein Multiphasengebiet, welches eine lamellare Phase L_α enthält, nachgewiesen werden. Bei den Untersuchungen zeigte es sich, dass es immer einen Bereich direkt oberhalb der Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ gab, in der noch keine L_α -Phase detektiert werden konnte.

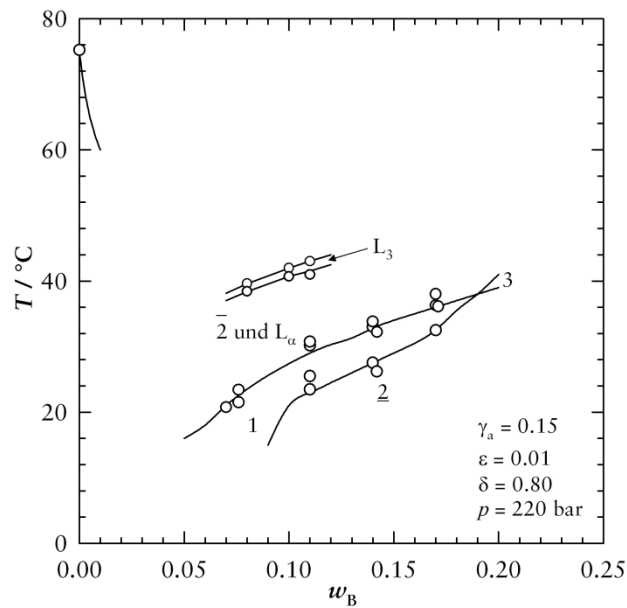


Abb. 4-31: T - w_B -Schnitt für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100. Es ist mit steigender Temperatur die bekannte Phasenabfolge $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}/L_\alpha$ zu finden. Zusätzlich sind bei höheren Temperaturen die Phasengrenzen der transparenten, isotropen L_3 -Phase ausmessbar.

Oberhalb der lamellaren Phase konnte ein schmaler Kanal einer vollkommen transparenten, isotropen L_3 -Phase ausgemessen werden. Die Temperaturlage dieses Kanals entspricht in etwa der Lage des Dreiphasengebietes. Bei der L_3 -Phase handelt es sich um eine bikontinuierliche Mikrostruktur, die aus Tensiddoppelschichten aufgebaut ist. Diese Tensiddoppelschichten sind in diesem Fall bei einem Druck von $p = 220$ bar mit etwas überkritischem CO_2 angeschwollen, wenn auch hier die Analogie zu Alkanmikroemulsionen vermutet wird.

Da die Phasengrenze $1 - \bar{2}$ nicht monoton ansteigt, sondern zuerst durch ein Minimum bei ungefähr $w_B = 0,05$ läuft, kann man davon ausgehen, dass die vorliegende Mikrostruktur gut strukturiert ist [199,200].

4.3.2 Fluortensid Zonyl FSN-100 mit Lutensol XL 60 (γ_a -Variation)

Für die ersten Untersuchungen wurde ein sehr großer Wert für γ_a von $\gamma_a = 0,15$ angenommen. Für verdünnte Systeme, bei denen keine zu große Wechselwirkung zwischen den einzelnen Mizellen besteht, muss der Wert gesenkt werden. Im Folgenden wurde deshalb eine γ_a -Variation durchgeführt und ein weiterer T - w_B -Schnitt bei einem $\gamma_a = 0,10$ ausgemessen. Wie sich hierbei der Verlauf der Phasengrenzen ändert ist in der folgenden Abb. 4-32 gezeigt. Durch den Gang auf $\gamma_a = 0,10$ ändern sich die Phasengrenzen des Systems systematisch. Man erkennt, dass das Einphasengebiet schon bei kleineren w_B -Werten an das Dreiphasengebiet stößt. Da in dem System

weniger Tensid vorhanden ist, kann auch weniger Masse an CO_2 solubilisiert werden, das System ist ineffizienter. Zusätzlich verschieben sich alle Phasengrenzen zu höheren Temperaturen.

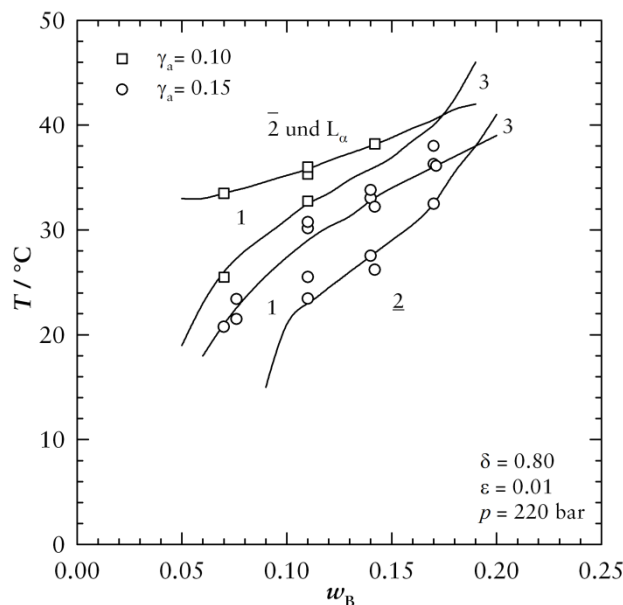


Abb. 4-32: T - w_B -Schnitt des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100 in Abhängigkeit des Tensidmassenbruchs γ_a in der Wasser-Tensid-Mischung. Durch weniger Tensid in der Mischung verschieben sich die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen und kleineren w_B -Werten.

Die Phasengrenzen verlaufen bei beiden γ_a -Werten nahezu parallel. Wieder findet sich über dem Einphasenkanal ein ausgedehntes Multiphasengebiet, in der sich auch eine lamellare Phase L_α befindet. Immer noch wird die Mikrostruktur gut strukturiert sein, da auch bei $\gamma_a = 0,10$ die Phasengrenze von 1 nach $\bar{2}$ mit sinkenden w_B -Werten zuerst durch ein Minimum läuft, um dann bei $w_B = 0,00$ bei einer Temperatur $T = 74,2^\circ\text{C}$ zu enden (in Abb. 4-32 nicht mehr eingezeichnet).

4.3.3 Fluortensid Zonyl FSH mit Lutensol XL 80

Für einen Gang zu noch kleineren γ_a -Werten, ist es wichtig, eine Tensidmischung zu verwenden, die sehr effizient Wasser und CO_2 solubilisieren kann, da sich sonst bei kleineren γ_a -Werten das Dreiphasengebiet zu kleineren w_B -Werten ausdehnt (siehe Abb. 4-32). Zusätzlich muss die Löslichkeit von CO_2 in Wasser beachtet werden, die bei kleinen w_B -Werten einen immer größeren Beitrag zum Phasenverhalten ausmacht. Für ein möglichst effizientes System wurde deshalb im Folgenden mit Zonyl FSH gearbeitet. Wie im Abschnitt 4.1.7 gezeigt, muss immer ein gewisser Anteil an Lutensol XL 80 in der Tensidmischung vorhanden sein, da das reine Zonyl FSH-System bei zu tiefen Temperaturen liegt. In Abb. 4-33 ist der T - w_B -Schnitt für

das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 80}/\text{Zonyl FSH}$ gezeigt bei einem γ_a von nur $\gamma_a = 0,08$.

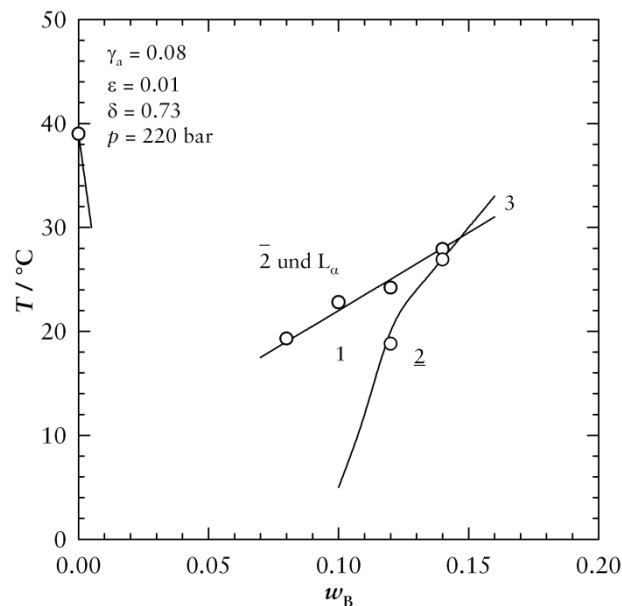


Abb. 4-33: $T-w_B$ -Schnitt für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 80}/\text{Zonyl FSH}$. Es ist mit steigender Temperatur die bekannte Phasenabfolge $\underline{2} - 1 - \bar{2}/L_\alpha$ zu finden. Die Phasengrenzen liegen deutlich tiefer als das System aus Abb. 4-31. Die Eintrübungstemperatur der pseudobinären Mischung liegt schon bei $T = 39^\circ\text{C}$.

Auch bei diesem System steigt die Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und 1 mit zunehmenden w_B steil an. Der trichterförmige einphasige Kanal schließt sich bei $w_B = 0,15$. Bei diesem System wurde darauf verzichtet, den schmalen L_3 -Kanal oberhalb der L_α -Phase auszumessen, da die CO_2 -emulsification failure boundary ($\underline{2} \rightarrow 1$) für die folgenden Experimente entscheidend ist.

4.3.4 Fluortensid Zonyl FSN-100 und Zonyl FSH

γ_a -Variation

Im Laufe der dieser Arbeit stellte sich heraus, dass die Mischung aus den fluorierten Tensiden Zonyl FSN-100 und Zonyl FSH eine effiziente Solubilisierung von CO_2 und Wasser ermöglichen. Wie schon bei den Untersuchungen der α -Variation, siehe Abschnitt 4.1.10, und der Druckvariation, siehe Abschnitt 4.1.11, soll die gleiche Mischung mit $\delta = 0,60$ dieser beiden Tenside für Charakterisierung von $T-w_B$ -Schnitten herangezogen werden. Gerade weil diese Tenside so effizient sind, sollte es möglich sein, den γ_a -Wert weiter herabzusenken. Wie man Abb. 4-34 entnimmt, ist es möglich, bei einem konstantem $\gamma_a = 0,06$ bei einem Druck von $p = 300$ bar ein $T-w_B$ -Schnitt durch das Phasenprisma zu vermessen. Diese Untersu-

chungen erfolgten in der HPSANS-Messzelle, da hier ein größeres Messvolumen zur Verfügung steht und ein genaues Befüllen auch mit kleinen Mengen an CO_2 möglich ist. Man findet einen ähnlichen Verlauf der Phasengrenzen wie schon weiter oben diskutiert. Die Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ verläuft wieder durch ein Minimum, wie man Abb. 4-34 entnehmen kann.

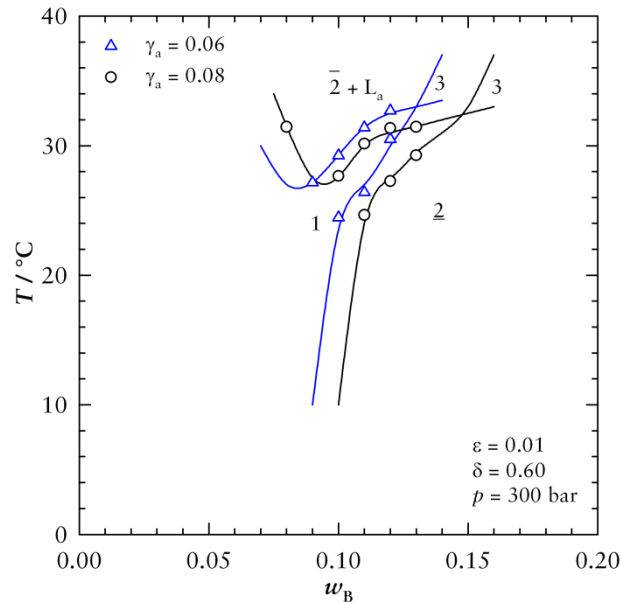


Abb. 4-34: T - w_B -Schnitt des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSN-100/Zonyl FSH in Abhängigkeit des Tensidmassenbruchs γ_a in der Wasser-Tensid-Mischung. Gezeigt ist die γ_a -Variation bei den Werten $\gamma_a = 0,06$ und $\gamma_a = 0,08$.

Der Einphasenkanal endet bei $w_B = 0,12$ und einer Temperatur von $T = 33^\circ\text{C}$. Die Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und 1 verläuft sehr steil und hat eine größere Steigung als die Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$. Erhöht man den Gehalt an Tensid in der Mischung auf $\gamma_a = 0,08$ bei sonst gleichen Bedingungen ($\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ und $p = 300$ bar) dehnt sich das Einphasengebiet hierdurch zu tieferen Temperaturen und größeren w_B -Werten aus. Nun stößt der einphasige Trichter erst bei einem w_B -Wert von $w_B = 0,15$ bei einer nahezu gleichen Temperatur von $T = 32,4^\circ\text{C}$ an das Dreiphasengebiet an. Bemerkenswert ist, dass sich auch hier durch die γ_a -Variation der Verlauf der Phasengrenzen nicht ändert. In die Abbildung sind zu Gunsten der Übersicht die Eintrübungstemperaturen der pseudobinären Wasser-Tensidmischungen bei $w_B = 0,00$ nicht eingezeichnet. Bei $\gamma_a = 0,06$ liegt diese bei $T = 61,2^\circ\text{C}$ und erhöht sich um $\Delta T = 3,2^\circ\text{C}$ auf $T = 64,4^\circ\text{C}$ bei $\gamma_a = 0,08$.

Druckvariation

Auch im T - w_B -Schnitt soll die Druckabhängigkeit der Phasengrenzen untersucht werden. Durch die vorherigen Messungen, bei denen die Auswirkungen der Druckabsenkung auf das Phasenverhalten, siehe Abschnitt 4.1.11, untersucht wurden, ist

bekannt, dass mit einer Druckabsenkung eine Effizienzabnahme einhergeht. Deshalb wurde als Ausgangssystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSN-100}/\text{Zonyl FSH}$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ und einem konstantem $\gamma_a = 0,08$ gewählt und hierbei der Druck zwischen $p = 300$ bar und $p = 160$ bar variiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Abb. 4-35 zusammengefasst.

Es ist eine systematische Änderung der Phasengrenzen durch die Druckabsenkung zu erkennen. Wie schon vorausgesagt, nimmt die Effizienz bei kleineren Drücken analog stark ab. Endet der einphasige Trichter bei $p = 300$ bar noch bei $w_B = 0,15$, schließt sich das Einphasengebiet bei $p = 160$ bar schon bei $w_B = 0,12$. Zusätzlich ist hier eine Verschiebung des \bar{X} -Punktes von $T = 32,4^\circ\text{C}$ auf $T = 30,2^\circ\text{C}$ zu beobachten.

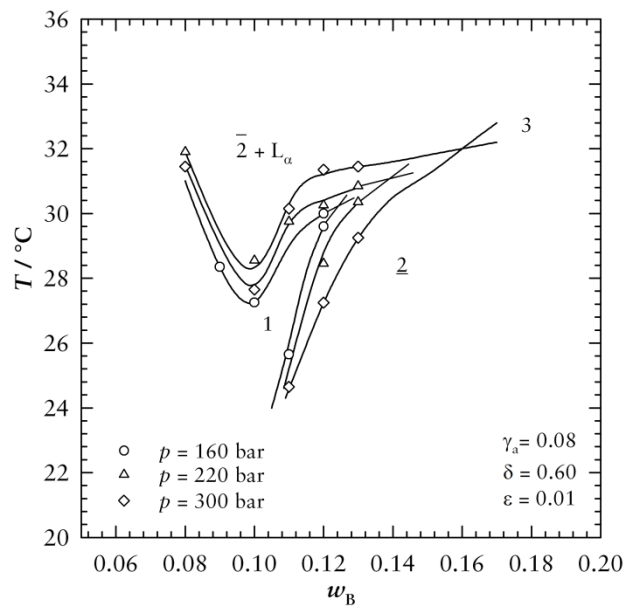


Abb. 4-35: $T-w_B$ -Schnitt des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSN-100}/\text{Zonyl FSH}$ in Abhängigkeit vom Druck. Bei Druckabsenkung schrumpft die Ausdehnung des Einphasengebietes.

Alle Phasengrenzen $1 \rightarrow \bar{2}$ verlaufen wieder durch ein Minimum, was, wie weiter oben diskutiert, auf eine gute Strukturierung hindeutet. Durch die Druckabsenkung schrumpft die Ausdehnung des Einphasengebietes. Es wird in Richtung der Temperaturachse deutlich schmaler, wie auch in Ausdehnung auf der w_B -Achse. Der Grund für die Effizienzabnahme ist die mit sinkendem Druck stark abnehmende Dichte ρ von CO_2 . Durch die geringe Dichte wird die Wechselwirkung der CO_2 -Moleküle mit den hydrophoben, fluorierten Tensidketten stark abgeschwächt. Die Folge ist, dass die verwendeten Tenside Wasser und CO_2 mit sinkendem Druck immer ineffizienter solubilisieren können.

4.4 Phasenverhalten mit Zucker ($T-\gamma$)

Zwischen dem zweiten und dritten Schritt von POSME muss eine Fixierung der Mikroemulsion erfolgen. Hierfür ist der Einsatz von hydrophilen Monomeren oder Präpolymeren angedacht. Als ein Modellmonomer soll in dieser Arbeit Zucker eingesetzt werden. Es soll gezeigt werden, dass es möglich ist, den zweiten Schritt im POSME-Verfahren darzustellen - zum Beispiel eine wässrige, monomerhaltige kontinuierliche Phase, in der sich überkritische Fluid-Mizellen befinden - jedoch ohne dass eine plötzliche Vernetzung oder Polymerisation der Monomere möglich ist, da durch solch eine Vernetzung die bisher genutzten Apparaturen in Mitleidenschaft gezogen und unbrauchbar würden. Das Hinzufügen von Zucker könnte zusätzlich zwei Effekte haben: Einmal wird durch diesen die Viskosität des Systems erhöht, was zu einer verlangsamten Reorganisationskinetik der Mikroemulsion führt. Somit wäre bei der Expansion des Systems ein stärkerer Erhalt der Mikrostruktur möglich. Zum anderen könnte durch die Expansion des Systems eine Kristallisation des Zuckers eingeleitet werden, wodurch diese zur Fixierung des Nanoschaums beitragen kann. In diesem Fall würde man einen Zuckernanoschaum erhalten.

Der Einfluss von Zuckern auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen bei Atmosphärendruck wurde bereits untersucht [201-204] und ist Gegenstand der aktuellen Forschung [205]. Bisherige Untersuchungen ergeben, dass durch das Hinzufügen von Zucker zur hydrophilen Phase das Phasenverhalten entsprechender Systeme zu tieferen Temperaturen verschoben wird.

Um systematisch vorzugehen, ist der Startpunkt in diesem Fall ein System ohne CO_2 . Es soll zuerst versucht werden, bei einem System mit *n*-Hexan eine Mikroemulsion mit hohem Zuckergehalt darzustellen, um dann den Wechsel auf das kürzere Homologe der Alkanreihe dem Propan und CO_2 zu vollführen.

4.4.1 $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose}/\text{Trehalose} - n\text{-Hexan} - \text{nichtionisches Tensid}$

Als Startsystem dient $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Hexan} - \text{Lutensol XL 70}$ bei einem Ölmassenbruch von $\alpha = 0,41$. Die Untersuchungen zeigen, dass durch die Erhöhung des Gehaltes an Zucker Ψ sich die Phasengrenzen des Systems stark zu tieferen Temperaturen verschieben. Um diesen Effekt auszugleichen, wird eine Tensidmischung aus Lutensol XL 70 und dem sehr hydrophilen Zuckertensid Agnique PG 8105-G (Fa. Cognis) verwendet. Das eingesetzte technische Zuckertensid hat einen gleichen hydrophoben Rest wie nichtionische Tenside, eine lineare Alkylkette, jedoch ist die hydrophile Kopfgruppe aus ein bis zwei Glukoseeinheiten aufgebaut.

Zu Beachten ist, dass im Folgenden eine Saccharose-Trehalose-Mischung verwendet wird, um eine Wasser-Zucker-Mischung mit einem Zuckergehalt von 75

Massenprozent herzustellen. Dabei ist der Massenbruch von Trehalose in der Saccharose-Trehalose-Mischung stets

$$\zeta = \frac{m_{\text{Trehalose}}}{m_{\text{Trehalose}} + m_{\text{Saccharose}}} = 0.38 \quad (4-1)$$

Wie man Abb. 4-36 entnimmt, ist es möglich in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose}/\text{Trehalose} - n\text{-Hexan} - \text{Lutensol XL 70}/\text{Agnique PG 8105-G}$ in der hydrophilen Phase einen Zuckergehalt von $\Psi = 0,75$ einzustellen.

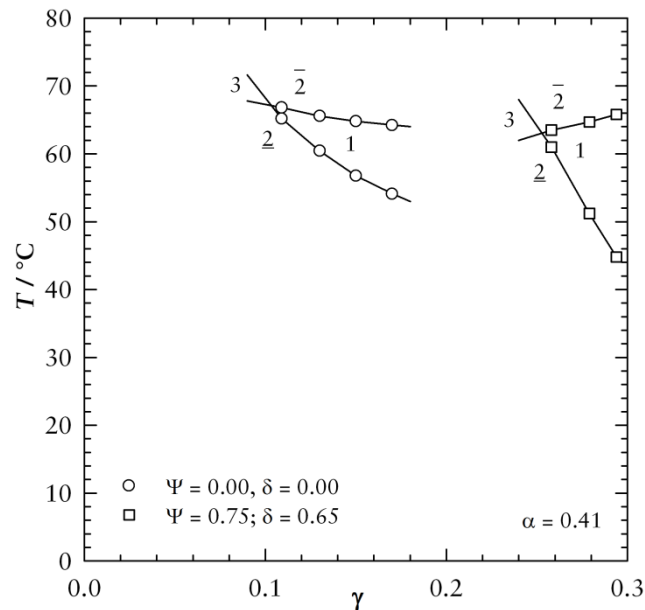


Abb. 4-36: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose}/\text{Trehalose} - n\text{-Hexan} - \text{Lutensol XL70}/\text{Agnique PG 8105-G}$. Durch die Erhöhung des Zuckergehaltes in der hydrophilen Phase verschieben sich die Phasengrenzen eigentlich zu deutlich tieferen Temperaturen. Durch den Einsatz des sehr hydrophilen Tensids Agnique PG 8105-G kann dieser Effekt ausgeglichen werden, jedoch verschieben sich hierbei die Phasengrenzen zu höheren γ -Werten.

Der \tilde{X} -Punkt des Ausgangssystems ohne Zucker liegt bei $\tilde{\gamma} = 0,10$ und einer Temperatur von $\tilde{T} = 67,2^\circ\text{C}$. Um auch bei dem hohen Zuckergehalt von $\Psi = 0,75$ die Phasengrenzen im möglichen Temperaturmessfenster zu vermessen, muss ein Cotenidmassenbruch in der Tensidmischung von $\delta = 0,65$ für das hydrophile Agnique PG 8105-G eingestellt werden. Der \tilde{X} -Punkt des Systems bei $\Psi = 0,75$ verschiebt sich hierbei auf einen $\tilde{\gamma}$ -Wert von $\tilde{\gamma} = 0,25$ bei einer Temperatur von $\tilde{T} = 63,0^\circ\text{C}$. Die Abnahme der Effizienz erklärt sich durch den Einsatz des hydrophilen Zuckertensids, wie er analog in Abschnitt 2.1.5 an nichtionischen Tensiden erläutert wurde. Bei diesen hohen Temperaturen ist es möglich auch die Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und 1 auszumessen. Bei tieferen Temperaturen ist die Mikroemulsion bei solch großen Zuckermassenbrüchen von $\Psi = 0,75$ meist zu viskos, als dass man eine Phasenauftrennung in kurzer Zeit erreichen kann. Wie man sieht, ändert sich der Verlauf der Phasengrenzen durch die Beimengung des Zuckers nicht viel. Die Phasengrenzen sind

sogar weniger stark um den \tilde{X} -Punkt im Uhrzeigersinn gedreht. Wie im Abschnitt 2.2.1 erläutert hat Propan bei einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ beim Befüllen der Apparaturen bei einem Druck von $p = 70$ bar keine so hohe Dichte wie CO_2 . Um die Ansätze in den kleinen Volumina der Apparaturen durchführen zu können und wenn eine gewisse Menge an Propan bei einem konstantem Ölmassenbruch α in der Mischung vorhanden sein soll, bietet es sich an, bei kleineren α -Werten die Untersuchungen durchzuführen. Denn in diesem Fall entspricht ein kleiner α -Wert einem Volumenbruch ϕ , entsprechend der Dichte, mit einem weitaus höheren Wert. In der folgenden Abb. 4-37 sind die T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose}/\text{Trehalose} - n\text{-Hexan} - \text{Lutensol XL 70}/ \text{Agnique PG 8105-G}$ mit $\Psi = 0,75$ und $\delta = 0,65$ in Abhängigkeit von kleinen Ölmassenbrüchen α gezeigt.

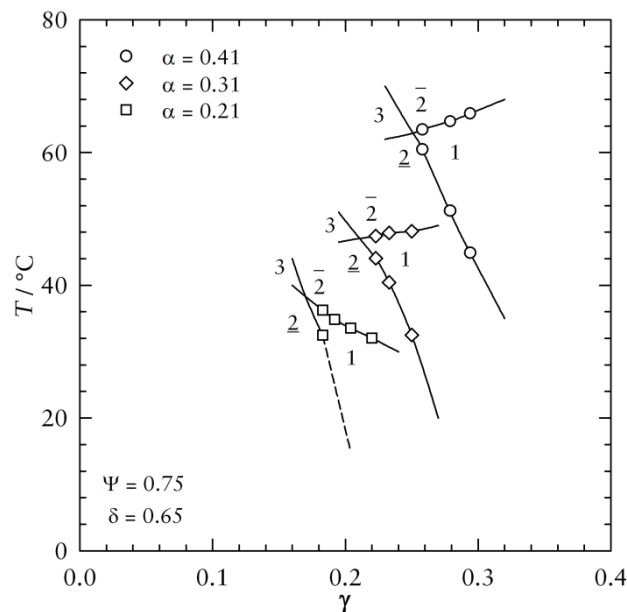


Abb. 4-37: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose}/\text{Trehalose} - n\text{-Hexan} - \text{Lutensol XL 70}/ \text{Agnique PG 8105-G}$ in Abhängigkeit vom Ölmassenbruch α . Wie zu erwarten verschieben sich die Phasengrenzen mit weniger Öl im System zu tieferen Temperaturen und kleineren γ -Werten. Bei tiefen Temperaturen ist das Bestimmen der Phasengrenzen fast nicht möglich, da die Mikroemulsion zu hochviskos ist.

Durch den Gang zu kleineren α -Werten verschieben sich die Phasengrenzen zu deutlich tieferen Temperaturen und kleineren γ -Werten. Startet man bei einem \tilde{X} -Punkt bei $\alpha = 0,41$, mit $\tilde{\gamma} = 0,25$ und $\tilde{T} = 63^\circ\text{C}$, sinken die Lage des \tilde{X} -Punktes über $\tilde{\gamma} = 0,21$ und $\tilde{T} = 47,1^\circ\text{C}$ bei $\alpha = 0,31$ mit einer Differenz von $\Delta\tilde{T} = 25^\circ\text{C}$ und $\Delta\tilde{\gamma} = 0,08$ auf $\tilde{\gamma} = 0,17$ und $\tilde{T} = 38,1^\circ\text{C}$ bei $\alpha = 0,21$. Hierbei sind die Phasengrenzen systematisch immer mehr im Uhrzeigersinn um den entsprechenden \tilde{X} -Punkt gedreht. Bei $\alpha = 0,21$ wird es zudem schwer die untere Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und $\underline{1}$ auszumessen, da hier bei tiefen Temperaturen die Mikroemulsion so hochviskos ist, das eine Phasenabtrennung oder Eintrübung sehr lange dauert. Jedoch ist es möglich, ein

vollkommen analoges Phasenverhalten dieser hochviskosen Mikroemulsionen zu Mikroemulsionen mit normaler Viskosität anzunehmen. Die $\tilde{\gamma}$ -Werte der \tilde{X} -Punkte liegen auf einer symmetrischen Parabel, wie man es nach Abb. 4-23 für Mikroemulsionen erwartet. Zudem kann ein sigmoidaler Verlauf der \tilde{T} -Werte der \tilde{X} -Punkte angenommen werden (vergleiche Abb. 4-22).

4.4.2 H₂O/Saccharose/Trehalose - Propan - nichtionisches Tensid

Die kritische Temperatur von *n*-Hexan liegt bei $T_c = 234,2^\circ\text{C}$ und somit 134°C über der Siedetemperatur von Wasser. Für den Einsatz als überkritisches Fluid in einer wässrigen Mikroemulsion ist *n*-Hexan somit weniger geeignet. Als ein nahe-kritisches Fluid kann indes Propan angesehen werden. Deshalb soll im Folgenden in dem System H₂O/Saccharose/Trehalose - Öl - Lutensol XL 70/Agnique PG8105-G das *n*-Hexan durch Propan bei $\Psi = 0,75$, $\delta = 0,65$ und $\alpha = 0,31$ ausgetauscht werden. Hierbei wird das System mit Propan bei einem Druck von $p = 250$ bar untersucht. Wie man Abb. 4-38 entnimmt, ist es möglich das *n*-Hexan durch das Propan auszutauschen. Um das System ordentlich durchmischen zu können, kommen hier wegen der hohen Viskosität spezielle Neodymmagnetfische zum Einsatz. Diese sind jedoch nicht mit Teflon (PTFE) ummantelt. Zu beobachten ist, dass sich der \tilde{X} -Punkt von $\tilde{\gamma} = 0,17$ und einer Temperatur von $\tilde{T} = 38,1^\circ\text{C}$ zu $\tilde{\gamma} = 0,33$ und $\tilde{T} = 44,1^\circ\text{C}$ verschiebt. Das System wird deutlich ineffizienter.

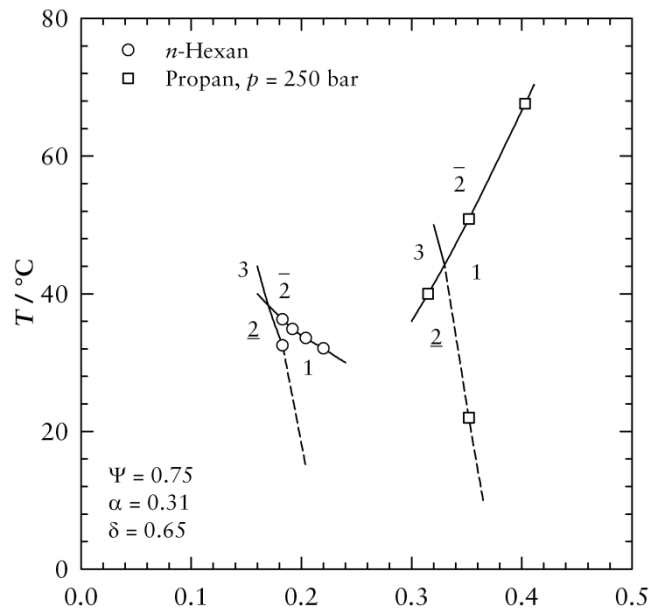


Abb. 4-38: T - γ -Schnitte für das System H₂O/Saccharose/Trehalose - Öl - Lutensol XL 70/ Agnique PG 8105-G. Durch den Wechsel zu Propan verschieben sich die Phasengrenzen zu deutlich höheren γ -Werten. Zusätzlich weitet sich das Einphasengebiet auf. Die untere Phasengrenze des Systems mit Propan kann nur abgeschätzt werden, da bei diesen tiefen Temperaturen das System sehr hochviskos ist.

Zudem ist es auch hier schwierig bei einem Druck von $p = 250$ bar unterhalb einer Temperatur von $T = 30^\circ\text{C}$ eine Phasentrennung oder Eintrübung zu beobachten, die untere Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und 1 kann deshalb hier nur abgeschätzt werden. Die Phasengrenzen verlaufen hier nahezu symmetrisch zum \tilde{X} -Punkt, die Phasengrenzen sind nicht mehr so stark im Uhrzeigersinn um den \tilde{X} -Punkt verdreht. Die starke Abnahme der Effizienz lässt sich durch die schlechte Wechselwirkung der Tensidmoleküle mit Propan erklären. Die Wechselwirkung ist durch die geringe Dichte von Propan stark herabgesenkt, die hydrophoben Tensidschwänze können das Öl nur schlecht penetrieren. Zusätzlich erhöhen Löseffekte die benötigte Menge an Tensidmischung, wenn sich ein Anteil der nichtionischen Tenside monomer in Propan löst. Jedoch ist es möglich bei einem Druck von $p = 250$ bar und $\alpha = 0,31$, $\delta = 0,65$ und $\Psi = 0,75$ in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose}/\text{Trehalose} - \text{Propan} - \text{Lutensol XL 70}/\text{Agnique PG8105-G}$ eine einphasige Mikroemulsion mit nur rund 30% Tensidmischung in der Gesamtmischung einzustellen.

Um auch die untere Kante in dem System ausmessen zu können, müssen die Phasengrenzen systematisch zu höheren Temperaturen verschoben werden. Dies ist zu erreichen, indem man den Anteil δ des hydrophilen Zuckertensids in der Tensidmischung erhöht. In der folgenden Abb. 4-39 ist die δ -Variation bei $\alpha = 0,31$, $p = 250$ bar und $\Psi = 0,75$ hierfür zusammengefasst. Durch die Erhöhung des Gehaltes an hydrophilem Zuckertensid in der Tensidmischung verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt von $\tilde{\gamma} = 0,33$ und $\tilde{T} = 44,1^\circ\text{C}$ bei $\delta = 0,65$ auf $\tilde{\gamma} = 0,42$ und eine Temperatur von $\tilde{T} = 57,1^\circ\text{C}$ bei $\delta = 0,70$. Der Verlauf der Phasengrenzen verändert sich bei dieser δ -Variation nicht. Die Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und 1 verläuft sehr steil und es ist auch hier wegen der hohen Viskosität nur eine Abschätzung möglich. Die Erhöhung um $\Delta\delta = 0,05$ hat nicht ausgereicht, um die Phasengrenzen zu so hohen Temperaturen zu verschieben, dass ein Ausmessen der Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ möglich ist. Das System wird deutlich ineffizienter. Der geringfügig höhere Gehalt an Zuckertensid in der Mischung hat eine Abnahme der Effizienz um $\Delta\tilde{\gamma} = 0,09$ zur Folge. Dieser Effekt ist durch die höhere Temperaturlage des \tilde{X} -Punktes bei $\delta = 0,70$ zu erklären. Immer kann man die Phasengrenze zwischen $\underline{2}$ und 3 deutlich ausmessen. Das Vorhandensein des Dreiphasenzustandes kann als ein Nachweis für die Mikrostruktur der Propan-Mikroemulsion angesehen werden.

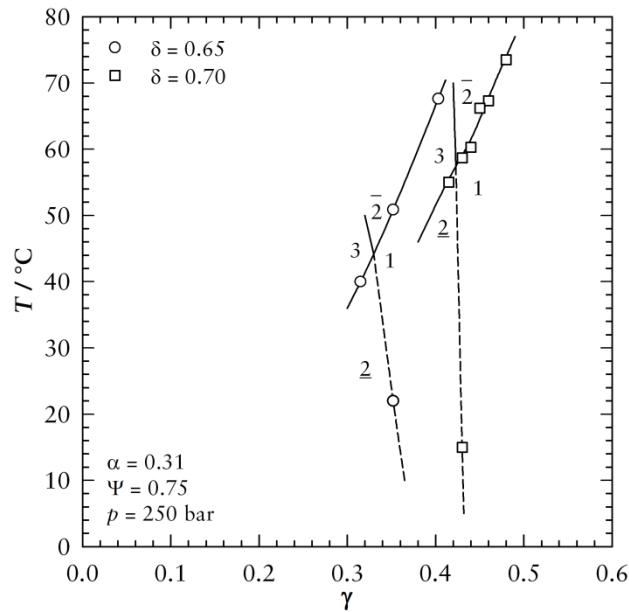


Abb. 4-39: T - γ -Schnitte für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose}/\text{Trehalose} - \text{Propan} - \text{Lutensol XL 70}/ \text{Agnique PG 8105-G}$ in Abhängigkeit von δ . Durch den höheren Gehalt an dem hydrophilen Zuckertensid in der Tensidmischung verschieben sich die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen, hiermit einher geht eine gewisse Effizienzabnahme.

Bei diesem δ -Wert ist es möglich eine Druckvariation durchzuführen. Alle Parameter wie $\alpha = 0,31$, $\delta = 0,70$ und $\Psi = 0,75$ werden konstant gehalten und der Druck zwischen $p = 200$ bar und $p = 250$ bar variiert. In der folgenden Abb. 4-40 sind die jeweiligen T - γ -Schnitte dargestellt. Man sieht, dass eine Druckabsenkung um $\Delta p = 50$ bar eine Verschiebung der Phasengrenzen um knapp $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ zur Folge hat. Hierbei ändert sich der Verlauf der Phasengrenzen nicht. Auch ist keine Änderung in der Effizienz, sprich $\tilde{\gamma}$ -Lage des \tilde{X} -Punktes, zu beobachten. Durch das Verschieben der Phasengrenzen zu solch tiefen Temperaturen ist es nicht mehr möglich den Übergang zwischen $\underline{2}$ und $\underline{1}$ zu detektieren, das System ist zu hochviskos, der Verlauf kann nur angenommen werden (gestrichelte Linien). Das Verschieben der Phasengrenzen bei einer Absenkung des Drucks von $p = 250$ bar auf $p = 200$ bar ist durch eine schwächere Hydratation der Kopfgruppen der Tensidmoleküle, wodurch auch eine Abnahme des Volumens der Kopfgruppen einhergeht, zu erklären. Dies hat einen Rückgang der Krümmung des amphiphilen Films um das Öl zur Folge, wodurch das Phasenverhalten zu tieferen Temperaturen verschoben wird (siehe auch Abb. 2-7, von unten nach oben).

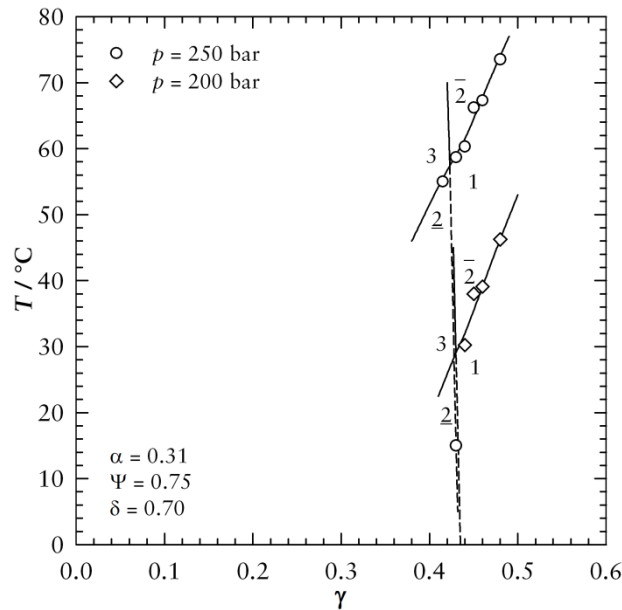


Abb. 4-40: T - γ -Schnitte für das System H_2O /Saccharose/Trehalose - Propan - Lutensol XL 70/ Agnique PG 8105-G in Abhängigkeit vom Druck. Durch die Druckabsenkung um $\Delta p = 50$ bar verschieben sich die Phasengrenzen deutlich zu tieferen Temperaturen.

4.4.3 H_2O /Saccharose - CO_2 - Zonyl FSN-100

Auch bei Mikroemulsionen mit CO_2 als Ölkomponente ist es möglich die Viskosität der hydrophilen Phase durch Beimengung von Saccharose zu erhöhen. Durch die Untersuchungen aus Abschnitt 4.4.1 und 4.4.2 ist es bekannt, dass die Phasengrenzen durch Beimengung von Saccharose zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Als Ausgangspunkt für diese Untersuchungen wurde daher das System H_2O - CO_2 - Zonyl FSN-100 bei einem CO_2 -Massenbruch von $\alpha = 0,40$ und einem konstanten Druck von $p = 220$ bar gewählt. Aus Abschnitt 4.1.9 ist bekannt, dass Zonyl FSN-100 ein hydrophiles Tensid ist. Für die Messungen mit Saccharose soll kein Salz in der hydrophilen Phase vorhanden sein. Entsprechend ist in der nächsten Abb. 4-41 die Variation zu $\delta = 1,00$ und $\varepsilon = 0,00$ gezeigt. Die Phasengrenzen verschieben sich erwartungsgemäß zu deutlich höheren Temperaturen. Der \tilde{X} -Punkt des Systems liegt bei einem Tensidmassenbruch von $\tilde{\gamma} = 0,42$ und einer Temperatur von $\tilde{T} = 63,5^\circ\text{C}$. Die entsprechende Effizienzabnahme durch die Nutzung eines hydrophilen Tensids wurde weiter oben schon diskutiert. Mit einer Temperaturlage von über $T = 60^\circ\text{C}$ ist genügend Spielraum vorhanden, um den Einfluss von Saccharose auf das Phasenverhalten systematisch untersuchen zu können.

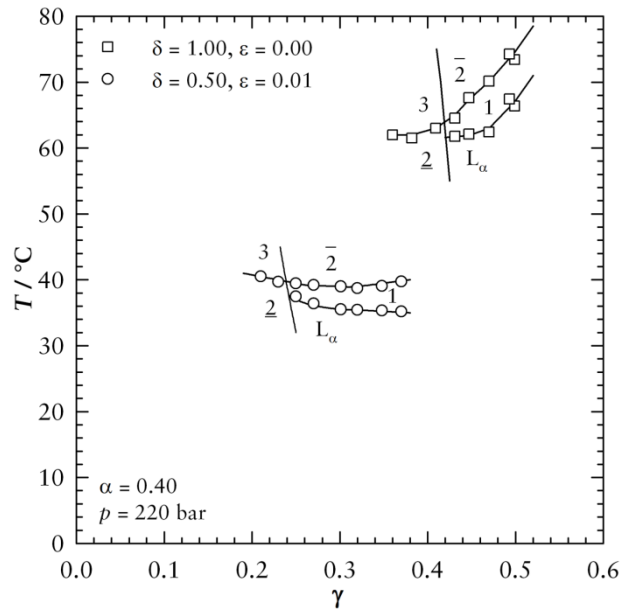


Abb. 4-41: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$. Als Ausgangssystem für die Untersuchungen mit Saccharose wird nur Zonyl FSN-100 verwendet, da die Phasengrenzen hier bei hohen Temperaturen verlaufen, zusätzlich befindet sich kein Salz in der wässrigen Phase.

Ausgehend von diesem System wurde anschließend das Wasser schrittweise durch Saccharose ersetzt. Hierbei wurden die Phasengrenzen bei Saccharose-Anteilen von $\Psi = 0,20$ und $\Psi = 0,40$ ausgemessen, wobei bei allen Messungen der CO_2 -Massenbruch mit $\alpha = 0,40$ und der Druck mit $p = 220$ bar konstant gehalten wurde. Die bei diesen Messungen erhaltenen T - γ -Schnitte sind in der folgenden Abb. 4-42 zusammengefasst.

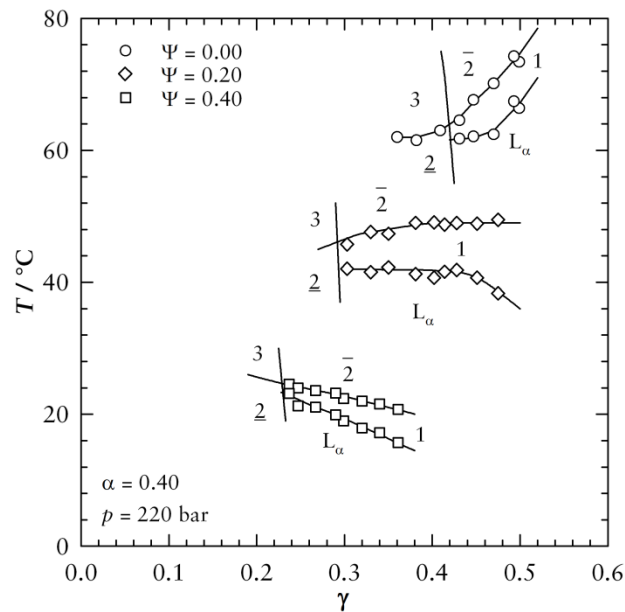


Abb. 4-42: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSN-100}$. Eine Erhöhung des Zuckergehalts hat eine Verschiebung des Phasenverhaltens zu deutlich tieferen Temperaturen und Tensidmassenbrüchen zur Folge.

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass mit steigendem Saccharosegehalt die Phasengrenzen des Systems zu deutlich tieferen Temperaturen verschoben werden. So fällt die Temperatur \tilde{T} über $\tilde{T} = 46,0^\circ\text{C}$ bei $\Psi = 0,20$ auf $\tilde{T} = 24,6^\circ\text{C}$ bei $\Psi = 0,40$. Zusätzlich kann bei einer Erhöhung des Zuckergehalts eine deutliche Effizienzsteigerung beobachtet werden. Der Tensidmassenbruch am \tilde{X} -Punkt verschiebt sich hierbei über $\tilde{\gamma} = 0,29$ bei $\Psi = 0,20$ zu $\tilde{\gamma} = 0,23$ bei $\Psi = 0,40$. Auffällig ist zudem die Tatsache, dass unabhängig vom Zuckergehalt das Einphasengebiet der Mikroemulsion wieder von einem ausgedehnten Multiphasengebiet, welches eine lamellare Phase L_α enthält, begrenzt wird. Neben einer Veränderung in der Lage der Phasengrenzen kann bei einer Erhöhung des Saccharoseanteils zusätzlich auch ein veränderter Verlauf dieser beobachtet werden. In dem System ohne Saccharose hat eine Erhöhung des Tensidmassenbruchs γ im Einphasengebiet sowohl einen steilen Anstieg der Phasengrenze $L_\alpha \rightarrow 1$ als auch einen Anstieg der Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ zur Folge. Wird der Saccharosegehalt jedoch auf $\Psi = 0,20$ erhöht, ist dieser Anstieg deutlich weniger stark ausgeprägt. Bei $\Psi = 0,40$ besitzen beide Phasengrenzlinien schließlich eine negative Steigung.

Der Trend der Lage der \tilde{X} -Punkte in dieser Ψ -Variation ist in den beiden nächsten Abb. 4-43 und Abb. 4-44 zusammengefasst. Hierzu wird die Variation der Temperaturen \tilde{T} und des Tensidmassenbruchs $\tilde{\gamma}$ als Funktion des Anteils an Saccharose Ψ in der hydrophilen Phase aufgetragen. In den beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass sowohl die \tilde{T} -Werte wie auch der Tensidmassenbruch $\tilde{\gamma}$ am \tilde{X} -Punkt mit steigendem Zuckergehalt abfallen.

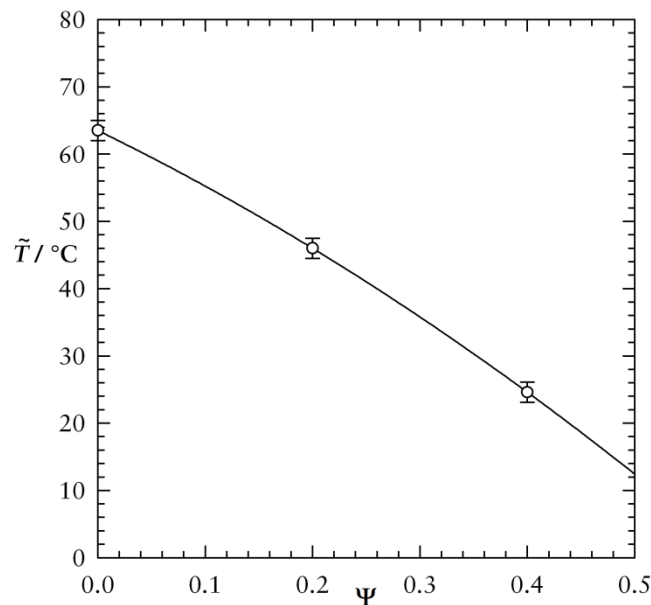


Abb. 4-43: \tilde{T} -Werte für die \tilde{X} -Punkte bei der Ψ -Variation des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSN-100}$ bei $\alpha = 0,40$ und $p = 220$ bar. Mit steigendem Ψ sinken die Werte stetig.

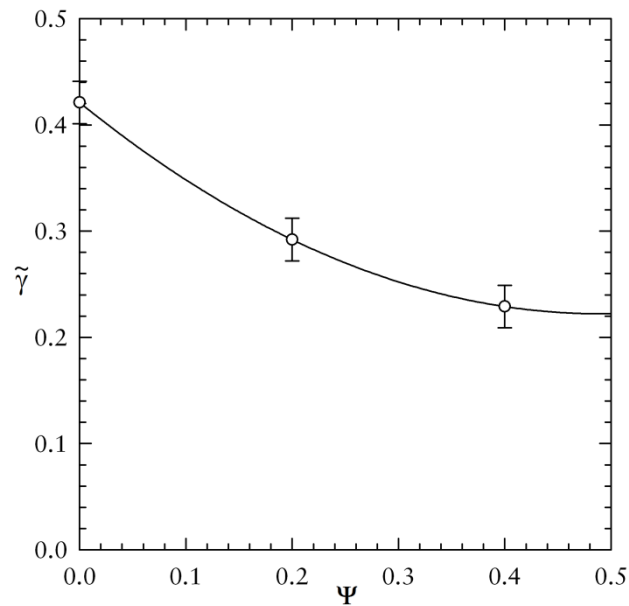


Abb. 4-44: $\tilde{\gamma}$ -Werte für die \tilde{X} -Punkte bei der Ψ -Variation des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSN-100 bei $\alpha = 0,40$ und $p = 220$ bar. Mit steigendem Ψ sinken die Werte stetig.

Der Einfluss des Zuckers auf die Temperaturlage des Phasenverhaltens kann hierbei wie folgt erklärt werden: Beim Lösen der Saccharose in der Wasserphase werden die gelösten Zuckermoleküle von Wassermolekülen hydratisiert, wobei die hierfür benötigten Wassermoleküle den hydrophilen Kopfgruppen der Tensidmoleküle, welche ebenfalls hydratisiert vorliegen, entzogen werden. Ein Effekt, der auch beim Lösen von Salz in der hydrophilen Phase beobachtet wird (siehe Abschnitt 4.1.2). Somit bleiben weniger Wassermoleküle zur Hydratisierung dieser Kopfgruppen, wodurch deren Volumen mit steigendem Zuckergehalt abnimmt. Durch die so kleineren Kopfgruppen kommt es zu einer Abnahme der spontanen Krümmung des amphiphilen Films um die Ölkomponente, was nach der Membrantheorie zu der oben beschriebenen Verschiebung des Phasenverhaltens zu tieferen Temperaturen führt. Da ein eher quadratischer Abfall der Temperatur \tilde{T} vorliegt, könnte darauf hindeuten, dass die Anzahl der Wassermoleküle, die eine Kopfgruppe hydratisieren, mit steigendem Saccharosegehalt abnimmt.

Wie bereits beschrieben hat das Hinzufügen von Saccharose zum System $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSN-100 auch eine Verschiebung der Phasengrenzen zu deutlich niedrigeren Tensidmassenbrüchen zur Folge. Diese Effizienzsteigerung kann wie folgt erklärt werden. So wird einmal durch die vom Zucker hervorgerufene Temperaturabsenkung die Dichte von CO_2 deutlich erhöht. Die so erhöhte Dichte der Ölkomponente führt hierbei wieder zu einer verstärkten, besseren Wechselwir-

kung zwischen Tensid und CO_2 , wodurch die verwendeten Tenside das CO_2 mit steigendem Zuckergehalt deutlich besser solubilisieren können, was zu der beobachteten Effizienzsteigerung des Systems führt.

Um weitere Einflüsse von Saccharose auf das Phasenverhalten von Mikroemulsion mit CO_2 als Ölkomponekte zu studieren, wurde im nächsten Schritt das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSN-100}$ bei $\alpha = 0,40$ und einem konstantem Saccharosegehalt von $\Psi = 0,40$ in Abhängigkeit des Druckes p gemessen. Hierbei wurden Drücke von $p = 300, 220$ und 160 bar gewählt. Die aus diesen Messungen resultierenden Phasendiagramme sind in Abb. 4-45 zusammengefasst.

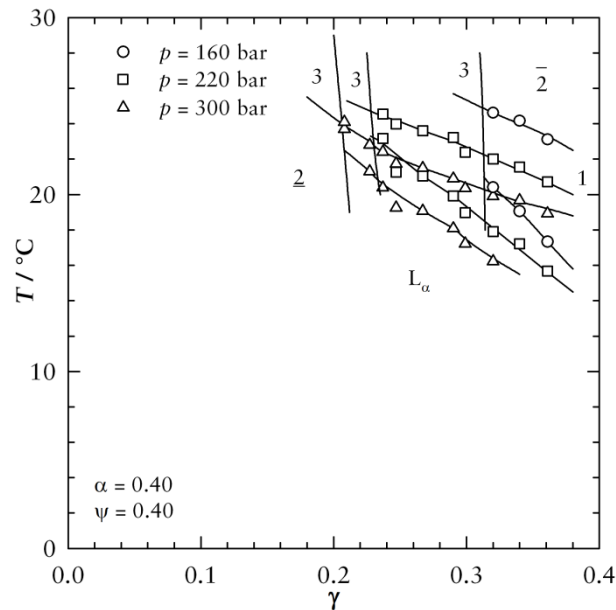


Abb. 4-45: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSN-100}$. Die Phasengrenzen werden bei Drücken von $p = 300, 220$ und 160 bar gemessen. Eine Absenkung des Drucks hat eine Verschiebung aller Phasengrenzen zu leicht höheren Temperaturen zufolge. Das System wird hierbei deutlich ineffizienter.

Es zeigt sich, dass bei einer Absenkung des Drucks ähnliche Effekte auftreten, wie sie schon bei den CO_2 -Mikroemulsionen ohne Zucker beobachtet werden konnten (siehe Abschnitt 4.1.11). So hat eine Verringerung des Drucks eine Verschiebung der Phasengrenzen zu größeren Tensidmassenbrüchen zur Folge. Die Temperatur \tilde{T} der \tilde{X} -Punkte bleibt mit $\tilde{T} = 24,1^\circ\text{C}$ bei $p = 300$ bar und $\tilde{T} = 24,9^\circ\text{C}$ bei $p = 160$ bar ähnlich konstant. Der $\tilde{\gamma}$ -Wert des Systems verschiebt sich hierbei von $\tilde{\gamma} = 0,21$ auf $\tilde{\gamma} = 0,31$. Ähnlich wie bei den im Abschnitt 4.1.11 untersuchten zuckerfreien Systemen kann zudem auch hier bei einer Absenkung des Drucks eine Aufweitung des Einphasengebietes beobachtet werden. Zum Vergleich sind der Verlauf des Tensidmassenbruchs $\tilde{\gamma}$ und der Temperatur \tilde{T} als Funktion des Druckes in den folgenden Abb. 4-46 und Abb. 4-47 dargestellt. Zusätzlich wird in die Abbildungen die

Druckabhängigkeit der $\tilde{\gamma}$ -Punkte des zuckerfreien Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ aufgetragen.

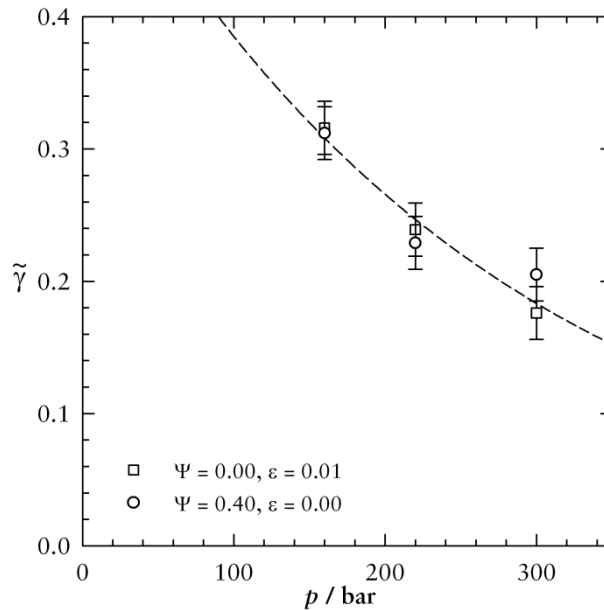


Abb. 4-46: Druckabhängigkeit des Tensidmassenbruchs $\tilde{\gamma}$ der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSN-100}$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$. Die Druckabhängigkeit der $\tilde{\gamma}$ -Lage von CO_2 -Mikroemulsionen wird hierbei durch das Hinzufügen von Saccharose nicht beeinflusst.

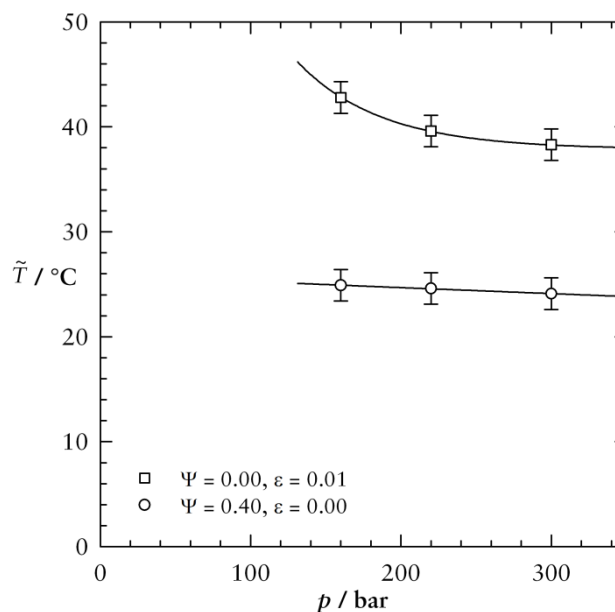


Abb. 4-47: Druckabhängigkeit der \tilde{T} -Werte der Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSN-100}$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$. Mit steigendem Druck sinken diese unabhängig vom Saccharosegehalt.

Wie aus dieser Auftragung zu erkennen ist, wird im betrachteten Druckbereich die Druckabhängigkeit des Phasenverhaltens von CO_2 -Mikroemulsionen nicht durch das Hinzufügen von Saccharose beeinflusst.

So kann in beiden Systemen mit steigendem Druck ein nahezu identischer Abfall des Tensidmassenbruchs $\tilde{\gamma}$ und der Temperaturen \tilde{T} beobachtet werden. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass die Änderungen des Phasenverhaltens, welche durch den Druck hervorgerufen werden, vorwiegend auf die Änderung der Eigenschaften des CO_2 (Dichte) mit dem Druck zurückzuführen sind.

In den vorangegangenen Abschnitten wurde extensiv das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mit normalen Alkanen, Propan und auch CO_2 als Ölkomponente untersucht. Hiermit ist die Grundlage für die folgenden beiden Abschnitte geschaffen. Mit dem detaillierten Wissen über das Phasenverhalten und die Phasengrenzen ist es möglich an diesen Mikroemulsionssystemen Strukturuntersuchungen sei es mit dynamischer Lichtstreuung oder Kleinwinkelneutronenstreuung durchzuführen.

Für die Experimente der dynamischen Lichtstreuung werden die Ergebnisse aus Abschnitt 4.3 herangezogen, um an der *CO_2 -emulsification failure boundary* den Radius der sphärischen Mizellen, geschwollen mit CO_2 , zu bestimmen.

Da auch mit der Kleinwinkelneutronenstreuung eine Bestimmung des Radius von geschwollenen Mizellen und der Größen der bikontinuierlichen Mikrostruktur möglich ist, dienen die Ergebnisse aus den Abschnitten 4.1 und 4.3 als Grundlage für diese Experimente.

4.5 Dynamische Lichtstreuung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Hochdruckzelle entwickelt (Abschnitt 3.2), mit der es möglich ist bei Drücken bis zu $p = 300$ bar dynamische Lichtstreuung (DLS) an Mikroemulsionen durchzuführen. Ziel war es, die Apparatur erfolgreich aufzubauen und in Betrieb zu nehmen. Hierbei sollte zuerst überprüft werden, ob der gewählte experimentelle Aufbau reproduzierbare und vor allem richtige Werte liefert. Hierfür werden Standardemulsionen von Latexpartikeln in Wasser mit einem definierten Radius benutzt. Wenn sich mit dem Instrument Werte in der richtige Größenordnung messen lassen, soll versucht werden, auch in dieser kleinen Messzelle das gleiche Phasenverhalten wiederzufinden, welches in den unter Abschnitt 3.1 vorgestellten Messzellen ausgemessen wurde. Sind all diese Bedingungen erfüllt, wird anschließend der Radius von Mizellen, geschwollen mit CO_2 , an der *CO_2 -emulsification failure boundary* bestimmt. Wie sich herausstellte, streuen einige der CO_2 -Mikroemulsionen stark. Somit war es möglich eine Messung in kurzer Zeit durchzuführen. Mit dieser Möglichkeit konnten Drucksprünge durchgeführt werden und diese mittels dynamischer Lichtstreuung verfolgt werden.

4.5.1 Messung mit Latex 107 nm

Um zu überprüfen, ob die Lichtstreuapparatur nach Aufbau und Justage richtige Werte bei der dynamischen Lichtstreuung ergibt, wurde mit einer Standardlatexpartikelemulsion (00876, Polystyrene Microspheres, Polyscience, Inc.) vermessen. Die Latexpartikel in der Lösung haben einen Durchmesser von 107 nm (überprüft mittels Elektronenmikroskopie, siehe Abb. 4-50). Es wurde eine verdünnte Lösung angesetzt und diese in die Messapparatur eingefüllt. In diesem Fall wurde darauf verzichtet, die Apparatur zu verschließen und somit mit einer offenen Apparatur die Messung durchgeführt. Für diese Standardmessung wurde in einem Winkelbereich von $40 \leq \theta / ^\circ \leq 140$ in 5° -Schritten das Streulicht detektiert. Exemplarisch ist in Abb. 4-48 die Autokorrelationsfunktion dieser Latexpartikelemulsion bei einem Winkel von 90° gezeigt.

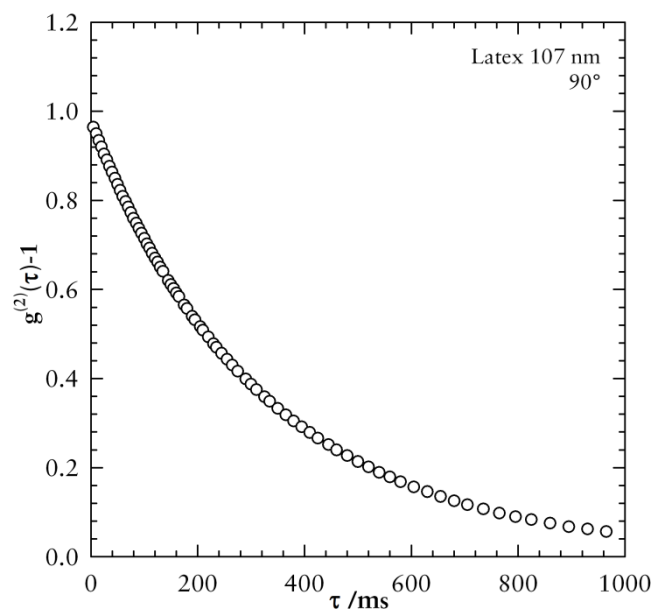


Abb. 4-48: Exemplarische Autokorrelationsfunktion einer Latexpartikelemulsion, gemessen bei $T = 25^\circ\text{C}$ und einem Winkel von 90° .

Aus all den Messungen wurde, wie unter Abschnitt 2.3.1 beschrieben, die Linienbreite Γ aus den Autokorrelationsfunktionen mit Hilfe der Programme Batcon und Contin ermittelt. Die Auftragung dieser Linienbreiten gegen das Quadrat des Streuvektors ist in der folgenden Abb. 4-49 dargestellt. Durch die Auftragung kann man erkennen, dass eine Anpassung einer Geraden durch den Ursprung an die Daten möglich ist, Abweichungen von der Geraden können durch das fehlende *index-matching*-Bad bedingt sein.

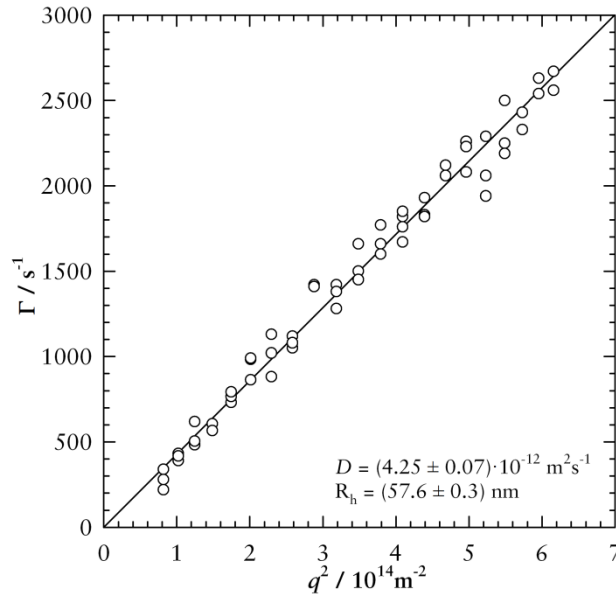


Abb. 4-49: Exemplarische Auftragung der Linienbreite Γ gegen den quadratischen Streuvektor q^2 einer Latexpartikel-emulsion (Durchmesser 107 nm), gemessen in der Hochdrucklichtstreuapparatur. Aus der Steigung lässt sich nach der LANDAU-PLATZEK-Beziehung $\Gamma = Dq^2$ der Diffusionskoeffizient D bestimmen und hieraus und nach STOKES-EINSTEIN der Radius R_h der Teilchen bestimmen. Hier $R_h = (57,6 \pm 0,3) \text{ nm}$.

Somit kann man annehmen, dass die LANDAU-PLATZEK-Beziehung mit $\Gamma = Dq^2$ für diese Latexteilchen erfüllt ist. Die Steigung der Geraden entspricht einem Diffusionskoeffizienten von $D = 4,25 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Mit diesem Diffusionskoeffizienten lässt sich nach STOKES-EINSTEIN, siehe Gleichung (2-22), ein hydrodynamischer Radius von $R_h = 57,6 \text{ nm}$ berechnen. Dieser Radius stimmt fast mit dem vom Hersteller angegebenen Radius überein. Die kleine Abweichung für den Durchmesser lässt sich dadurch erklären, dass mit der dynamischen Lichtstreuung der hydrodynamische Radius bestimmt wird und nicht wie bei der Elektronenmikroskopie der reale Radius der Teilchen. Wenn die LANDAU-PLATZEK-Beziehung, wie in diesem Fall, erfüllt ist, kann man auch für jeden einzelnen Streuvektor, respektive Streuwinkel, einen Diffusionskoeffizienten bestimmen. Mit diesem Diffusionskoeffizienten lässt sich dann auch ein entsprechender Radius nach Gleichung (2-22) bestimmen. Die berechneten Radien in Abhängigkeit vom Streuwinkel sind in der folgenden Abb. 4-50 zusammengefasst. Mit dieser Auftragung kann man auf mögliche Winkelabhängigkeiten der berechneten Größen schließen. Wie man sieht, liegen die Werte stochastisch um den Mittelwert von $R_h = 58,0 \text{ nm}$ verteilt vor. Die Standardabweichung σ ist hier $4,1 \text{ nm}$ und berechnet sich durch das gewichtete Mittel. Fast alle Werte liegen in einem Bereich von 2σ um den Mittelwert. Durch die Berechnung des gewichteten Mittels liegt entsprechend eine deutlich größere Standardabweichung vor.

Für die Polydispersität im Radius der Latexpartikel errechnet sich so ein Wert von $p(r) = 0,005$. So kann man auch durch diese DLS-Messung nachweisen, dass es sich um sehr monodisperse Latexpartikel handeln muss.

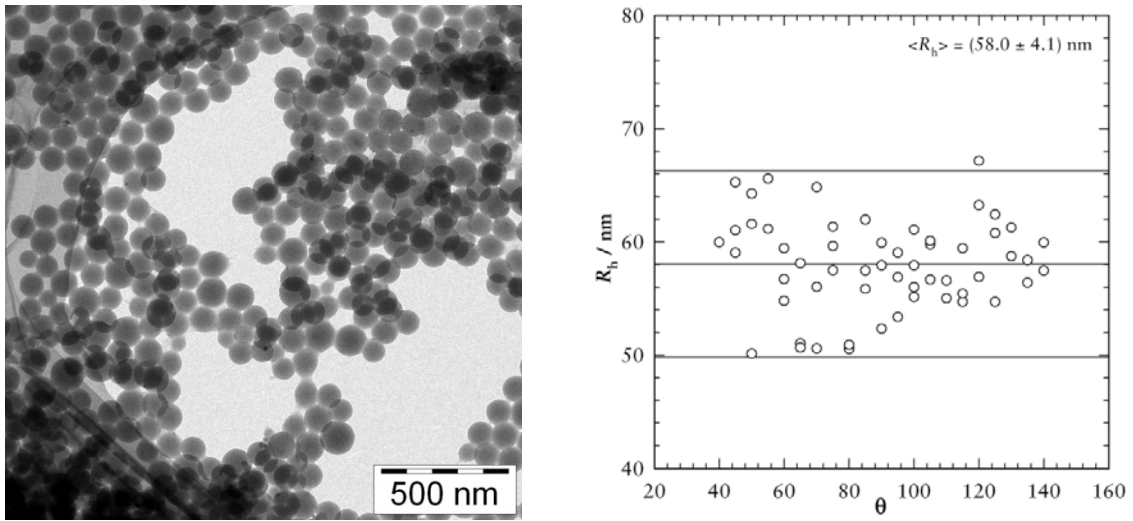


Abb. 4-50: links: TEM-Bilder der Latexpartikel [206]. rechts: Winkelabhängigkeit der berechneten hydrodynamischen Radien R_h nach der STOKES-EINSTEIN-Beziehung. Es ist kein Trend zu erkennen. Der gekennzeichnete Bereich um den Mittelwert entspricht 2σ .

4.5.2 Ausmessen der Phasengrenzen

Alle Vorbereitungen für die Lichtstremessungen sind nicht in der kleinen Messzelle der HPDLS-Zelle durchgeführt worden, sondern in der Phasenbeobachtungszelle, bei der das gesamte Phasenvolumen einsehbar ist. Es muss überprüft werden, ob sich die gleichen Phasengrenzen auch in der HPDLS-Messzelle wiederfinden.

Als ein Beispiel hierfür wurden die Phasengrenzen des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100 mit $\gamma_a = 0,15$, $\varepsilon = 0,01$, $w_B = 0,14$ und einem Druck von $p = 220 \text{ bar}$ in der HPDLS-Messzelle ausgemessen.

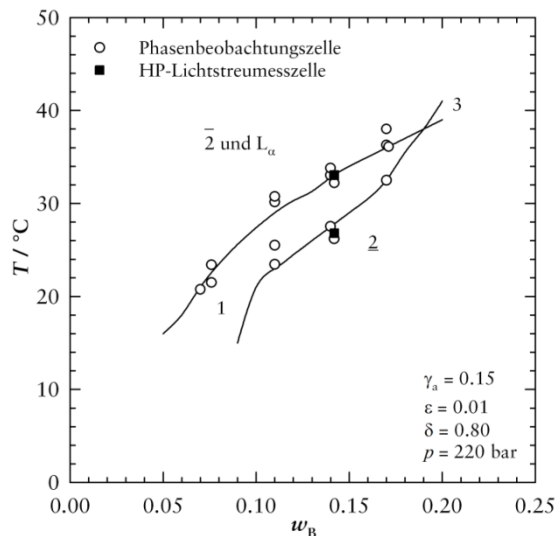


Abb. 4-51: $T-w_B$ -Schnitt des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100. Die Phasengrenzen lassen sich in der Lichtstreuapparatur reproduzieren.

Der Vergleich der Lage der Phasengrenzen ist in Abb. 4-51 gezeigt. Innerhalb der Fehlergrenzen lassen sich die Phasengrenzen auch in der etwas kleineren HPDLS-Messzelle wiederfinden. Entsprechend kann auch die lamellare Phase oberhalb des einphasigen Kanals detektiert werden. Bei diesen Werten wurde dann an der Phasengrenze zwischen 2 und 1 eine DLS-Messung im Winkelbereich $15 \leq \theta/^\circ \leq 159$ durchgeführt ($T = 26,5^\circ\text{C}$). Die Auftragung der hieraus resultierenden Linienbreite Γ gegen das Quadrat des Streuvektors q entnimmt man folgender Abb. 4-52. Auch hier ist zu erkennen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Γ und q^2 besteht. Der Diffusionskoeffizient aus der Steigung der angepassten Geraden ergibt sich zu $D = (1,95 \pm 0,08) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

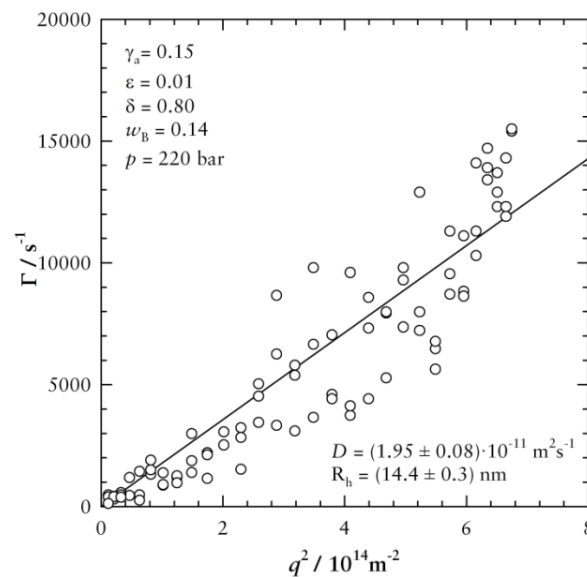


Abb. 4-52: Auftragung der Linienbreite Γ gegen den quadratischen Streuvektor q^2 des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/\text{Zonyl FSN-100}$. Auch hier ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Aus den Berechnung ergibt sich $R_h = 14 \text{ nm}$.

Hieraus berechnet sich nach Gleichung (2-22) ein hydrodynamischer Radius von $R_h = (14,4 \pm 0,3) \text{ nm}$ für die mit CO_2 geschwollenen Mizellen. Nimmt man wieder einen linearen Zusammenhang zwischen Γ und q^2 an, kann man entsprechend für jeden Streuvektor einen eigenen Radius berechnen. Die Winkelabhängigkeit der Radien ist in Abb. 4-53 gezeigt.

Aus Abb. 4-53 entnimmt man einen mittleren Radius von $R_h = 18,1 \text{ nm}$ und insgesamt eine Polydispersität von $p(r) = 0,17$. Innerhalb der Fehlergrenzen errechnen beide Methoden einen gleichen Radius.

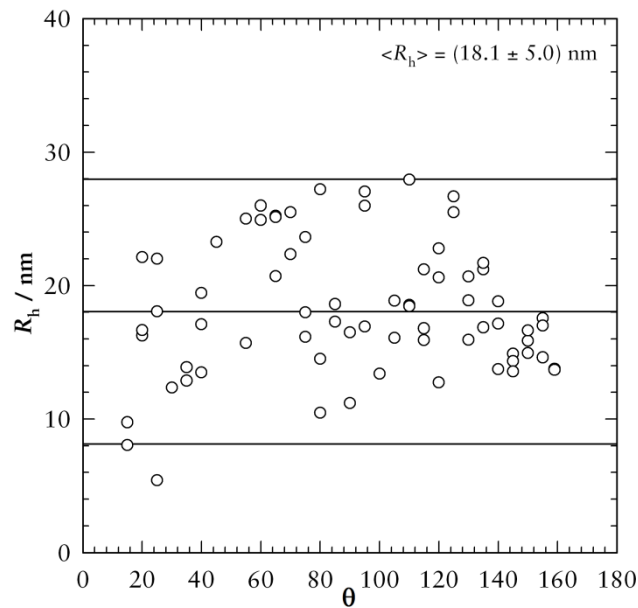


Abb. 4-53: Winkelabhängigkeit der berechneten hydrodynamischen Radien R_h nach der STOKES-EINSTEIN-Beziehung für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100. Die gegenzeichnete Bereich um den Mittelwert entspricht 2σ .

4.5.3 Drucksprünge mit Zonyl FSN-100 und Lutensol XL 60

Die entscheidende Frage ist, was die vorhandenen Mizellen machen, wenn sich der Druck ändert. Nach POSME wird im dritten Schritt der Druck auf das System reduziert. Da ein überkritisches Fluid vorliegt, ändert sich die Dichte des Fluids bei einer Druckabsenkung von einer flüssigkeitsähnlichen zu einer gasähnlichen Dichte. Das bedeutet, dass die vorher kleinen Mizellen, unter Druck, bei Druckabsenkung größer werden. Um dies zu überprüfen wurde an dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100 bei $\gamma_a = 0,15$, $\varepsilon = 0,01$, $w_b = 0,14$ bei einem Anfangsdruck von $p = 220$ bar schnelle Drucksprünge durchgeführt, ohne dass sich das System eintrübt. Diese Drucksprünge wurden dann mittels DLS bei einem konstanten Winkel von 90° verfolgt. Wichtig hierbei ist, dass die Dauer der jeweiligen Messungen für die DLS auf 30 s eingestellt ist. Dies ist möglich, da die Intensität des Streulichts der angesetzten Probe hoch genug war, und somit die Fluktuation des Streulichts schnell korreliert werden konnten. In der folgenden Abb. 4-54 ist die erste Versuchsreihe an der *CO₂-emulsification failure boundary* gezeigt ($T = 28,4^\circ\text{C}$). Die Drucksprünge wurden mit einem neuen Ansatz für das oben genannte System durchgeführt, d.h. es erfolgte eine neue Einwaage für die benötigte Tensidmischung und CO_2 -Menge.

Bei einem Druck von $p = 220$ bar findet sich im Rahmen der Fehlergrenzen ein gleich großer hydrodynamischer Radius R_h für die mit CO_2 angeschwollenen Mizel-

len wie in der Untersuchungen vorher (siehe Abb. 4-52 und Abb. 4-53). Das heißt, die Ergebnisse sind reproduzierbar.

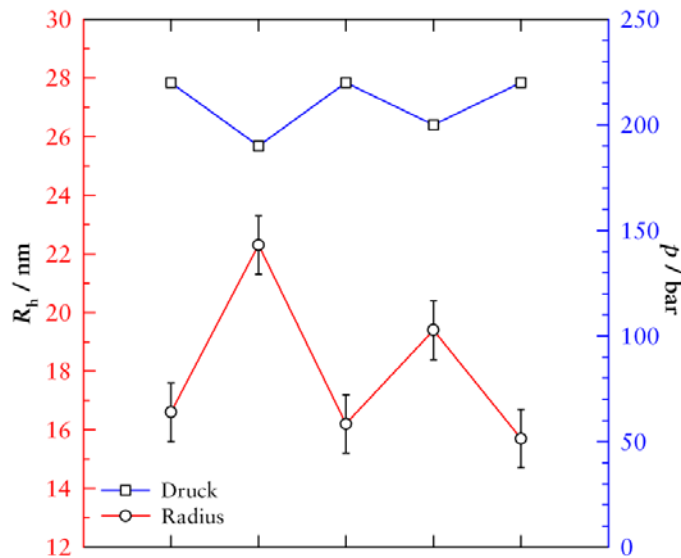


Abb. 4-54: Druckvariation in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL60/Zonyl FSN-100 bei $\gamma_a = 0,15$, $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,80$, $w_B = 0,14$. Es ist eine Druckabhängigkeit des Radius R_h zu erkennen. Bei $p = 220$ bar liegt ein Radius von ca. 16 nm vor, wird der Druck auf $p = 190$ bar abgesenkt, wird ein Radius von ca. 22 nm detektiert. Dieses Anschwellen ist reversibel. Bei einem Druck von $p = 200$ bar erhält man einen Radius von ca. 19 nm (Winkel: 90°).

Durch eine Druckabsenkung auf $p = 190$ bar wird ein größerer hydrodynamischer Radius von $R_h = 22$ nm gemessen. Die Mizellen sind größer geworden. Direkt nach der Messung wird der Druck wieder auf die ursprünglichen $p = 220$ bar erhöht. Eine Überprüfung des Radius ergibt einen Radius von $R_h = 16$ nm, gleich groß zum Ausgangswert. Die darauffolgende Absenkung auf $p = 200$ bar hat eine Zunahme des Radius auf $R_h = 19$ nm zur Folge. Das bedeutet, die Mizellen sind nicht so stark angeschwollen wie im ersten, größeren Drucksprung. Beim darauffolgenden Erhöhen des Drucks zurück auf $p = 220$ bar kann wieder ein gleichgroßer Radius wie zuvor von $R_h = 16$ nm detektiert werden.

Diese durchgeführten Drucksprungexperimente zeigen zum ersten Mal einen experimentellen Beweis, dass ein Anschwellen der mit CO_2 gefüllten Mizellen möglich ist, was für eine Umsetzung nach POSME erforderlich ist.

Natürlich kommt die Frage auf, ob sich auch diese Ergebnisse reproduzieren lassen. Um den Beweis anzutreten, wurde zu einem späteren Zeitpunkt, mit einer neuen Mischung unter den gleichen Bedingungen das Drucksprungexperiment noch einmal wiederholt ($T = 27,3^\circ\text{C}$) und wieder bei einem konstanten Winkel von 90° die DLS-Messung durchgeführt. Die Temperaturschwankung ist durch Fehler in der Einwaage und dem Befüllen der Apparatur bedingt, jedoch findet sich das gleiche Phasenverhalten, nur zu entsprechenden Temperaturen verschoben. Hieraus resultiert auch

ein etwas größerer Anfangsradius von $R_h = 22$ nm. Innerhalb der Fehlergrenzen kann man davon ausgehen, dass man einen möglichst ähnlichen Startpunkt gewählt hat. In der folgenden Abb. 4-55 sind die Ergebnisse der schnellen Drucksprünge zusammengefasst. Startpunkt war wieder ein Druck von $p = 220$ bar, bei dem auch die Phasengrenzen ausgemessen wurden. In einer Folge von neun Drucksprüngen wurde der Druck systematisch von $p = 220$ bar auf $p = 200$ bar abgesenkt und danach direkt wieder erhöht. Zwischendurch wurde jeweils eine DLS-Messung durchgeführt. Wie man sieht ist auch bei diesem Experiment eine Druckabhängigkeit des hydrodynamischen Radius zu erkennen. Der Radius wird bei einer Druckabsenkung von $\Delta p = 20$ bar im Mittel um $\Delta R_h = 6,6$ nm größer und danach entsprechend wieder kleiner. Wird der Druck um $\Delta p = 30$ bar abgesenkt, vergrößert sich der Radius ebenfalls systematisch. Wird der Druck um $\Delta p = 20$ bar erhöht auf $p = 240$ bar ist auch ein kleinerer hydrodynamische Radius zu detektieren. Am Ende des Experiments bei einem Druck von $p = 220$ bar wird ein Radius von $R_h = 18,7$ nm errechnet.

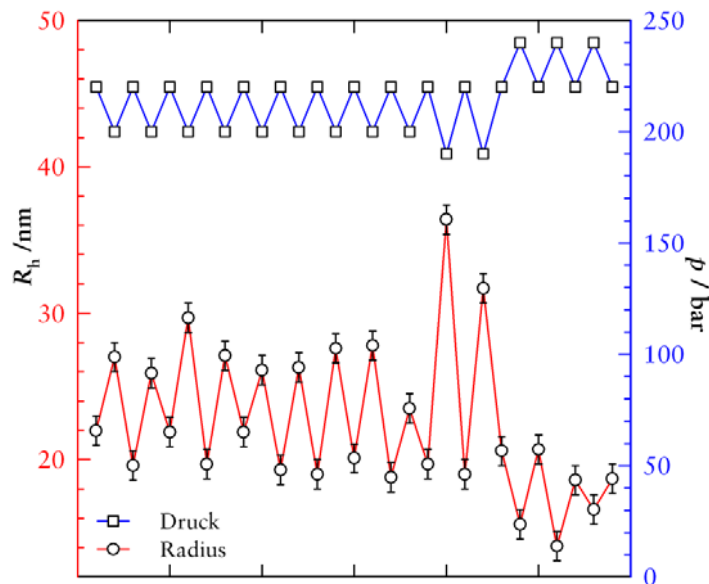


Abb. 4-55: Zu einem späteren Zeitpunkt wiederholte Drucksprünge mit einem neuen Ansatz des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL60}/\text{Zonyl FSN-100}$ bei $\gamma_a = 0,15$, $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,80$, $w_b = 0,14$. Auch hier ist die gleiche Druckabhängigkeit des Radius zu erkennen.

Somit kann man bei Betrachten der Druckabhängigkeit des hydrodynamischen Radius mehrere Schlussfolgerungen treffen. Der Radius verhält sich genau so, wie man es nach POSME erwarten würde, bei Druckabsenkung wird er größer, bei Erhöhung kleiner. Ein weiterer bemerkenswerter Aspekt ist, dass dieser Vorgang vollkommen reversibel ist. Der gemessene Radius bei dem Druck von $p = 220$ bar schwankt innerhalb der Fehlergrenzen stets um den Mittelwert von $R_h^{220 \text{ bar}} = (20,0 \pm 1,1)$ nm.

4.6 Neutronenkleinwinkelstreuung

Neben den in Abschnitt 4.5 gezeigten dynamischen Lichtstreuexperimenten unter Druck wurde die Mikrostruktur der in dieser Arbeit formulierten CO₂-Mikroemulsionen (siehe Kapitel 4.1 und 4.3) mit Kleinwinkelneutronenstreuung charakterisiert. Diese Messungen sollten Informationen über die Abhängigkeit der Mikrostruktur von den eingesetzten Tensiden, dem CO₂-Gehalt in der Mikroemulsion und vom Druck geben. Als weitere Charakteristika für die CO₂-Mikroemulsionen können dann aus systematischen SANS-Messungen auch Größen wie die spezifische interne Grenzfläche, die monomere Löslichkeit der Tensids in CO₂ und auch die Polydispersität von Mizellen, geschwollen mit CO₂, bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, eine neue Hochdruckzelle für SANS-Messungen entwickelt und aufgebaut. Die bisher in der Literatur veröffentlichten SANS-Untersuchungen an Wasser-in-CO₂-Mikroemulsionen gehen von einer kugelförmigen Nanostruktur aus, und können die erhaltenen SANS-Spektren mit dem entsprechenden Formfaktor anpassen. Bisher wurde in der Literatur jedoch noch kein SANS-Spektrum gezeigt, das von einer bikontinuierlichen CO₂-Mikroemulsion aufgenommen wurde.

4.6.1 Phasenverhalten mit D₂O als Kontrastmittel

Im Grundlagenteil wurde erläutert, dass der Vorteil der Neutronenstreuexperimente gegenüber der Röntgenstreuung in der Möglichkeit zur Kontrastvariation liegt. Als Kontrastmittel wird häufig D₂O eingesetzt (siehe Abb. 2-17 und Abb. 2-18). Abb. 4-56 zeigt, dass der Tausch von H₂O gegen D₂O in dem System H₂O/D₂O/NaCl - CO₂ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100 bei $\alpha = 0,40$, $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,80$ und einem konstanten Druck von $p = 220$ bar die Phasengrenzen nur leicht zu tieferen Temperaturen verschiebt.

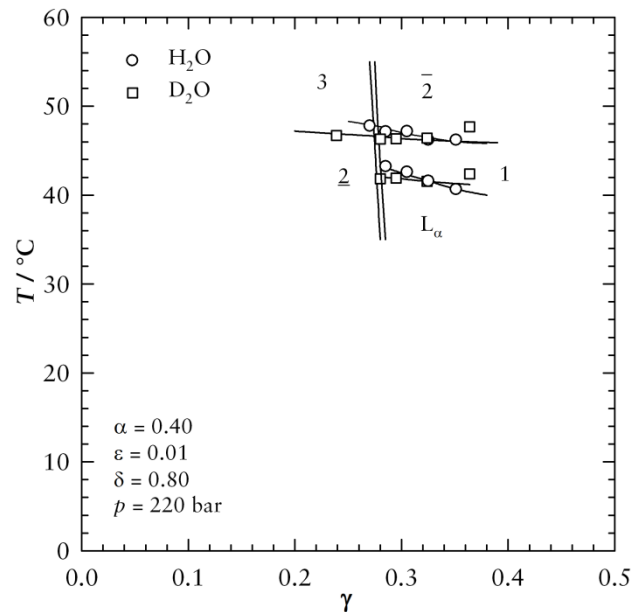


Abb. 4-56: Der Tausch von H_2O gegen D_2O in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100 hat nur einen geringen Temperatureffekt. Die Phasengrenzen verschieben sich leicht zu tieferen Temperaturen. Der Tausch hat keinen Einfluss auf die Effizienz.

Dieser Trend ist für Systeme aus $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} - n\text{-Alkan} - \text{C}_i\text{E}_j$ unter Normaldruck bekannt. Zu beachten ist, dass der Tausch von leichtem gegen schweres Wasser keine Auswirkung auf die Effizienz des Systems hat. Der \tilde{X} -Punkt liegt noch bei $\tilde{\gamma} = 0,28$. So war es möglich, die in Köln mit H_2O charakterisierten Systeme direkt vor Ort am ILL in Grenoble statt mit H_2O entsprechend mit D_2O anzusetzen.

Zu Überprüfung wurden alle Phasengrenzen vor Ort ausgemessen, da es bei Befüllung der Apparatur zu Fehlern in der Zusammensetzung der Proben kommen kann.

4.6.2 Gewählte Parameter des Spektrometers D11

Die in diesem Kapitel gezeigten SANS-Spektren wurden alle innerhalb von drei Messzeiten im Februar, März und September 2007 am ILL, Grenoble aufgenommen. Die gewählten Parameter für das verwendete Spektrometer D11 sind nicht immer identisch. Die folgende Tabelle zeigt die Übersicht über diese, mit der Anzahl an Tagen und den eingestellten q -Bereich. Für eine Probe wurde während der dritten Messzeit die Streuung bei einer weiteren Probe-Detektor-Distanz für ultrakleine Streuwinkel bei 34 m gemessen.

Tab. 4-1: Übersicht über die gewählten Parameter des Spektrometers D11

Proposal	Tage	$\lambda / \text{\AA}$	$\Delta\lambda/\lambda$	Blende /mm	Distanz Probe/Detektor /m	Distanz Kollimation /m	q -Bereich / \AA^{-1}
TEST1216	1	4,51	0,09	8	1,1 / 5 / 16	5,5 / 8 / 16,5	0,0043 - 0,4
9-10-879	2	4,51	0,09	8	1,1 / 4,5 / 16	5,5 / 8 / 16,5	0,0043 - 0,4
TEST1341 9-10-887	4	6	0,09	5	1,1 / 4,5 / 16 / 34	5,5 / 8 / 16,5 / 34	0,0016 - 0,33

Da alle Rohdaten nach dem gleichen Verfahren, siehe 2.4.3, bearbeitet und absolute Intensitätswerte berechnet wurden, können die Spektren von verschiedenen Messzeiten mit einander verglichen werden.

4.6.3 Bikontinuierliche CO₂-Mikroemulsionen (Bulkkontrast)

In dieser Arbeit wurde erstmals systematisch das Streuverhalten einphasiger CO₂-Mikroemulsionen nahe des \tilde{X} -Punktes untersucht. Für Wasser-Öl-Mikroemulsionen unter Normaldruck konnte mit verschiedenen Methoden [207,208] gezeigt werden, dass die Struktur nahe des \tilde{X} -Punktes bikontinuierlich ist. Simulationen solch einer bikontinuierlichen Struktur von DE GENNES [209] durch eine Aufteilung dieser in Kuben sagen eine charakteristische Größe für die Mikrostruktur von

$$\xi = a \frac{\phi(1 - \phi)}{S} \quad (4-2)$$

voraus. Bei DE GENNES wird für den Vorfaktor a ein Wert von $a = 6$ angenommen. Berechnungen gestützt auf SANS-Messungen zeigen, dass der Wert mit $a = 7,16$ [210] in der gleichen Größenordnung liegt. In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob auch bei CO₂-Mikroemulsionen solch eine bikontinuierliche Mikrostruktur vorliegt. Die aufgenommenen SANS-Spektren werden im mittleren q -Bereich im Bereich des Maximums mit Hilfe der TEUBNER-STREY-Formel (2-34) ausgewertet. Exemplarisch ist in der folgenden Abb. 4-57 die Anpassung mit Hilfe der modifizierten TS-Formel (2-38) für das System H₂O/NaCl - CO₂ - Lutensol XL 80/Zonyl FSH gezeigt. Aus dieser Anpassung erhält man die Werte für ξ_{TS} , d_{TS} und den Amphipilicity-Faktor f_a (siehe Abschnitt 2.4.4).

Der qualitativ sehr ähnliche Verlauf der gezeigten Spektren, verglichen mit literaturbekannten Streudaten, und die Lage der SANS-Messpunkte im T - γ -Diagramm (Einphasengebiet, nahe des \bar{X} -Punktes) deutet auf eine bikontinuierliche Mikrostruktur hin. Für weitere Nachweise der bikontinuierlichen Mikrostruktur sollten weitere Untersuchungsmethoden, wie die Transelektronenmikroskopie, mit einem an Hochdruck angepassten Aufbau, herangezogen werden.

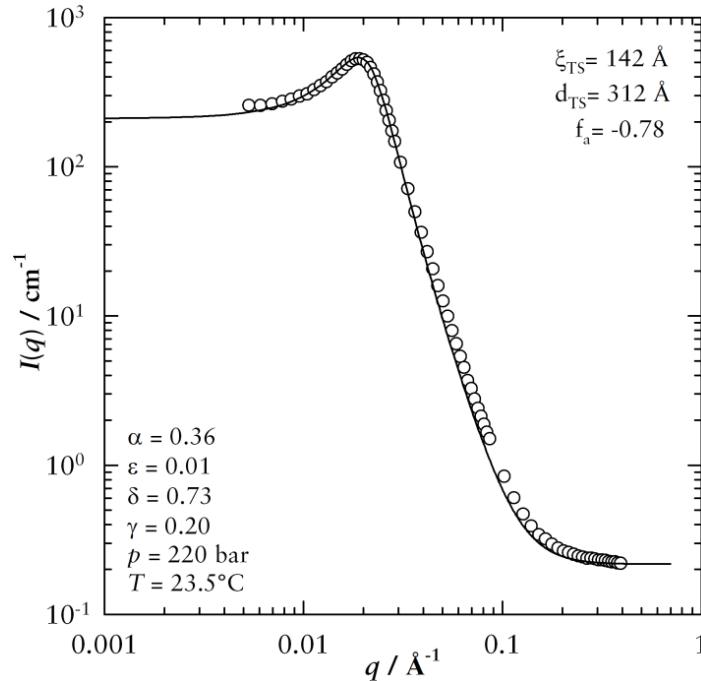


Abb. 4-57: Exemplarisches Bulkkontrastspektrum für eine bikontinuierliche CO_2 -Mikroemulsion des Typs $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 80/Zonyl FSH. Der verbreiterte Streupeak bei mittleren q -Werten kann mit der TEUBNER-STREY-Formel angepasst werden.

Man sieht, dass der Streupeak mit der TEUBNER-STREY-Formel quantitativ angepasst werden kann. Bei großen q -Werten weicht die angepasste Kurve systematisch von den Messwerten ab. Dies lässt sich durch vorhandene Mehrfachstreuung der Probe erklären, da die Schichtdicke der Probe 2 mm beträgt. Für die Domänengröße der bikontinuierlichen Mikrostruktur dieser CO_2 -Mikroemulsion ergibt sich ein Wert von $\frac{d_{\text{TS}}}{2} = 156 \text{ \AA}$. Die Domänengröße liegt somit in der gleichen Größenordnung wie die von Mikroemulsionen unter Normaldruck bei ähnlicher Zusammensetzung. Auch der Wert $f_a = -0,78$ spricht für eine gut strukturierte, bikontinuierliche CO_2 -Mikroemulsion.

Um eine Aussage über die spezifische interne Grenzfläche zu machen und hiermit einen Wert für den Volumenbruch an Tensid in der Grenzfläche zu bestimmen, werden die Messwerte bei großen q , dem POROD-Bereich, ausgewertet.

Hierbei wird die von STREY erweiterte Beschreibung von POROD (2-43) benutzt. Für eine Anpassung der Messdaten wird die inkohärente Streuung I_b von den Messdaten abgezogen. In der folgenden Abb. 4-58 ist der $e^{-q^2 t^2}$ -Abfall der um die inkohärente Streuung korrigierten Daten zu sehen. Man erkennt geringe Abweichungen der angepassten Kurve im Bereich der größten q -Werte. Diese systematische Abweichung könnte durch einen zusätzlichen kleinen Filmkontrastbeitrag bedingt sein. Die Intensität des reinen Filmkontrastes hat bei großen q -Werten einen q^{-2} -Abfall und somit in diesem Bereich noch größere Werte für die Intensität verglichen mit dem Bulkkontrast mit einer q^{-4} -Abhängigkeit. Dies erschwert eine Auswertung und Anpassung des Parameters t .

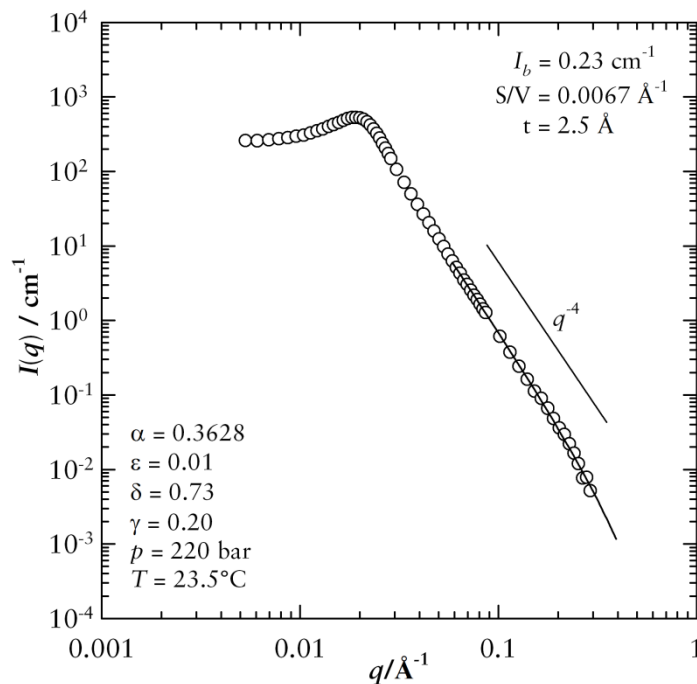


Abb. 4-58: Exemplarisches Bulkkontrastspektrum für eine bicontinuierliche CO_2 -Mikroemulsion des Typs $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 80}/\text{Zonyl FSH}$. Die inkohärente Streuung I_b ist von den Messwerten abgezogen worden.

In diesem Beispiel erhält man aus der Anpassung einen Wert von $S/V = 0,0067 \text{ \AA}^{-1}$ für die spezifische interne Grenzfläche. Auch dieser Wert liegt in den erwarteten Größenordnungen. In den folgenden Abschnitten werden zuerst die SANS-Spektren gezeigt und diskutiert, bei denen eine Variation in der Tensidmischung und der Zusammensetzung der Mikroemulsion durchgeführt wurde. Anschließend werden die SANS-Spektren gezeigt, die bei Temperatur- oder Druckvariationen aufgenommen wurden.

4.6.4 δ -Variation mit Lutensol XL 60 und Zonyl FSH

In Abb. 4-15 ist die δ -Variation in dem System $H_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol XL 60/Zonyl FSH$ gezeigt. Bei den Untersuchungen des Phasenverhaltens konnte beobachtet werden, dass sich die Phasengrenzen durch die Erhöhung des Anteils δ in der Tensidmischung deutlich zu kleineren γ -Werten und auch zu tieferen Temperaturen verschieben. Für die bikontinuierliche Mikrostruktur nahe am \bar{X} -Punkt bedeutet dies, dass die Grenzfläche zwischen Wasser und CO_2 kleiner wird und somit die Strukturen größer werden sollten. Der Gang zu größeren δ -Werten, sprich größerem Anteil an Zonyl FSH, wurde mittels SANS-Messungen nahe dem \bar{X} -Punkt untersucht. Die erhaltenen SANS-Spektren sind der folgenden Abb. 4-59 zusammengefasst. Hierbei sind die Kurven in Abhängigkeit des effektiven δ -Wertes, siehe Abschnitt 5.1, aufgetragen. Für einen besseren Vergleich sind die Intensitäten der Spektren bei $\delta = 0,31$ und $\delta = 0,73$ mit einem Faktor multipliziert worden, damit sich die Spektren nicht überlagern. Bei jedem der Spektren ist ein ähnlicher Verlauf der Kurven zu beobachten. Nach einem Durchlaufen eines breiten Maximums bei mittleren q -Werten fallen alle Kurven monoton ab und laufen in den inkohärenten Untergrund aus. Der Peak kann mit Hilfe der TEUBNER-STREY-Formel angepasst werden. Der POROD-Bereich bei großen q -Werten entsprechend mit der erweiterten Variante nach STREY. Die hierfür relevanten Parameter und die erhaltenen Ergebnisse der Anpassung sind in der folgenden Tab. 4-2 zusammengefasst.

Mit steigendem Anteil δ an Fluortensid Zonyl FSH verschiebt sich der Peak zu kleineren q -Werten. Entsprechend wird Periodizität d_{TS} größer. Startet man bei $d_{TS} = 77,9 \text{ \AA}$ bei dem System $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol XL60$ ohne Fluortensid steigt der Wert auf $d_{TS} = 261,4 \text{ \AA}$ bei $\delta = 0,73$ in dem System $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol XL 60/Zonyl FSH$ an.

Tab. 4-2: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse der Anpassungen mit der TEUBNER-STREY-Formel für den Peak (oberer Teil) und des POROD-Bereichs (unterer Teil) für das System $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol XL 60/Zonyl FSH$ (δ -Variation) mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,4$ und konstantem Druck von $p = 220 \text{ bar}$.

δ	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	f_a
0,00	41,4	77,9	-0,83
0,31	67,9	128,2	-0,83
0,73	128,6	261,4	-0,81

δ	ϕ_1	ϕ_2	I_b / cm^{-1}	$S/V / \text{\AA}^{-1}$	$t / \text{\AA}$	F_{Test}	$\phi_{C+D,i}$	$\phi_{C+D,monB}$
0,00	0,252	0,205	0,75	0,022	5	2,17	0,286	0,249
0,31	0,398	0,264	0,44	0,014	2	1,53	0,192	0,183
0,73	0,495	0,311	0,29	0,0088	2,5	0,45	0,131	0,098

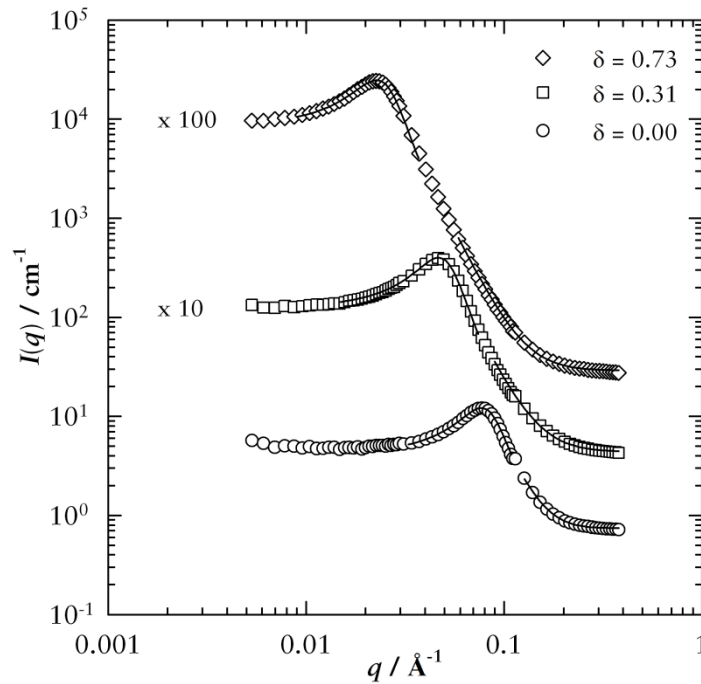


Abb. 4-59: SANS-Spektren des Systems $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSH mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,4$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar. Für einen besseren Vergleich der Kurven sind die Intensitäten bei $\delta = 0,31$ und $\delta = 0,73$ mit einem entsprechend Faktor multipliziert. Mit steigendem Anteil δ des Fluortensids Zonyl FSH verschiebt sich der Peak zu kleineren q -Werten.

Dies entspricht einer mittleren Domänengröße von $d_{\text{TS}}/2 = 137 \text{ \AA}$. Neben der Periodizität wird auch die Korrelationslänge ξ_{TS} größer. Bei allen Kurven wurde ein Amphiphilicity-Faktor von $f_a \approx -0,8$ gefunden. Dies lässt nach Abb. 2-19 auf gut strukturierte Mikroemulsionen schließen.

Bei der Anpassung des POROD-Bereichs wurde eine Annahme gemacht. Die Anpassung gilt nur für einen reinen Bulkkontrast. Betrachtet man aber die Streulängendichten von D_2O , CO_2 und der eingesetzten Tenside, siehe Abb. 2-17, erkennt man, dass die Streulängendichte von CO_2 immer etwas größer als die des Tensidfilms ist, wenn ein Anteil an nichtfluorierten Tensiden ($\rho_n \approx 0,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$) in der Mischung vorhanden ist. Deshalb wurde für die Berechnung bei Mischungen aus nichtfluorierten und fluorierten Tensiden der Volumenbruch des Tensids für die Berechnung des reinen Bulkkontrastes nicht mit einbezogen. Der Bulkkontrast wird nur durch D_2O und CO_2 gebildet. Bei den Untersuchungen in denen nur fluorierte Tenside eingesetzt werden, kann davon ausgegangen werden, dass der Tensidfilm und das CO_2 eine ähnliche Streulängendichte besitzen. Aus diesen Annahmen ergeben sich einige Anpassschwierigkeiten an die Streukurven.

Da ein gewisser Filmkontrast bei den hohen Anteilen an nichtfluorierten Tensiden vorhanden ist, ist eine Anpassung des Parameters t schwer möglich. Zudem weicht der Wert für F_{Test} bei $\delta = 0,00$ stark von 1 ab. Jedoch erkennt man in Tab. 4-2, dass der Wert mit steigendem δ kleiner wird.

Für die Berechnungen müssen die gegebenen Werte wie γ , α auf das entsprechende $\phi_{\text{C+D}}$ und $\phi_{\text{D}_2\text{O}}$ umgerechnet werden. Weiterhin muss beachtet werden, dass H_2O und D_2O unterschiedliche Dichte haben. Für $\phi_{\text{D}_2\text{O}}$ ergibt sich

$$\phi_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{\rho_A}{\rho_B(1 - \alpha_{\text{D}_2\text{O}}) + \rho_A\alpha_{\text{D}_2\text{O}}} \cdot \alpha_{\text{D}_2\text{O}} \quad . \quad (4-3)$$

Für die Umrechnung des Tensidmassenbruchs γ auf den Volumenbruch $\phi_{\text{C+D}}$ ergibt sich dann analog

$$\phi_{\text{C+D}} = \frac{1}{\rho_C(1 - \gamma) \left(\frac{1 - \alpha_{\text{D}_2\text{O}}}{\rho_A} + \frac{\alpha_{\text{D}_2\text{O}}}{\rho_B} \right) + \gamma} \cdot \gamma \quad . \quad (4-4)$$

Aus der Anpassung ergibt sich ein Wert für die spezifische interne Grenzfläche S/V , der mit steigendem δ immer kleiner. Mit Gleichung (2-44) kann man daraus einen Wert für den Volumenbruch der Tensidmischung in der Grenzfläche $\phi_{\text{C+D},i}$ berechnen. Wie man Tab. 4-2 entnimmt, sinkt der Volumenbruch analog zum kleiner werdenden S/V . Mit folgender Formel

$$\phi_{\text{C+D},\text{monB}} = \frac{\phi_{\text{C+D}} - \phi_{\text{C+D},i}}{\phi + \phi_{\text{C+D}} + \phi_{\text{C+D},i} - \phi\phi_{\text{C+D}}} \quad . \quad (4-5)$$

lässt sich dann der Volumenbruch an monomer gelöstem Tensid in CO_2 bestimmen. Hierbei wird angenommen, dass die monomere Löslichkeit der Tenside in Wasser vernachlässigbar klein ist. In der folgenden Abb. 4-60 links sind der Volumenbruch und der Volumenbruch an Tensid in der Grenzfläche aufgetragen. Durch Erhöhung an δ wird das System deutlich effizienter, d.h. $\phi_{\text{XL60/FSH}}$ wird kleiner. Einen ähnlichen Trend findet man auch für den Anteil an Tensid in der internen Grenzfläche, nur das dieser deutlich geringer ist.

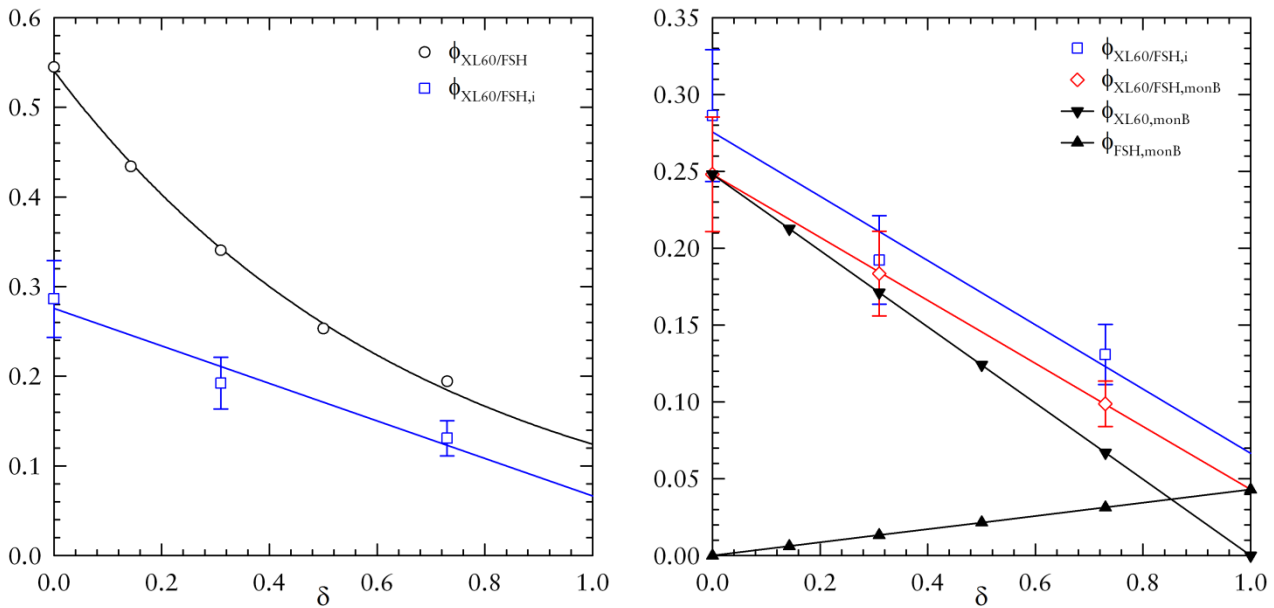


Abb. 4-60: links: Vergleich von $\phi_{\text{XL60/FSH}}$ und $\phi_{\text{XL60/FSH},i}$ in Abhängigkeit von δ für das System $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSH mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,4$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar. Mit steigendem δ werden beide Werte kleiner. Jedoch nimmt der Wert für den Volumenbruch an Tensid in der Grenzfläche weniger stark ab als $\phi_{\text{XL60/FSH}}$. rechts: Der Wert für die monomere Löslichkeit der Tensidmischung $\phi_{\text{XL60/FSH},\text{monB}}$ nimmt nahezu gleich mit dem Wert $\phi_{\text{XL60/FSH},i}$ ab. Der extrapolierte Wert für die monomere Löslichkeit des reinen Fluortensids ist viel kleiner als der Wert von Lutensol XL 60 und liegt unter 5%.

Berechnet man nach Gleichung (4-5) die monomere Löslichkeit der Tensidmischung in CO_2 aus, erkennt man, dass sie nahezu parallel zum Volumenbruch $\phi_{\text{C+D},i}$ abnimmt. Extrapoliert man die Werte für $\phi_{\text{C+D},\text{monB}}$ auf $\delta = 1,00$ kann man einen Volumenbruch an monomere gelöstem Fluortensid in CO_2 von $\phi_{\text{FSH},\text{monB}} = 0,04$ abschätzen. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der Wert für Lutensol XL 60, der $\phi_{\text{XL60},\text{monB}} = 0,25$ beträgt. Man kann Abb. 4-60 ebenfalls entnehmen, dass sich die monomere Löslichkeit der Tenside in der Mischung ändern muss, da die monomere Löslichkeit bei $\delta = 1,00$ für Lutensol XL60 Null sein muss.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass die ausgewählten Tenside der Lutensol XL-Reihe eine sehr hohe monomere Löslichkeit in CO_2 besitzen und dem entsprechend auch sehr ineffizient sind (hohe γ -Werte). Die fluorierten Tenside der Zonyl-Reihe besitzen eine deutlich geringere monomere Löslichkeit in CO_2 und stehen so für die Ausbildung einer Grenzfläche zwischen Wasser und CO_2 zur Verfügung - eine effiziente Solubilisierung von CO_2 in Wasser ist möglich.

4.6.5 Zonyl FSH und Tenside der Lutensol XL-Reihe

In Abschnitt 4.1.7 wurde der Einfluss der Größe des hydrophilen Tensidteils auf das Phasenverhalten des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL/Zonyl FSH mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,36$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar diskutiert. Dazu wurde das Lutensol XL60 systematisch durch die hydrophileren Tenside der gleichen Reihe, Lutensol XL 70 und XL 80, ersetzt. Zu beobachten war hierbei, dass sich die Phasengrenzen wie zu erwarten zu höheren Temperaturen verschieben. Die damit bei Mikroemulsionen unter Normaldruck zu beobachtende Abnahme der Effizienz bleibt hier jedoch aus. Hier wird die Variation der Mikrostruktur als Funktion der verwendeten Tensidmischung nahe des \tilde{X} -Punkts untersucht. Die entsprechenden γ -Werte, Tensidvolumenbrüche und die Messtemperaturen sind in der folgenden Tab. 4-3 zusammengefasst.

Tab. 4-3: γ -Wert und Volumenbruch der Tensidmischungen für die Ansätze der Mischungen sowie die Temperaturen, bei denen die Spektren aufgenommen wurden für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL / Zonyl FSH mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,36$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar.

Tensid	γ	ϕ_c	$T / ^\circ\text{C}$
XL60	0,295	0,194	8,5
XL70	0,285	0,185	17,5
XL80	0,278	0,178	23,5

Die SANS-Spektren dieser Proben sind in der folgenden Abb. 4-61 und die Ergebnisse der Anpassungen in Tab. 4-4 dargestellt. Aufgrund der Zusammensetzung der Proben ist zu erwarten, dass die Strukturgrößen mit steigender Kopfgruppengröße zunehmen. Dieser Trend könnte durch die höhere Molmasse der hydrophileren Tenside der XL-Reihe erklärt werden. Durch die höhere Molmasse würde man bei einer ähnlichen Einwaage zwar die gleiche Masse an Tensid einwiegen, jedoch wären im Verhältnis weniger Tensidmoleküle vorhanden, um die Grenzfläche zu belegen.

Tab. 4-4: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse der Anpassungen mit der TEUBNER-STREY-Formel für den Peak (oberer Teil) und des POROD-Bereichs (unterer Teil) für das System $D_2O/NaCl - CO_2$ - Lutensol XL /Zonyl FSH mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,36$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar.

Tensid	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	f_a
XL60	128,6	261,4	- 0,81
XL70	155,3	339,6	- 0,78
XL80	142,0	311,6	- 0,78

Tensid	ϕ_1	ϕ_2	I_b / cm^{-1}	$S/V / \text{\AA}^{-1}$	$t / \text{\AA}$	F_{Test}	$\phi_{C+D,i}$	$\phi_{C+D,monB}$
XL60	0,495	0,311	0,29	0,0088	2,5	0,45	0,131	0,098
XL70	0,493	0,322	0,28	0,0068	2,5	0,89	0,101	0,139
XL80	0,489	0,332	0,23	0,007	2,5	0,99	0,116	0,099

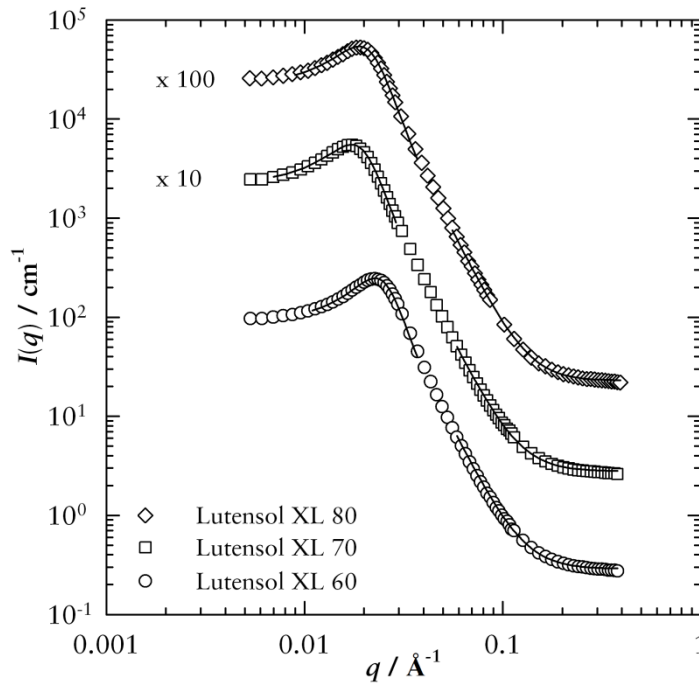


Abb. 4-61: SANS-Spektren des Systems $D_2O/NaCl - CO_2$ - Lutensol XL /Zonyl FSH mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,73$, $\alpha = 0,36$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar. Mit den Tensiden Lutensol XL 60, XL 70, XL 80. Die Probenzusammensetzung entspricht der Zusammensetzung nahe des \bar{X} -Punkts (\bar{T}) im Einphasengebiet. Für einen besseren Vergleich der Kurven sind die Intensitäten bei XL70 und XL80 mit einem entsprechend Faktor multipliziert.

Dieser postulierte Trend lässt sich auch in den SANS-Spektren wiederfinden. Wechselt man zu Lutensol XL70 verschiebt sich der Peak zu kleineren q -Werten. Dieser Trend setzt sich jedoch nicht bei dem Wechsel zu Lutensol XL 80 fort. Eine Erklärung könnte die mit steigender Temperatur, bedingt durch die abnehmende Dichte von CO_2 , abnehmende Löslichkeit des sehr hydrophilen Tensids in CO_2 sein.

4.6.6 δ -Variation mit Zonyl FSH und Zonyl FSN-100

Für die systematischen Untersuchungen des Phasenverhaltens mittels einer α -Variation und einer Druckvariation wurden im Schritt zuvor die Phasengrenzen des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,4$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar durch eine Erhöhung des Anteils δ an Zonyl FSN-100 zu höheren Temperaturen verschoben (siehe Abschnitt 4.1.9). Es war beobachtet worden, dass die Mischung der fluorierten Tenside Wasser und CO_2 sehr effizient, sprich bei kleinen γ -Werten, solubiliziert. Dies spiegelt sich auch in den aufgenommenen SANS-Spektren des Systems $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 wieder. Der Peak für $\delta = 0,27$ findet sich bei $q_{\text{max}} = 0,0169 \text{ \AA}^{-1}$, bei deutlich kleineren q -Werten als bei den zuvor gezeigten Spektren. Der Peak lässt sich wie in Abb. 4-62 zu sehen, sehr gut mit Hilfe der TEUBNER-STREY-Formel beschreiben. Aus dieser Anpassung ergibt sich eine Periodizität von $d_{\text{TS}} = 351,6 \text{ \AA}$. Dies entspricht einer mittleren Domänengröße der bikontinuierlichen CO_2 -Mikroemulsion von 176 \AA . Der Peak wandert mit Erhöhung des Anteils an Zonyl FSN-100 zu größeren q -Werten. Dies erklärt sich darin, dass sich analog auch die Phasengrenzen des Systems zu größeren Tensidmassenbrüchen verschieben. Hierdurch verringern sich konsequenterweise auch die Korrelationslänge und die Periodizität. Mit f_a -Werten zwischen $f_a = -0,72$ und $f_a = -0,8$ liegt auch bei diesen Systemen eine gut strukturiert Mikrostruktur vor. Der etwas kleinere Wert bei $\delta = 0,60$ könnte auf die höhere Temperaturlage zurückzuführen sein.

Tab. 4-5: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse der Anpassungen mit der TEUBNER-STREY-Formel für den Peak (oberer Teil) und des POROD-Bereichs (unterer Teil) für das System $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,4$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar.

δ	$\xi_{\text{TS}} / \text{\AA}$	$d_{\text{TS}} / \text{\AA}$	f_a
0,27	171,9	351,6	-0,80
0,60	117,6	299,2	-0,72

δ	ϕ_1	ϕ_2	I_b / cm^{-1}	$S/V / \text{\AA}^{-1}$	$t / \text{\AA}$	F_{Test}	$\phi_{\text{C+Di}}$	$\phi_{\text{C+D,monB}}$
0,27	0,503	0,497	0,23	0,011	5	0,51	0,150	0,016
0,60	0,467	0,534	0,33	0,011	4,7	0,68	0,145	0,051

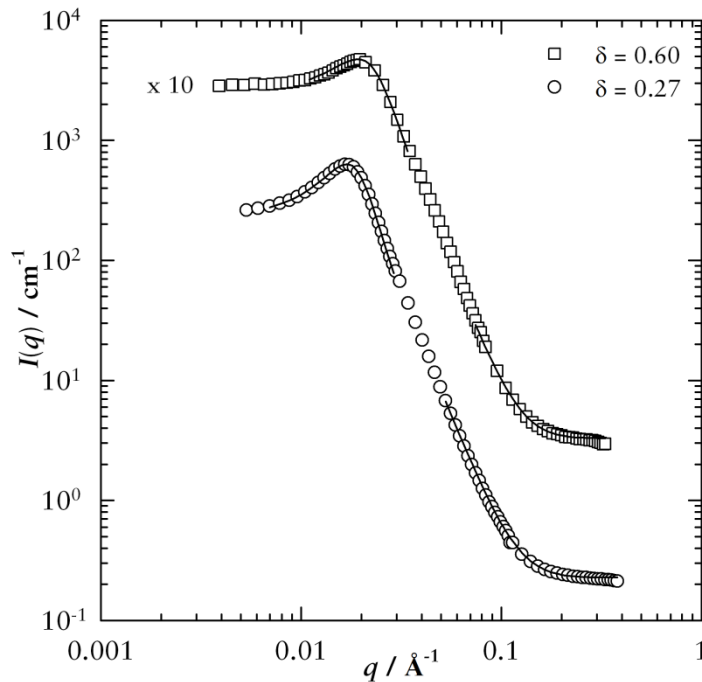


Abb. 4-62: SANS-Spektren des Systems $D_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,4$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar in Abhängigkeit des Anteils δ von Zonyl FSN-100. Die Probenzusammensetzung entspricht der Zusammensetzung nahe des \tilde{X} -Punkts (\tilde{T}) im Einphasengebiet. Für einen besseren Vergleich der Kurven ist die Intensität bei $\delta = 0,60$ mit einem entsprechend Faktor multipliziert.

Bei der Auswertung des POROD-Bereichs wurde nun der gesamte Tensidfilm und das monomer in CO_2 gelöste Tensid bedingt durch eine ähnliche Streulängendichte zum CO_2 gerechnet (siehe Abb. 2-17). Hiermit ergibt sich $\phi_1 + \phi_2 = 1$. Betrachtet man den Verlauf der beiden Streukurven in Abb. 4-62 bei großen q -Werten, kann man erkennen, dass diese nahezu parallel verlaufen. Hieraus ergibt sich nach Abzug der etwas höheren inkohärenten Streuung bei $\delta = 0,60$ ein gleich großer Wert für die spezifische interne Grenzfläche S/V . Die hieraus berechneten Werte für die monomere Löslichkeit für die Tensidmischung sind sehr klein. Hierbei ergeben sich ähnliche Werte wie schon in Abschnitt 4.6.4 extrapolierte Werte für das Zonyl FSH. Durch diese geringe Löslichkeit in CO_2 bestätigt es sich, dass sich nahezu der gesamte Volumenbruch an Tensidmischung in der internen Grenzfläche befindet. Bei einem Druck von $p = 220$ bar ist es somit möglich eine CO_2 -Mikroemulsion mit technischen, fluorierten Tensiden sehr effizient darzustellen. Dass sich die Strukturgrößen unterscheiden, könnte sich aus der unterschiedlich guten Strukturiertheit der Systeme ergeben (f_a -Wert). Durch den größeren f_a -Wert bei $\delta = 0,60$ senkt sich entsprechend der Wert für die Periodizität.

4.6.7 α -Variation mit Zonyl FSH und Zonyl FSN-100

In Abschnitt 4.1.10 und Abb. 4-21 wurde die systematische α -Variation in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ in den Werten zwischen $0,10 \leq \alpha \leq 0,84$ gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten für die α -Variation vier Streukurven bei $\alpha = 0,10, 0,37, 0,56$ und $0,84$ aufgenommen werden. Diese Streukurven sind in der folgenden Abb. 4-63 zusammengefasst. Hierbei ist ein systematischer Trend für das Streumaximum zu erkennen. Für die beiden Proben im mittleren α -Bereich ist ein ausgeprägter Streupeak zu finden. Auch die Auswertung nach TEUBNER-STREY liefert für f_a Werte von $f_a \approx -0,7$. Bei dem Gang zu kleinen α -Werten ist der Peak nicht mehr so stark ausgeprägt, entsprechend steigt auch der Wert für f_a . Zusätzlich traten bei dieser Probe Schwierigkeiten bei dem Einstellen der richtigen Messtemperatur auf. Wie man in Abb. 4-21 sieht, liegt hier nur ein sehr schmaler Einphasenkanal zwischen dem $\bar{2}$ -Gebiet und dem ausgedehnten Multiphasengebiet, welches eine L_α -Phase enthält, vor. Somit kann bei dieser Probe nicht genau gesagt werden, ob das Einphasengebiet getroffen wurde. Die Kurve läuft nicht mit einem q^{-4} -Abfall in den inkohärenten Untergrund aus. Eine Anpassung des POROD-Bereichs ist nicht möglich. Auch bei dem Gang zu großen α -Werten ist eine deutliche Änderung in der Streukurve zu finden. Bei $\alpha = 0,84$ verschwindet der Streupeak völlig. Die gezeigte Streukurve geht von einem q^{-0} -Abfall in einen q^{-4} -Abfall über. Dieses hier erläuterte Phänomen ist literaturbekannt [211], Versuche einer Anpassung nach Gleichung (2-34), nach DEBYE und nach ORNSTEIN-ZERNIKE an diese Kurve führten zu keinem Ergebnis. Bei den drei Streukurven bei $\alpha = 0,37, 0,56$ und $0,84$ lässt sich der POROD-Bereich gut auswerten. Hierbei ist ein leichter Trend der spezifischen internen Grenzfläche mit steigendem α zu erkennen. Die spezifische interne Grenzfläche S/V wird immer kleiner. Hiermit einher geht nach Gleichung (2-44) auch ein kleiner Werden des Volumenbruchs an Tensidmischung in der Grenzfläche $\phi_{C+D,i}$. Berechnet man hieraus die monomere Löslichkeit für die Mischung aus Zonyl FSH und Zonyl FSN-100 erhält man ähnlich kleine Werte wie in den Abschnitten zuvor.

Tab. 4-6: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse der Anpassungen mit der TEUBNER-STREY-Formel für den Peak (oberer Teil) und des POROD-Bereichs (unterer Teil) für das System $D_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ (α -Variation) mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar.

α	$\phi_{Deuterium}$	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	f_a
0,10	0,12	103,2	297,1	- 0,65
0,37	0,43	117,6	299,2	- 0,72
0,56	0,61	105,4	245,3	- 0,75
0,84	0,88	-	-	-

α	ϕ_1	ϕ_2	I_b / cm^{-1}	$S/V / \text{\AA}^{-1}$	$t / \text{\AA}$	F_{Test}	$\phi_{C+D,i}$	$\phi_{C+D,monB}$
0,37	0,466	0,534	0,33	0,011	4,7	0,68	0,145	0,051
0,56	0,310	0,690	0,30	0,010	4	0,60	0,132	0,075
0,84	0,103	0,897	0,19	0,008	4,5	0,19	0,105	0,059

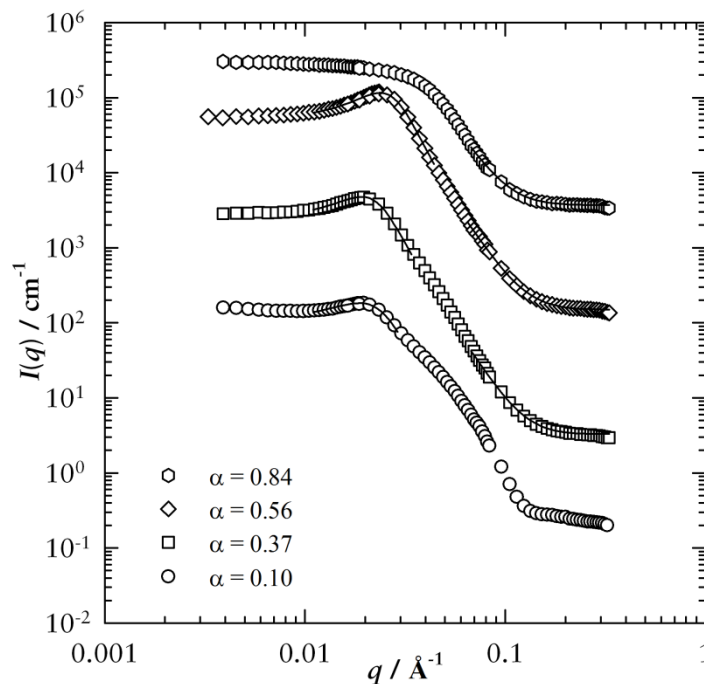


Abb. 4-63: SANS-Spektren des Systems $D_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar in Abhängigkeit des CO_2 -Massenbruchs α . Die Probenzusammensetzung entspricht der Zusammensetzung nahe des \tilde{X} -Punkts (\tilde{T}) im Einphasengebiet. Für einen besseren Vergleich der Kurven sind diese gestaffelt aufgetragen.

Es ist bekannt, dass bei Streukurven von Mikroemulsionen bei großen α -Werten der Wert für F_{Test} deutlich abweichen kann. Auch bei einer optimalen Anpassung an die Streukurve bei $\alpha = 0,84$ ein so erklärbarer kleiner Wert für F_{Test} zu finden.

4.6.8 T-Variation mit Zonyl FSH und Lutensol XL 60

Bisher wurden alle gezeigten SANS-Spektren nahe des \bar{X} -Punktes bei einer Temperatur von \bar{T} aufgenommen. In diesem Abschnitt wird untersucht, welchen Einfluss eine Temperaturänderung auf den Verlauf der Streukurve hat. Hierfür wurde bei dem System $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol XL 60/Zonyl FSH$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,34$, $\delta = 0,31$ und einem konstanten Druck von $p = 220$ bar (siehe Abb. 4-15 und Abb. 5-2) ein zweites SANS-Spektrum nahe an der Phasengrenzen $1 \rightarrow \bar{2}$ detektiert. Zum Vergleich sind beide Streukurven in der folgenden Abb. 4-64 dargestellt.

Tab. 4-7: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse der Anpassungen mit der TEUBNER-STREY-Formel für den Peak (oberer Teil) und des POROD-Bereichs (unterer Teil) für das System $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol XL 60/Zonyl FSH$ (T-Variation) mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,34$, $\delta = 0,31$ und einem konstanten Druck von $p = 220$ bar.

$T/^\circ C$	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	f_a
14,0	67,9	128,2	-0,83
18,5	62,5	144,3	-0,76

$T/^\circ C$	ϕ_1	ϕ_2	I_b / cm^{-1}	$S/V / \text{\AA}^{-1}$	$t / \text{\AA}$	$F_{T_{\text{test}}}$	$\phi_{C+D,i}$	$\phi_{C+D,monB}$
14,0	0,398	0,264	0,44	0,014	2	1,53	0,192	0,183
18,5	0,398	0,264	0,44	0,012	2	1,56	0,165	0,226

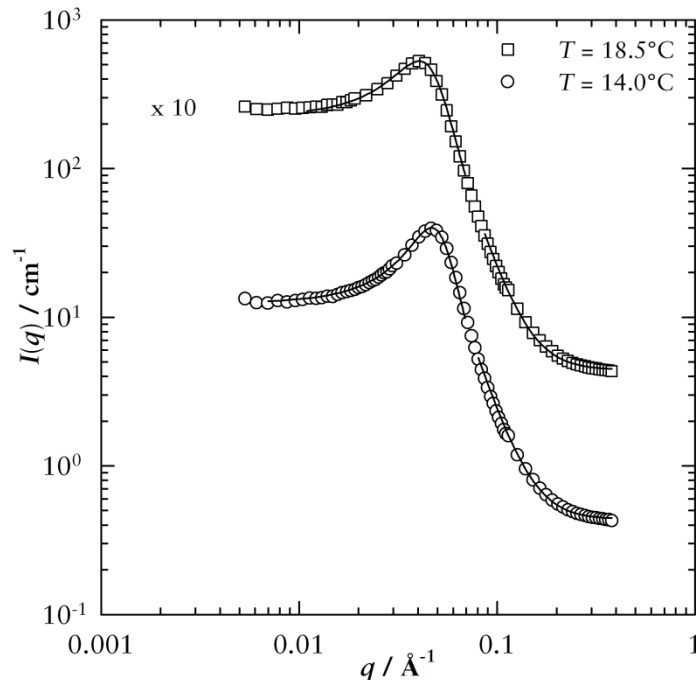


Abb. 4-64: SANS-Spektren des Systems $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol XL 60/Zonyl FSH$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,34$, $\delta = 0,31$ und konstantem Druck von $p = 220$ bar bei $\bar{T} = 14^\circ C$ und $T = 18,5^\circ C$. Für einen besseren Vergleich der Kurven sind diese gestaffelt aufgetragen.

Die Temperaturerhöhung um $\Delta T = + 4,5^\circ C$ hat ein Verschieben des Streupeaks zu kleineren q -Werten zur Folge. Hierbei vergrößert sich die Periodizität von

$d_{TS} = 128,2 \text{ \AA}$ auf $d_{TS} = 144,3 \text{ \AA}$ (siehe Tab. 4-7). Man kann feststellen, dass der Peak bei der höheren Temperatur nicht mehr so ausgeprägt ist, er ist verbreitert. Es ist zu beobachten, dass auch die Intensität I_0 größer wird, daraus resultiert eine Abnahme der Korrelationslänge ξ_{TS} . Hierdurch erhält man auch einen deutlich größeren Wert für f_a . Der Anstieg der Intensität I_0 bei $q = 0$ lässt sich durch eine verstärkte Fluktuation der Mikrostruktur erklären [212]. Diese Fluktuationen bedeuten, dass die Topologie in der Probe um die mittlere Domänengröße variiert. Man erhält Domänen mit kleineren und Domänen mit größeren Strukturen.

4.6.9 *p*-Variation mit Lutensol XL60

Neben der Variation der Temperatur ist es natürlich interessant, wie sich die Mikrostruktur bei konstanter Temperatur während einer Druckänderung verändert. Eine Änderung zu kleineren Drücken geht mit einer Abnahme der Dichte von CO_2 einher, entsprechend nimmt die Dichte bei Erhöhung des Drucks zu. Je höher der Druck, sprich die Dichte, umso besser kann das CO_2 als Lösemittel für die Tenside fungieren. Zusätzlich ist auch eine bessere Interaktion der hydrophoben Schwänze der Tenside mit der CO_2 -Bulkphase zu erwarten. In der folgenden Abb. 4-65 ist eine solche Druckvariation bei dem System $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,37$ im einphasigen Bereich nahe des \bar{X} -Punktes gezeigt. Hierbei wurden die Phasengrenzen für das System bei einem Druck von $p = 220$ bar ausgemessen. Nach der Detektion des Spektrums bei diesem Druck wurde bei gleicher Temperatur der Druck auf $p = 120$ bar abgesenkt und die SANS-Messung wiederholt. Vor und nach der Messung wurde im Durchlicht untersucht, dass es zu keiner Eintrübung der Probe kam, die Probe war weiterhin einphasig. Beide aufgenommenen Spektren haben einen sehr ähnlichen Verlauf. An beide kann der auftretende Streupeak mit der TEUBNER-STREY-Formel angepasst werden. Die Ergebnisse dieser und der Anpassung des POROD-Bereichs finden sich in der folgenden Tab. 4-8. Durch die Druckabsenkung um $\Delta p = 100$ bar ändert sich die Periodizität d_{TS} der Probe nahezu nicht. Der Wert hierfür liegt auch bei $p = 120$ bar bei $d_{TS} \approx 80 \text{ \AA}$. Auch die Auswertung bei großen q -Werten ergibt einen identischen Wert für S/V von $S/V = 0,022 \text{ \AA}^{-1}$.

Tab. 4-8: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse der Anpassungen mit der TEUBNER-STREY-Formel für den Peak (oberer Teil) und des POROD-Bereichs (unterer Teil) für das System $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol\ XL\ 60$ (p -Variation) mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,37$.

p/bar	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	f_a
120	42,4	79,9	- 0,83
220	41,4	77,9	- 0,83

p/bar	ϕ_1	ϕ_2	I_b / cm^{-1}	$S/V / \text{\AA}^{-1}$	$t / \text{\AA}$	F_{Test}	$\phi_{C+D,i}$	$\phi_{C+D,monB}$
120	0,245	0,225	0,71	0,022	5	2,37	0,286	0,234
220	0,252	0,205	0,75	0,022	5	2,17	0,286	0,248

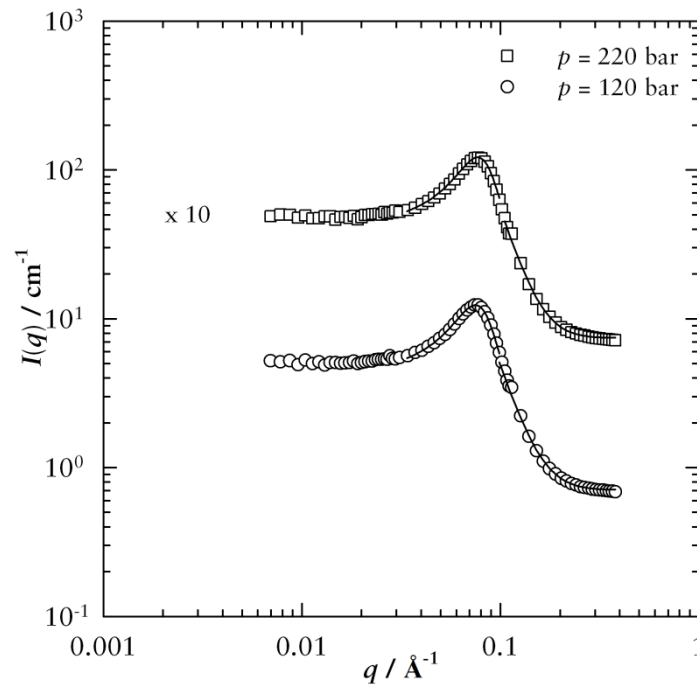


Abb. 4-65: SANS-Spektren des Systems $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol\ XL\ 60$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,37$ in Abhängigkeit vom Druck. Die Phasegrenzen für dieses System wurden ursprünglich bei $p = 220$ bar ausgemessen. Für einen besseren Vergleich der Kurven sind diese gestaffelt aufgetragen.

Die Werte für die monomere Löslichkeit für das Lutensol XL 60 variieren, da hier der Volumenanteil an monomer gelöstem Tensid bestimmt wird. Dieser ist nach Gleichung (4-5) von ϕ und ϕ_c abhängig. Interessanterweise scheint die Druckänderung keine Änderung in der Mikrostruktur hervorzurufen. Bei näherer Betrachtung kann diese anscheinende Druckunabhängigkeit auch durch zwei gegenläufige Trends erklärt werden. Durch die Druckabsenkung von $p = 220$ bar auf $p = 120$ bar, siehe folgende Abb. 4-66, ändert sich die Dichte von CO_2 um $\Delta\rho = 0,1 \text{ g/cm}^3$. Bei einer hohen Dichte ist das CO_2 ein gutes Lösemittel und löst einen größeren Anteil an Tensid monomer. Das restliche Tensid in der Grenzfläche kann sehr gut mit dem dichten CO_2 interagieren. Wird nun der Druck abgesenkt, sprich die Dichte verringert, verringert sich auch die monomere Löslichkeit an Tensid im CO_2 . Es steht mehr Tensid in der Grenzfläche zur Verfügung. Jedoch ist die Interaktion nun mit dem

weniger dichten CO_2 schlechter, die hydrophoben, fluorierten Tensidschwänze können das CO_2 schlecht penetrieren. Beide Effekte gleichen sich bei einer Dichtedifferenz von $\Delta\rho = 0,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ungefähr aus.

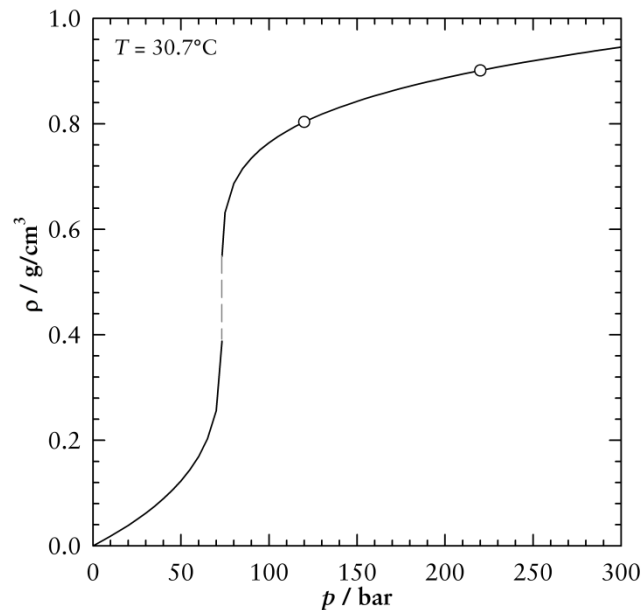


Abb. 4-66: ρ - p -Diagramm für CO_2 mit der Isothermen bei $T = 30,7^\circ\text{C}$. Eingezeichnet sind die beiden Dichtewerte für die entsprechenden SANS-Messungen. Bei dieser Temperatur ist CO_2 bei kleinen Drücken gasförmig, bei hohen flüssig.

4.6.10 p -Variation mit Zonyl FSH und Lutensol XL 80

Eine vergleichsweise moderate Druckvariation wurde auch in dem System $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 80}/\text{Zonyl FSH}$, bei $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,34$ und $\delta = 0,73$ durchgeführt. Hierbei variiert der Druck zwischen $190 \leq p / \text{bar} \leq 250$. Die Phasengrenzen für dieses System wurden bei einem konstanten Druck von $p = 220 \text{ bar}$ ausgemessen. Das entsprechende T - γ -Diagramm findet sich in Abb. 4-17. Vor Ort in Grenoble wurde eine Mischung mit einer Zusammensetzung nahe des \tilde{X} -Punktes im Einphasengebiet angesetzt. Die Phasengrenzen wurden bestimmt und bei der mittleren Temperatur \tilde{T} das SANS-Spektrum bei $p = 220 \text{ bar}$ aufgenommen. Danach wurde der Druck variiert und vor und nach der SANS-Messung überprüft, dass keine Eintrübung der Probe vorhanden ist, was eine Phasenänderung bedeutet hätte. Die drei Streuspektren für diese Druckvariation sind in der folgenden Abb. 4-67 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Anpassungen finden sich in Tab. 4-9.

Tab. 4-9: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse der Anpassungen mit der TEUBNER-STREY-Formel für den Peak (oberer Teil) und des POROD-Bereichs (unterer Teil) für das System $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol\ XL\ 80/Zonyl\ FSH$ (p -Variation) bei $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,34$ und $\delta = 0,73$.

p/bar	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	f_a
190	132,0	300,4	- 0,76
220	142,0	311,6	- 0,78
250	143,5	313,5	- 0,78

p/bar	ϕ_1	ϕ_2	I_b / cm^{-1}	$S/V / \text{\AA}^{-1}$	$t / \text{\AA}$	F_{Test}	$\phi_{C+D,i}$	$\phi_{C+D,monB}$
190	0,487	0,335	0,24	0,007	2,5	0,99	0,103	0,121
220	0,491	0,331	0,23	0,007	2,5	0,99	0,103	0,124
250	0,493	0,327	0,24	0,007	2,5	0,99	0,103	0,126

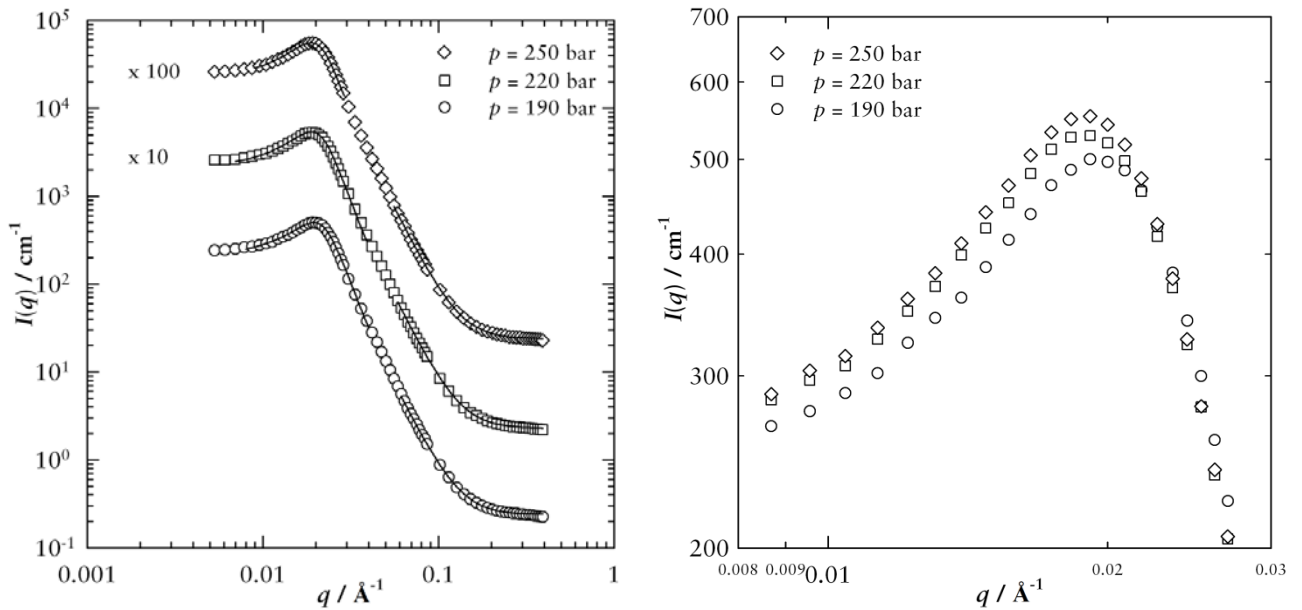


Abb. 4-67: links: SANS-Spektren des Systems $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol\ XL\ 80/Zonyl\ FSH$ bei $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,34$ und $\delta = 0,73$ in Abhängigkeit vom Druck. Die Phasengrenzen für dieses System wurden bei $p = 220$ bar vermessen. Für einen besseren Vergleich der Kurven sind diese gestaffelt aufgetragen. rechts: Vergleich der Streupeaks bei absoluten Intensitäten.

Die Intensitäten der Streukurven bei $p = 220$ bar und $p = 250$ bar sind für einen besseren Vergleich der einzelnen Spektren mit einem entsprechenden Faktor multipliziert. Im rechten Teil von Abb. 4-67 findet sich ein Ausschnitt des I - q -Diagramms, bei dem die drei Streupeaks bei absoluten Intensitäten dargestellt sind. Alle drei Streukurven haben einen sehr ähnlichen Verlauf. Erst bei genauerer Betrachtung der Streupeaks in ein leichtes Verschieben des Maximums zu kleineren q -Werten mit steigendem Druck zu erkennen. Dem entsprechend steigt die Periodizität von $d_{TS} = 300,4 \text{ \AA}$ bei $p = 190$ bar auf $d_{TS} = 313,5 \text{ \AA}$ bei einem Druck von $p = 250$ bar. Hierbei ist keine Veränderung des f_a -Wertes zu beobachten, dieser liegt stets bei $f_a \approx - 0,8$. Mit steigendem Druck wird hier also die Mikrostruktur leicht größer. Betrachtet man die Ergebnisse der Anpassung bei großen q -Werten, fällt auf, dass für

alle drei Spektren ein gleicher Wert für die spezifische interne Grenzfläche S/V berechnet werden kann. Bei der Berechnung des Volumenbruch an Tensid in der Grenzfläche muss man beachten, dass sich mit steigendem Druck auch die Dichte von CO_2 ändert (siehe Abb. 4-68). Hieraus resultiert ein Gang zu größeren Werten für die monomere Löslichkeit der Tensidmischung in CO_2 mit steigendem Druck.

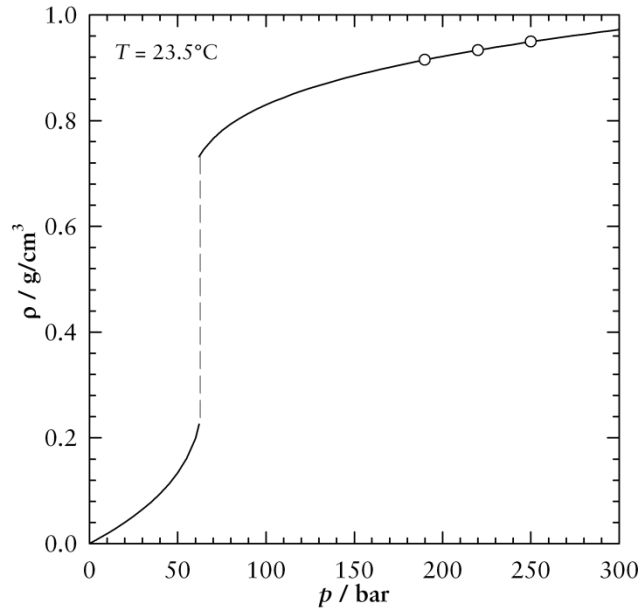


Abb. 4-68: ρ - p -Diagramm für CO_2 mit der Isothermen bei $T = 23,5^\circ\text{C}$. Eingezeichnet sind die drei Dichtewerte für die entsprechenden SANS-Messungen. Bei dieser Temperatur ist CO_2 bei kleinen Drücken gasförmig bei hohen flüssig.

Im Vergleich zu der Druckvariation in Abschnitt 4.6.9 ändert sich hier die Dichte von CO_2 nicht so stark und bedingt durch die tiefere Temperatur von $T = 23,5^\circ\text{C}$ liegt eine höhere Dichte vor.

Somit erklärt sich die leichte Effizienzsteigerung bei dieser Druckvariation durch die Steigerung der monomeren Löslichkeit der Tensidmischung. Die Dichte ist jedoch immer so hoch, dass stets eine gute Wechselwirkung und somit eine gute Penetration der hydrophoben Tensidschwänze in das CO_2 möglich ist. Durch weniger Tensid in der Grenzfläche muss entsprechend die Struktur größer werden.

4.6.11 p -Variation mit Zonyl FSH und Zonyl FSN-100 ($T = \text{konst.}$)

Vergleicht man in Abb. 4-24 die Lage des Einphasengebietes bei der Druckvariation in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100, kann man erkennen, dass es ab einem Wert von $\gamma = 0,43$ für alle Druckwerte einen einphasigen Bereich gibt. In der folgenden Druckvariation wurde untersucht, welchen Einfluss eine Druckvariation auf die Mikrostruktur hat. Startpunkt bei diesen Experimenten ist der T - γ -Schnitt bei einem Druck von $p = 100$ bar. Es wird eine Mischung nahe des \tilde{X} -Punktes angesetzt und nach der Aufnahme der Streukurve der Druck systematisch erhöht. Die erhaltenen Streukurven sind in der folgenden Abb. 4-69 zusammengefasst. Bei allen detektierten Streukurven fällt auf, dass der Verlauf der Intensitäten bei großen q -Werten nicht dem zuvor beobachteten q^{-4} -Abfall entspricht.

Tab. 4-10: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse der Anpassungen mit der TEUBNER-STREY-Formel für den Peak für das System $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 (p -Variation) mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,4$, $\delta = 0,60$ und $\gamma = 0,44$.

p/bar	$\xi_{\text{TS}} / \text{\AA}$	$d_{\text{TS}} / \text{\AA}$	f_a
100	51,9	88,9	- 0,86
130	49,3	89,2	- 0,85
160	50,2	89,3	- 0,85
220	47,5	88,9	- 0,84
300	45,7	88,0	- 0,83

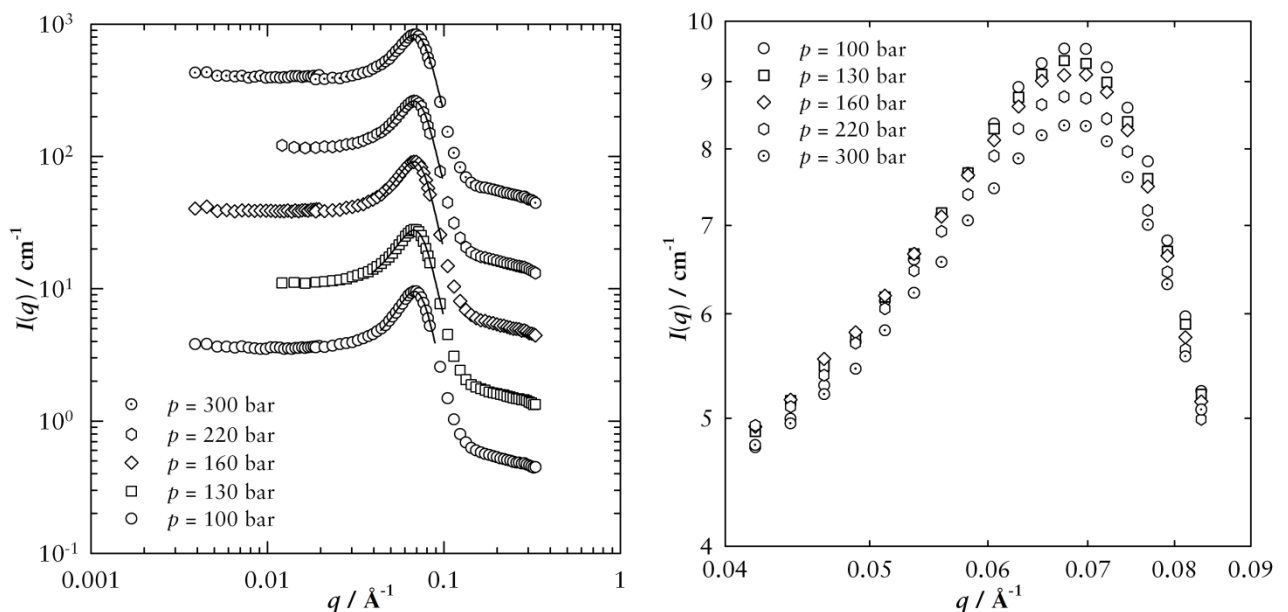


Abb. 4-69: links: SANS-Spektren des Systems $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,4$, $\delta = 0,60$ und $\gamma = 0,44$ in Abhängigkeit vom Druck. Die Phasengrenzen für dieses System wurden bei $p = 100$ bar vermessen. Für einen besseren Vergleich der Kurven sind diese gestaffelt aufgetragen. rechts: Vergleich der Streupeaks bei absoluten Intensitäten.

Vielmehr besitzen alle Streukurven beinahe einen Knick an dieser Stelle. Somit ist eine Auswertung des POROD-Bereichs nicht möglich. In der folgenden Abb. 4-70 ist

zu erkennen, das auch eine Anpassung mit Hilfe der TEUBNER-STREY-Formel nur schwer möglich ist. Zwar beschreibt diese Formel in der Theorie nur das Streumaximum, jedoch zeigt es sich, dass der Verlauf einer mit Hilfe dieser Formel angepassten Kurve meist sehr ähnlichen zum Verlauf der realen Streukurve ist (vgl. Abb. 4-57).

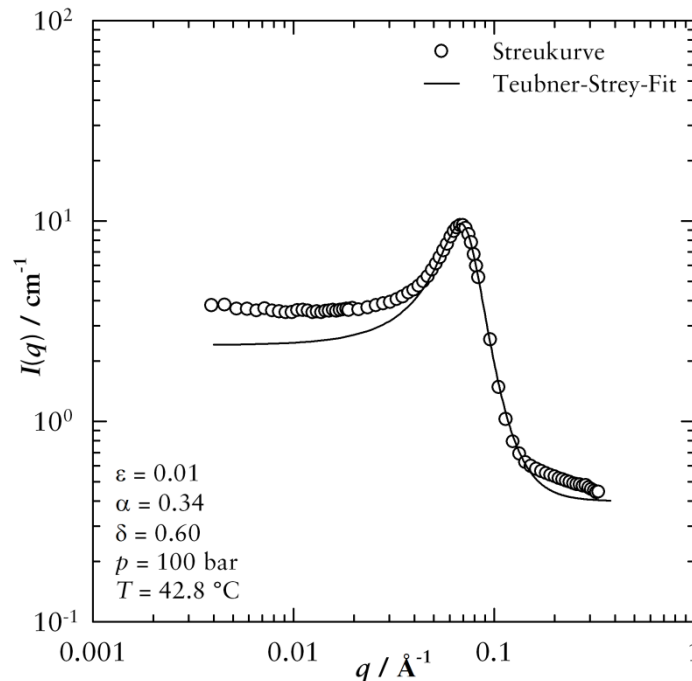


Abb. 4-70: SANS-Spektrum für das System $D_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$. Es treten starke Abweichungen der mit Hilfe der Die TEUBNER-STREY-Formel angepassten Kurve zu der Streukurve bei kleinen und großen q -Werten auf.

Bei dieser Druckvariation zeigen sich jedoch systematische Abweichungen. Einmal sind die Werte für die Intensität bei kleinen q -Werten höher als für die angepasste Kurve. Gravierender sind die Abweichungen bei großen q -Werten. Beschreibt die angepasste Kurve noch gut den starken Abfall weichen die Intensitäten der Streukurve dann ab. Die detektierte Streukurve läuft nicht in den inkohärenten Untergrund aus, wie es bei der angepassten Kurve beobachtet wird. Als Erklärung hierfür könnte ein Produkt aus zwei verschiedenen Streukurven dienen. Zwar findet man eine zu erwartende Streukurve für eine bikontinuierliche Struktur, jedoch wird auch noch eine zweite intensitätsschwache Streukurve detektiert, die einen Anstieg der Intensitäten bei kleinen q -Werten bewirkt und bei großen q -Werten noch nicht in den inkohärenten Untergrund abgefallen ist.

Bei näherer Betrachtung kann man eine leichte Intensitätsabnahme des Streupeaks mit steigendem Druck ausmachen. Passt man nur den Streupeak der Streukurven bei dieser Druckvariation an, Ergebnisse siehe Tab. 4-10, kann man nahezu keine Ab-

hängigkeit der Mikrostruktur vom Druck ausmachen. Die Periodizität d_{TS} bleibt trotz einer Druckdifferenz von $\Delta p = 200$ bar unverändert bei $d_{TS} \approx 88 \text{ \AA}$.

4.6.12 *p*-Variation mit Zonyl FSH und Zonyl FSN-100 (\tilde{X} -Punkt)

In Abschnitt 4.1.11 konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass mit steigendem Druck auch die Effizienz der Tensidmischung Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 für die Solubilisierung von Wasser und CO₂ steigt (siehe Abb. 4-24). Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Reihe von SANS-Spektren für diese Druckvariation mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ und $\alpha = 0,4$ im Bereich von $100 \leq p / \text{bar} \leq 300$ aufgenommen werden. Die Spektren wurden jeweils nahe des \tilde{X} -Punkts bei der Temperatur \tilde{T} aufgenommen. Die einzelnen Spektren sind in der folgenden Abb. 4-71 und die Ergebnisse der Anpassungen an diese in Tab. 4-11 zusammengefasst.

Die Position des Streupeaks korreliert mit den $\tilde{\gamma}$ -Werten der einzelnen Systeme. Mit sinkenden $\tilde{\gamma}$ -Werten, sprich höheren Drücken, wird die bikontinuierliche Mikrostruktur der Proben immer größer. Startet man bei einem Wert für die Periodizität von $d_{TS} = 88,9 \text{ \AA}$ bei $p = 100$ bar, was einer mittleren Domänengröße von rund 45 \AA entspricht, endet man bei $p = 300$ bar bei $d_{TS} = 511,8 \text{ \AA}$, mit einer mittleren Domänengröße von rund 256 \AA . Für $p = 300$ bar konnte somit in dieser Arbeit die größte Domänengröße festgestellt werden. Interessanterweise steigt mit steigendem Druck auch der f_a -Wert. Jedoch bleibt er immer noch weit im negativen Bereich, was auf eine gute Strukturierung der Mikrostruktur hindeutet.

Betrachtet man die Werte für die spezifische interne Grenzfläche S/V , erkennt man, dass mit steigendem Druck und effizienteren Systemen der Wert entsprechend auch kleiner wird. Damit geht auch ein Sinken des Volumenbruchs an Tensidmischung in der Grenzfläche einher.

Tab. 4-11: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse der Anpassungen mit der TEUBNER-STREY-Formel für den Peak (oberer Teil) und des POROD-Bereichs (unterer Teil) für das System D₂O/NaCl - CO₂ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 (*p*-Variation) mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ und $\alpha = 0,4$.

<i>p</i> /bar	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	f_a
100	51,9	88,9	- 0,86
160	87,4	187,5	- 0,79
220	117,6	299,2	- 0,72
300	166,1	511,8	- 0,61

<i>p</i> /bar	ϕ_1	ϕ_2	I_b / cm^{-1}	$S/V / \text{\AA}^{-1}$	$t / \text{\AA}$	F_{Tst}	$\phi_{C+D,i}$	$\phi_{C+D,monB}$
160	0,433	0,567	0,36	0,015	4	0,51	0,198	0,042
220	0,466	0,534	0,33	0,011	4,7	0,68	0,145	0,051
300	0,495	0,505	0,29	0,0065	3,5	0,91	0,086	0,089

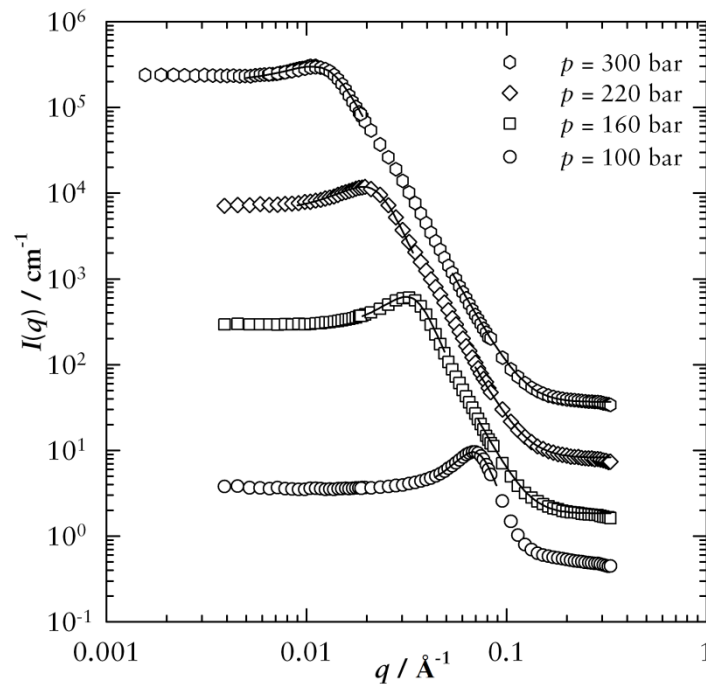


Abb. 4-71: SANS-Spektren des Systems $D_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ mit $\epsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ und $\alpha = 0,4$ in Abhängigkeit vom Druck. Das korrespondierende T - γ -Diagramm findet sich in Abb. 4-24. Für einen besseren Vergleich der Kurven sind diese gestaffelt aufgetragen (für 100 bar kann der Bereich bei großen q -Werten nicht angepasst werden, vgl. Abschnitt 4.6.11).

Dieses Phänomen lässt sich wie auch in den beiden Abschnitten zuvor durch die verbesserten Lösemiteleigenschaften von CO_2 bei höheren Drücken erklären. Der folgenden Abb. 4-72 kann man entnehmen, dass sich die Dichte innerhalb der Druckvariation um mehr als $\Delta\rho = 0,35\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ändert.

Da die Interaktion zwischen Tensid und CO_2 bei solch hohen Dichten sehr gut ist, wird das System $D_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ immer effizienter. Wird für die Solubilisierung weniger Tensid gebraucht, wird entsprechend das Verhältnis aus Grenzfläche und Volumen kleiner - die Strukturen werden größer.

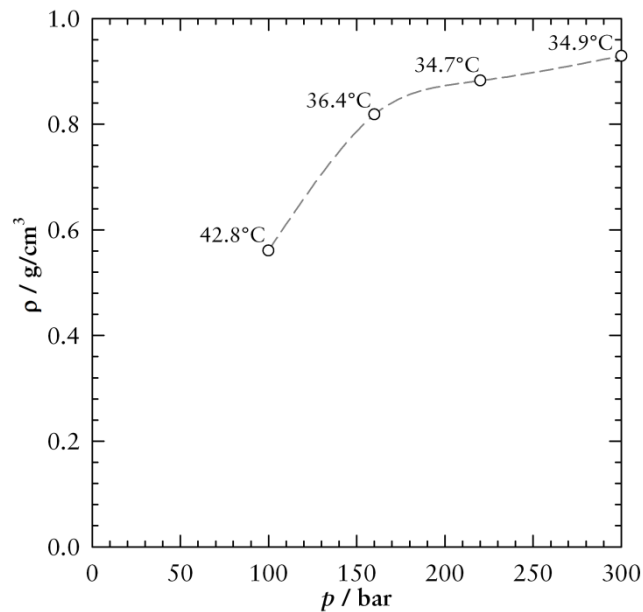


Abb. 4-72: ρ - p -Diagramm für CO_2 . Eingezeichnet sind die Dichtewerte für die entsprechenden SANS-Messungen bei den Messtemperaturen. Bei diesen Temperaturen und Drücken ist CO_2 überkritisch.

4.6.13 L_α -Phase mit Zonyl FSH und Zonyl FSN-100

Neben Streukurven, aufgenommen nahe am \bar{X} -Punkt, wurde bei dem System $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,4$, $\delta = 0,60$ und einem Druck von $p = 300$ bar die Streukurve der L_α -Phase aufgenommen. Wie man Abb. 4-24 entnehmen kann, findet man bei diesem Druck eine ausgedehnte lamellare Phase L_α unterhalb des Einphasengebietes. Das Einphasengebiet ist nur ein sehr schmaler Kanal zwischen dieser L_α -Phase und dem $\bar{2}$ -Gebiet. Bei einer Temperatur von $T = 31,7^\circ\text{C}$ bei der gleichen Probenzusammensetzung befindet man sich in der L_α -Phase. In der folgenden Abb. 4-73 sind die unbehandelten SANS-2D-Detektordaten bei 16 m für die bikontinuierliche Mikrostruktur und die L_α -Phase dargestellt.

Man erkennt deutlich einen Unterschied in der Intensitätsverteilung der beiden isotropen Streupeaks. Ist der Streupeak für die bikontinuierliche Mikrostruktur eher breit und reicht fast über die ganze Detektorfläche, ist der Peak aufgenommen in der L_α -Phase deutlich schärfer und bildet nur einen schmalen Ring um den Beamstop. So kann man schon anhand der beiden 2D-Detektordaten erkennen, dass die Probe sich nicht in dem gleichen Phasenzustand befinden kann.

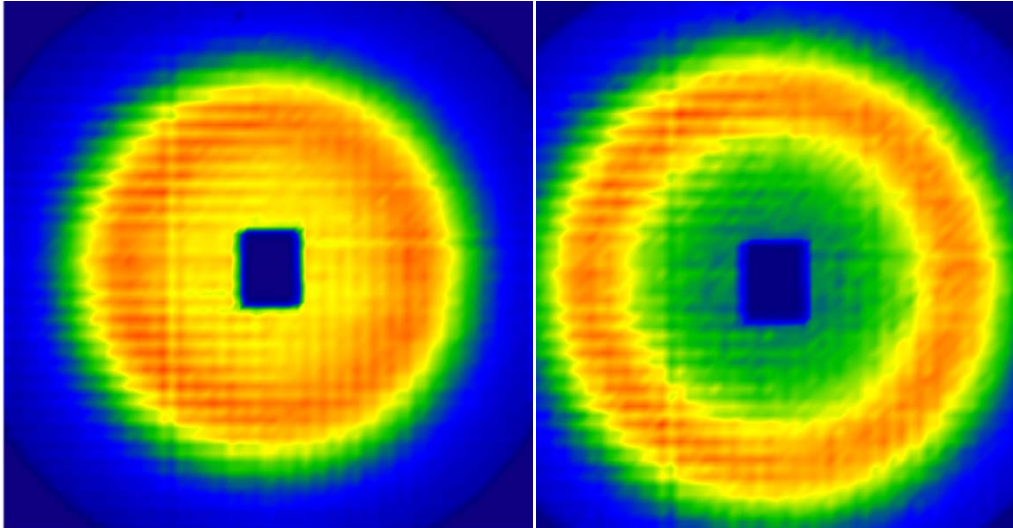


Abb. 4-73: Unbearbeitete SANS-2D-Detektordaten für das System $D_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,4$, $\delta = 0,60$ bei 16 m für die Temperaturen $T = 34,9^\circ C$ (links) und $T = 31,7^\circ C$ (rechts). In der Mitte befindet sich der Beamstop. Man kann deutlich einen Unterschied in der Intensitätsverteilung des isotropen Streupeaks (orange) erkennen. Der Peak links ist deutlich schärfer ausgeprägt und wurde bei in der L_α -Phase detektiert.

Die beiden unabhängig auf Absolutskala gebrachten Streukurven für diese Untersuchung finden sich in der folgenden Abb. 4-74. Wie schon aus den zweidimensionalen Detektorbildern zu erkennen war, ist der Peak aufgenommen in der L_α -Phase deutlich schärfer ausgeprägt.

Passt man diese Kurve in erster Näherung mit der TEUBNER-STREY-Formel an, erhält man einen f_a -Wert von $f_a = -0,79$, der deutlich kleiner ist, als der Wert für die bikontinuierliche Mikrostruktur. Im Vergleich der beiden Kurven findet man wieder das gleiche Phänomen wie weiter oben bei der Temperaturvariation. In diesem Fall hat die bikontinuierliche Mikrostruktur eine sehr hohe Intensität I_0 bei $q = 0$. Dies deutet auf eine hohe Fluktuation der Mikrostruktur hin. Durch diese hohe Fluktuation, bei der es Bereiche mit kleineren und Bereiche mit größeren bikontinuierlichen Strukturen gibt, verbreitert sich der Streupeak entsprechend und verschiebt sich hierdurch auch zu kleinen q -Werten. Durch den großen Intensitätswert bei sehr kleinen q -Werten ist auch die Korrelationslänge ξ_{TS} sehr klein. Man würde eigentlich erwarten, dass sie einen Wert von ungefähr der Hälfte der Periodizität d_{TS} hat.

Tab. 4-12: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse der Anpassungen mit der TEUBNER-STREY-Formel für den Peak (oberer Teil) und des POROD-Bereichs (unterer Teil) für das System $D_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ bei $p = 300$ bar mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,4$, $\delta = 0,60$.

Phase	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	f_a
bikonti	166,1	511,8	- 0,61
L_α	200,7	433,9	- 0,79

Phase	ϕ_1	ϕ_2	I_b / cm^{-1}	$S/V / \text{\AA}^{-1}$	$t / \text{\AA}$	F_{Test}	$\phi_{C+D,i}$	$\phi_{C+D,monB}$
bikonti	0,495	0,505	0,29	0,0065	3,5	0,91	0,086	0,089
L_α	0,495	0,505	0,29	0,007	4	0,87	0,092	0,077

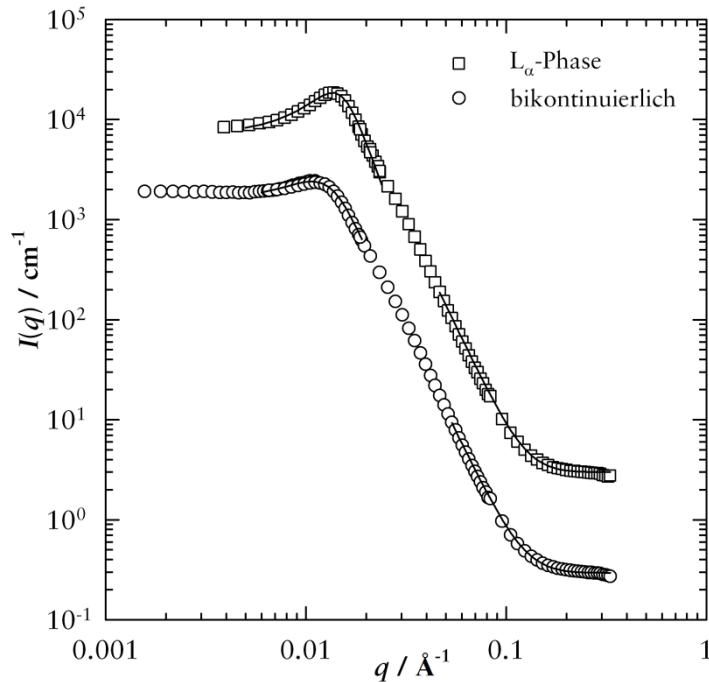


Abb. 4-74: SANS-Spektren des Systems $D_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ und $\alpha = 0,4$ bei $p = 300$ bar. Gezeigt sind die Streukurven einer bikontinuierlichen Mikrostruktur und einer L_α -Phase. Für einen besseren Vergleich der Kurven sind diese gestaffelt aufgetragen.

4.6.14 Lutensol XL 60 mit Zonyl FSN-100

In den vorangegangenen Abschnitten konnten erste experimentelle Beweise erbracht werden, dass die untersuchten CO_2 -Mikroemulsionen eine bikontinuierliche Mikrostruktur besitzen. Für die Anwendung nach dem Prinzip POSME wird jedoch ein Phasenzustand gesucht, bei dem sphärische, mit CO_2 geschwollene, Mizellen in einer hydrophilen Bulkphase vorliegen (vgl. Abb. 1-2). In Abschnitt 4.3 wurden mehrere $T-w_b$ -Schnitte gezeigt, bei denen an der Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ genau diese mit CO_2 geschwollene Mizellen vorliegen. Im Folgenden werden die SANS-Spektren für das in Köln vermessene System $H_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol\ XL\ 60/Zonyl\ FSN-100$ gezeigt. Bei diesem System liegen sowohl das $T-\gamma$ -Diagramm (vgl. Abb. 4-18) wie auch das $T-w_b$ -Diagramm (vgl. Abb. 4-31) vor.

SANS-Messungen im T - γ -Diagramm

Zuerst wird das SANS-Spektrum nahe des \bar{X} -Punkts im Einphasengebiet mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,37$, $\delta = 0,80$ des T - γ -Diagramms untersucht, siehe folgende Abb. 4-75. Hierbei ist für einen besseren Kontrast das H_2O komplett durch D_2O ersetzt worden. Man erkennt wieder den schon bekannten Verlauf der Streukurve. Es ist ein Streupeak bei mittleren q -Werten zu finden, der mit Hilfe der TEUBNER-STREY-Formel angepasst werden kann (siehe Tab. 4-13). Aus der Anpassung ergibt sich eine Periodizität von $d_{TS} = 200,4 \text{ \AA}$. Dies entspricht einer mittleren Domänengröße von rund 100 \AA . Zudem ist der Wert für die Korrelationslänge ξ_{TS} nahezu halb so groß wie der Wert für die Periodizität. Ein f_a -Wert von $f_a = -0,82$ spricht ebenfalls für eine gut strukturierte Mikrostruktur dieser CO_2 -Mikroemulsion (vgl. Abb. 2-19). Durch die Auswertung des POROD-Bereichs erhält man einen Wert für die spezifische interne Grenzfläche von $S/V = 0,016 \text{ \AA}^{-1}$. Nach Formel (2-44) lässt sich hiermit ein Volumenbruch an Tensid in der Grenzfläche von $\phi_{C+D,i} = 0,198$ berechnen. Die hohe monomere Löslichkeit der Tensidmischung von $\phi_{C+D,monB} = 0,163$ erklärt sich durch die hohe Temperatur von $T = 43,3^\circ\text{C}$, bei der das SANS-Spektrum aufgenommen wurde und den Anteil an nichtfluoriertem Lutensol XL 60, welches, wie weiter oben diskutiert, eine hohe monomere Löslichkeit besitzt.

Tab. 4-13: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse der Anpassungen mit der TEUBNER-STREY-Formel für den Peak (oberer Teil) und des POROD-Bereichs (unterer Teil) für das System $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol \text{ XL } 60/Zonyl \text{ FSN-100}$ bei $p = 220 \text{ bar}$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,37$, $\delta = 0,80$.

		$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	f_a				
		101,8	204,0	- 0,82				
ϕ_1	ϕ_2	I_b / cm^{-1}	$S/V / \text{\AA}^{-1}$	$t / \text{\AA}$	F_{Test}	$\phi_{C+D,i}$	$\phi_{C+D,monB}$	
0,372	0,628	0,26	0,016	4	0,60	0,198	0,163	

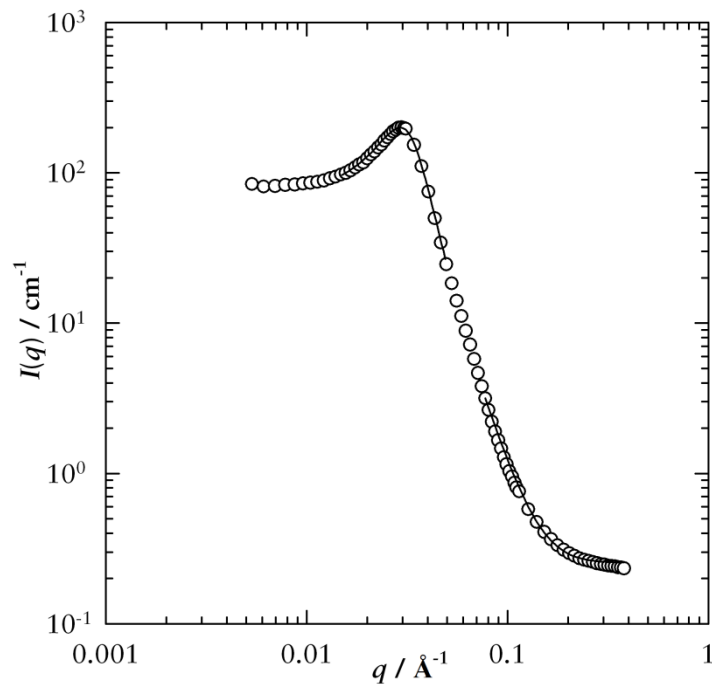


Abb. 4-75: SANS-Spektrum des Systems $D_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 0,37$, $\delta = 0,80$ und einem Druck von $p = 220$ bar. Dieses Spektrum gehört zu den folgenden Messungen an der CO_2efb des gleichen Systems.

SANS-Messungen im $T-w_B$ -Diagramm

Mit diesen Ergebnissen und den ersten Beweisen, dass bei diesem System eine nanometergroße bikontinuierliche Struktur vorliegt, wurde versucht, ein SANS-Spektrum in dem $T-w_B$ -Schnitt dieses Systems an der CO_2efb aufzunehmen. Zu beachten ist hierbei, dass man für diese Messungen nicht einen Bulkkontrast, sondern einen Filmkontrast einstellt. Es sollte sowohl die CO_2 -Phase wie auch die Wasserphase die gleiche Streulängendichte besitzen, damit der Kontrast für die Neutronen nur durch den Tensidfilm zustande kommt (vgl. Abb. 2-18). Da die Streulängendichte von CO_2 temperatur- und druckabhängig ist (vgl. Gleichung (2-29)) und sonst aber nicht variiert werden kann, muss die Streulängendichte der Wasserphase an die der CO_2 -Phase angeglichen werden. Dies erreicht man durch eine Mischung aus H_2O und D_2O . Für die Messungen bei einem Druck von $p = 220$ bar und einer Temperatur von $T = 29,5^\circ C$ muss dann ein Volumenbruch an D_2O in der hydrophilen Phase von $\phi_{D_2O} = 0,404$ eingestellt werden. In der folgenden Abb. 4-76 ist das SANS-Spektrum des Systems $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,80$, $\gamma_a = 0,15$ bei einem w_B -Wert von $w_B = 0,14$ und einem Druck von $p = 220$ bar gezeigt. Bedingt durch den sehr geringen Kontrast des Tensidfilms liegen hier im Vergleich zu den Streuspektren, aufgenommen im Einphasengebiet nahe am \tilde{X} -Punkt, auch nur sehr geringe Intensitäten vor. Entsprechend lange muss man für eine gute Statistik der Intensitätswerte pro Probe-Detektor-Distanz messen. Das in

dieser Probe ein großer Beitrag durch den Filmkontrast gegeben ist, liegt an dem Einsatz des nichtionischen, nicht fluorierten Lutensol XL 60. Mit diesem Tensid in der Tensidmischung besitzt der Tensidfilm einen kleineren Wert für die Streulängendichte als das CO_2 .

Tab. 4-14: links: Anpassparameter und Ergebnisse für den Formfaktor ($P(q)$) für polydisperse, sphärische Kugelschalen mit einer GAUßverteilung des Streulängendichteprofil sowie der Grenzfläche. rechts: Anpassparameter für den Strukturfaktor ($S(q)$) nach PERCUS-YEVICK für harte Kugeln für das System $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/\text{Zonyl FSN-100}$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\phi_{\text{D}_2\text{O}} = 0,404$, $\delta = 0,80$, $\gamma_a = 0,15$, $w_b = 0,14$ und einem Druck von $p = 220$ bar.

$r / \text{\AA}$	$t / \text{\AA}$	$p(r)$	ϕ_{CaDi}	$D_{\text{eff}} / \text{\AA}$	ϕ_{disn}
93	1,2	0,24	0,112	285	0,248

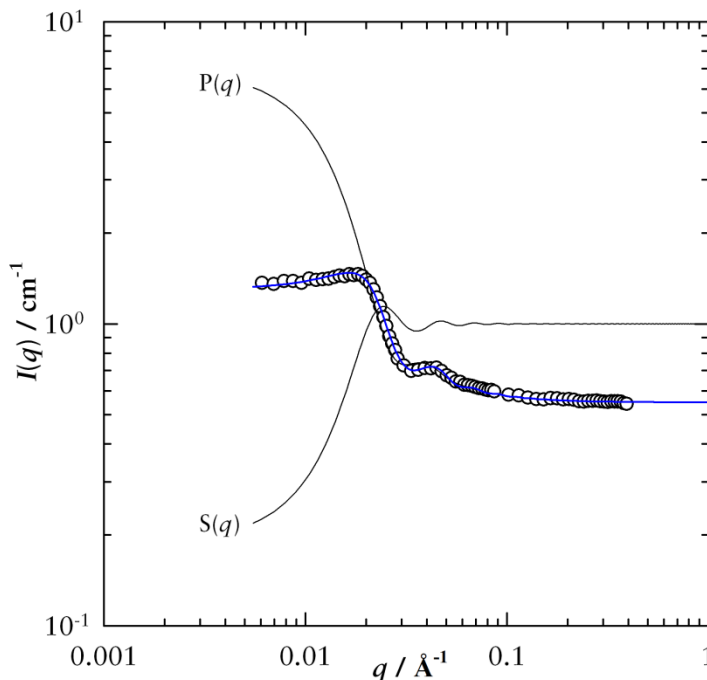


Abb. 4-76: SANS-Spektrum des Systems $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/\text{Zonyl FSN-100}$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\phi_{\text{D}_2\text{O}} = 0,404$, $\gamma_a = 0,15$, $\delta = 0,80$, $w_b = 0,14$ bei einem Druck von $p = 220$ bar und einer Temperatur von $T = 29,5^\circ\text{C}$. Die blaue Kurve ist das Produkt aus Strukturfaktor ($S(q)$) und Formfaktor ($P(q)$).

Hier sieht man nun einen völlig anderen Verlauf der Streukurve im Vergleich zu den schon gezeigten Streuspektren. Die Intensitäten starten zwar auch bei großen Werten, jedoch findet man kein Maximum bei mittleren q -Werten. Vielmehr fällt die Kurve ab und durchläuft dann ein lokales Minimum, um nach einem kurzen Anstieg in die inkohärente Streuung auszulaufen. Dieses lokale Minimum ist jedoch ein Charakteristikum für polydisperse Kugelschalen. Mit den in Abschnitt 2.4.4 erläuterten Gleichungen kann an diese Streukurve ein Formfaktor mit einer entsprechenden Kurve angepasst werden. Da hier eine recht hohen Konzentration an Tensid von $\gamma_a = 0,15$ vorliegt, kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass Mizellen vor-

liegen, die nicht mit einander wechselwirken. Dies zeigt sich auch darin, dass bei kleinen q -Werten eine starke Abweichung von dem angepassten Formfaktor vorliegt. Für eine vollständige Beschreibung der Daten muss ein entsprechender Strukturfaktor in die Anpassung mit einbezogen werden. Zusammen mit den Strukturfaktor für harte Kugeln nach PERCUS-YEVICK, siehe Abschnitt 2.4.4, kann so eine Anpassung vorgenommen werden, mit der eine Beschreibung der Daten im gesamten q -Bereich möglich ist. Durch die Einführung des Strukturfaktors für harte Kugeln verschiebt sich für eine optimale Anpassung der Formfaktor zu leicht kleineren q -Werten.

Aus der Auswertung des Formfaktors erhält man einen Radius für die vorliegenden Mizellen von $r = 93 \text{ \AA}$. Zusätzlich erhält man einen Wert für die Polydispersität der Mizellen, sprich wie groß die Verteilung des Radius ist. Mit einem Wert von $p(r) = 0,24$ liegt man hier in derselben Größenordnung wie sie bei Mikroemulsionssysteme unter Normaldruck und Alkanen beobachtet wird. Bei der Anpassung des Strukturfaktors erhält man einen Wert für den Durchmesser der Mizellen. Das dieser Wert etwas größer ist, als $2r = 186 \text{ \AA}$, liegt daran, dass hier der effektive Radius, sprich die gesamte Tensidschicht in die Berechnung mit einbezogen wird, und nicht wie beim Formfaktor nur bis zur Mitte der Kugelschale. Mit diesen Untersuchungen war es erstmalig möglich eine CO_2 -in-Wasser-Mikroemulsion an der CO_2efb mit SANS zu charakterisieren. Der Verlauf und die Möglichkeit die Streukurve mit einem Formfaktor für polydisperse Kugelschalen anpassen zu können, spricht für das Vorhandensein von sphärischen Mizellen, die mit CO_2 angeschwollen sind. Jedoch zeigt die Auswertung, dass eine hohe Anzahldichte an Mizellen vorliegt und man nicht von einer verdünnten Lösung an Mizellen sprechen kann. Für die weiteren Untersuchungen dieser Probe wurden eine Temperaturvariation und eine Druckvariation durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente werden im Folgenden erläutert.

***T*-Variation im *T*- w_B -Diagramm**

In dem T - w_B -Schnitt finden sich nur an der Phasengrenze von $\underline{2} \rightarrow 1$, der CO_2efb , sphärische, mit CO_2 geschwollene, Mizellen. Mit steigender Temperatur bei gleicher Zusammensetzung findet eine Änderung der Mikrostruktur statt. Die sphärischen Mizellen dehnen sich zu zylindrischen und ellipsoiden Öltröpfchen aus. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zur Bildung einer Netzwerkstruktur und verbundenen Zylindern. Mit der zuvor untersuchten Probe bei $p = 220 \text{ bar}$ wurde isobar ebenfalls eine Temperaturvariation durchgeführt. Die hierbei aufgenommenen Streukurven finden sich in der nächsten Abb. 4-77.

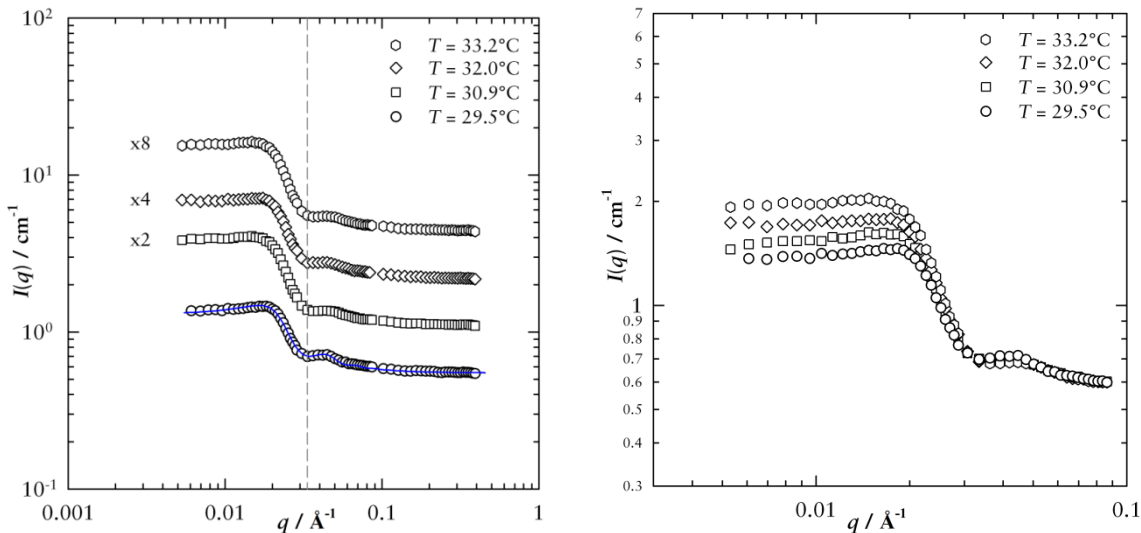


Abb. 4-77: links: SANS-Spektrum des Systems $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100 mit $\varepsilon = 0,01$, $\Phi_{D_2O} = 0,404$, $\gamma_a = 0,15$, $\delta = 0,80$, $w_b = 0,14$ bei einem Druck von $p = 220$ bar bei verschiedenen Temperaturen. Die angepasste Kurve entspricht der Streukurve an der CO_2 efb. rechts: Alle Streukurven bei absoluten Intensitäten im Vergleich bei kleinen q -Werten.

Durch die Temperaturerhöhung ändert sich die Lage des lokalen Minimums nicht (angedeutet mit der gestrichelten Linie). Es ist jedoch ein leichter Anstieg der Intensitäten bei kleinen q -Werten zu beobachten. Eine Erklärung für den systematischen Anstieg der Intensitätswerte des gesamten Plateaus bei kleinen q -Werten, könnte eine Kontrastvariation sein [213-215]. Durch die Temperaturerhöhung ändern sich die Dichte und somit auch die Streulängendichte von CO_2 ($\Delta\rho_n = 0,06 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$). Für eine genauere Aussage, ob in diesem Fall der beobachtete Anstieg der Intensität bei kleinen q -Werten auf eine Änderung der Mikrostruktur oder eine Kontrastvariation zurückzuführen ist, müsste durch weitere systematische SANS-Messungen belegt werden.

p -Variation im T - w_b -Diagramm

Neben der Temperatur- ist natürlich auch die Druckabhängigkeit der Mikrostruktur von Interesse. Mit der gleichen schon weiter oben untersuchten CO_2 -Mikroemulsion des Systems $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2$ - Lutensol XL 80/Zonyl FSN-100 wurde deshalb auch eine Druckvariation durchgeführt. Auch hierbei wurde darauf geachtet, dass sich die Probe nicht eintrübte. Die einzelnen SANS-Spektren bei den Drücken $p = 190, 220$ und 250 bar sind in der folgenden Abb. 4-78 dargestellt.

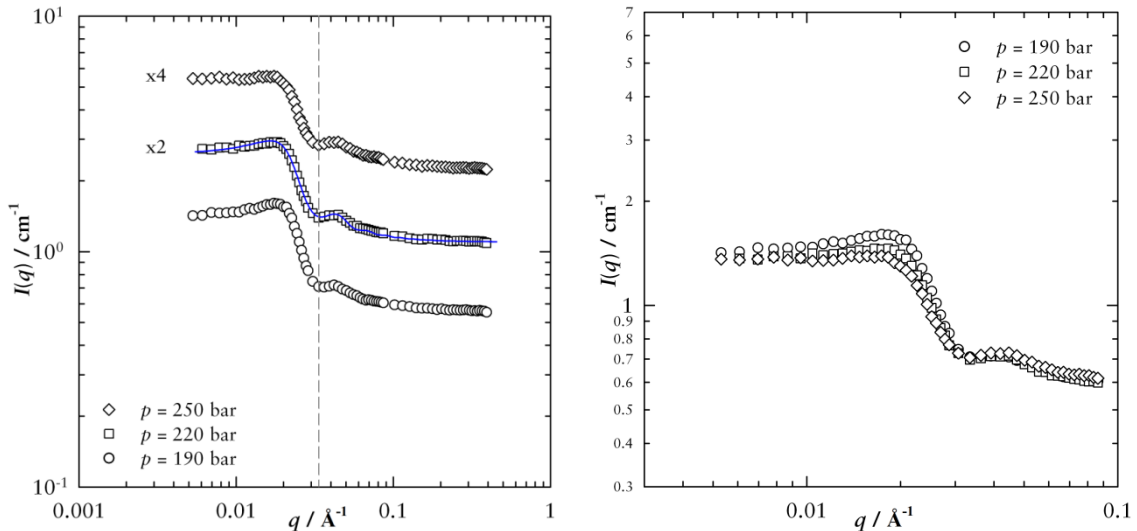


Abb. 4-78: links: SANS-Spektrum des Systems $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol\ XL\ 60/Zonyl\ FSN-100$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\Phi_{D_2O} = 0,404$, $\gamma_a = 0,15$, $\delta = 0,80$, $w_b = 0,14$ bei einer Temperatur $T = 29,5^\circ C$ bei verschiedenen Drücken. Die angepasste Kurve entspricht der Streukurve an der CO_2 -efb. rechts: Ausschnitt mit den Streukurven auf absoluter Intensitätsskala bei dem die Änderung der Intensität deutlich zu sehen ist.

Alle Streukurven haben einen gleichen Verlauf. Das lokale Minimum verschiebt sich auch bei dieser Druckvariation nicht zu größeren oder kleineren q -Werten (angedeutet durch die gestrichelte Linie) Durch die Druckänderung ändert sich die Intensität bei mittleren q -Werten (siehe Abb. 4-78 rechts). Jedoch nur in einem schmalen q -Bereich. Die Streukurve flacht mit steigendem Druck ab. Das schwache Maximum bei $p = 190$ bar verschwindet bei einem Druck von $p = 250$ bar und die Kurve fällt direkt ab. Diese Änderung der Intensitätswerte könnte sich durch eine Kontrastvariation erklären lassen. Durch die Druckänderung von $\Delta p = 60$ bar ändert sich die Streulängendichte von CO_2 um $\Delta \rho_n = 0,13 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$. Für eine genauere Untersuchung müssen hier weitere SANS-Messungen erfolgen, bei denen der Kontrast systematisch variiert wird.

4.6.15 Lutensol XL 80 mit Zonyl FSH (T -Variation)

Auch in dem $T-w_b$ -Schnitt in dem System $H_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol\ XL\ 80/ Zonyl\ FSH$ (Abb. 4-33) mit $\varepsilon = 0,01$, $\gamma_a = 0,08$, $\delta = 0,73$, $w_b = 0,12$ konnte eine Temperaturvariation im Einphasengebiet mit HPSANS verfolgt werden. Zum Einstellen des Filmkontrasts wird eine Mischung aus H_2O und D_2O benutzt. Die untere Phasengrenze von $\underline{2} \rightarrow 1$ liegt hier bei $T = 23,5^\circ C$, die obere Phasengrenze bei $T = 25,2^\circ C$. An beiden Phasengrenzen wurde jeweils ein SANS-Spektrum aufgenommen. Abb. 4-79 zeigt beide Spektren im Vergleich.

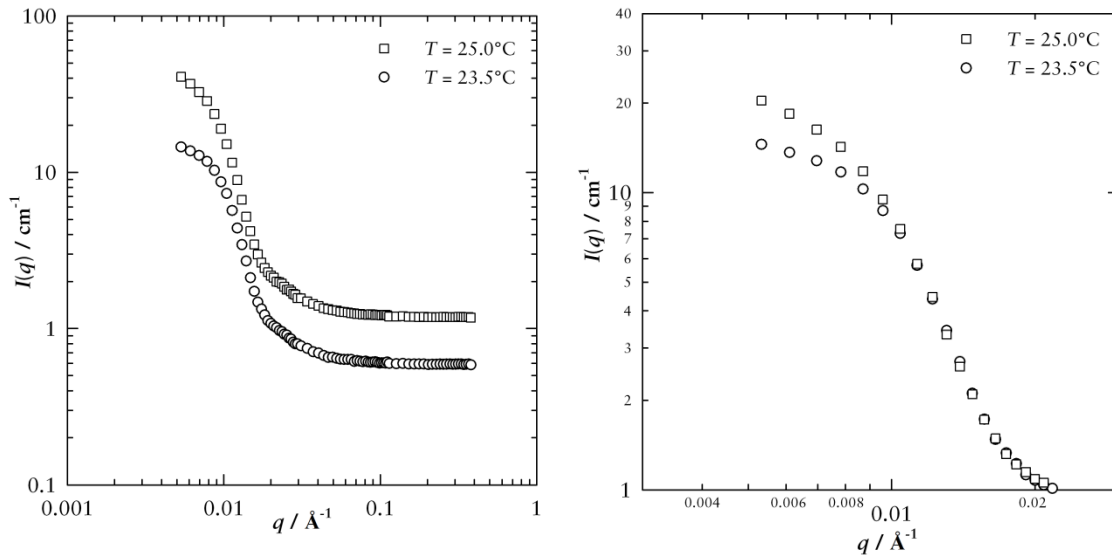


Abb. 4-79: links: SANS-Spektrum des Systems $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol\ XL\ 80/Zonyl\ FSH$ mit $\epsilon = 0,01$, $\Phi_{D_2O} = 0,4$, $\gamma_a = 0,08$, $\delta = 0,73$, $w_b = 0,12$ mit einem Druck von $p = 220$ bar bei verschiedenen Temperaturen (Faktor für $T = 23,5^\circ C$: x2). rechts: Ausschnitt bei dem die Änderung der Intensität deutlich zu sehen ist, mit beiden Streukurven auf absoluter Intensitätsskala.

Bei diesen Spektren ist im Vergleich zu Abb. 4-76 kein lokales Minimum zu erkennen. Die Intensitäten liegen bei kleinen q -Werten um eine Potenz höher an bei dem System $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol\ XL\ 60/Zonyl\ FSN-100$. Bei $T = 23,5^\circ C$ kann ein Abflachen der Streukurve zu kleinen q -Werten beobachtet werden. Das ausbleibende Minimum könnte sich durch einen vorhandenen Bulkkontrast erklären lassen. Es liegt also eine Mischung aus Bulk- und Filmkontrast vor. Eine Auswertung ist somit mit dem Formfaktor für eine Streuung an polydispersen Kugelschalen nicht möglich. Was zu beobachten ist, dass bei einer Temperaturerhöhung ein Anstieg der Intensitäten bei kleinen q -Werten zu beobachten ist (Abb. 4-79, rechts), die restliche Streukurve verläuft nahezu identisch zu der Streukurve bei tiefer Temperatur. Der Anstieg der Intensität könnte auf zwei Effekten beruhen. Einmal könnte es sich wieder um eine Kontrastvariation handeln, ähnlich wie bei dem System $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2 - Lutensol\ XL\ 60/Zonyl\ FSN-100$ beobachtet. Zum anderen könnte auch eine Änderung der Mikrostruktur die Erklärung sein. Der Übergang und die Änderung der Mikrostruktur von Tröpfchen über Zylinder zu Netzwerkstrukturen in einem $T-w_b$ -Schnitt wurde aktuell für das System $D_2O - n\text{-Dekan}(d22) - C_{10}E_4$ mittels SANS im Filmkontrast untersucht [216], hierbei wurde ein ähnlicher Anstieg der Intensitäten beobachtet. Eine Klärung des Anstiegs und eine Anpassung eines entsprechenden Form- und Strukturfaktor sollte durch weitere systematische SANS-Messungen möglich sein.

4.6.16 Zonyl FSH mit Zonyl FSN-100

Im Abschnitt 4.3.4 sind die systematischen T - w_B -Schnitte des Systems $H_2O/NaCl - CO_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 mit $\varepsilon = 0,01$, $\gamma_a = 0,08$, $\delta = 0,60$ gezeigt. Mit diesem sehr effizienten System wurde bei zwei verschiedenen w_B -Werten an der CO_2 efb SANS-Spektren aufgenommen. Zusätzlich konnte bei $w_B = 0,10$ jeweils eine Temperatur- und eine Druckvariation durchgeführt werden. Im Folgenden werden zuerst die Spektren bei kleinem w_B diskutiert und im Anschluss das Spektrum bei großem w_B .

T-Variation ($w_B = 0,10$)

Abb. 4-34 entnimmt man, dass die CO_2 efb bei einem Wert von $w_B = 0,10$ bei zirka $T = 15^\circ C$ liegt. Entsprechend wurde die Streulängendichte der hydrophilen Phase durch eine Mischung aus H_2O und D_2O der Streulängendichte von CO_2 bei einem Druck von $p = 300$ bar und dieser Temperatur eingestellt, um einen Filmkontrast der Probe einzustellen. Da hier jedoch nur noch fluorierte Tenside zum Einsatz kommen, ist der mögliche Kontrast nur noch sehr gering (vgl. Abb. 2-17). Vor den Messungen wurden die Phasengrenzen nachgemessen. Das Einphasengebiet endet mit der Mischung aus H_2O und D_2O bei einer Temperatur von $26,5^\circ C$. Diese Temperatur entspricht gut der Phasengrenze ausgemessen in Köln. Oberhalb dieser Phasengrenze findet sich eine L_α -Phase, die ebenfalls klar ist. Bei einer Temperatur von $T = 28,8^\circ C$ wurde das Streumuster dieser wasserreichen L_α -Phase bei einer Distanz von 16 m detektiert. Folgende Abb. 4-80 zeigt das stark anisotrope Streubild der anisotropen L_α -Phase. Gegenüber den bisherigen Streumustern finden sich hier nur zwei Bereiche, bei denen eine Streuung detektiert wird. Das Streubild ist zudem leicht gegen den Uhrzeigersinn um den Beamstop gedreht. Ein solches Muster kann als ein Beweis für die wasserreiche L_α -Phase angesehen werden.

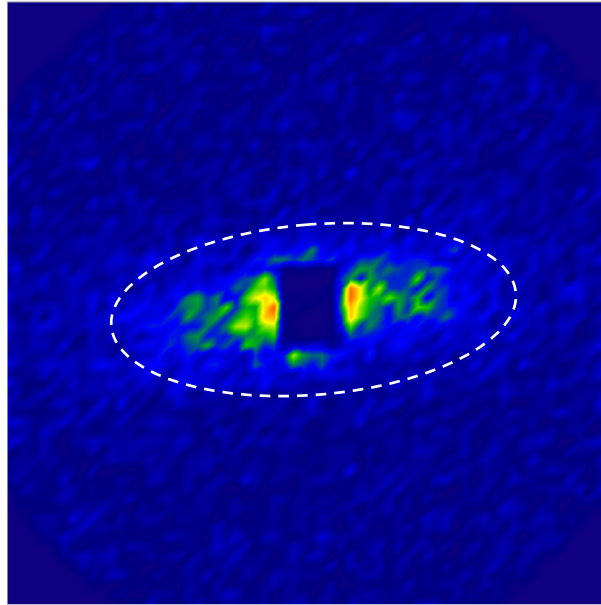


Abb. 4-80: Unbearbeitetes SANS-2D-Detektorabbild für das System $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl$ FSH/Zonyl FSN-100 bei 16 m bei einer Temperatur von $T = 28,8^\circ C$. In der Mitte befindet sich der Beamstop. Es ist ein anisotropes Streumuster zu erkennen. Das Streubild entspricht einer L_α -Phase, da die Temperatur ca. $2^\circ C$ zu hoch eingestellt worden war und man sich somit schon oberhalb des Einphasengebietes befindet.

Für die SANS-Experimente ist jedoch nur das isotrope Streubild im Einphasengebiet von Interesse. Für diesen Zweck wurde nahe an den beiden Phasengrenzen ein SANS-Spektrum aufgenommen. Hierbei ist zu beachten, dass man den Filmkontrast nur für die tiefe Temperatur einstellen kann, da die Temperaturvariation mit derselben Probe durchgeführt wird.

Die erhaltenen Streuspektren zeigen einen ähnlichen Verlauf wie unter Abschnitt 4.6.15 diskutiert. Wieder kann kein lokales Minimum detektiert werden. Eine Erklärung hierfür ist, dass wieder eine Mischung aus Bulk- und Filmkontrast vorliegt. Somit ist auch hier die Auswertung mit einem Formfaktor einer Kugelschale nicht möglich. Die Streukurve bei $T = 15,4^\circ C$ steigt mit abnehmendem q -Werten monoton an. Für die Probe wurden drei Probe-Detektor-Distanzen gemessen. In dem so detektierten q -Bereich fehlt der Verlauf zu sehr kleinen q -Werten.

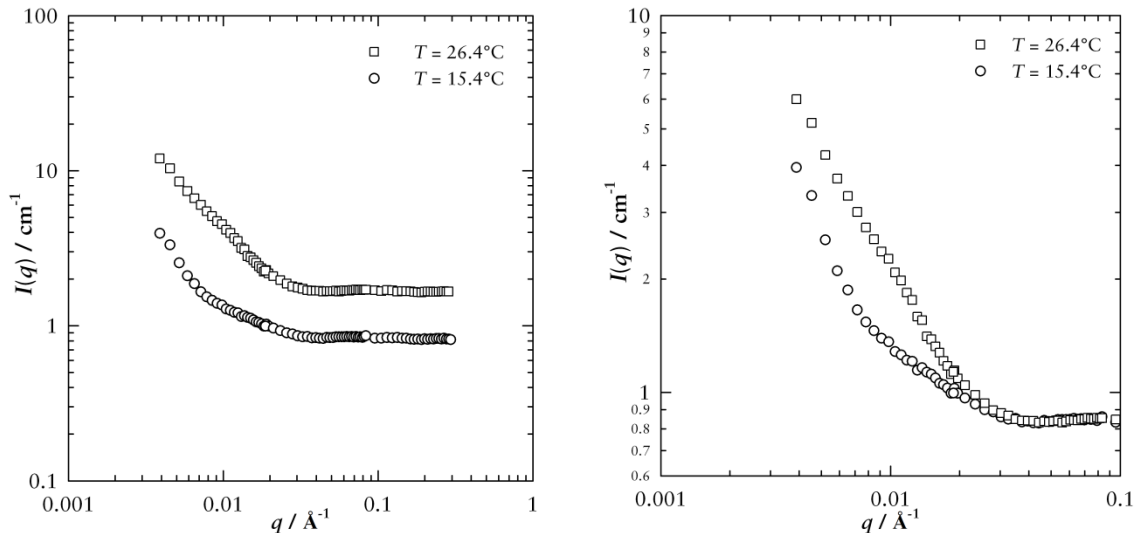


Abb. 4-81: links: SANS-Spektrum des Systems $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\phi_{D_2O} = 0,44$, $\gamma_a = 0,08$, $\delta = 0,60$, $w_B = 0,10$ mit einem Druck von $p = 300$ bar bei verschiedenen Temperaturen (Faktor für $T = 26,4^\circ C$: x2). rechts: Ausschnitt bei dem die Änderung der Intensität deutlich zu sehen ist mit beiden Streukurven auf absoluter Intensitätsskala.

Mit dem fehlenden Intensitäten ist eine Auswertung der Daten erschwert. Ändert man die Temperatur um $\Delta T = + 11^\circ C$ und befindet sich so an der oberen Phasengrenze, ändert sich auch der Verlauf der Streukurve bei kleinen q -Werten. Es ist ein viel stärkerer Anstieg der Intensität mit abnehmenden q -Werten zu beobachten. Bei mittleren und großen q -Werten deckt sich der Verlauf beider Streukurven. Jedoch fehlt auch hier der Teil der Streukurve bei sehr kleinen q -Werten. Die Auswertung der Daten wird hier durch die Kontraständerung bedingt durch die Temperaturänderung weiter erschwert. Die Änderung der Intensität gegenüber der Streukurve bei tiefen Temperaturen kann hier vermutlich durch eine Mikrostrukturänderung erklärt werden. Um jedoch das Zusammenspiel aus Strukturänderung und Kontraständerung dieser wasserreichen CO_2 -Mikroemulsionen zu verstehen, bedarf es weiterer SANS-Messungen. Hierbei sollte dann auch der q -Bereich bei sehr kleinen q -Werten gemessen werden.

p -Variation ($w_B = 0,10$)

Bei den Messungen in Grenoble zeigte es sich, dass die angesetzte Probe bei $w_B = 0,10$ des Systems $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ über einen weiten Druckbereich einphasig ist. Die Phasengrenzen wurden ursprünglich bei einem Druck von $p = 300$ bar und einer Temperatur von $T = 15,4^\circ C$ ausgemessen.

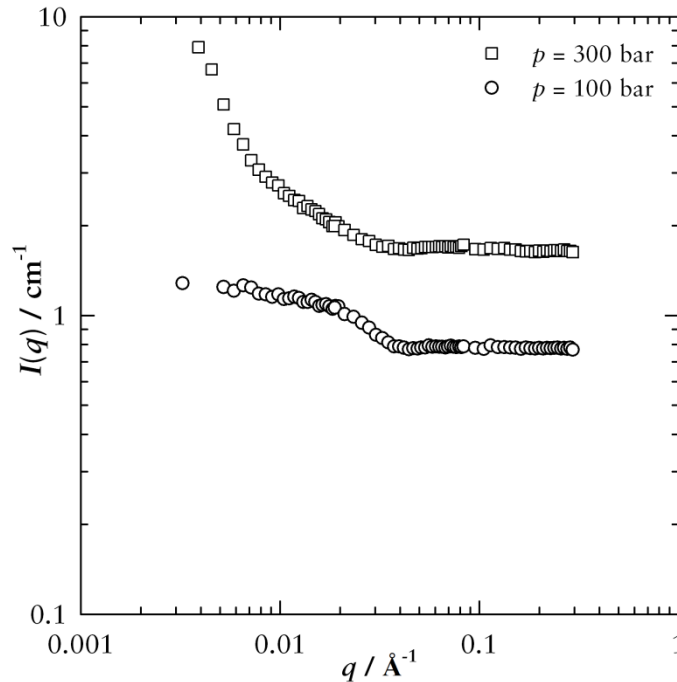


Abb. 4-82: SANS-Spektrum des Systems $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\phi_{D_2O} = 0,44$, $\gamma_a = 0,08$, $\delta = 0,60$, $w_b = 0,10$ bei einer Temperatur von $T = 15,4^\circ C$ und verschiedenen Drücken (Faktor für $p = 300$ bar: x2). Bei hohen Drücken ist ein deutlicher Anstieg der Intensität bei kleinen q -Werten zu beobachten.

Die bei dieser Temperatur durchgeführte Druckänderung um $\Delta p = 200$ bar führt zu einer deutliche Änderung des Streukurvenverlaufs. Hat die Streukurve bei $p = 100$ bar einen eher sigmoidalen Verlauf, steigt bei $p = 300$ bar die Intensität zu kleinen q -Werten stark an. Auch diese beiden Streukurven weisen eine Mischung aus Bulk- und Filmkontrast auf, was eine Auswertung erschwert. Für eine Auswertung dieser Daten müssen entsprechende Form- und Strukturfaktoren gefunden werden. Vielleicht wäre eine Auswertung mit GIFT (*general inverse FOURIER transformation*) [217,218] ebenfalls erfolgreich, da man mit einem γ_a -Wert von $\gamma_a = 0,08$ von einer sehr verdünnten mizellaren Lösung ausgehen kann.

4.6.17 Zonyl FSH mit Zonyl FSN-100 ($w_b = 0,13$)

In dem gleichen System $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\gamma_a = 0,08$, $\delta = 0,60$, $p = 300$ bar wurde auch bei einem größeren w_b -Wert von $w_b = 0,13$ ein SANS-Spektrum aufgenommen. Zuerst wurde versucht die Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ zu finden. Jedoch blieb die Probe auch bei einer Temperatur von $T = 15,4^\circ C$ stets einphasig. Also wurde auch bei dieser Temperatur das SANS-Spektrum aufgenommen. Die folgende Abb. 4-83 zeigt die daraus resultierende Streukurve.

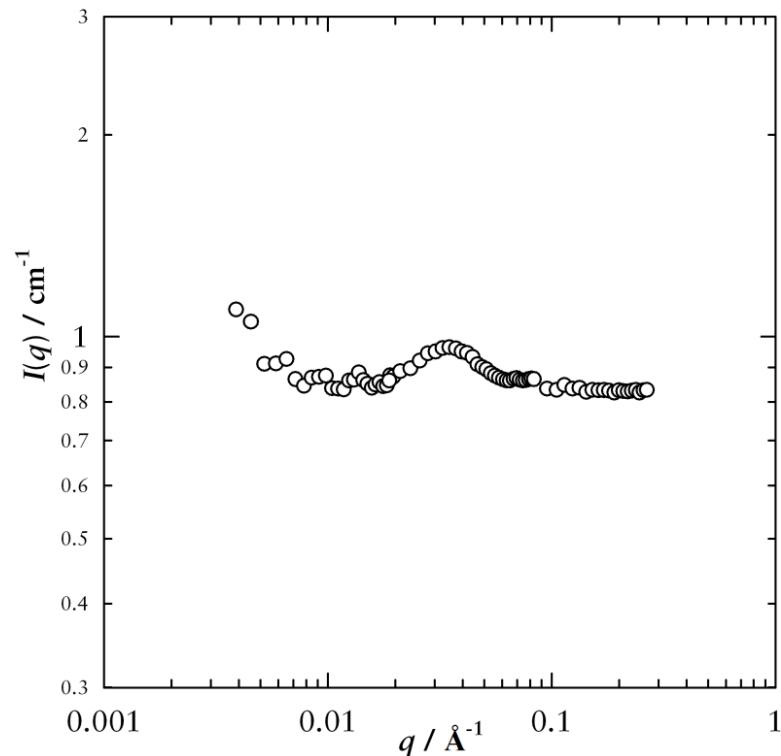


Abb. 4-83: SANS-Spektrum des Systems $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2 - Zonyl\ FSH/Zonyl\ FSN-100$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\Phi_{D_2O} = 0,41$, $\gamma_a = 0,08$, $\delta = 0,60$, $w_b = 0,13$ mit einem Druck von $p = 300$ bar.

Hier findet sich auf den ersten Blick ein vollkommen ungewöhnlicher Verlauf der Streukurve. Man findet nur einen breiten Peak in mittleren q -Bereich. Zu beiden Seiten dieses Peaks fällt die Intensität fast auf den inkohärenten Untergrund ab. Diese Probe streute die Neutronen nur sehr schwach. Mit einer Blende von 5 mm musste eine sehr lange Messzeit für die einzelnen Probe-Detektor-Distanzen angesetzt werden. Der Abfall bei kleinen q -Werten könnte durch ein spezielles Streulängen-dichteverhältnis entstehen. Mit nur einer Messung ist jedoch eine Auswertung nur sehr vage möglich. Unter der Annahme, dass hier sphärische Mizellen vorliegen und der Peak als ein Maß für den Radius angesehen werden könnte, erhält man nach $r = 2\pi/q$ einen Wert von $r \approx 190$ Å. Vergleicht man dies mit dem Radius bei $\gamma_a = 0,15$ mit $r = 93$ Å, könnte der Radius hier bedingt durch das kleinere γ_a in der richtigen Größenordnung liegen. Diese letzten Ergebnisse der Kleinwinkelneutronenstreuung zeigen, dass es möglich ist wasserreiche CO_2 -Mikroemulsionen zu untersuchen. Jedoch stellt es sich heraus, dass man bei solchen Proben mit nur einer Messung eine Auswertung sehr schwer ist. Die Änderung der Intensitäten durch das Zusammenspiel aus Änderung der Mikrostruktur und Änderung des Kontrastes muss hierfür näher beleuchtet werden. Hierfür bietet sich eine systematische Kontrastvariation an.

5 Diskussion

5.1 Effizienz von Zonyl FSH (γ_{eff} und α_{eff})

Wie im Abschnitt 4.1.6 schon angedeutet, liegt bei dem fluorierten Tensid Zonyl FSH eine Lösung vor aus 50% amphiphiler Komponente, 25% Wasser und 25% Dipropylenglykolether (DPM). Vor den Messungen wurde das Wasser durch Trocknen in einem Exsikkator im Vakuum über Blaugel und anschließend über Phosphorpentoxid vollständig der Lösung entzogen. Mit einem Siedepunkt von über 180°C konnte das DPM nicht aus der restlichen Mischung entfernt werden. Für alle Einwaagen wurde dieses dann zu der amphiphilen Komponente gerechnet. Jedoch löst sich DPM vollständig in Wasser. Hierdurch ergibt sich bei genauerer Betrachtung ein effektiver Wert für γ und α . Da dem Tensid 1/3 der Einwaage an amphiphiler Komponente fehlt, und diese fehlende Masse zu der hydrophilen Komponente gerechnet werden kann, ergibt sich ein effektives γ von

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{3 - 4\delta + \delta^2}{3 - 3\delta} \cdot \gamma \quad (5-1)$$

für alle Untersuchungen mit dem Fluortensid Zonyl FSH. Ebenfalls ändert sich hierdurch der effektive Tensidmassenbruch des Fluortensids in der Tensidmischung. Für δ_{eff} ergibt sich nun

$$\delta_{\text{eff}} = \frac{2}{3 - \delta} \cdot \delta \quad (5-2)$$

Da für alle Untersuchungen ein konstantes α angenommen wurde, durch die Einwaage von DPM jedoch auch die Masse an effektiver hydrophiler Komponente zunimmt, variiert auch das α_{eff}

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{3 - 3\gamma}{3 + \gamma\delta - 3\gamma} \cdot \alpha \quad (5-3)$$

in Abhängigkeit von γ proportional zu dem eigentlich für die Berechnungen benutzte α . Die Abhängigkeit des effektiven α von dem Tensidmassenbruch von Tensid bezogen auf die Gesamtmasse γ ist in der folgenden Abb. 5-1 exemplarisch für $\alpha = 0,40$ dargestellt.

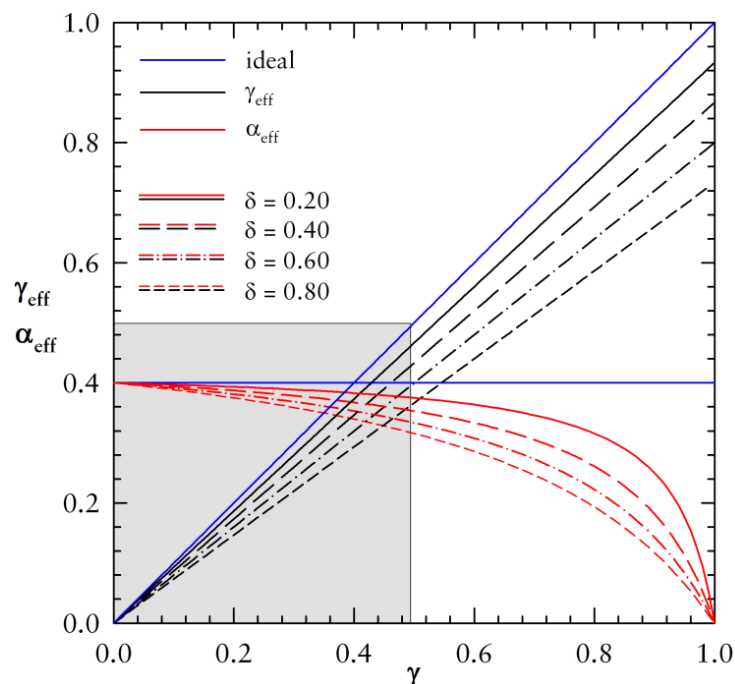


Abb. 5-1: Abhängigkeit des effektiven α_{eff} und effektiven δ_{eff} von δ und dem Tensidmassenbruch γ . Je größer γ ist, desto mehr weicht α_{eff} zu kleineren Werten ab. Der effektive Tensidmassenbruch γ_{eff} liegt immer tiefer als der angenommene Wert für γ für die Einwaagen. Die blauen Linien entsprechen dem Idealfall. Der grau hinterlegte Bereich ist der benutzte γ -Bereich dieser Arbeit.

Das effektive α weicht umso mehr von dem angenommenen Wert ab, je größer das angenommene α ist, siehe Gleichung (5-3).

Beachtet man diese Überlegungen bei der Auftragung der Untersuchungen aus Abschnitt 4.1.6, bei dem das Fluortensid Zonyl FSH zu erst charakterisiert wurde, ergibt sich ein korrigierter T - γ -Schnitt, dieser ist in der folgenden Abb. 5-2 mit den korrigierten Werten für α , γ und δ dargestellt.

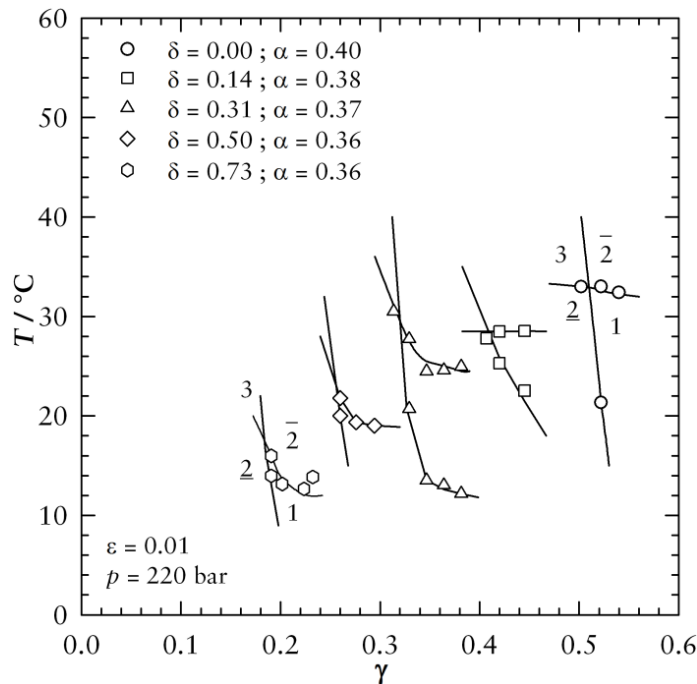


Abb. 5-2: T - γ -Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSH mit effektivem δ , α und γ . Durch die Neuberechnung mit den oben genannten Formeln verschieben sich die Phasengrenzen systematisch zu kleineren γ -Werten.

Wie man der Abbildung entnimmt, wird durch die δ -Variation auch eine kleine α -Variation durchgeführt. Jedoch fällt dieser Effekt auf das α sehr gering aus. Diese geringe Auswirkung basiert auf dem Zusammenspiel von steigendem Anteil an fluorierten Tensid δ und dem daraus resultierenden kleiner werdenden γ für die einzelnen T - γ -Schnitte. Das Verschieben der Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen kann nun durch verschiedene Effekte erklärt werden. Da das eingesetzte Fluortensid Zonyl FSH ein kurzkettiges Tensid ist, können sich die Phasengrenzen durch Erhöhen von δ zu tieferen Temperaturen verschieben (siehe Abschnitt 2.1.5). Durch die δ -Variation befindet sich immer das DPM mit in der hydrophilen Phase. Der Einfluss von molekular ähnlichen Polyethylenglykolen (PEG) gelöst in der hydrophile Phase von nichtionischen Mikroemulsionen wurde schon untersucht [219-223]. Es zeigt sich, dass sich durch die Beimengung von PEG die Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen verschieben [224]. Somit kann es zu einer Überlagerung dieser beiden Effekte kommen, was das Verschieben der Phasengrenzen erklärt.

Die Auswirkung auf die effektiven γ -Werte durch die korrekte Berechnung ist indes größer. Liegt vorher der \tilde{X} -Punkt bei $\delta = 0,80$ bei $\tilde{\gamma} = 0,25$ liegt er jetzt bei nur noch $\tilde{\gamma} = 0,18$. Zum Vergleich der beiden Versionen der δ -Variation, unkorrigiert und korrigiert, sind in der folgenden Abb. 5-3 die jeweiligen $\tilde{\gamma}$ -Werte in Abhängigkeit von δ und effektivem δ aufgetragen. Die schon bekannte Kurve aus Abb. 4-16 für die unkorrigierten $\tilde{\gamma}$ -Werte fällt weniger stark ab als die Kurve für die nun korri-

gierten $\tilde{\gamma}$ -Werte. Mit steigendem δ bzw. δ_{eff} ist der Unterschied immer stärker ausgeprägt. Man beobachtet, dass hier nicht mehr ein linearer Trend für die \tilde{X} -Punkte in Abhängigkeit von δ_{eff} vorliegt, sondern eher ein exponentieller Verlauf vorherrscht. Würde man auch das DPM aus der Lösung von Zonyl FSH entfernen, würde man einen $\tilde{\gamma}$ -Wert für den \tilde{X} -Punkt für das reine System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}$ von $\tilde{\gamma} = 0,12$ erwarten. Das Zonyl FSH scheint also ein sehr effizientes Tensid für die Solubilisierung von Wasser und CO_2 zu sein.

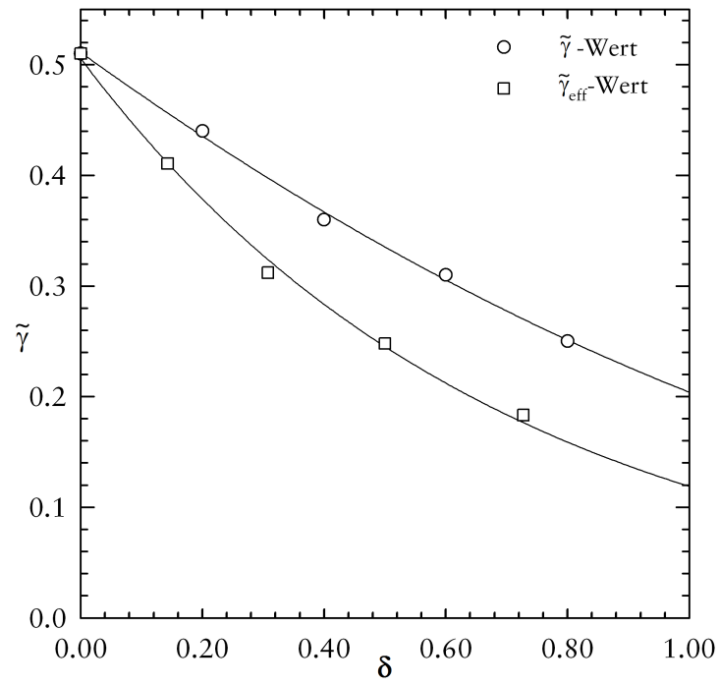


Abb. 5-3: Trend der Lage des \tilde{X} -Punkte in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60/ Zonyl FSH}$ mit $\varepsilon = 0,01$ $p = 220$ bar in Abhängigkeit von δ und δ_{eff} . Mit Erhöhung des Gehaltes an Zonyl FSH $\delta/\delta_{\text{eff}}$ geht eine sehr starke Effizienzsteigerung einher. Der Effekt ist stärker, wenn man den effektiven $\tilde{\gamma}$ -Wert betrachtet.

Was ist die Quintessenz aus diesen näheren Betrachtungen bezüglich des Lösemittels DPM. Wichtig ist, dass alle Untersuchungen mit dem Zonyl FSH eine Abhängigkeit von α und γ von der gewählten Menge an Fluortensid in der Tensidmischung aufweisen. Betrachtet man jedoch Abb. 5-1 kann man erkennen, dass die Variation von α in dem betrachteten γ -Bereich von $0,0 \leq \gamma \leq 0,5$ nur sehr gering ausfällt. Da auch generell nur in einem kleinen γ -Bereich die Phasengrenzen ausgemessen werden, immer nur nahe des \tilde{X} -Punkts, kann für alle Messungen von einem konstantem α ausgegangen werden.

Damit es zu keiner Verwirrung kommt, sind alle folgenden Messungen nach Abschnitt 4.1.6 mit den effektiven Werten für α , δ und γ beschrieben worden. Da sich somit alle Werte auf die nun korrigierten Massen beziehen, wurde darauf verzichtet, den Index „eff“ an die jeweiligen Konstanten zu schreiben.

5.2 Effizienzsteigerung durch Fluortenside

Die untersuchten technischen fluorierten Tenside der Zonyl-Reihe zeigten alle eine enorme Effizienzsteigerung der CO_2 -Mikroemulsion gegenüber den nichtionischen Varianten der Lutensol XL-Reihe, die nicht fluoriert sind. Ein Vergleich der $\tilde{\gamma}$ -Werte für diese Untersuchungen aus den Abschnitten 4.1.4, 4.1.5 und 4.1.6 zeigt folgende Abb. 5-4.

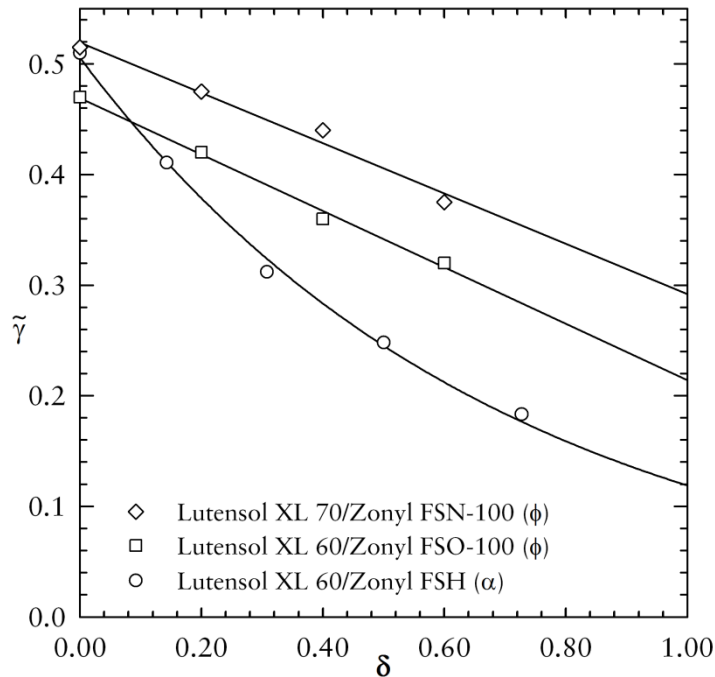


Abb. 5-4: Vergleich der $\tilde{\gamma}$ -Werte der untersuchten Fluortenside der Zonyl-Reihe in der CO_2 -Mikroemulsion. Die beiden Tenside mit 100% Amphiphilanteil Zonyl FSO-100 und FSN-100 bewirken eine ähnliche Effizienzsteigerung. Der Versatz auf der γ -Achse kommt durch den Einsatz des Cotensids Lutensol XL 70 zustande. Am effizientesten ist Zonyl FSH.

Man erkennt, dass bei allen Tensiden der $\tilde{\gamma}$ -Wert mit steigendem δ abnimmt. Ein Vergleich der $\tilde{\gamma}$ -Werte ist nur in erster Näherung möglich, da die drei Tenside unter verschiedenen Bedingungen untersucht wurden. Wurden die beiden Tenside Zonyl FSO-100 und Zonyl FSN-100 bei einem konstanten CO_2 -Volumenbruch ϕ vermessen, wurde bei der Untersuchung des Zonyl FSH der CO_2 -Massenbruch α konstant gehalten. Hieraus ergibt sich ein Unterschied für den $\tilde{\gamma}$ -Wert bei $\delta = 0,00$ für das Cotensid Lutensol XL 60. Das es einen Versatz zu höheren $\tilde{\gamma}$ -Werten bei dem Cotensid Lutensol XL 70 kommt, erklärt sich durch die größere Kopfgruppe des Tensid und dem daraus resultierenden Verschieben der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen und auch größeren γ -Werten. Der Trend bei allen drei Tensiden ist jedoch gleich. Interessanterweise findet sich kein linearer Zusammenhang des $\tilde{\gamma}$ -Wertes für das Zonyl FSH. Das bei weitem effizienteste Tensid scheint eher eine quadratische

Abhängigkeit zu besitzen. Man könnte diskutieren, ob dieser Effekt vielleicht auch auf das Vorhandensein des Dipropylenglykoldimethylethers (DPM) zurückzuführen ist, der zu 33 Massenprozenten noch in dem Tensid ist. Dieser wasserlösliche Ether könnte eine begünstigte Wechselwirkung zwischen der hydrophilen Phase und den hydrophilen Tensidköpfen bewirken. Ob dies der Fall ist, könnte durch eine Aufreinigung des Tensids überprüft werden. Ist das Tensid auch dann noch so effizient, ist es das Tensid der Wahl für eine spätere Anwendung von POSME mit CO₂-Mikroemulsionen für die Herstellung von Nanoschäumen.

5.3 Trajektorie der Mittelphase

Im Abschnitt 4.1.10 wurde eine systematische α -Variation in dem System H₂O/NaCl - CO₂ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 durchgeführt (siehe Abb. 4-21). Bei der Auswertung dieser Variation wurden systematische Abweichungen des Systems im Vergleich zu Literaturwerten gefunden. Die Abweichung in dem T - α -Diagramm (Abb. 4-22) zu höheren Temperaturen bei hohen α -Werten erklärt sich durch den Einsatz von technischen Tensiden und der monomeren Löslichkeit der einzelnen Anteile dieser Tenside in CO₂. Ebenfalls fanden sich Abweichungen in dem ϕ_c - ϕ -Diagramm für die CO₂-Mikroemulsion bei großen ϕ -Werten. Auch diese Abweichung lässt sich durch die monomere Löslichkeit der hydrophoben, kurzkettigen Anteile der technischen Tensidmischung erklären. Nachdem an dieser CO₂-Mikroemulsion in Abschnitt 4.6.7 Neutronenkleinwinkelstreuexperimente durchgeführt worden waren, konnte diese monomere Löslichkeit der Tensidmischung bestimmt werden (siehe Tab. 4-6). Mit diesen Ergebnissen lässt sich nach

$$\phi_{C,i} = \phi_C - \frac{\phi_{C,monB}}{1 - \phi_{C,monB}} \cdot \phi(1 - \phi_C) \quad (5-4)$$

der Volumenbruch an Tensidmischung in der Grenzfläche $\phi_{C,i}$ bestimmen. Hierfür wird der Mittelwert der Werte für die monomere Löslichkeit benutzt. Die Auftragung dieser Werte gegen ϕ zeigt folgende Abb. 5-5.

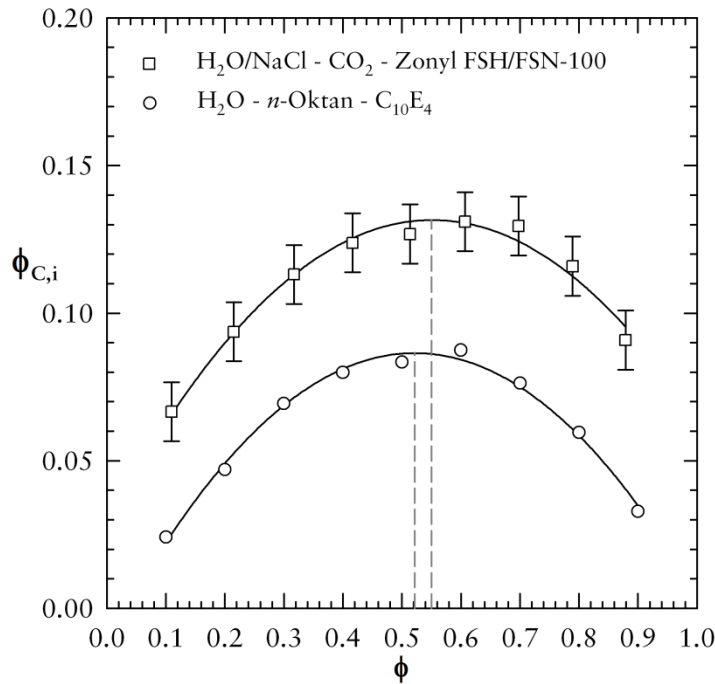


Abb. 5-5: Trajektorie der Mittelphase des Systems H₂O/NaCl - CO₂ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 bei $\varepsilon = 0,01$ $\delta = 0,60$ und $p = 220$ bar. Durch die Auftragung des Volumenbruchs an Tensid in der Grenzfläche gegen den CO₂-Volumenbruch ϕ erhält man einen symmetrischen Verlauf. Die Abweichung zu der zum Vergleich ebenfalls eingezeichnete Trajektorie der Mittelphase des Systems H₂O - *n*-Oktan - C₁₀E₄ [189] ist nur noch sehr gering.

Durch die Auftragung von $\phi_{C,i}$ gegen den CO₂-Volumenbruch ϕ erhält man eine symmetrische Trajektorie der Mittelphase für das CO₂-Mikroemulsionssystem analog zu dem System H₂O - *n*-Oktan - C₁₀E₄ mit einem reinen nichtionischen Tensid. Die Abweichung ist nur noch sehr gering. Die Maxima der beiden angepassten quadratischen Polynome liegen sehr nah beieinander. Aus den Ergebnissen der HPSANS-Messungen kann man so erstmals eine Trajektorie der Mittelphase für ein CO₂-Mikroemulsionssystem mit technischen fluorierten Tensiden konstruieren, mit einem Verlauf, wie er allgemein bei Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden beobachtet wird.

5.4 *p-T*-Diagramm mit Zonyl FSN-100 und Zonyl FSH

Alle gezeigten Diagramme wurden bei einem konstanten Druck gemessen. Bei Erhöhung der Temperatur wurde entsprechend das Volumen vergrößert und umgekehrt. Ein Vergleich dieser Daten mit Literaturdaten ist jedoch schwer, da die meisten Forschergruppen Tenside in einem *p-T*-Diagramm untersuchen [225-227]. Hierbei wird eine gewisse Menge an Tensid in CO₂ und Wasser vorgelegt und dann systematisch die Temperatur und der Druck variiert. Entsprechende *p-T*-Diagramme

für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 sind in der folgenden Abb. 5-6 gezeigt. Hierbei sind insgesamt neun p - T -Diagramme bei verschiedenen γ -Werten zwischen $\gamma = 0,47$ und $\gamma = 0,19$ dargestellt, bei denen jeweils die Menge an Tensid ebenfalls konstant ist.

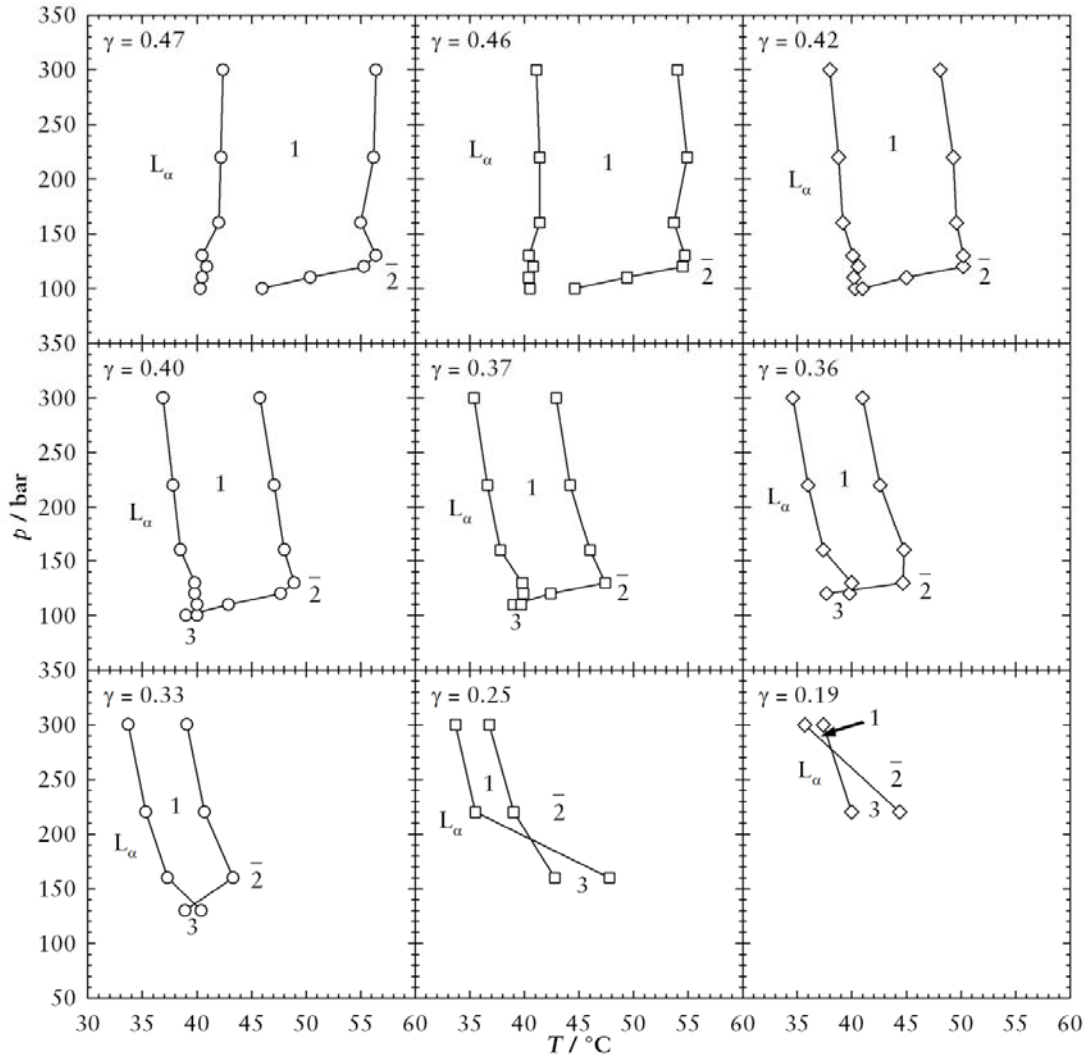


Abb. 5-6: p - T -Diagramm für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 bei $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$ bei verschiedenen γ -Werten.

Was sind die allgemeinen Beobachtungen dieser Sammlung an p - T -Diagrammen. Man kann vier verschiedene Phasenzustände beobachten: eine lamellare Phase L_α , ein Einphasengebiet 1, ein $\bar{2}$ -Gebiet mit einer Wasser-in- CO_2 -Mikroemulsion, sowie ein Dreiphasengebiet. Bei tiefen Temperaturen findet sich nahezu unabhängig vom Druck eine ausgedehnte lamellare Phase L_α . Diese begrenzt das Einphasengebiet zu tieferen Temperaturen. Betrachtet man die erste Reihe in Abb. 5-6 so verläuft die Phasengrenze zwischen $L_\alpha \rightarrow 1$ nahezu parallel zur p -Achse. Das Einphasengebiet wird bei hohen Temperaturen von dem $\bar{2}$ -Gebiet begrenzt. Auch diese Phasengrenze ist nahezu unabhängig vom Druck und verläuft parallel zur p -Achse. Bei geringen

Drücken wird das Einphasengebiet ebenfalls von dem $\bar{2}$ -Gebiet begrenzt. Diese Phasengrenze wird auch oft in der Literatur ausgemessen. Man spricht hier von *cloud-point*-Messungen, da sich die Mischung bei einer bestimmten Temperatur durch Druckabsenkung eintrübt. Ebenfalls kann sich die Mischung bei einem bestimmten Druck durch Absenken der Temperatur wieder aufklaren. Die meisten Gruppen können nicht zwischen verschiedenen Phasenzuständen unterscheiden, da ihre Hochdruckapparaturen nur kleine Beobachtungsfenster besitzen. Spricht man in der Literatur bei Untersuchungen von CO₂-Mikroemulsionen von einer trüben Phase unterhalb der klaren, einphasigen Lösung kann es sich hierbei nach den Untersuchungen in dieser Arbeit nur um eine Wasser-in-CO₂-Mikroemulsion mit einer Wasser-Exzessphase handeln. Die Steigung dieser Phasengrenze ändert sich mit sinkendem γ -Wert nicht. Es ist zu beobachten, dass sich die Temperaturlage der Phasengrenze $L_\alpha \rightarrow 1$ von $T = 46^\circ\text{C}$ auf $T = 49^\circ\text{C}$ bei kleiner werdenden γ verschiebt. Zusätzlich verschiebt sich auch die Phasengrenze $1 \rightarrow \bar{2}$ von $T = 41,5^\circ\text{C}$ leicht auf $T = 39,5^\circ\text{C}$. Daraus resultiert, dass das Einphasengebiet kleiner wird.

In der zweiten Zeile von Abb. 5-6 setzt sich dieser Trend fort. Zu beachten ist, dass hier erstmals ein Dreiphasengebiet detektiert werden kann. Von $\gamma = 0,40$ auf $\gamma = 0,36$ liegt nun ein geschlossenes Einphasengebiet bei kleinen Drücken vor. Nun haben beide zuvor diskutierten Phasengrenzen, $L_\alpha \rightarrow 1$ und $1 \rightarrow \bar{2}$, eine negative Steigung, mit steigendem Druck findet der Phasenübergang bei tieferen Temperaturen statt. Bemerkenswert ist, dass das Einphasengebiet deutlich kleiner wird. Das $\bar{2}$ -Gebiet dehnt sich mit sinkenden γ -Werten zu tieferen Temperaturen aus. Bei $\gamma = 0,36$ hat das Einphasengebiet nur noch eine Breite von $\Delta T = 7^\circ\text{C}$. Das bedeutet, dass mit weniger Tensid in der Mischung die CO₂-Mikroemulsion auch weniger Wasser aufnehmen kann. Interessanterweise kann es sein, dass Forschergruppen, die nicht alle Exzessphasen beobachten können, nicht zwischen einer gerührten, trüben Wasser-in-CO₂-Mikroemulsion ($\bar{2}$) und dem gerührten, trüben Dreiphasengebiet unterscheiden können.

Betrachtet man die dritte Zeile von Abb. 5-6, bei dem der Tensidmassenbruch von $\gamma = 0,33$ auf $\gamma = 0,19$ abgesenkt wird, wird das Einphasengebiet immer kleiner. Hierbei wird es von der Temperaturexstension immer schmaler und zusätzlich dehnt sich das Dreiphasengebiet immer weiter zu höheren Drücken aus. Bei solch kleinen Tensidmassenbrüchen kann man dann nur noch bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken ein Einphasengebiet beobachten. Dies entspricht der Vorhersage, dass das CO₂ eine genügend große Dichte haben muss, um mit den hydrophoben Tensidschwänzen wechselwirken zu können (siehe Abb. 5-7).

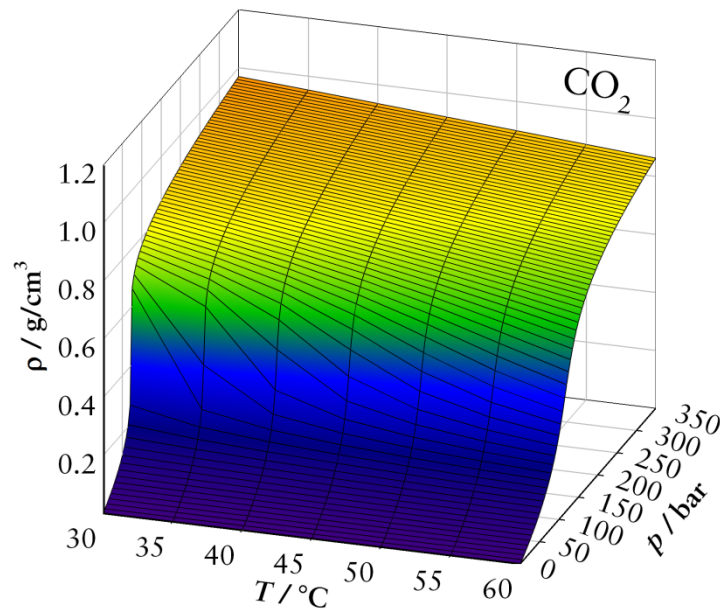


Abb. 5-7: Dichte von CO₂ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Der ausgewählte Temperatur- und Druckbereich entspricht dem Bereich des p - T -Diagramms aus Abb. 5-6. Bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken besitzt CO₂ die höchste Dichte.

Zu noch tieferen Temperaturen wird das Einphasengebiet immer noch durch die lamellare Phase L_α begrenzt. Bei einem γ -Wert von $\gamma = 0,19$ findet man in dem ausgemessenen Druckbereich nur noch ein sehr kleines Einphasengebiet. Das p - T -Diagramm wird von dem Dreiphasengebiet beherrscht, welches zu höheren Temperaturen durch das $\bar{2}$ -Gebiet begrenzt wird. Somit war es erstmals möglich verschiedene p - T -Diagramme in Abhängigkeit der Tensidkonzentration darzustellen.

5.5 Vergleich HPDLS und HPSANS

Die wasserreiche CO_2 -Mikroemulsion mit der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/\text{Zonyl FSN-100}$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,80$, $\gamma_a = 0,15$ und $w_b = 0,14$ bei einem Druck von $p = 220$ bar (Abb. 4-31) konnte sowohl mit der dynamischen Lichtstreuung (HPDLS) als auch mittels HPSANS an der CO_2 -*efb* untersucht werden. Die Ergebnisse beider Untersuchungen sind in der folgenden Tab. 5-1 zusammengefasst.

Tab. 5-1: Vergleich der Radien und Durchmesser bestimmt mit zwei unabhängigen Methoden für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/\text{Zonyl FSN-100}$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,80$, $\gamma_a = 0,15$, $w_b = 0,14$ und $p = 220$ bar. Für HPDLS ist es der hydrodynamische Radius und Durchmesser.

Method	$r / \text{Å}$	$p(r)$	$d / \text{Å}$	Messvolumen / cm^3
HPSANS	93	0,24	285	10
HPDLS	144	0,17	288	2

Es findet sich eine überaus gute Übereinstimmung der bestimmten Durchmesser. Beide Methoden liefern einen Wert von $d \approx 287 \text{ Å}$.

Beim Vergleich der bestimmten Radien fällt auf, dass der Radius bei der HPSANS-Methode kleiner ist als bei der HPDLS. Man muss hierbei beachten, dass der Radius durch verschiedene theoretische Ansätze bestimmt wird. Bei der dynamischen Lichtstreuung wird für die Berechnung des Radius zuerst die Annahme gemacht, dass es sich um sphärische Kugeln handelt. Unter dieser Annahme wird dann der Radius mit Gleichung (2-22) nach STOKES-EINSTEIN bestimmt. Hierbei muss die Viskosität des umgebenden Mediums bekannt sein. Diese Viskosität ist eine Funktion der Temperatur. Bei wasserreichen CO_2 -Mikroemulsionen kann die Viskosität von Wasser eingesetzt werden, deren Werte tabelliert sind [228], das Ergebnis ist der hydrodynamische Radius. Bei der Bestimmung des Radius mit HPSANS braucht man hingegen keine Viskosität beachten. Der Radius ergibt sich hier aus der FOURIER-Transformation von Gleichung (2-49). Solch eine Übereinstimmung spricht für die Qualität der neuen Instrumente und der durchgeführten Experimente.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung und Fazit

Flüssiges oder überkritisches CO_2 bietet eine Vielzahl an Möglichkeiten für die Forschung und Anwendungen. Ein Hauptaspekt ist der Einsatz als umweltfreundliches Lösemittel. Der große Vorteil gegenüber konventionellen Lösemitteln ist dabei die einfache Trennung des Produkts vom Lösemittel durch Druckabsenkung. CO_2 löst polare Stoffe jedoch nur schlecht. Diesen Nachteil von CO_2 gleichen CO_2 -Wasser-Emulsionen und insbesondere Mikroemulsionen aus. Darüber hinaus haben STREY et al. ein Verfahren (POSME, Abschnitt 1.2) zur Herstellung eines Nanoschaums entwickelt, welches auf Mikroemulsionen mit einem überkritischen Gas als Ölkomponente beruht. In diesen sogenannten überkritischen Mikroemulsionen ist das überkritische Fluid in diskreten Mizellen solubilisiert. Durch Fixierung der kontinuierlichen Komponente und einer gleichzeitigen Expansion schwellen die Mizellen an und bilden die Blasen des neuen Nanoschaums. Bislang ist die vollständige Umsetzung des POSME-Verfahrens mit Fixierung des Nanoschaums noch nicht gelungen. Ziel dieser Arbeit war es eine möglichst effiziente Solubilisierung von Wasser und CO_2 bzw. Propan mit technischen, nichtionischen Tensiden zu erreichen und das Phasenverhalten in Abhängigkeit der Zusammensetzung und vom Druck systematisch zu vermessen. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Strukturuntersuchung solcher Mikroemulsionen.

Bei der Charakterisierung der Mikroemulsionen mit komprimiertem CO_2 als Ölkomponente zeigte sich ein Phasenverhalten analog zu Mikroemulsionen bei Normaldruck und mit langkettigen Alkanen. Beispiele sind die Salzabhängigkeit (Abb. 4-2, S. 64) und die Auswirkungen der Hydrophilie der eingesetzten Tenside (Abb. 4-4, S. 66) auf den Verlauf der Phasengrenzen.

Während zur Solubilisierung von gleichen Volumina an überkritischem CO_2 und Wasser 55 Gewichtsprozent von technischen nichtfluorierten Tensiden notwendig ist, kann die benötigte Tensidmenge durch den Einsatz von technischen, fluorierten, nichtionischen Tensiden, wie dem Zonyl FSH, auf nur noch 16 Gewichtsprozent reduziert werden (Abb. 5-2, S. 164). Dies entspricht einer Effizienzsteigerung von

rund 70%. Zonyl FSN-100 und Zonyl FSO-100 ermöglichen eine ähnlich gute Solubilisierung. Bei den fluorierten Tensiden fand sich das gleiche Phasenverhalten, wie man es für Alkanmikroemulsionen kennt, mit steigender Temperatur: $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$. Zur Untersuchung des Verhaltens von CO_2 -Mikroemulsionen bei einer Expansion nach dem POSME-Verfahren wurde die Druckabhängigkeit des Phasenverhaltens von $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ im Bereich von 100 - 300 bar gemessen (Abb. 4-24, S. 86). Mit sinkendem Druck solubilisieren die verwendeten Tenside CO_2 immer schlechter, was auf eine Abnahme der Dichte von CO_2 mit sinkendem Druck und einer damit verbundenen Abschwächung der CO_2 -Tensid-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Die untypische Phasenabfolge $L_\alpha \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}$ lässt sich mit der starken Temperaturabhängigkeit der Dichte von CO_2 bei kleinen Drücken erklären (Abb. 4-27, S. 90).

In dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ wurden auch T - γ -Schnitte bei unsymmetrischen Massenverhältnissen von Wasser und CO_2 bei einem Druck von 220 bar untersucht. Die erhaltene Trajektorie der Mittelphase verläuft ähnlich wie die nichtionischer Systeme des Typs $\text{H}_2\text{O} - \text{Alkan} - \text{C}_j\text{E}_j$ (Abb. 4-23, S. 84). Die Trajektorie für die CO_2 -Mikroemulsion weicht bei hohen CO_2 -Anteilen wegen der monomeren Löslichkeit der verwendeten Tenside in CO_2 von dem symmetrischen Verlauf ab.

Das POSME-Prinzip basiert auf Mizellen, die mit einem überkritischen Fluid - hier CO_2 - geschwollen sind, in einer polymerisierbaren Matrix als Startpunkt für die Darstellung von Nanoschäumen. Ein wichtiger Schritt in diese Richtung war die Bestimmung der CO_2 -emulsification failure boundary (CO_2efb) an der derartige Mizellen vorliegen. Es konnten mit verschiedenen Tensidmischungen erfolgreich T - w_B -Schnitte ausgemessen werden. Wieder findet man die Analogie des Phasenverhaltens der CO_2 -Mikroemulsionen zu nichtionischen Mikroemulsionen mit langkettigen Alkanen, z.B. die γ_a -Abhängigkeit des Phasenverhaltens (Abb. 4-32, S. 98 und Abb. 4-34, S. 100). Die Druckabhängigkeit des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ zeigt eine vergleichbare Effizienz der Tensidmischung zu den T - γ -Schnitten. Dabei ist das Einphasengebiet bei hohen Drücken weiter ausgedehnt und stößt erst bei größeren w_B -Werten an das Dreiphasengebiet (Abb. 4-35, S. 101). Im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/\text{Zonyl FSN-100}$ konnte erstmals auch ein schmaler L_3 -Phasenkanal ausgemessen werden (Abb. 4-31, S. 97). Hier läge eine bikontinuierliche Schwammstruktur vor, die Grenzfläche zwischen Wasser und CO_2 bestünde jedoch aus einer mit CO_2 geschwollenen Tensiddoppelschicht, wenn man die Analogie zu nichtionischen Mikroemulsionen mit langkettigen Alkanen auch hier vermutet.

Für die Umsetzung von POSME muss jedoch eine polymerisierbare hydrophile Phase vorliegen. Als ein Modellmonomer mit deutlichem Einfluss auf das Phasenverhalten der Mikroemulsion wurde Zucker eingesetzt. Es gelang die Darstellung einer hochviskosen Mikroemulsion mit der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{O}/\text{Saccharose}/\text{Trehalose} - \text{Propan} - \text{Lutensol XL 70}/\text{Agnique PG 8105-G}$ mit einem Zuckeranteil von $\Psi = 0,75$ in der hydrophilen Phase bei einem Druck von 250 bar (Abb. 4-38, S. 105). Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass der zweite Schritt von POSME erreichbar ist.

Für die Charakterisierung der Tröpfchengröße an der CO_2efb wurde eine neue dynamische Lichtstreuapparatur für Messungen bis zu einem Druck von 300 bar aufgebaut. Mit dieser Apparatur wurde ein hydrodynamischer Radius von 14 nm in dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL 60}/\text{Zonyl FSN-100}$ mit $\gamma_a = 0,15$ und $w_B = 0,14$ an der CO_2efb bestimmt. Die Ergebnisse deuten auf die Existenz von sphärischen, mit CO_2 geschwollenen, Mizellen hin (Abb. 4-52, S. 118). Drucksprungexperimente an der CO_2efb zeigten eine vollkommen reversible Druckabhängigkeit des Mizellradius (Abb. 4-54, S. 120). Mit sinkendem Druck wird der Radius größer, mit steigendem Druck kleiner. Diese Drucksprungexperimente stellen einen ersten experimentellen Beweis für die Machbarkeit von POSME auf der Ebene der Nanostruktur dar: eine reversible Ausdehnung der einzelnen Mizellen mit sinkendem Druck ist möglich.

In Zusammenarbeit mit den Verantwortlichen des Neutronenkleinwinkelstreuungsspektrometers D11 am Institut Laue-Langevin, Grenoble, Frankreich, wurde eine neue Hochdruckzelle mit variablem Volumen für SANS-Experimente bei Drücken bis zu 300 bar entwickelt, aufgebaut und erfolgreich eingesetzt (HPSANS, Abb. 3-9, S. 53). Damit war es erstmalig möglich eine bikontinuierliche CO_2 -Mikroemulsionen mittels Neutronenstreuung im Bulkkontrast nachzuweisen. Die Streukurven haben einen qualitativ gleichen Verlauf, wie er für Mikroemulsionen bei Normaldruck gefunden wird. Der auftretende breite Streupeak konnte mit der TEUBNER-STREY-Formel angepasst und die mittlere Domänengröße der bikontinuierlichen Mikrostruktur bestimmt werden. Die Domänengrößen reichen von 2 - 26 nm (Abb. 4-74, S. 149). Des Weiteren konnte aus der Streukurve bei großen q -Werten (POROD-Bereich) auch der Volumenbruch der Tenside (oder Tensidmischungen) in der Grenzfläche bestimmt werden. Die deutlich ineffizienteren nichtfluorierten Tenside der Lutensol XL-Reihe zeigen demnach eine sechsmal höhere monomere Löslichkeit in CO_2 als die fluorierten Tenside der Zonyl-Reihe. Mit Werten für $\phi_{C,\text{monB}} \approx 0,04$ befanden sich die fluorierten Tenside nahezu ausschließlich in der Grenzfläche. Unter Berücksichtigung der monomeren Löslichkeit der Tenside ergibt sich eine voll-

kommen symmetrische Trajektorie der Mittelphase ($\phi_{C,i}$ vs. ϕ) für das System $H_2O/NaCl - CO_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 (Abb. 5-5, S. 168).

Zusätzlich wurde die Tröpfchenstruktur an der CO_2 -efb mit HPSANS im Filmkontrast untersucht. So wurde für die bereits mit der HPDLS untersuchten Probe des Systems $D_2O/H_2O/NaCl - CO_2$ - Lutensol XL 60/Zonyl FSN-100 ein Mizellradius von 9,3 nm gefunden (Abb. 4-76, S. 152). Die Berechnung des Durchmessers mittels Strukturfaktor und der hydrodynamische Durchmesser ergeben innerhalb der Fehlergrenzen von 5-10% den gleichen Wert von $d \approx 28$ nm.

Durch diese Arbeit steht nun eine ganze Reihe an Hochdruckinstrumenten für die Untersuchungen von Mikroemulsionen mit einem komprimierten Gas als eine Komponente zur Verfügung. Hiermit konnten die ersten wichtigen Schritte zum Verständnis des Phasenverhaltens und der Mikrostruktur von CO_2 -Mikroemulsionen gemacht und damit die notwendige Basis für weitere Schritte geschaffen werden.

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit rücken die Machbarkeit von POSME und damit die industriell kostengünstige Herstellung von Nanoschäumen in greifbare Nähe.

6.2 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit ebnen den Weg für weitere Untersuchungen in verschiedene Richtungen. Mit Zucker konnte gezeigt werden, dass ein Tausch von Wasser gegen Monomer möglich ist. Für einen festen Polymernanoschaum sollte in Zukunft der Einfluss verschiedener polymerisierbarer Monomere auf den Verlauf der Phasengrenzen untersucht werden. Da auch das Einsetzen solcher Monomere einen starken Einfluss auf den Verlauf der Phasengrenzen von CO_2 -Mikroemulsionen haben kann, müssen neue Tenside gefunden werden, die diese Effekte ausgleichen können. Weiterhin sollte das sehr effiziente Zonyl FSH bei einer weiteren Nutzung nach dem 3Phex-Verfahren [229] mit einem entsprechend fluorierten Öl aufgereinigt werden, um den wasserlöslichen Dipropylenglykoldimethylether zu entfernen. Die Auswertung der hier qualitativ beschriebenen HPSANS-Streukurven der Tröpfchenmikrostruktur mit einer Mischung aus Bulk- und Filmkontrast könnte mit dem von FOSTER entwickelten Formfaktor für die Streuung einer Kugelschale mit GAUßförmigen Dichteprofil und Streubeitrag des Tropfenkerns [216] auch quantitativ erfolgen. Zur weiteren Verbesserung der HPSANS-Auswertung könnte z.B. auch ein *soft-sphere-structure factor* [230,231] für die Anpassung in Frage kommen. Eine weitere Auswertemethode wäre die *general inverse FOURIER transformation* (GIFT). Weitere HPSANS-Messungen, in denen eine Kontrastvariation durchgeführt wird, könnten die Anteile von Bulk- und Filmkontrast zur Streukurve quantitativ liefern und eine noch effektivere Auswertung von Tröpfchengrößen erlauben.

7 Anhang

7.1 Weitere technische Tenside

Neben den in Abschnitt 4.1 vorgestellten technischen Tensiden der Lutensol XL-Reihe wurden weitere Tenside untersucht.

Das Marlupal O13/90 der Firma Sasol besteht im hydrophoben Teil aus einem Isotridekanol. Durch die Oligomerisierung von n -Buten ist der hydrophobe Tensid-schwanz verzweigt. Die hydrophile Kopfgruppe besteht im Mittel aus neun Ethylenoxidentheiten. Das nichtionische Tensid wird unverdünnt geliefert und findet zum Beispiel als Bestandteil in Waschgelen Verwendung.

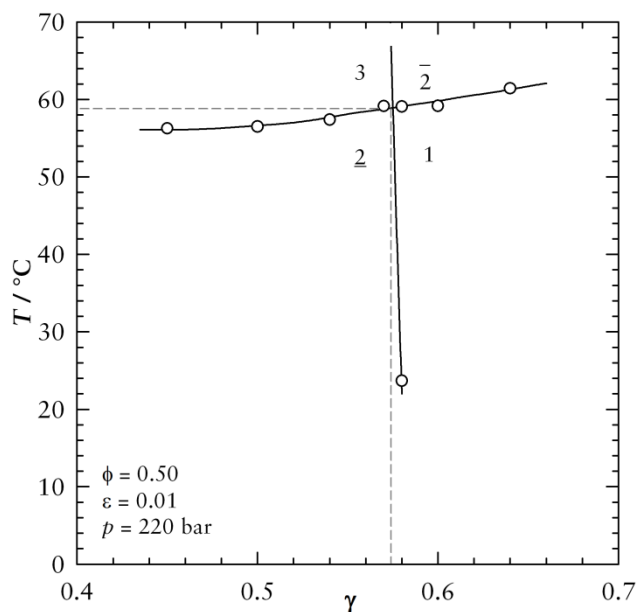


Abb. 7-1: T - γ -Schnitt für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Marlupal O13/90}$. Der \tilde{X} -Punkt liegt auf der γ -Achse weit oberhalb von 0,5. Es findet sich ein ausgedehntes Einphasengebiet, welches von einer sehr steil verlaufenden Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ begrenzt wird.

Zum besseren Vergleich der sehr ineffizienten technischen Tenside ist nur ein Ausschnitt bei hohen γ -Werten gezeigt. Bei der Untersuchung findet sich ein ausgedehntes Dreiphasengebiet, wobei die obere Phasengrenze $3 \rightarrow \bar{2}$ nicht ausmessbar ist. Durch die Verzweigung in der Alkylkette sollte es eine bessere Wechselwirkung zwischen Tensid und CO_2 geben. Jedoch hat diese bessere Wechselwirkung keinen Ein-

fluss auf die Lage des \tilde{X} -Punktes. Gegenüber den Tensiden der Lutensol XL-Reihe findet sich keine Effizienzverbesserung.

Ebenfalls aus dem Hause Sasol wurde das Isofol 12+10EO auf die Solubilisierungsfähigkeit von Wasser und CO_2 untersucht (siehe Abb. 7-2). Das Tensid besteht im hydrophoben Teil aus 2-Butyl-1-oktanol, besitzt also ebenfalls eine verzweigte Alkylkette. Der hydrophile Teil besteht im Mittel aus zehn Ethylenoxideinheiten.

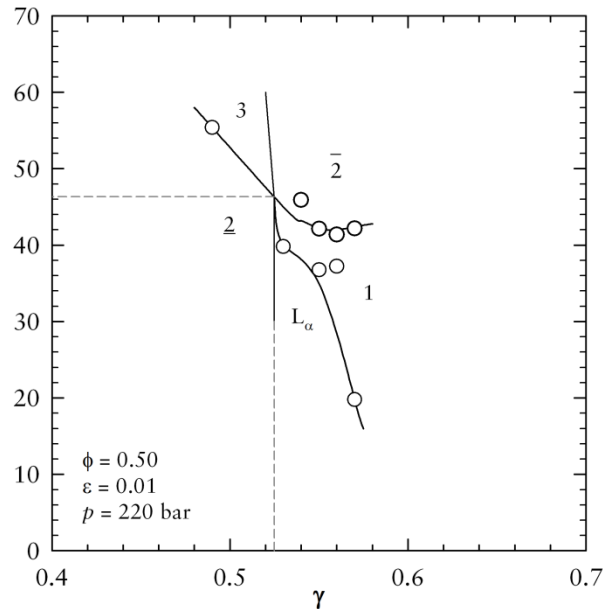


Abb. 7-2: T - γ -Schnitt für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Isofol 12+10EO. Der \tilde{X} -Punkt liegt auf der γ -Achse oberhalb von 0,5. Unterhalb des Einphasengebietes kann man eine lamellare Phase detektieren. Wieder verläuft die Phasengrenze $\underline{2} \rightarrow 1$ und entsprechend $3 \rightarrow \bar{2}$ sehr steil.

Gegenüber dem Marlupal O13/90 kann man eine Effizienzzunahme beobachten. Jedoch liegt der \tilde{X} -Punkt immer noch oberhalb von 0,5 auf der γ -Achse. Im Gegensatz zu dem zuvor untersuchten System findet sich hier unterhalb des Einphasengebietes eine lamellare Phase L_α . Die angestrebte Effizienzzunahme durch den Einsatz von verzweigten Alkylketten im Tensid kann nicht beobachtet werden.

Für die systematischen Untersuchungen wurden die nichtionischen Tenside der Lutensol XL-Reihe genutzt, da es in dieser Reihe Tenside mit unterschiedlich großen Kopfgruppen aber immer gleichem Alkylrest gibt. Die erste Zahl gibt den Ethoxylierungsgrad wieder, die Null besagt, dass 100% Amphiphil zur Verfügung stehen.

7.2 CO₂-Massenbruch α versus CO₂-Volumenbruch ϕ

Während der Charakterisierung der CO₂-Mikroemulsionen stellte sich immer wieder die Frage, ob die Schnitte durch das Phasenprisma bei einem konstanten CO₂-Massenbruch α oder CO₂-Volumenbruch ϕ gelegt werden sollen, um einen T - γ -Schnitt zu vermessen. Für die folgenden Betrachtungen wird angenommen, dass sich die Dichte von H₂O im Verhältnis zu Dichte von CO₂ nicht stark ändert. Da die Dichte von CO₂ jedoch eine Funktion der Temperatur ist und somit auch der CO₂-Volumenbruch ϕ , kann man nicht bei einem konstanten CO₂-Volumenbruch einen T - γ -Schnitt vermessen, da wie der Name sagt, hier die Temperatur variiert wird. In der folgenden Abb. 7-3 ist die Umrechnung von α auf ϕ bei zwei verschiedenen Drücken in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

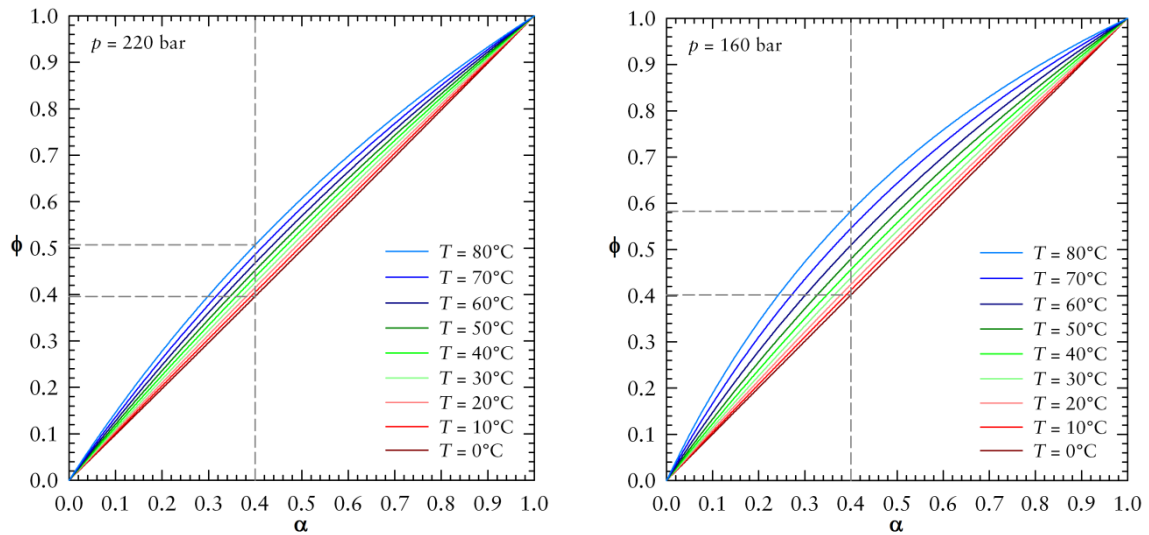


Abb. 7-3: ϕ - α -Diagramm für eine CO₂-Mikroemulsion mit H₂O bei einem konstanten Druck von $p = 220$ bar (links) und $p = 160$ bar (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur. Wird ein konstantes α für das Ansetzen einer Mischung genutzt, variiert der CO₂-Volumenbruch ϕ beim Ausmessen des T - γ -Schnittes mit der Temperatur. Je niedriger der Druck, desto mehr variiert ϕ .

Der Abbildung entnimmt man, dass bei einem konstanten α sich der Volumenbruch unterschiedlich stark ändert. Betrachtet man den Verlauf der Isothermen bei einem Druck von $p = 220$ bar, so sieht man, dass die größte Abweichung bei mittleren α -Werten entsteht, da sich hier die Isothermen am weitesten auffächern. Bei einer CO₂-Mikroemulsion, die bei $\alpha = 0,4$ angesetzt ist, variiert der Volumenbruch ϕ zwischen $\phi = 0,4$ bei $T = 0^\circ\text{C}$ und $\phi = 0,5$ bei $T = 80^\circ\text{C}$ (gestrichelte Linien). Größer wird die Variation, wenn bei kleineren Drücken bei konstantem α die Temperatur variiert wird. Bei einem Druck von $p = 160$ bar ändert sich der Volumenbruch ϕ bei konstantem $\alpha = 0,4$ zwischen $\phi = 0,4$ und $\phi \approx 0,6$ bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 80^\circ\text{C}$. Für weitere Untersuchungen ist es also sinnvoll die Messungen bei einem

konstanten CO_2 -Massenbruch durchzuführen, da eine Umrechnung in den entsprechenden CO_2 -Volumenbruch mit Abb. 7-3 möglich ist.

Neben der diskutierten isobaren Betrachtung kann man die Umrechnung von α auf ϕ auch isotherm analysieren. Als Beispiel in Abb. 7-4 ist hier die Auswirkung des Drucks bei einer konstanten Temperatur von $T = 40^\circ\text{C}$ dargestellt.

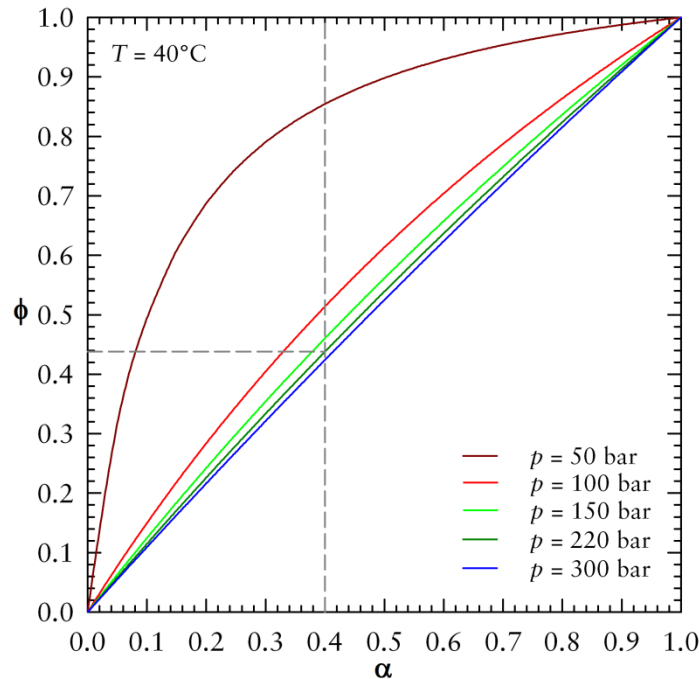


Abb. 7-4: ϕ - α -Diagramm für eine CO_2 -Mikroemulsion mit H_2O bei einer konstanten Temperatur von $T = 40^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Druck. Bei genügend großen Drücken hat eine Druckänderung keinen großen Einfluss auf den CO_2 -Volumenbruch ϕ .

Der Abbildung entnimmt man, dass eine isotherme Druckänderung keinen großen Einfluss auf den Volumenbruch ϕ hat. Setzt man eine Mischung bei $\alpha = 0,4$ an, so entspricht das einer fast volumensymmetrischen CO_2 -Mikroemulsion bei einem Druck von $p = 220$ bar. Wird dann der Druck zwischen $p = 100 - 300$ bar variiert, hat dies kaum eine Änderung von ϕ zu bedeuten. Wird der Druck jedoch auf $p = 50$ bar abgesenkt, hätte dies größere Folgen für den CO_2 -Volumenbruch.

Dieser Zusammenhang lässt auch erklären, warum bei den HPSANS-Messungen keine große Änderung in der Streukurve aufgetreten ist. Da diese Variationen bei bikontinuierlichen Proben durchgeführt wurden, die alle nahezu volumensymmetrisch oder bei leicht kleinere CO_2 -Massenbrüchen angesetzt waren, konnte sich durch die Änderung der Volumina keine Änderung der Streukurve ergeben. Möchte man eine Strukturänderung erreichen, muss die Dichte von CO_2 stärker variiert werden.

7.3 Was heißt überkritisch?

Ein Stoff befindet sich im überkritischen Zustand, wenn man ihn auf eine Temperatur oberhalb seiner kritischen Temperatur erwärmt. Hierbei kann man von einem überkritischen Gas sprechen, wenn der angelegte Druck gering ist (siehe Abb. 7-5). Liegt ein höherer Druck als der kritische Druck an, kann man von einem überkritischen Fluid sprechen. Eine Unterscheidung zwischen flüssig und gasförmig ist jedoch oberhalb der kritischen Temperatur nicht möglich. Oberhalb von $T_c = 31^\circ\text{C}$ kann man deshalb bei CO_2 durch Absenken des Drucks von einer flüssigkeitsähnlichen zu einer gasähnlichen Dichte gelangen, wobei keine Phasengrenze überschritten wird.

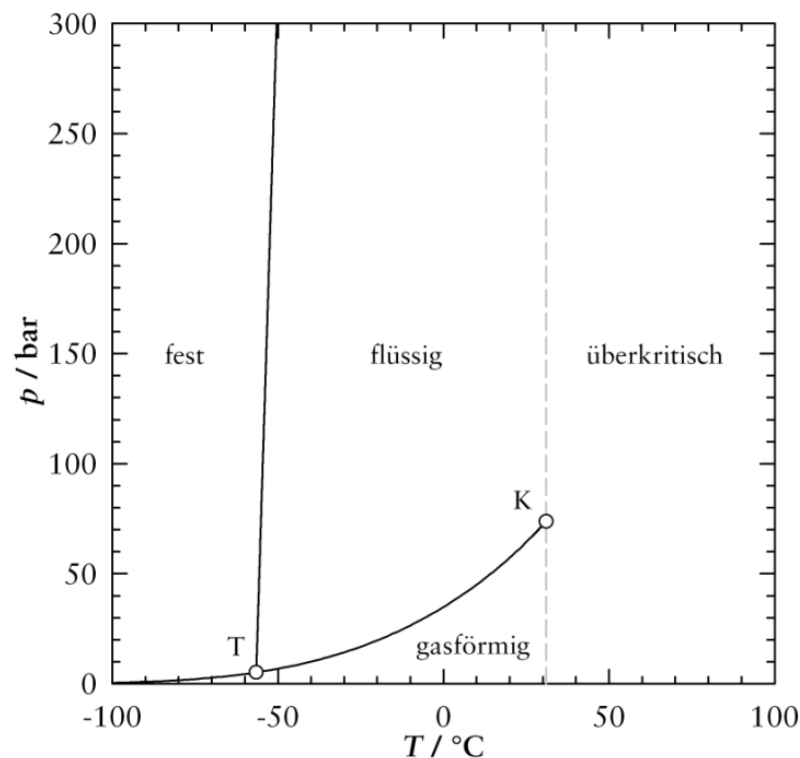


Abb. 7-5: p - T -Diagramm von CO_2 . T ist der Tripelpunkt, K der kritische Punkt dieses Einkomponentensystems. Oberhalb der kritischen Temperatur ist CO_2 überkritisch, bei niedrigen Drücken mit gasähnlicher bei hohen Drücken mit flüssigkeitsähnlicher Dichte.

Man muss jedoch hierbei beachten, dass bei den Untersuchungen in dieser Arbeit nie CO_2 alleine vorliegt. Das CO_2 befindet sich immer in Kontakt zu Wasser. Es stellt sich die Frage, wie sich die kritische Temperatur ändert, wenn eine Mischung aus Wasser und CO_2 vorliegt.

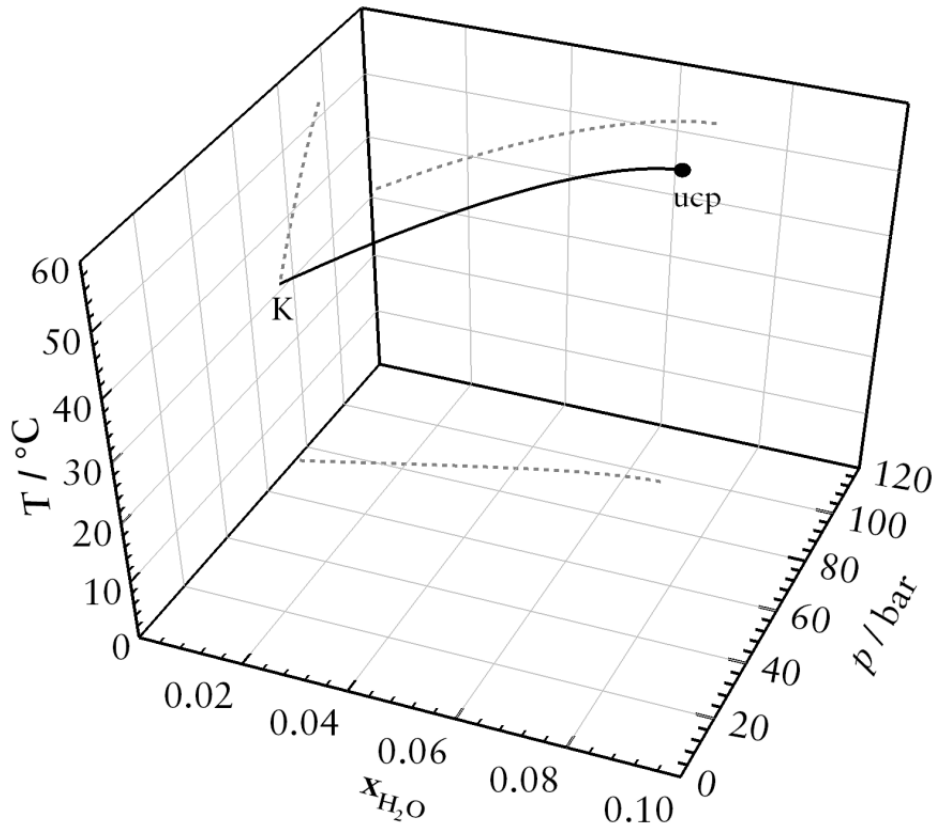


Abb. 7-6: Verlauf der kritischen Kurve der binären Mischung CO_2 -Wasser im p - T - x -Diagramm. Zusätzlich sind zur Klarheit die drei Projektionen der kritischen Kurve auf die jeweiligen Ebenen dargestellt (gestrichelt). Die kritische Kurve startet bei dem kritischen Punkt von CO_2 (K) und endet beim oberen kritischen Endpunkt (ucp).

Hierfür ist die kritische Kurve des binären Systems CO_2 -Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und dem Molenbruch zu untersuchen (siehe Abb. 7-6). Hierbei wird nur der CO_2 -reiche Bereich gezeigt. Was entnimmt man dieser Abbildung? Es ist einfacher nur die jeweiligen Projektionen zu betrachten. In dem T - x -Diagramm kann man erkennen, dass mit einem steigenden Molenbruch an Wasser sich auch die kritische Temperatur erhöht. Analog erhöht sich auch mit steigendem Molenbruch der kritische Druck im p - x -Diagramm. Die Mischung aus CO_2 und Wasser hat somit eine höhere kritische Temperatur als das reine CO_2 . Bei den in Abb. 7-6 gegebenen Temperaturen und Drücken lässt sich bis zu einem Molenbruch von $x = 0,06$ eine homogene Mischung aus CO_2 und Wasser herstellen. Entscheidender ist jedoch die Frage, wie viel Wasser sich in CO_2 unter den experimentellen Bedingungen in CO_2 löst. Erkenntnisse hierüber erhält man, wenn man das T - x -Diagramm bei einem Druck von $p = 220$ bar aufträgt (siehe Abb. 7-7)

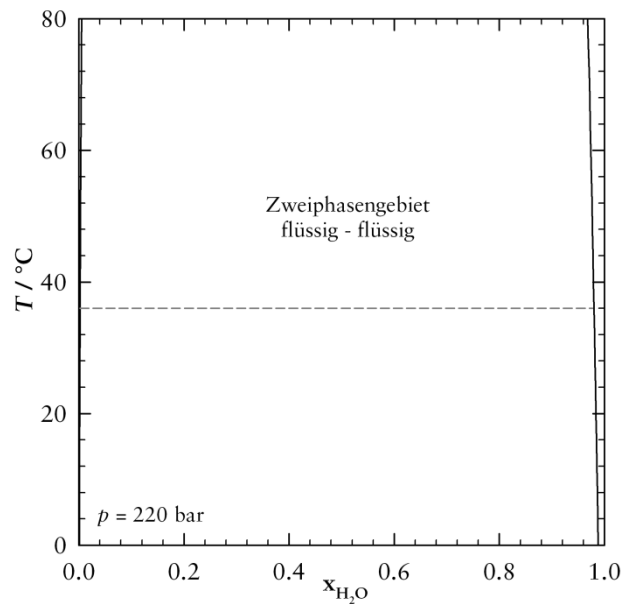


Abb. 7-7: T - x -Diagramm der binären Mischung CO_2 -Wasser bei konstantem Druck von 220 bar. Es liegt ein ausgedehntes Zweiphasengebiet vor, dieses entspricht dem Zweiphasengebiet zwischen Wasser und Öl.

Hier zeigt sich nun ein anderes Bild. Man erkennt, dass CO_2 und Wasser eine sehr große Mischungslücke aufweisen. Diese ist vergleichbar groß zu der Mischungslücke von Wasser und Öl (siehe Abb. 2-1). Bei einem Druck von $p = 220$ bar löst sich mehr CO_2 in Wasser als umgekehrt (Bsp.: Konnode bei $T = 36^\circ\text{C}$). Der geringe Molbruch des gelösten Wassers in CO_2 wird die kritische Temperatur nicht sehr ändern. In erster Näherung kann man davon ausgehen, dass auch in der Mikroemulsion die kritische Temperatur von CO_2 gilt, wenn man weit genug von der kritischen Kurve des binären Systems entfernt ist.

Alle Kurven wurden mit dem von DEITERS programmierten ThermoC [232] berechnet. Die Sublimations- und Schmelzdruckkurve wurden mit der Zustandsgleichung nach PENG und ROBINSON [233] berechnet. Für die Berechnung der kritischen Kurve und der Dampfdruckkurve im p - T -Diagramm wurde die Zustandsgleichung von WAGNER und SPAN [234] benutzt.

7.4 Photos Phasenverhalten

Es folgen zwei Photos, die jeweils im Dreiphasengebiet aufgenommen worden sind und diesen Phasenzustand so dokumentieren. Auf dem Boden der Messzelle liegt der teflonummantelte Rührfisch.

Das erste Beispiel gehört zu dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2$ - Zonyl FSH/Zonyl FSN-100 mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$, $\alpha = 0,36$ und einem Druck von $p = 160$ bar. Die

klare obere Phase ist, bedingt durch die geringe Dichte, eine CO_2 -Exzessphase. Die mittlere Phase, hier noch etwas trüb, ist die Wasser-Exzessphase. Die mikrostrukturierte „Mittelphase“ findet sich als untere Phase, da die eingesetzten fluorinierten Tenside eine hohe Dichte von ca. $\rho = 1,3 \text{ g/cm}^3$ haben.

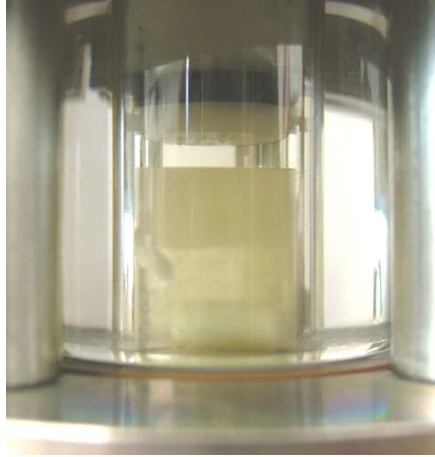


Abb. 7-8: Photo der Beobachtungszelle mit dem Ausschnitt des Saphirringzylinders. Das Photo gehört zu der Druckvariation bei dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$, $\alpha = 0,36$ und einem Druck von $p = 160 \text{ bar}$. Aufgenommen bei einem γ -Wert von $\gamma = 0,25$ und einer Temperatur $T = 50^\circ\text{C}$.

Das zweite Beispiel gehört zu demselben System mit $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ und $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$, $\alpha = 0,35$ bei einem konstanten Druck von $p = 130 \text{ bar}$. Hier wurde so lange gewartet, bis sich die einzelnen Phasen abgesetzt haben. Die große, gelbliche Phase (unten) ist die eigentliche „Mittelphase“, darüber liegt die Wasser-Exzessphase. Die obere Phase ist die CO_2 -Exzessphase.

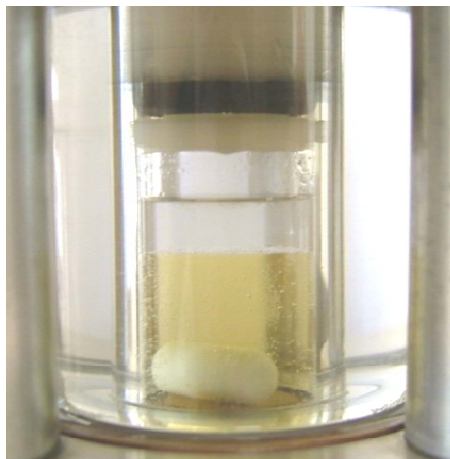


Abb. 7-9: Photo der Beobachtungszelle mit dem Ausschnitt des Saphirringzylinders. Das Photo gehört zu der Druckvariation bei dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Zonyl FSH}/\text{Zonyl FSN-100}$ mit $\varepsilon = 0,01$, $\delta = 0,60$, $\alpha = 0,35$ und einem Druck von $p = 130 \text{ bar}$. Aufgenommen bei einem γ -Wert von $\gamma = 0,32$ und einer Temperatur $T = 48^\circ\text{C}$.

7.5 Zusätze zur Kleinwinkelneutronenstreuung

7.5.1 Anträge für SANS-Experimente

Antrag 9-10-879 (18.09.2006)

Strey and co-workers have proposed the Principle Of Supercritical Microemulsion Expansion, POSME to produce low-cost, nanostructured polymer foams. The principle is based on the formulation of supercritical microemulsions containing nano-sized spherical micelles swollen by a supercritical fluid. This research is part of the EU Network of Excellence SoftComp. To elucidate the microstructure and their variation with pressure we propose small angle neutron scattering measurements on supercritical carbon dioxide-microemulsions, i.e. macroscopically homogeneous mixtures of water, surfactant and supercritical carbon dioxide. We build up a new high pressure variable volume cell suitable for SANS experiments under pressures up to $p=250$ bar. This stainless steel cell with two large sapphire windows was constructed in close collaboration with the IR of D11 and fits in the geometry of D11 and D22.

We propose to study the microstructure of scCO_2 -microemulsions, i.e. thermodynamically stable, nanostructured, but macroscopically homogeneous (single phase) mixtures of water, surfactant and supercritical carbon dioxide (scCO_2). These scCO_2 -microemulsions can be used as starting material for the production of polymer foams with nanometer-sized pores. Such nano-foams are expected to be good thermal insulators since the convection of the gas that fills the pores is suppressed when the pore-size is smaller than the mean free path length (~ 50 nm) of the gas molecules (*Knudsen* effect). Until now such nano-foams can only be produced by an elaborate sol-gel process yielding nano-structured, but expensive aerogels.

To improve this situation, i.e. to produce low-cost, nanostructured polymer foams *Strey* and coworkers have proposed the *Principle Of Supercritical Microemulsion Expansion*, POSME [1]. Starting point of this approach is the formulation of microemulsions that contain nano-sized spherical micelles swollen by a supercritical fluid in a water/monomer mixture (number density up to 10^{19} cm^{-3}). For the formation of the foam, the polymerization of the monomers will be initiated, and the mixture will be expanded. Having chosen supercritical conditions, the density of the expanding supercritical fluid decreases continuously from liquid-like to gas-like. Consequently the nucleation of bubbles and a rupture of the nano-porous structure of the curing polymer are avoided, conserving the microstructure of the microemulsion during the formation of the foam.

In the first experiments carbon dioxide was used as super critical fluid since it is nontoxic, non flammable and cheap. Furthermore it has comparably low values of the critical temperature and pressure, $T_c = 31.6^\circ\text{C}$, $p_c = 71$ bar. For convenience we omitted the addition of monomers to the aqueous phase in these first experiments. Figure 1a) shows the phase diagram of the pseudo-ternary system of water, supercritical carbon dioxide and the nonionic surfactants Lutensol XL60 and Zonyl FSN100 which turned out to efficiently solubilize water and scCO_2 . The phase behavior was determined at a constant pressure of $p = 220$ bar and a constant volume fraction $\phi = 0.5$ of scCO_2 in the mixture of water and scCO_2 . The phase boundaries were determined as a function of the surfactant mass fraction γ and temperature T .

Obviously, Figure 1a) shows the phase behavior that is well-known from microemulsions containing non-ionic surfactants and equal volumes of water and alkane at ambient pressure; with increasing temperature the typical phase inversion from scCO₂-in-water ($\underline{2}$) to water-in-scCO₂ microemulsions ($\bar{2}$) is observed [2].

To obtain CO₂-swollen micelles in water, water-rich H₂O - CO₂ - Lutensol XL60/Zonyl FSN100 microemulsions were formulated. The sample composition is defined by the mass fraction γ_a of surfactant in the water surfactant mixture and the mass fraction w_B of CO₂ in the sample. As shown in Figure 1b), the typical phase behavior for water-rich microemulsions with non-ionic surfactant is observed: microemulsion states (1) are found at intermediate temperatures, while for lower and higher temperatures two-phase states are found [3]. Spherical CO₂-swollen micelles are expected to be found along the CO₂-emulsification failure boundary (*efb*), i.e. at the lower phase boundary in Figure 1b). The inset in Figure 1b) shows the relaxation rate Γ as a function of the square of the scattering vector q , resulting from dynamic light scattering experiments conducted with a CO₂-in-water microemulsion at the *efb*. From the linear fit to the data, the collective diffusion coefficient was obtained which yielded a hydrodynamic radius of $r_{\text{hyd}} = 17$ nm (*Stokes-Einstein* relation) when a spherical shape of the aggregates is assumed. SANS experiments obviously are of great interest to characterize the microstructure in supercritical CO₂ microemulsions. Knowing the evolution of the structure size with varying sample composition, temperature, and especially pressure an important step towards the formation of low-cost, nano-structured polymer foams is done.

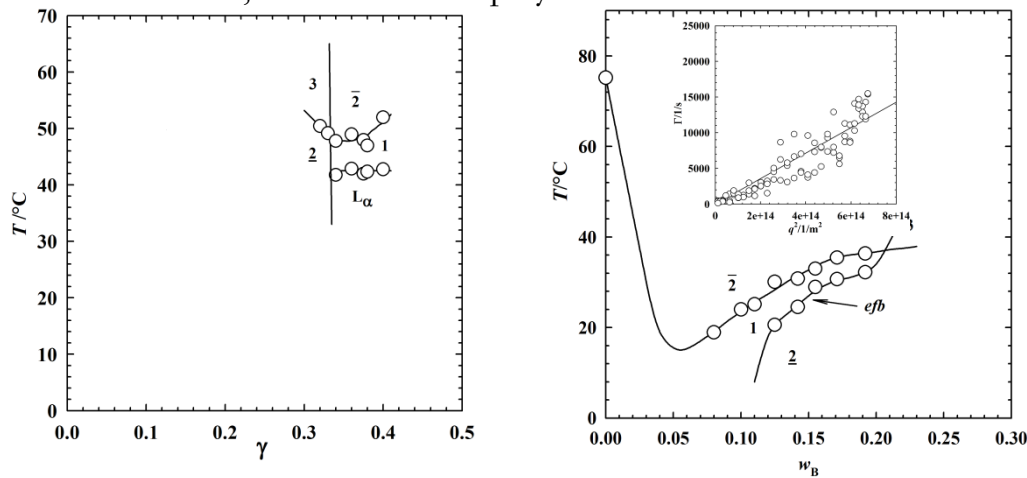


Figure 1: a) T - γ -section through the phase prism of the system H₂O-CO₂-Lutensol XL60/Zonyl FSN100. b) T - w_B -section through the phase prism of the same system, the lower phase boundary is the CO₂-*efb*. The inset shows the relaxation rate Γ versus q^2 for a DLS experiment at $w_B=0.14$, $T=32.3^\circ\text{C}$ and $p=220$ bar.

SANS-experiments: We developed a new high pressure view cell with variable cell-volume. This stainless-steel cell is equipped with two large sapphire windows ($\varnothing = 16$ mm, 12 mm thick). By close contact with the IR for the D11-instrument it is ensured that the cell fits in the geometry of the instruments D11 and D22. Pressures of up to 600 bar can be applied, while the temperature can be varied within the range of 0 to 80 °C.

In a first series of experiments we plan to study D₂O - CO₂ - Lutensol XL60/Zonyl FSN100 microemulsions at a constant pressure of $p = 220$ bar and a volume fraction $\phi = 0.5$ of scCO₂ in the mixture of water and scCO₂. Here the mass

fraction δ of Zonyl FSN100 in the surfactant mixture and the surfactant mass should be varied (6 samples/spectra). The expected scattering curves will be dominated by the bulk contrast.

In the second series of experiments we will study water-rich $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL60/Zonyl FSN100 microemulsions along the CO_2 -*efb* at w_{B} -values of $w_{\text{B}} = 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20$ (5 samples/spectra). For $w_{\text{B}} = 0.18$ we will study the structural transitions in scCO_2 -in-water microemulsions when the temperature is increased at a constant pressure of $p = 220$ bar (5 spectra). Furthermore, the structural transition upon reduction of the pressure from $p = 220$ to 140 bar will be investigated for the sample with $w_{\text{B}} = 0.18$ (5 spectra). All these samples will be studied in film contrast by adjusting the scattering length density of the $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ mixture and the supercritical CO_2 . To cover the accessible q -range, from about $q = 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ to $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$, we plan to measure at a wave length $\lambda = 6 \text{ \AA}$ and an appropriate set of sample-to-detector distances. We estimated the time needed for the setup of the pressure cell to be 8h, a preparation time per sample of 3 h and 1.5h per spectra ($\Delta\rho$ (film contrast) $< 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Thus, we ask for $8\text{h} + 11 \cdot 3\text{h} + 20 \cdot 1.5\text{h}$ in all 71h, i.e. 3 days of beam-time at the D11-instrument.

- [1] R. Strey, T. Sottmann, and M. Schwan, Patent No. WO2004058386 (2003).
- [2] M. Kahlweit and R. Strey, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24** (8), 654 (1985).
- [3] M. Kahlweit, R. Strey, and G. Busse, *Phys Rev E* **47** (6), 4197 (1993).

Antrag 9-10-887 (06.03.2007)

First high-pressure ($p=220$ bar) SANS measurements (TEST-1216) on thermodynamically stable mixtures of D_2O , supercritical carbon dioxide (scCO_2) and non-ionic surfactant yield the typical scattering curves of microemulsions at ambient pressure. The measurements were performed with the new high-pressure cell which has been developed in close cooperation by the University of Cologne and the ILL. The first results show that only the half of the amount of surfactant in the sample is residing at the internal interface. Presuming a low monomeric solubility of the surfactant in water, it can be concluded that a large fraction of the surfactant is solubilized in scCO_2 . With the aim of a technical application of these scCO_2 microemulsions (templates of low-cost nanostructured polymer-foams) a reduction of the monomeric solubility of the used surfactant is favourable. SANS measurements of bicontinuous scCO_2 microemulsions as function of the water to scCO_2 ratio and the molecular structure of the surfactant allows the determination of the microstructural length scale and the specific internal interface S/V which give us the monomeric solubility of the surfactants in scCO_2 .

On the basis of our first high-pressure ($p=220$ bar) SANS measurements on bicontinuous structured scCO_2 -microemulsions we propose a systematic study of these mixtures by small angle neutron scattering. We are interested in both the length scale of the structure and the size of the specific internal interface S/V analyzing the peak region and the large q -part of the spectra, respectively. From the latter quantity the monomeric solubility of the used surfactants in scCO_2 can be extracted. A reduction of the monomeric solubility is favourable in view of a technical application of these scCO_2 -microemulsions as templates of low-cost nano-structured polymer-foams.

Phase behaviour: Figure 1 shows the influence of the different fluorinated surfactants on the phase behaviour of the systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL60}/\text{Zonyl FSx}$ at a pressure of $p=220$ bar, a mass fraction α of CO_2 in the mixture of water and CO_2 of $\alpha=0.40$ and a mass fraction δ of the fluorinated surfactant in the mixture of hydrogenated and fluorinated surfactant of $\delta=0.80$. For both systems the phase inversion from CO_2 -in-water to water-in- CO_2 -microemulsions via the three phase state is found. Using the fluorinated surfactant Zonyl FSH instead of Zonyl FSN-100 allows a more efficient solubilisation of CO_2 in water and shift the phase behaviour to lower temperatures. The minimum mass fraction of surfactant to solubilize CO_2 in water amounts to $\tilde{\gamma}=0.25$.

Scattering: The scattering curve of a microemulsions of the type $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl} - \text{CO}_2 - \text{Lutensol XL80}/\text{Zonyl FSH}$ at a pressure of $p=220$ bar ($\alpha=0.40$, $\delta=0.80$, $\gamma=0.278$, $\varepsilon=0.01$, $T=23,5^\circ\text{C}$, i.e. within the one phase region) in almost pure bulk contrast is shown in Figure 2. The scattering curve runs through a characteristic scattering peak at small q and follows the *Porod* q^{-4} -decay [1] at higher q -values. The peak is quantitatively described by the *Teubner-Strey* formula [2], which hints to the bicontinuity of the structure. The periodicity of the water- and scCO_2 -domains, respectively amounts to $d_{\text{TS}}=312 \text{ \AA}$.

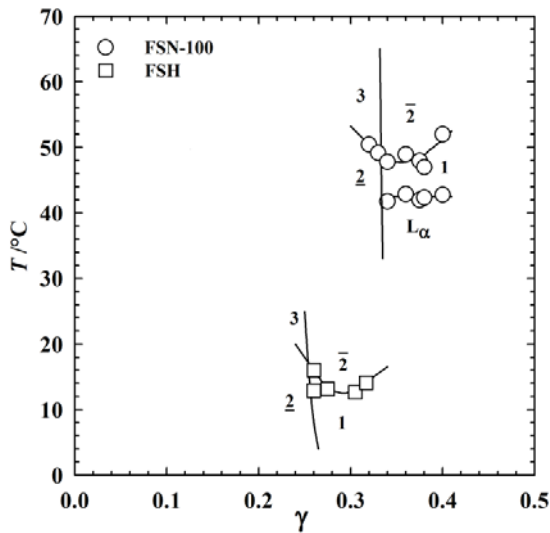


Figure 1: T - γ -section through the phase prism of the systems $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Lutensol XL60/Zonyl FSN100 and $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Lutensol XL60/Zonyl FSH at a pressure of $p=220$ bar. The use of different technical, nonionic fluorinated surfactants results in a shift of the phase boundaries.

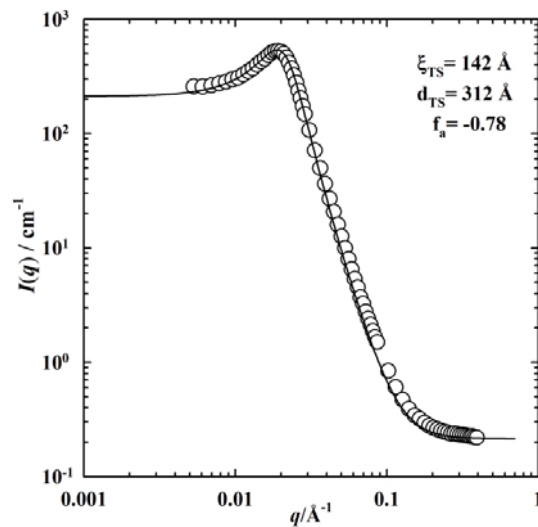


Figure 2: Scattering curve of a microemulsion of the type $\text{D}_2\text{O}/\text{NaCl}-\text{CO}_2$ -Lutensol XL80/Zonyl FSH at a pressure of $p=220$ bar in almost pure bulk contrast. The full line shows the fit with the *Teubner-Strey* formula [2].

Extracting the volume fraction $\phi_{c,i}$ of the surfactants in the specific internal interface by using *de Gennes* and *Taupin*'s argument [3]

$$\xi = \frac{d_{\text{TS}}}{2} = a \cdot \frac{v_c}{a_c} \cdot \frac{\phi(1-\phi)}{\phi_{c,i}} \quad (1)$$

with $a=7$ [4], $v_c/a_c=11$ [4] and $\phi=0.5$, the volume fraction in the internal interface, amounts to $\phi_{c,i}=0.123$, which is almost half of the volume fraction of surfactant in

the overall mixture $\phi_c=0.236$. Presuming a negligible monomeric solubility of the used surfactants in water [5], it can be concluded that a large fraction of the surfactant is solubilized in scCO_2 ($\phi_{\text{c,monB}}=0.267$).

SANS-experiments: All measurements will be performed in a new high pressure view cell with variable volume. This stainless-steel cell is equipped with two large sapphire windows ($\varnothing = 18$ mm, 12 mm thick) and was constructed and built up in close collaboration with the instrument responsables of D11, so it is ensured that the cell fits in the geometry of the instruments D11 and D22. Pressures of up to 600 bar can be applied, while the temperature can be varied within the range of 0 to 80 °C. The whole equipment was installed and tested successfully during test experiments (TEST-1216) last week.

In a first series of experiments we plan to study $\text{D}_2\text{O} - \text{CO}_2$ - Lutensol XL80/Zonyl FSH microemulsions in bulk contrast at a constant pressure of $p = 220$ bar with different mass ratios of scCO_2 to D_2O plus scCO_2 ($\alpha = 0.1, 0.3, 0.7, 0.9$). Having performed the test measurements last week we can estimate the time needed for cleaning, drying plus refilling of the cell and measuring the small angle neutron scattering spectra to approximately 4 hours per sample (4 samples/spectra = ~16 h). From these scattering spectra the monomeric solubility of the surfactants in scCO_2 can be determined quantitatively.

In the second series of experiments we will study $\text{D}_2\text{O} - \text{CO}_2$ - nonionic surfactant systems using different types of nonionic hydrogenated and fluorinated surfactants. The surfactants used will be technical alkyl polyglycol-ether like Lutensol XL60 or XL80 and technical nonionic surfactants like Zonyl FS-300, Zonyl FSN-100, Zonyl FSH, Zonyl FSO-100 and Forafac 1210 (5 samples/spectra = ~20 h). The scattering curves will also be dominated by the bulk contrast. The analysis of the scattering data with respect of the monomeric solubility will help us to identify the most promising candidate for the efficient solubilization of water in scCO_2 and vice versa.

We ask for two days of beam-time on D11. D11 provides us with the needed q -range of $0.005 < q/\text{\AA}^{-1} < 0.4$. To cover this q -range we plan to measure at a wave length $\lambda = 4.51$ Å and an appropriate set of sample-to-detector distances d .

- [1] G. Porod, in *Small-angle X-ray scattering*, O. Glatter and O. Kratky, Eds., Academic Press, p. 18 (1982).
- [2] M. Teubner, R. Strey, *J. Chem. Phys.*, **87** (5), 3195 (1987).
- [3] P.G. de Gennes, C. Taupin, *J. Phys. Chem.*, **86** (13), 2294 (1982).
- [4] T. Sottmann and R. Strey, Microemulsions, in *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, V, edited by J. Lyklema, Academic Press, (2005).
- [5] M. Kahlweit and R. Strey, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24** (8), 654 (1985).

7.5.2 Abbildungen - HPSANS

Es folgen ein paar Photos vom D11 und den Einzelteilen der HPSANS-Zelle. Die Erläuterung findet sich direkt in der jeweiligen Abbildungsunterschrift.

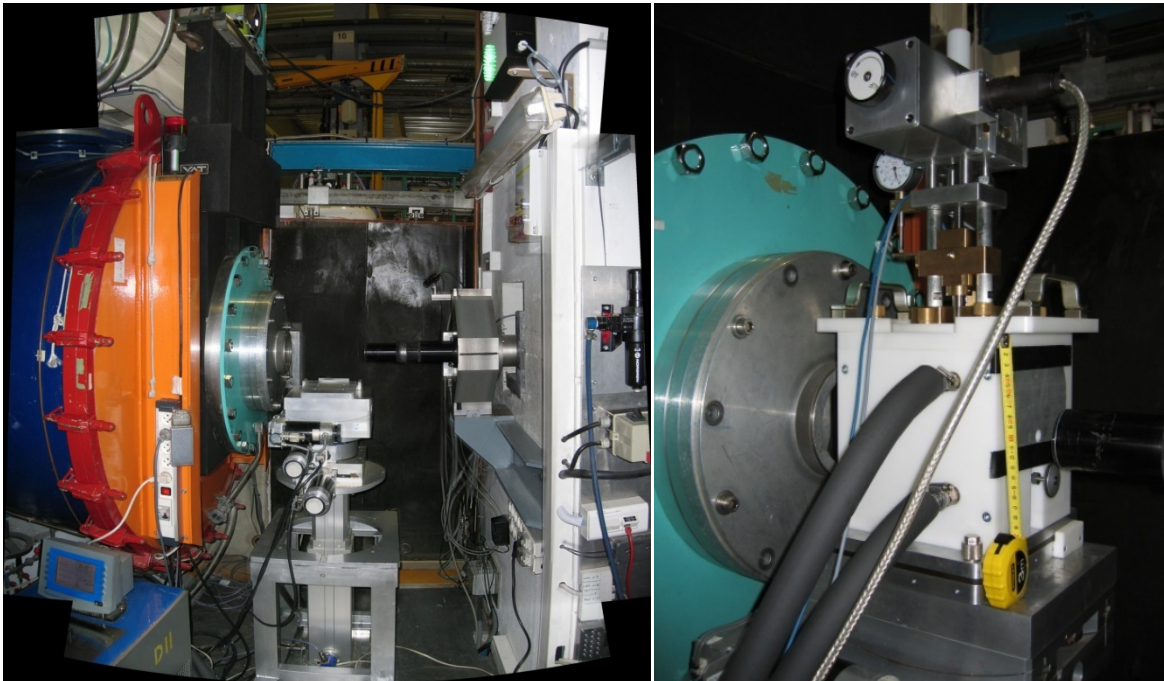


Abb. 7-10: links: Probenstisch des SANS-Spektrometers D11 am Institut Laue-Langevin. Die Neutronen kommen von rechts. Die große, evakuierte Detektorröhre ist links zu erkennen. Unten links ist der computergesteuerte Thermostat zu erkennen. rechts: HPSANS-Zelle auf dem Probenstisch montiert. Es ist das Setup mit computergestützter Drucksteuerung montiert (Schrittmotor) Die Neutronen werden bis nahe an die Zelle im Vakuum geleitet (schwarze „Nase“ rechts).

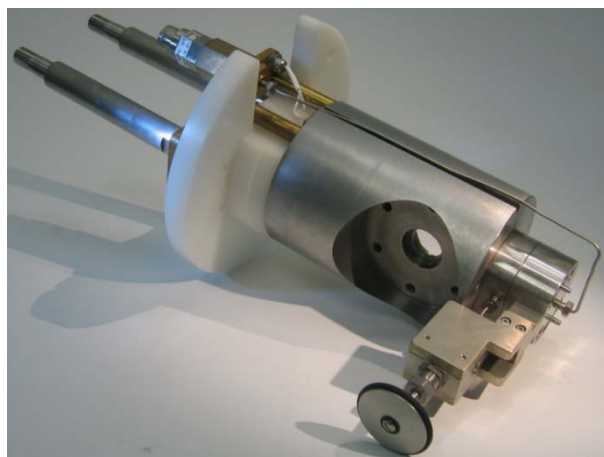


Abb. 7-11: Druckbeständiger Edelstahlzylinder, in dem die CO_2 -Mikroemulsion angesetzt wird. Aus Platzgründen ist der Druckmesskopf nach oben verlegt und durch eine stehende Wassersäule mit der Unterseite der Messzelle verbunden. Zur Abtrennung der Wassersäule vom Probenvolumen ist eine Metallmembran eingebaut.



Abb. 7-12: links: Thermomantel ohne inneren Edelstahlzylinder. Man erkennt den großen Öffnungswinkel für die gestreuten Neutronen. Die Zuleitung und auch die Ableitung des Kühlwassers erfolgt von einer Seite. rechts: Kupplungen für die Kühlwasserschläuche, die auf beiden Seiten bei geöffneter Kupplung schließen.

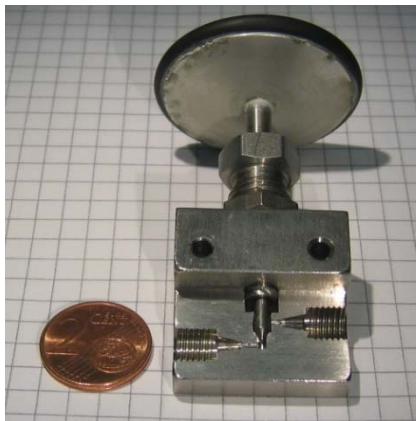


Abb. 7-13: links: Hochdrucknadelventil der Firma Latek. Man kann gut die beiden Abschlüsse für die Edelstahlkapillaren sehen. rechts: Leichtläufige Aufhängung für den zweiten Rührfisch am Stempel. Der eingesetzte Magnet ist aus Neodym.

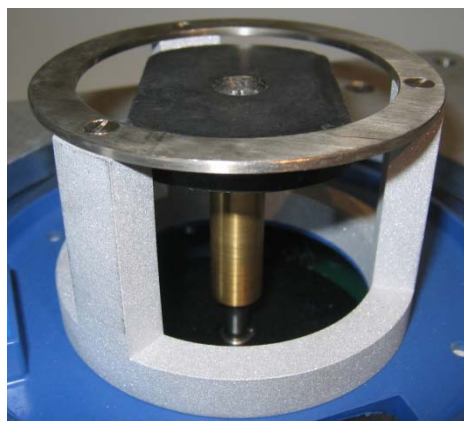
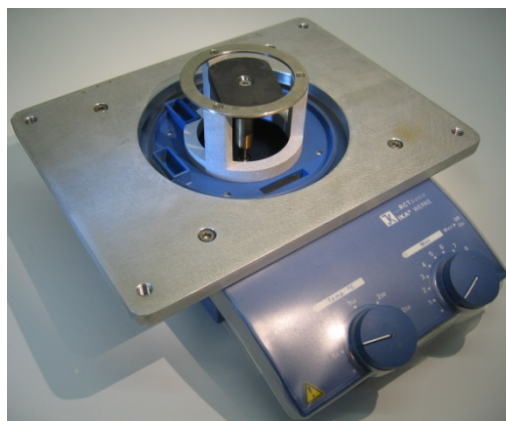


Abb. 7-14: Umgebauter Magnetrührer für den Antrieb der beiden Neodymmagnete in der Messzelle. Um möglichst nahe an die Unterseite des inneren Edelstahlzylinders zu kommen, wurde die Position der Magnetplatte erhöht. Entsprechend gibt es Aussparungen an der Unterseite der HPSANS-Zelle.

7.5.3 Kalibrierung der Messfühler

Vor dem Einsatz der HPSANS-Messzelle müssen der Temperaturfühler Pt1000 und der Druckmesskopf kalibriert werden. Die Temperaturskala wird mit einem zweiten Pt1000 kalibriert. Hierfür wird ein Kryostat an die Messzelle angeschlossen und eine Reihe von Temperaturen eingestellt. Zur Kalibrierung wird die Temperatur im Innern der Messzelle gemessen. Dabei wurde darauf geachtet, dass sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Der ausgegebene Spannungswert des Pt1000, eingebaut in der Zelle, wurde bei der entsprechenden Temperatur notiert. Das hieraus resultierende T - U -Diagramm ist in Abb. 7-15 dargestellt.

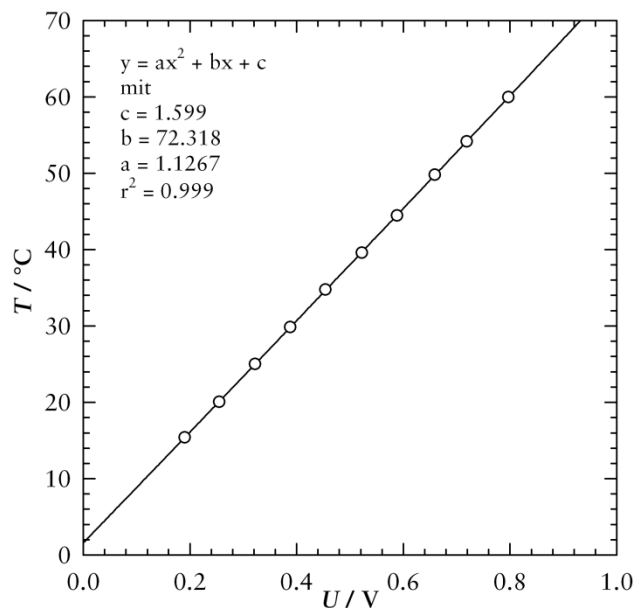


Abb. 7-15: Temperatur-Spannungskurve für die Kalibrierung des Temperaturfühlers Pt1000 der HPSANS-Zelle. Es findet sich ein linearer Zusammenhang. Die Anpassparameter des quadratischen Polynoms dienen dem Programm *HPSANS* als Umrechnungskonstanten für die Anzeige der Temperatur.

Man entnimmt der Abbildung, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der ausgegebenen Spannung und der vorherrschenden Temperatur besteht. An die Datenpunkte wird ein quadratisches Polynom angepasst. Die Konstanten dieser Anpassung dienen dem Computerprogramm *HPSANS* als Umrechnungskonstanten für die Anzeige der Temperatur.

Auch der Druckmesskopf muss vor dem Einsatz kalibriert werden, da nicht ausgeschlossen werden kann, da bei dem Einbau des Messkopfes unter Wasser schon ein gewisser Druck aufgebaut wird. Zur Kalibrierung dient hier eine Druckwaage (BL2H, CP2H-1250B, Fa. Bourdon Sedeme), die durch Auflegen von Gewichten einen definierten Druck aufbauen kann. Die ausgegebenen Spannungswerte des Druckmesskopfes werden zusammen mit dem erzeugten Druck notiert. Die folgende Abb. 7-16 zeigt das Ergebnis der Kalibrierung.

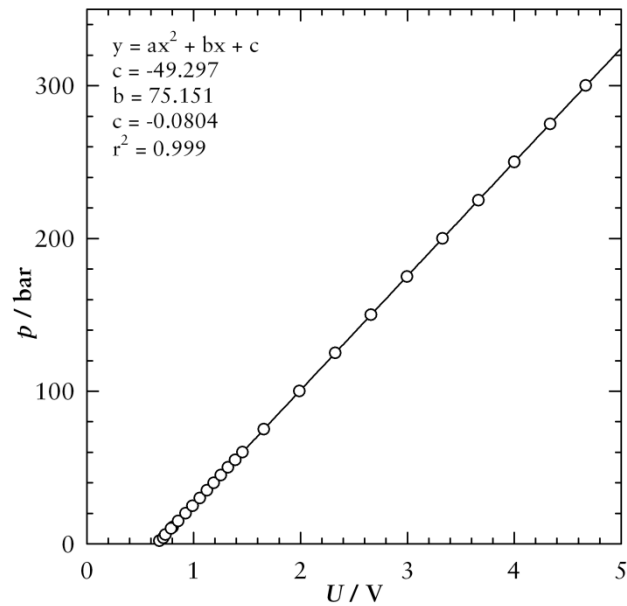


Abb. 7-16: Druck-Spannungskurve für die Kalibrierung des Druckmesskopfs der HPSANS-Zelle. Es findet sich ein linearer Zusammenhang. Die Anpassparameter des quadratischen Polynoms dienen dem Programm *HPSANS* als Umrechnungskonstanten für die Anzeige des Drucks.

Auch hier findet sich ein linearer Zusammenhang zwischen angelegtem Druck und der ausgegebenen Spannung.

Es empfiehlt sich diese beiden Kalibrierungen in größeren Zeitabständen zu wiederholen. Es muss auf jeden Fall eine neue Kalibrierung erfolgen, wenn die HPSANS-Zelle demontiert wurde.

7.6 Tabellen

7.6.1 Verwendete Chemikalien

Substanz	Firma	Charge	Reinheit
Agnique PG 8105-G	Cognis	CM41600022	technisch rein, active matter: 62-65%
H ₂ O	-	-	bidestilliert
D ₂ O	Euroisotop	D215K A3361	99,97 %
C ₁₂ E ₁₀	FZJ	-	-
C ₁₂ E ₅₀	FZJ	-	-
CO ₂	Linde AG	-	technisch rein
Lutensol XL 60	BASF	EVD 54498	technisch rein
Lutensol XL 70	BASF	EVD 54389	technisch rein
Lutensol XL 80	BASF	47172147G	technisch rein
NaCl	Fluka	41460 11706C03	>99,5 %
Marlipal O13/90	Sasol	02/15	technisch rein
Saccharose	Merck	K37049887 730	für biochemische Zwecke
Trehalose	Merck	K32496116 735	für biochemische Zwecke
Zonyl FSH	DuPont	22	enthält 50% Amphiphil
Zonyl FSO-100	DuPont	132	enthält 100% Amphiphil
Zonyl FSN-100	DuPont	207	enthält 100% Amphiphil

Sowohl Agnique PG 8105-G und Zonyl FSH wurde vor Verwendung das enthaltene Wasser entzogen.

7.6.2 Zusammensetzung der HPSANS-Proben

Februar 2007

Tab. 7-1: Einwaagen für die HPSANS-Proben für TEST-1216.

Tenside	Phase	m_A / g	m_B / g	m_C / g	m_D / g
XL80/FSH	bi	7,622	4,577	0,939	3,758
XL60/FSN-100	dro	H: 7,272 D: 5,441	2,611	0,452	1,799

Die Einwaagen von Zonyl FSH sind inklusive des DPM. H = H₂O, D = D₂O.

März 2007

Tab. 7-2: Einwaagen für die HPSANS-Proben für das Proposal 9-10-879

Tenside	Zusatz	Phase	m_A / g	m_B / g	m_C / g	m_D / g
XL60/FSH	$\delta = 0,73$	bi	7,409	4,450	1,016	4,065
XL70/FSH	$\delta = 0,73$	bi	7,554	4,537	0,962	3,856
XL60/FSH	$\delta = 0,31$	bi	6,426	3,861	4,114	2,742
XL60/FSN-100	$\delta = 0,80$	bi	7,360	4,418	1,036	4,136
FSN/FSH	$\delta = 0,73$	bi	7,794	4,682	0,875	3,508
XL60	-	bi	5,010	3,010	9,417	-
XL80/FSH	-	dro	H: 9,007 D: 7,153	2,030	0,263	1,051

Die Einwaagen von Zonyl FSH sind inklusive des DPM. H = H₂O, D = D₂O.

September 2007

Tab. 7-3: Einwaagen für die HPSANS-Proben für die Proposal TEST-1341 und 9-10-887

Tenside	Zusatz	Phase	m_A / g	m_B / g	m_C / g	m_D / g
FSN-100/FSH	$\delta = 0,60$ $p = 300 \text{ bar}$	bi	9,196	5,517	1,791	1,791
FSN-100/FSH	$\delta = 0,60$ $p = 220 \text{ bar}$	bi	8,657	5,194	2,389	2,389
FSN-100/FSH	$\delta = 0,60$ $p = 160 \text{ bar}$	bi	7,965	4,779	3,159	3,159
FSN-100/FSH	$\delta = 0,60$ $p = 100 \text{ bar}$	bi	6,191	3,714	5,131	5,131
FSN100/FSH	$\alpha = 0,10$	bi	15,899	1,766	1,294	1,294
FSN-100/FSH	$\alpha = 0,54$	bi	5,350	7,221	2,555	2,555
FSN-100/FSH	$\alpha = 0,84$	bi	1,280	10,372	2,186	2,186
FSN-100/FSH	$w_B = 0,10$	dro	H: 8,744 D: 6,706	1,972	0,640	0,640
FSN-100/FSH	$w_B = 0,12$	dro	H: 8,814 D: 6,818	1,835	0,648	0,648
FSN-100/FSH	$w_B = 0,13$	dro	H: 8,728 D: 7,285	1,563	0,666	0,666

Die Einwaagen von Zonyl FSH sind inklusive des DPM. H = H₂O, D = D₂O.

7.6.3 Zusammensetzung der HPDLS-Proben

Für die HPDLS-Messungen wurden Stammlösungen aus Wasser und den Tensiden angesetzt. Exemplarisch gilt:

Tab. 7-4: Vorgaben und Einwaagen für eine Stammlösung für die HPDLS-Messungen

	Wasser / g	XL60 / g	FSN-100 / g
Vorgabe	24,000	0,848	3,388
Einwaage	24,013	0,849	3,387

Für die einzelnen Messungen wurden 1,407 g Stammlösung in die Apparatur eingefüllt. Durch die Stempelposition wurde dann die Menge an CO₂ variiert.

8 Literaturverzeichnis

- [1] J. H. Seinfeld und S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics, Editon* (Wiley-InterScience, New York, 1998).
- [2] N. Hüsing und U. Schubert, *Aerogels airy materials: Chemistry, structure, and properties*, Angew. Chem. Int. Ed., **37** (1-2), 23-45 (1998).
- [3] D. Quenard, B. Chevalier, H. Sallee, F. Olive und D. Giraud, *Heat transfer by conduction and radiation in building materials: review and new developments*, Rev. Metall.- Cah. Inf. Tech., Paris, **95** (9), 1149-1158 (1998).
- [4] G. M. Pajonk, *Some applications of silica aerogels*, Colloid Polym. Sci., **281** (7), 637-651 (2003).
- [5] P. Tsou, *Silica Aerogel Captures Cosmic Dust Intact*, J. Non-Cryst. Solids, **186**, 415-427 (1995).
- [6] D. E. Brownlee et al., *Stardust: Comet and interstellar dust sample return mission*, J. Geophys. Res.- Planets, **108** (E10) (2003).
- [7] L. L. Hench und J. K. West, *The Sol-Gel Process*, Chem. Rev., **90** (1), 33-72 (1990).
- [8] M. D. McInall, J. Scott, L. Mercier und P. J. Kooyman, *Super-microporous organic-integrated silica prepared by non-electrostatic surfactant assembly*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (21), 2282-2283 (2001).
- [9] I. R. C. Bick und P. S. Clezy, *Soxhlet Extraction at Reduced Temperature*, Science, **116** (3008), 207-208 (1952).
- [10] R. Butler, C. M. Davies und A. I. Cooper, *Emulsion templating using high internal phase supercritical fluid emulsions*, Adv. Mater., **13** (19), 1459 (2001).
- [11] R. Butler, I. Hopkinson und A. I. Cooper, *Synthesis of porous emulsion-templated polymers using high internal phase CO₂-in-water emulsions*, J. Am. Chem. Soc., **125** (47), 14473-14481 (2003).
- [12] A. Barbetta und N. R. Cameron, *Morphology and surface area of emulsion-derived (PolyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Span 80 as surfactant*, Macromolecules, **37** (9), 3188-3201 (2004).

- [13] A. Barbetta und N. R. Cameron, *Morphology and surface area of emulsion-derived (PolyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Three-component surfactant system*, *Macromolecules*, **37** (9), 3202-3213 (2004).
- [14] B. Krause, H. J. P. Sijbesma, P. Münüklü, N. F. A. van der Vegt und M. Wessling, *Bicontinuous nanoporous polymers by carbon dioxide foaming*, *Macromolecules*, **34** (25), 8792-8801 (2001).
- [15] J. W. Labadie, J. L. Hedrick, V. Wakharkar, D. C. Hofer und T. P. Russell, *Nanopore Foams of High-Temperature Polymers*, *IEEE Trans. Comp. Hybr. and Manu. Tech.*, **15** (6), 925-930 (1992).
- [16] J. Hedrick, J. Labadie, T. Russell, D. Hofer und V. Wakharker, *High-Temperature Polymer Foams*, *Polymer*, **34** (22), 4717-4726 (1993).
- [17] S. Merlet, C. Marestin, F. Schiets, O. Romeyer und R. Mercier, *Preparation and characterization of nanocellular poly(phenylquinoxaline) foams. A new approach to nanoporous high-performance polymers*, *Macromolecules*, **40** (6), 2070-2078 (2007).
- [18] W. S. Cha, P. N. Suh, F. D. Baldwin und B. C. Park, *Geschäumte Spritzguss-Materialien*, European Patent Application, No. EP 0 580 777 B1, (1991).
- [19] R. De Ponti, C. Torricelli, A. Martini und E. Lardini, *Use of supercritical fluids to obtain porous sponges of biodegradable polymers*, International Application, No. WO 91/09079, (1991).
- [20] H. Stone, S. Lichvar, C. W. Bredbenner, R. Rupp und E. Minnich, *Blowing agents for polyurethane foam*, European Patent Application, No. EP 0 353 061 A2, (1998).
- [21] G. R. Wilkes, K. A. Bly, H. A. Cunbar und E. R. Uhl, *Oxygenated hydrocarbon compatilizing agent for carbon dioxide-blown polyolifinic foams*, US Patent, No. 5,993,706, (1999).
- [22] H.-J. Hähnle, H. Baumgartl und N. Herfert, *Hydrophile, offenzellige, elastische Schaumstoffe auf Basis von Melamin/Formaldehyd-Harzen, ihre Herstellung und Verwendung in Hygieneartikeln.*, Deutsches Patent, No. DE 100 47 719 A1, (2000).
- [23] J. M. DeSimone, *Method of making foamed materials using surfactants and carbon dioxide*, US Patent, No. 6,403,663, (2002).
- [24] J. C. Hedrick et al., *Process for making a foamed elastomeric polymer*, US Patent, No. 5,726,211, (1996).
- [25] S. K. Goel und E. J. Beckman, *Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon-Dioxide .1. Effect of Pressure and Temperature on Nucleation*, *Polym. Eng. Sci.*, **34** (14), 1137-1147 (1994).
- [26] S. K. Goel und E. J. Beckman, *Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon-Dioxide .2. Cell-Growth and Skin Formation*, *Polym. Eng. Sci.*, **34** (14), 1148-1156 (1994).
- [27] M. Wessling, Z. Borneman, T. Vandenboomgaard und C. A. Smolders, *Carbon-Dioxide Foaming of Glassy-Polymers*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53** (11), 1497-1512 (1994).

- [28] K. L. Parks und E. J. Beckman, *Generation of microcellular polyurethane foams via polymerization in carbon dioxide .1. Phase behavior of polyurethane precursors*, Polym. Eng. Sci., **36** (19), 2404-2416 (1996).
- [29] K. L. Parks und E. J. Beckman, *Generation of microcellular polyurethane foams via polymerization in carbon dioxide .2. Foam formation and characterization*, Polym. Eng. Sci., **36** (19), 2417-2431 (1996).
- [30] J. Texter und P. Ziemer, *Polyurethanes via microemulsion polymerization*, Macromolecules, **37** (16), 5841-5843 (2004).
- [31] C. Ligoure, M. Cloitre, C. Le Chatelier, F. Monti und L. Leibler, *Making polyurethane foams from microemulsions*, Polymer, **46** (17), 6402-6410 (2005).
- [32] V. Schädler und C. du Fresne von Hohenesche, *Isolierende Nanoschäume*, Chemie unserer Zeit, **39** (1), 63-66 (2005).
- [33] R. Strey, T. Sottmann und M. Schwan, *Foamed material and method for the production of said foamed material*, European Patent application, No. WO2004058386, (2002).
- [34] J. L. Fulton und R. D. Smith, *Reverse Micelle and Microemulsion Phases in Supercritical Fluids*, J. Phys. Chem., **92** (10), 2903-2907 (1988).
- [35] T. A. Hoefling, R. M. Enick und E. J. Beckman, *Microemulsions in near-Critical and Supercritical CO₂*, J. Phys. Chem., **95** (19), 7127-7129 (1991).
- [36] K. A. Consani und R. D. Smith, *Observations on the Solubility of Surfactants and related Molecules in Carbon Dioxide at 50°C*, J. Supercrit. Fluids, **3** (2), 51-65 (1990).
- [37] G. G. Yee, J. L. Fulton und R. D. Smith, *Aggregation of Polyethylene-Glycol Dodecyl Ethers in Supercritical Carbon-Dioxide and Ethane*, Langmuir, **8** (2), 377-384 (1992).
- [38] G. J. McFann, K. P. Johnston und S. M. Howdle, *Solubilization in Nonionic Reverse Micelles in Carbon-Dioxide*, AIChE J., **40** (3), 543-555 (1994).
- [39] J. Eastoe, B. H. Robinson, A. J. W. G. Visser und D. C. Steytler, *Rotational-Dynamics of Aot Reversed Micelles in near-Critical and Supercritical Alkanes*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **87** (12), 1899-1903 (1991).
- [40] G. J. McFann und K. P. Johnston, *Phase-Behavior of AOT Microemulsions in Compressible Liquids*, J. Phys. Chem., **95** (12), 4889-4896 (1991).
- [41] K. Harrison, J. Goveas, K. P. Johnston und E. A. Orear, *Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions with a Fluorocarbon-Hydrocarbon Hybrid Surfactant*, Langmuir, **10** (10), 3536-3541 (1994).
- [42] G. J. McFann und K. P. Johnston, *Phase-Behavior of Nonionic Surfactant Oil-Water Systems Containing Light Alkanes*, Langmuir, **9** (11), 2942-2948 (1993).

- [43] J. Eastoe, D. C. Steytler, B. H. Robinson und R. K. Heenan, *Pressure-Induced Structural-Changes in Water-in-Propane Microemulsions*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **90** (20), 3121-3127 (1994).
- [44] S. F. Li und S. Hartland, *A new industrial process for extracting cocoa butter and xanthines with supercritical carbon dioxide*, J. Am. Oil Chem. Soc., **73** (4), 423-429 (1996).
- [45] C. B. Mehr, R. N. Biswal, J. L. Collins und H. D. Cochran, *Supercritical carbon dioxide extraction of caffeine from Guarana*, J. Supercrit. Fluids, **9** (3), 185-191 (1996).
- [46] C. M. J. Chang, K. L. Chiu, Y. L. Chen und C. Y. Chang, *Separation of catechins from green tea using carbon dioxide extraction*, Food Chem., **68** (1), 109-113 (2000).
- [47] J. M. DeSimone, *Practical approaches to green solvents*, Science, **297**, 799-803 (2002).
- [48] S. Salaniwal, S. T. Cui, P. T. Cummings und H. D. Cochran, *Self-assembly of reverse micelles in water/surfactant/carbon dioxide systems by molecular simulation*, Langmuir, **15** (16), 5188-5192 (1999).
- [49] P. Raveendran und S. L. Wallen, *Exploring CO₂-philicity: Effects of stepwise fluorination*, J. Phys. Chem. B, **107** (6), 1473-1477 (2003).
- [50] K. P. Johnston et al., *Water in carbon dioxide microemulsions: An environment for hydrophiles including proteins*, Science, **271** (5249), 624-626 (1996).
- [51] S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta und C. A. Eckert, *Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers*, J. Am. Chem. Soc., **118** (7), 1729-1736 (1996).
- [52] J. B. McClain et al., *Design of nonionic surfactants for supercritical carbon dioxide*, Science, **274** (5295), 2049-2052 (1996).
- [53] M. J. Clarke, K. L. Harrison, K. P. Johnston und S. M. Howdle, *Water in supercritical carbon dioxide microemulsions: Spectroscopic investigation of a new environment for aqueous inorganic chemistry*, J. Am. Chem. Soc., **119** (27), 6399-6406 (1997).
- [54] M. P. Heitz et al., *Water core within perfluoropolyether-based microemulsions formed in supercritical carbon dioxide*, J. Phys. Chem. B, **101** (34), 6707-6714 (1997).
- [55] J. D. Holmes, D. C. Steytler, G. D. Rees und B. H. Robinson, *Bioconversions in a water-in-CO₂ microemulsion*, Langmuir, **14** (22), 6371-6376 (1998).
- [56] G. B. Jacobson, C. T. Lee und K. P. Johnston, *Organic synthesis in water carbon dioxide microemulsions*, J. Org. Chem., **64** (4), 1201-1206 (1999).
- [57] S. R. P. da Rocha, K. L. Harrison und K. P. Johnston, *Effect of surfactants on the interfacial tension and emulsion formation between water and carbon dioxide*, Langmuir, **15** (2), 419-428 (1999).

- [58] A. Downer, J. Eastoe, A. R. Pitt, E. A. Simister und J. Penfold, *Effects of hydrophobic chain structure on adsorption of fluorocarbon surfactants with either CF₃- or H-CF₂-terminal groups*, *Langmuir*, **15** (22), 7591-7599 (1999).
- [59] S. R. P. da Rocha und K. P. Johnston, *Interfacial thermodynamics of surfactants at the CO₂-water interface*, *Langmuir*, **16** (8), 3690-3695 (2000).
- [60] P. A. Psathas et al., *Interfacial studies of the formation of microemulsions of water in carbon dioxide with fluorinated surfactants*, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **23** (1-3), 81-92 (2002).
- [61] P. A. Psathas, M. L. Janowiak, L. H. Garcia-Rubio und K. P. Johnston, *Formation of carbon dioxide in water miniemulsions using the phase inversion temperature method*, *Langmuir*, **18** (8), 3039-3046 (2002).
- [62] S. R. P. da Rocha, J. Dickson, D. M. Cho, P. J. Rossky und K. P. Johnston, *Stubby surfactants for stabilization of water and CO₂ emulsions: Trisiloxanes*, *Langmuir*, **19** (8), 3114-3120 (2003).
- [63] S. Kilic et al., *Effect of grafted Lewis base groups on the phase behavior of model poly(dimethyl siloxanes) in CO₂*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** (25), 6415-6424 (2003).
- [64] J. Eastoe et al., *Fluoro-surfactants at air/water and water/CO₂ interfaces*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (22), 5235-5242 (2000).
- [65] C. T. Lee, P. A. Bhargava und K. P. Johnston, *Percolation in concentrated water-in-carbon dioxide microemulsions*, *J. Phys. Chem. B*, **104** (18), 4448-4456 (2000).
- [66] C. T. Lee et al., *Formation of water-in-carbon dioxide microemulsions with a cationic surfactant: A small-angle neutron scattering study*, *J. Phys. Chem. B*, **104** (47), 11094-11102 (2000).
- [67] T. Sarbu, T. J. Styranec und E. J. Beckman, *Design and synthesis of low cost, sustainable CO₂-philes*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** (12), 4678-4683 (2000).
- [68] J. Eastoe et al., *Fluorinated nonionic surfactants bearing either CF₃- or H-CF₂-terminal groups: Adsorption at the surface of aqueous solutions*, *Langmuir*, **17** (25), 7873-7878 (2001).
- [69] J. Eastoe, A. Paul, A. Downer, D. C. Steytler und E. Rumsey, *Effects of fluorocarbon surfactant chain structure on stability of water-in-carbon dioxide microemulsions. Links between aqueous surface tension and microemulsion stability*, *Langmuir*, **18** (8), 3014-3017 (2002).
- [70] J. Eastoe et al., *Micellization of economically viable surfactants in CO₂*, *J. Colloid Interface Sci.*, **258** (2), 367-373 (2003).
- [71] J. Eastoe et al., *Dynamic surface excesses of fluorocarbon surfactants*, *Langmuir*, **19** (19), 7734-7739 (2003).
- [72] T. Nagai, K. Fujii, K. Otake und M. Abe, *Water in supercritical CO₂ microemulsion formation by fluorinated surfactants*, *Chem. Lett.*, **32** (4), 384-385 (2003).

- [73] N. Patel, M. Marlow und M. J. Lawrence, *Formation of fluorinated nonionic surfactant microemulsions in hydrofluorocarbon 134a (HFC 134a)*, J. Colloid Interface Sci., **258** (2), 345-353 (2003).
- [74] Z. Shen et al., *CO₂-solubility of oligomers and polymers that contain the carbonyl group*, Polymer, **44** (5), 1491-1498 (2003).
- [75] S. Kilic et al., *Phase behavior of oxygen-containing polymers in CO₂*, Macromolecules, **40** (4), 1332-1341 (2007).
- [76] K. P. Johnston et al., *Water in carbon dioxide macroemulsions and miniemulsions with a hydrocarbon surfactant*, Langmuir, **17** (23), 7191-7193 (2001).
- [77] W. Zhai, J. Yu, W. Ma und J. He, *Influence of long-chain branching on the crystallization and melting behavior of polycarbonates in supercritical CO₂*, Macromolecules, **40** (1), 73-80 (2007).
- [78] Z.-T. Liu und C. Erkey, *Water in carbon dioxide microemulsions with fluorinated analogues of AOT*, Langmuir, **17** (2), 274-277 (2001).
- [79] M. Sagisaka et al., *Preparation of a w/scCO₂ microemulsion using fluorinated surfactants*, Langmuir, **19** (2), 220-225 (2003).
- [80] M. Sagisaka et al., *Effects of CO₂-philic tail structure on phase behavior of fluorinated Aerosol-OT analogue surfactant/water/supercritical CO₂ systems*, Langmuir, **19** (20), 8161-8167 (2003).
- [81] M. Sagisaka et al., *Interfacial properties of branch-tailed fluorinated surfactants yielding a water/supercritical CO₂ microemulsion*, Langmuir, **20** (7), 2560-2566 (2004).
- [82] M. Sagisaka et al., *Surfactant-mixing effects on the interfacial tension and the microemulsion formation in water/supercritical CO₂ system*, Langmuir, **23** (5), 2369-2375 (2007).
- [83] J. Eastoe et al., *Micellization of hydrocarbon surfactants in supercritical carbon dioxide*, J. Am. Chem. Soc., **123** (5), 988-989 (2001).
- [84] J. C. Liu et al., *Investigation of nonionic surfactant Dynol-604 based reverse microemulsions formed in supercritical carbon dioxide*, Langmuir, **17** (26), 8040-8043 (2001).
- [85] J. C. Liu et al., *Formation of water-in-CO₂ microemulsions with non-fluorous surfactant Ls-54 and solubilization of biomacromolecules*, Chem. Eur. J., **8** (6), 1356-1360 (2002).
- [86] J. S. Keiper et al., *Self-assembly of phosphate fluorosurfactants in carbon dioxide*, Langmuir, **20** (4), 1065-1072 (2004).
- [87] X. Fan et al., *Oxygenated hydrocarbon ionic Surfactants exhibit CO₂ solubility*, J. Am. Chem. Soc., **127** (33), 11754-11762 (2005).
- [88] D. C. Steytler et al., *Phosphate surfactants for water-in-CO₂ microemulsions*, Langmuir, **17** (25), 7948-7950 (2001).

- [89] J. S. Keiper et al., *New phosphate fluorosurfactants for carbon dioxide*, J. Am. Chem. Soc., **124** (9), 1834-1835 (2002).
- [90] P. G. Smith, V. V. Dhanuka, H. S. Hwang, K. T. Lim und K. P. Johnston, *Tertiary amine esters for carbon dioxide based emulsions*, Ind. Eng. Chem. Res., **46** (8), 2473-2480 (2007).
- [91] S. Gold, J. Eastoe, R. Grilli und D. C. Steytler, *Branched trichain sulfosuccinates as novel water in CO₂ dispersants*, Colloid Polym. Sci., **284** (11), 1333-1337 (2006).
- [92] B. Tan und A. I. Cooper, *Functional oligo(vinyl acetate) CO₂-philes for solubilization and emulsification*, J. Am. Chem. Soc., **127** (25), 8938-8939 (2005).
- [93] J.-Y. Lee, B. Tan und A. I. Cooper, *CO₂-in-water emulsion-templated poly(vinyl alcohol) hydrogels using poly(vinyl acetate)-based surfactants*, Macromolecules, **40** (6), 1955-1961 (2007).
- [94] B. Tan, J.-Y. Lee und A. I. Cooper, *Synthesis of emulsion-templated poly(acrylamide) using CO₂-in-water emulsions and poly(vinyl acetate)-based block copolymer surfactants*, Macromolecules, **40** (6), 1945-1954 (2007).
- [95] J. Eastoe, A. Dupont und D. C. Steytler, *Fluorinated surfactants in supercritical CO₂*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **8** (3), 267-273 (2003).
- [96] K. Matsuoka und Y. Moroi, *Micellization of fluorinated amphiphiles*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **8** (3), 227-235 (2003).
- [97] J. Eastoe und S. Gold, *Self-assembly in green solvents*, Phys. Chem. Chem. Phys., **7** (7), 1352-1362 (2005).
- [98] J. Eastoe et al., *Designed CO₂-philes stabilize water-in-carbon dioxide microemulsions*, Angew. Chem. Int. Ed., **45** (22), 3675-3677 (2006).
- [99] J. Eastoe, S. Gold und D. C. Steytler, *Surfactants for CO₂*, Langmuir, **22** (24), 9832-9842 (2006).
- [100] C. T. Lee et al., *Carbon dioxide-in-water microemulsions*, J. Am. Chem. Soc., **125** (10), 3181-3189 (2003).
- [101] J. L. Dickson et al., *Interfacial properties of fluorocarbon and hydrocarbon phosphate surfactants at the water-CO₂ interface*, Ind. Eng. Chem. Res., **44** (5), 1370-1380 (2005).
- [102] C. A. T. Laia, P. Lopez-Cornejo, S. M. B. Costa, J. d'Oliveira und J. M. G. Martinho, *Dynamic light scattering study of AOT microemulsions with nonaqueous polar additives in an oil continuous phase*, Langmuir, **14** (13), 3531-3537 (1998).
- [103] T. Hellweg, *Phase structures of microemulsions*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **7** (1-2), 50-56 (2002).
- [104] O. Söderman und M. Nyden, *NMR in microemulsions. NMR translational diffusion studies of a model microemulsion*, Colloids Surf., A, **158** (1-2), 273-280 (1999).

- [105] M. Gotter, R. Strey, U. Olsson und H. Wennerström, *Fusion and fission of fluid amphiphilic bilayers*, Faraday Discuss., **129**, 327-338 (2005).
- [106] R. Strey, O. Glatter, K. V. Schubert und E. W. Kaler, *Small-angle neutron scattering of D₂O-C₁₂E₅ mixtures and microemulsions with n-octane: Direct analysis by Fourier transformation*, J. Chem. Phys., **105** (3), 1175-1188 (1996).
- [107] M. Gradzielski, D. Langevin, T. Sottmann und R. Strey, *Droplet microemulsions at the emulsification boundary: The influence of the surfactant structure on the elastic constants of the amphiphilic film*, J. Chem. Phys., **106** (19), 8232-8238 (1997).
- [108] B. Farago, M. Monkenbusch, K. D. Goecking, D. Richter und J. S. Huang, *Dynamics of Microemulsions as Seen by Neutron Spin-Echo*, Physica B, **213**, 712-717 (1995).
- [109] B. Molle, A. de Geyer, A. Guillermo und B. Farago, *Steric interactions in cellular structures formed in a water/oil/surfactant/cosurfactant mixture*, Phys. Rev. Lett., **90** (6), - (2003).
- [110] B. Farago, *Neutron spin echo study of well organized soft matter systems*, Physica B, **385**, 688-691 (2006).
- [111] I. Benazouz, R. Ober, E. Nakache und C. E. Williams, *A Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of the Structure of a Ternary Water-in-Oil Microemulsion*, Colloids and Surfaces, **69** (2-3), 87-97 (1992).
- [112] O. Glatter et al., *Sugar-ester nonionic microemulsion: Structural characterization*, J. Colloid Interface Sci., **241** (1), 215-225 (2001).
- [113] S. Burauer, L. Belkoura, C. Stubenrauch und R. Strey, *Bicontinuous microemulsions revisited: a new approach to freeze fracture electron microscopy (FFEM)*, Colloids Surf., A, **228** (1-3), 159-170 (2003).
- [114] L. Belkoura, C. Stubenrauch und R. Strey, *Freeze fracture direct imaging: A new freeze fracture method for specimen preparation in cryo-transmission electron microscopy*, Langmuir, **20** (11), 4391-4399 (2004).
- [115] J. P. Blitz, J. L. Fulton und R. D. Smith, *Dynamic Light-Scattering Measurements of Reverse Micelle Phases in Liquid and Supercritical Ethane*, J. Phys. Chem., **92** (10), 2707-2710 (1988).
- [116] W. Ryoo, S. E. Webber und K. P. Johnston, *Water-in-carbon dioxide microemulsions with methylated branched hydrocarbon surfactants*, Ind. Eng. Chem. Res., **42** (25), 6348-6358 (2003).
- [117] K. Nagashima et al., *NMR studies of water transport and proton exchange in water-in-carbon dioxide microemulsions*, J. Phys. Chem. B, **107** (9), 1962-1968 (2003).
- [118] D. Shen et al., *Compressed CO₂ in AOT reverse micellar solution: Effect on stability, percolation, and size*, J. Phys. Chem. B, **109** (12), 5796-5801 (2005).
- [119] J. L. Fulton et al., *Aggregation of Amphiphilic Molecules in Supercritical Carbon-Dioxide - a Small-Angle X-Ray-Scattering Study*, Langmuir, **11** (11), 4241-4249 (1995).

- [120] E. W. Kaler, J. F. Billman, J. L. Fulton und R. D. Smith, *A Small-Angle Neutron-Scattering Study of Intermicellar Interactions in Microemulsions of AOT, water, and near-critical propane*, J. Phys. Chem., **95** (1), 458-462 (1991).
- [121] J. Eastoe, W. K. Young, B. H. Robinson und D. C. Steytler, *Scattering Studies of Microemulsions in Low-Density Alkanes*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **86** (16), 2883-2889 (1990).
- [122] J. Eastoe, Z. Bayazit, S. Martel, D. C. Steytler und R. K. Heenan, *Droplet structure in a water-in-CO₂ microemulsion*, Langmuir, **12** (6), 1423-1424 (1996).
- [123] J. Eastoe et al., *Water-in-CO₂ microemulsions studied by small-angle neutron scattering*, Langmuir, **13** (26), 6980-6984 (1997).
- [124] C. T. Lee et al., *Droplet interactions in water-in-carbon dioxide microemulsions near the critical point: A small-angle neutron scattering study*, J. Phys. Chem. B, **105** (17), 3540-3548 (2001).
- [125] J. Eastoe, A. Dupont, A. Paul, D. C. Steytler und E. Rumsey, *Design and performance of Surfactants for carbon dioxide*, ACS Sym. Ser., **860**, 285-308 (2003).
- [126] B. Xu et al., *NMR and SANS studies of aggregation and microemulsion formation by phosphorus fluorosurfactants in liquid and supercritical carbon dioxide*, J. Phys. Chem. B, **109** (20), 10261-10269 (2005).
- [127] L. M. Prince, *Microemulsions: Theory and Practice*, Editon (Academic Press, New York, 1977).
- [128] *Microemulsions*, Editon (ed. I. D. Robb) (Plenum, New York, 1982).
- [129] M. Kahlweit und R. Strey, *Phase-Behavior of Ternary-Systems of the Type H₂O-Oil-Nonionic Amphiphile (Microemulsions)*, Angew. Chem. Int. Ed., **24** (8), 654-668 (1985).
- [130] R. Strey, *Microemulsion Microstructure and Interfacial Curvature*, Colloid Polym. Sci., **272** (8), 1005-1019 (1994).
- [131] M. Kahlweit, R. Strey und J. Jen, *Phase behavior of ternary systems H₂O-oil-amphiphile as determined by the interplay of the oil-amphiphile gap and the H₂O-amphiphile loop*, *Progress in Microemulsions*, Editon (eds. S. Martellucci und A. N. Chester) (Plenum Press, New York, 1989).
- [132] G. M. Schneider, *Fluid Mixtures at High-Pressures*, Pure Appl. Chem., **55** (3), 479-492 (1983).
- [133] S. S. Funari, M. C. Holmes und G. J. T. Tiddy, *Intermediate Lyotropic Liquid-Crystal Phases in the C₁₆E₆/water System*, J. Phys. Chem., **98** (11), 3015-3023 (1994).
- [134] J. Burgoyne, M. C. Holmes und G. J. T. Tiddy, *An Extensive Mesh Phase Liquid-Crystal in Aqueous Mixtures of a Long-Chain Nonionic Surfactant*, J. Phys. Chem., **99** (16), 6054-6063 (1995).

- [135] C. E. Fairhurst, M. C. Holmes und M. S. Leaver, *Structure and morphology of the intermediate phase region in the nonionic surfactant $C_{16}E_6$ /water system*, Langmuir, **13** (19), 4964-4975 (1997).
- [136] B. M. Knickerbocker, C. V. Pesheck, H. T. Davis und L. E. Scriven, *Patterns of 3-Liquid-Phase Behavior Illustrated by Alcohol-Hydrocarbon-Water-Salt Mixtures*, J. Phys. Chem., **86** (3), 393-400 (1982).
- [137] A. Zilman, S. A. Safran, T. Sottmann und R. Strey, *Temperature dependence of the thermodynamics and kinetics of micellar solutions*, Langmuir, **20** (6), 2199-2207 (2004).
- [138] M. Kahlweit, R. Strey und G. Busse, *Weakly to Strongly Structured Mixtures*, Phys. Rev. E, **47** (6), 4197-4209 (1993).
- [139] A. Bernheim-Groswasser, T. Tlustý, S. A. Safran und Y. Talmon, *Direct observation of phase separation in microemulsion networks*, Langmuir, **15** (17), 5448-5453 (1999).
- [140] E. S. J. Rudolph, M. J. Bovendeert, T. W. de Loos und J. D. Arons, *Influence of methane on the phase behavior of oil plus water plus nonionic surfactant systems*, J. Phys. Chem. B, **102** (1), 200-205 (1998).
- [141] M. Schwan, *Überkritische Mikroemulsionen zur Herstellung nanozellulärer Schäume - Principle of Supercritical Microemulsion Expansion*, Dissertation, Universität zu Köln, Cuvillier Verlag Göttingen (2005).
- [142] K. Shinoda und H. Arai, *Correlation between Phase Inversion Temperature in Emulsion + Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier*, J. Phys. Chem., **68** (12), 3485-8 (1964).
- [143] M. Kahlweit, B. Faulhaber und G. Busse, *Microemulsions with Mixtures of Nonionic and Ionic Amphiphiles*, Langmuir, **10** (8), 2528-2532 (1994).
- [144] S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann und R. Strey, *On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant*, Phys. Chem. Chem. Phys., **1** (18), 4299-4306 (1999).
- [145] B. Jakobs, T. Sottmann und R. Strey, *Efficiency boosting with amphiphilic block copolymers - a new approach to microemulsion formulation*, Tenside Surfact. Det., **37** (6), 357-364 (2000).
- [146] T. Sottmann, M. Lade, M. Stolz und R. Schomäcker, *Phase behavior of non-ionic microemulsions prepared from technical-grade surfactants*, Tenside Surfact. Det., **39** (1), 20-28 (2002).
- [147] P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, (June 2005).
- [148] *Eigenschaften der Kohlensäure*, Editon (Carbo Kohlensäure GmbH & Co KG, 2002).
- [149] *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Editon (ed. R. Pecora) (Plenum Press, New York, 1985).

- [150] K. S. Schmitz, *An Introduction To Dynamic Light Scattering By Macromolecules*, Editon (Academic Press, San Diego, 1990).
- [151] B. Chu, *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*, 2nd edition Editon (Academic Press, New York, 1991).
- [152] *Light Scattering: Principles and Development*, Editon (ed. W. Brown) (Clarendon Press, Oxford, 1996).
- [153] R. Winter und F. Noll, *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, Editon (Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1998).
- [154] J. W. Goodman, *Introduction To Fourier Optics*, 2 edition Editon (McGraw-Hill, New York, 1996).
- [155] A. J. F. Siegert, MIT Rad. Lab. Report, 465 (1943).
- [156] S. W. Provencher, *A Constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by Linear Algebraic or Integral-Equations*, Comput. Phys. Commun., 27 (3), 213-227 (1982).
- [157] S. W. Provencher, *Contin - a General-Purpose Constrained Regularization Program for Inverting Noisy Linear Algebraic and Integral-Equations*, Comput. Phys. Commun., 27 (3), 229-242 (1982).
- [158] S. W. Provencher und P. Stepanek, *Global analysis of dynamic light scattering auto-correlation functions*, Particle & Particle Systems Characterization, 13 (5), 291-294 (1996).
- [159] O. Glatter, R. Strey, K. V. Schubert und E. W. Kaler, *Small angle scattering applied to microemulsions*, Phys. Chem. Chem. Phys., 100 (3), 323-335 (1996).
- [160] Y. B. Melnichenko und G. D. Wignall, *Small-angle neutron scattering in materials science: Recent practical applications*, J. Appl. Phys., 102 (2), - (2007).
- [161] S. H. Chen, *Small-Angle Neutron-Scattering Studies of the Structure and Interaction in Micellar and Microemulsion Systems*, Annu. Rev. Phys. Chem., 37, 351-399 (1986).
- [162] *Small Angle X-ray Scattering*, Editon (eds. O. Glatter und O. Kratky) (Academic Press, New York, 1982).
- [163] M. Teubner und R. Strey, *Origin of the Scattering Peak in Microemulsions*, J. Chem. Phys., 87 (5), 3195-3200 (1987).
- [164] C. G. Vonk, J. F. Billman und E. W. Kaler, *Small-Angle Scattering of Bicontinuous Structures in Microemulsions*, J. Chem. Phys., 88 (6), 3970-3975 (1988).
- [165] S.-H. Chen, S.-L. Chang und R. Strey, *On the interpretation of scattering peaks from bicontinuous microemulsions*, Prog. Colloid Polym. Sci., 81, 30-35 (1990).
- [166] F. Schmid und M. Schick, *Monte-Carlo Study of Interfacial Properties in an Amphiphilic System*, Phys. Rev. E, 49 (1), 494-500 (1994).

- [167] K.-V. Schubert, R. Strey, S. R. Kline und E. W. Kaler, *Small-Angle Neutron-Scattering near Lifshitz Lines - Transition from Weakly Structured Mixtures to Microemulsions*, J. Chem. Phys., **101** (6), 5343-5355 (1994).
- [168] R. Strey, J. Winkler und L. Magid, *Small-Angle Neutron-Scattering from Diffuse Interfaces. 1. Monolayers and Bilayers in the water - n-octane - C₁₂E₅ - system*, J. Phys. Chem., **95** (19), 7502-7507 (1991).
- [169] G. Porod, *Small Angle X-ray Scattering*, Editon (eds. O. Glatter und O. Kratky) (Academic Press, New York, 1982).
- [170] M. Gradzielski, D. Langevin, L. Magid und R. Strey, *Small-Angle Neutron-Scattering from Diffuse Interfaces. 2. Polydisperse Shells in water-n-alkane-C₁₀E₄ Microemulsions*, J. Phys. Chem., **99** (35), 13232-13238 (1995).
- [171] P. Vanbeurten und A. Vrij, *Polydispersity Effects in the Small-Angle Scattering of Concentrated-Solutions of Colloidal Spheres*, J Chem Phys, **74** (5), 2744-2748 (1981).
- [172] M. Kotlarchyk und S. H. Chen, *Analysis of Small-Angle Neutron-Scattering Spectra from Polydisperse Interacting Colloids*, J. Chem. Phys., **79** (5), 2461-2469 (1983).
- [173] M. Kotlarchyk, S. H. Chen, J. S. Huang und M. W. Kim, *Structure of 3-Component Microemulsions in the Critical Region Determined by Small-Angle Neutron-Scattering*, Physical Review A, **29** (4), 2054-2069 (1984).
- [174] J. K. Percus und G. J. Yevick, *Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates*, Physical Review, **110** (1), 1-13 (1958).
- [175] N. W. Ashcroft und J. Lekner, *Structure and Resistivity of Liquid Metals*, Physical Review, **145** (1), 83-90 (1966).
- [176] D. J. Kinning und E. L. Thomas, *Hard-Sphere Interactions between Spherical Domains in Diblock Copolymers*, Macromolecules, **17** (9), 1712-1718 (1984).
- [177] J. S. Petersen, *Neutrons, X-Rays and Light - Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Editon (eds. P.Lindner und T. Zemb) (Elsevier Science B.V. (North Holland, Delta Series), Amsterdam, 2002).
- [178] B. Rathke, *Blasenbildung in gesättigten Flüssigkeiten: Der Nachweis homogener Keimbildung*, Dissertation, Universität zu Köln, VDI-Verlag Düsseldorf (2003).
- [179] A. Topp, *Einfluß der Ladungsdichte auf das dynamische Verhalten von Polyelektrolyten in wässriger Lösung*, Dissertation, Universität zu Köln, SDK Systemdruck Köln (1996).
- [180] A. Topp, L. Belkoura und D. Woermann, *Effect of charge density on the dynamic behavior of polyelectrolytes in aqueous solution*, Macromolecules, **29** (16), 5392-5397 (1996).
- [181] J. Eastoe, persönliche Mitteilung (Aachen, 2006)
- [182] M. Kahlweit, R. Strey und P. Firman, *Search for Tricritical Points in Ternary-Systems - Water Oil Nonionic Amphiphile*, J. Phys. Chem., **90** (4), 671-677 (1986).

- [183] J.-L. Tchekountieu Mboumi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [184] P. Mukerjee, *Salt Effects on Nonionic Association Colloids*, J. Phys. Chem., **69** (11), 4038 (1965).
- [185] J. E. Gordon, *Salt Effects on Critical Micelle Concentrations of Nonionic Amphiphiles*, J. Phys. Chem., **74** (21), 3823 (1970).
- [186] P. Mukerjee, *Salt Effects on Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants*, J. Phys. Chem., **74** (21), 3824 (1970).
- [187] T. R. Carale, Q. T. Pham und D. Blankschtein, *Salt Effects on Intramicellar Interactions and Micellization of Nonionic Surfactants in Aqueous-Solutions*, Langmuir, **10** (1), 109-121 (1994).
- [188] K.-V. Schubert, persönliche Mitteilung (DuPont, USA, 2007)
- [189] T. Sottmann und R. Strey, *Evidence of corresponding states in ternary microemulsions of water-n-alkane-C₁₂E₈*, J. Phys.: Condens. Matter, **8** (25A), A39-A48 (1996).
- [190] J. Allgaier, A. Poppe, L. Willner und D. Richter, *Synthesis and characterization of poly[1,4-isoprene-b-(ethylene oxide)] and poly[ethylene-co-propylene-b-(ethylene oxide)] block copolymers*, Macromolecules, **30** (6), 1582-1586 (1997).
- [191] G. Gompper, D. Richter und R. Strey, *Amphiphilic block copolymers in oil-water-surfactant mixtures: efficiency boosting, structure, phase behaviour and mechanism*, J. Phys.: Condens. Matter, **13** (41), 9055-9074 (2001).
- [192] M. Mihailescu et al., *Neutron spin-echo investigation of the microemulsion dynamics in bicontinuous, lamellar and droplet phases*, Appl. Phys. A, **74**, S414-S417 (2002).
- [193] T. Sottmann, *Solubilization efficiency boosting by amphiphilic block co-polymers in microemulsions*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., **7** (1-2), 57-65 (2002).
- [194] D. Byelov, H. Frielinghaus, O. Holderer, J. Allgaier und D. Richter, *Microemulsion Efficiency Boosting and the complementary Effect. 1. Structural Properties*, Langmuir, **20** (24), 10433-10443 (2004).
- [195] H. Frielinghaus, D. Byelov, J. Allgaier, G. Gompper und D. Richter, *Efficiency boosting and optional viscosity tuning in microemulsions studied by SANS*, Physica B, **350** (1-3), 186-192 (2004).
- [196] M. Nilsson, O. Soderman und I. Johansson, *The effect of polymers on the phase behavior of balanced microemulsions: diblock-copolymer and comb-polymers*, Colloid Polym. Sci., **284** (11), 1229-1241 (2006).
- [197] C. Frank, T. Sottmann, C. Stubenrauch, J. Allgaier und R. Strey, *Influence of amphiphilic block copolymers on lyotropic liquid crystals in water-oil-surfactant systems*, Langmuir, **21** (20), 9058-9067 (2005).
- [198] S. Maccarone und J. Allgaier, persönliche Mitteilung (SoftComp, Venedig, 2007)

- [199] K. Shinoda und H. Arai, *Effect of Phase Volume on Phase Inversion Temperature of Emulsions Stabilized with Nonionic Surfactants*, J. Colloid Interface Sci., **25** (3), 429-438 (1967).
- [200] M. Kahlweit, R. Strey und G. Busse, *Microemulsions - a Qualitative Thermodynamic Approach*, J. Phys. Chem., **94** (10), 3881-3894 (1990).
- [201] F. Gao, C. C. Ho und C. C. Co, *Sugar-based microemulsion glass templates*, J. Am. Chem. Soc., **126** (40), 12746-12747 (2004).
- [202] F. Gao, C. C. Ho und C. C. Co, *Polymerization in bicontinuous microemulsion glasses*, Macromolecules, **39** (26), 9467-9472 (2006).
- [203] H. Dave et al., *Self-assembly in sugar-oil complex glasses*, Nature Materials, **6** (4), 287-290 (2007).
- [204] H. Dave, F. Gao, M. Schultz und C. C. Co, *Phase behavior and SANS investigations of edible sugar-limonene microemulsions*, Colloids Surf., A, **296** (1-3), 45-50 (2007).
- [205] R. Schwering, Dissertation, Universität zu Köln, (2008).
- [206] L. Belkoura, persönliche Mitteilung (Köln, 2008)
- [207] W. Jahn und R. Strey, *Microstructure of Microemulsions by Freeze-Fracture Electron-Microscopy*, J. Phys. Chem., **92** (8), 2294-2301 (1988).
- [208] B. Lindman et al., *On the Demonstration of Bicontinuous Structures in Microemulsions*, Colloids and Surfaces, **38** (1-3), 205-224 (1989).
- [209] P. G. De Gennes und C. Taupin, *Micro-Emulsions and the Flexibility of Oil-Water Interfaces*, J. Phys. Chem., **86** (13), 2294-2304 (1982).
- [210] T. Sottmann, R. Strey und S. H. Chen, *A small-angle neutron scattering study of non-ionic surfactant molecules at the water-oil interface: Area per molecule, microemulsion domain size, and rigidity*, J. Chem. Phys., **106** (15), 6483-6491 (1997).
- [211] M. Gradzielski, D. Langevin, T. Sottmann und R. Strey, *Small angle neutron scattering near the wetting transition: Discrimination of microemulsions from weakly structured mixtures*, J. Chem. Phys., **104** (10), 3782-3787 (1996).
- [212] M. Kahlweit et al., *How to Study Microemulsions*, J. Colloid Interface Sci., **118** (2), 436-453 (1987).
- [213] M. Almgren und V. M. Garamus, *Small angle neutron scattering study of demixing in micellar solutions containing CTAC and a partially fluorinated cationic surfactant*, J. Phys. Chem. B, **109** (22), 11348-11353 (2005).
- [214] M. Almgren, V. M. Garamus, T. Asakawa und N. Jiang, *Contrast variation SANS investigation of composition distributions in mixed surfactant micelles*, J. Phys. Chem. B, **111** (25), 7133-7141 (2007).
- [215] J. Balogh, U. Olsson und J. S. Pedersen, *A SANS contrast variation study of microemulsion droplet growth*, J. Phys. Chem. B, **111** (4), 682-689 (2007).

- [216] T. Foster, *Microemulsions as compartmentalised reaction media: Structural characterisation of water-in-oil microemulsions*, Dissertation, Universität zu Köln, Cuvillier Verlag Göttingen (2006).
- [217] J. Jansson et al., *Small-angle X-ray scattering, light scattering, and NMR study of PEO-PPO-PEO triblock copolymer/cationic surfactant complexes in aqueous solution*, J. Phys. Chem. B, **109** (15), 7073-7083 (2005).
- [218] M. Tomsic et al., *Ternary systems of nonionic surfactant Brij 35, water and various simple alcohols: Structural investigations by small-angle X-ray scattering and dynamic light scattering*, J. Colloid Interface Sci., **294** (1), 194-211 (2006).
- [219] H. Bagger-Jørgensen, L. Coppola, K. Thuresson, U. Olsson und K. Mortensen, *Phase behavior, microstructure, and dynamics in a nonionic microemulsion on addition of hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide)*, Langmuir, **13** (16), 4204-4218 (1997).
- [220] A. M. Bellocq, *Phase equilibria of polymer-containing microemulsions*, Langmuir, **14** (14), 3730-3739 (1998).
- [221] M. Maugey und A. M. Bellocq, *Effect of added salt and poly(ethylene glycol) on the phase behavior of a balanced AOT-water-oil system*, Langmuir, **15** (25), 8602-8608 (1999).
- [222] I. Javierre, F. Nallet, A. M. Bellocq und M. Maugey, *Structure and dynamic properties of a polymer-induced sponge phase*, J Phys-Condens Mat, **12** (8A), A295-A299 (2000).
- [223] D. J. Miller und T. Henning, *Microemulsions containing polyethylene glycol*, Tenside Surfact. Det., **42** (1), 34-39 (2005).
- [224] D. Schübel und G. Ilgenfritz, *Influence of polyethylene glycols on the percolation behavior of anionic and nonionic water-in-oil microemulsions*, Langmuir, **13** (16), 4246-4250 (1997).
- [225] Y. W. Kho, D. C. Conrad und B. L. Knutson, *Phase behavior of CO₂-expanded fluorinated microemulsions*, Langmuir, **20** (7), 2590-2597 (2004).
- [226] Z. T. Liu et al., *Phase behavior of novel fluorinated surfactants in supercritical carbon dioxide*, Green Chemistry, **8** (11), 978-983 (2006).
- [227] Z.-T. Liu et al., *Phase behaviors of Aerosol-OT analogue fluorinated surfactants in 1,1,1,2-tetrafluoroethane and supercritical CO₂*, Ind. Eng. Chem. Res., **46** (1), 22-28 (2007).
- [228] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics, 80th Edition* (CRC Press, Boca Raton, 1999).
- [229] K. V. Schubert, R. Strey und M. Kahlweit, *A New Purification Technique for Alkyl Polyglycol-Ethers and Miscibility Gaps for Water C₇E₇*, J. Colloid Interface Sci., **141** (1), 21-29 (1991).

- [230] M. Stieger, J. S. Pedersen, P. Lindner und W. Richtering, *Are thermoresponsive microgels model systems for concentrated colloidal suspensions? A rheology and small-angle neutron scattering study*, *Langmuir*, **20** (17), 7283-7292 (2004).
- [231] S. H. L. Klapp, D. Qu und R. von Klitzing, *Long-range interactions between soft colloidal particles in slit-pore geometries*, *J. Phys. Chem. B*, **111** (6), 1296-1303 (2007).
- [232] U. K. Deiters, *Ein modulares Programmsystem zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Fluiden*, *Chemie Ing. Techn.*, **71**, 1179-1181 (1999).
- [233] R. Span und W. Wagner, *A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25** (6), 1509-1596 (1996).
- [234] D. Peng und D. B. Robinson, *New 2-Constant Equation of State*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15** (1), 59-64 (1976).

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen – die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Reinhard Strey betreut worden.



Köln, 12. Februar 2008