

Institut für Chemie
Analytische Chemie

**Diffusionsuntersuchungen an (polymer-modifizierten)
Mikroemulsionen mittels Feldgradientenimpuls-NMR-
Spektroskopie**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin „Analytische Chemie“

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

Gunter Wolf

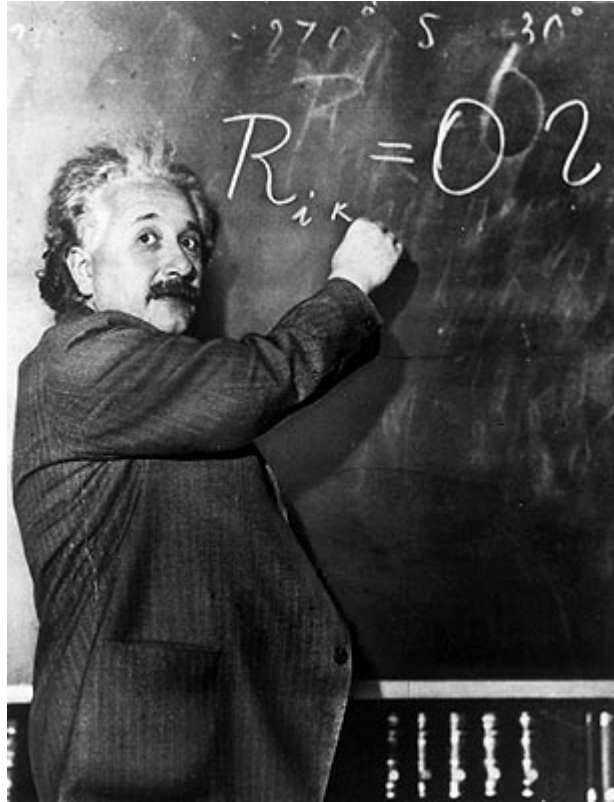
Potsdam, Oktober 2005

für Kerstin

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Kleinpeter
2. Gutachter: Prof. Dr. S. Berger
3. Gutachter: Prof. Dr. M. Antonietti

Tag der Verteidigung: 20.12.2005

ZUM EINSTEINJAHR 2005



„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.“

Albert Einstein (1879–1955)

VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 1999 bis 2005 in der Arbeitsgruppe „Analytische Chemie“ unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Erich Kleinpeter am Institut für Chemie der Universität Potsdam durchgeführt. Sie entstand in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe „Kolloidchemie“ unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Joachim Kötz.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Erich Kleinpeter,

danke ich ganz herzlich für die interessante und fachübergreifende Themenstellung, seine stets gewährte Unterstützung sowie die anregenden Diskussionen und Ratschläge während der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Joachim Kötz und seinen Mitarbeitern danke ich für die allzeit gute und gegenseitig befruchtende Zusammenarbeit, insbesondere die Bereitstellung von Phasendiagrammen und Stammlösungen zur Herstellung der Verdünnungsreihen sowie zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Herrn Dr. Matthias Heydenreich bin ich für die technische Unterstützung während der Installation der Hardware zur Durchführung von Diffusionsmessungen mittels NMR-Spektroskopie zu Dank verpflichtet. Darüber hinaus danke ich ihm und Herrn Dr. Andreas Koch für die kritische Begutachtung des Manuskriptes dieser Arbeit.

Abschließend möchte ich mich bei allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Strukturanalytik“ für die jederzeit gewährte Unterstützung, unzählige Diskussionen und wertvolle Hinweise sowie Anregungen bedanken.

Potsdam, Oktober 2005

Gunter Wolf

KURZREFERAT

Aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen zeigen Nanopartikel interessante, größenabhängige Eigenschaften, die man im ausgedehnten Festkörper nicht beobachtet. Sie sind daher von großem wissenschaftlichem und technologischem Interesse. Die Herstellung kleinster Partikel ist aus diesem Grund überaus wünschenswert. Dieses Ziel kann mit Hilfe von Mikroemulsionen als Templatphasen bei der Herstellung von Nanopartikeln erreicht werden. Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, transparente und isotrope Mischungen von Wasser und Öl, die durch einen Emulgator stabilisiert sind. Sie können eine Vielzahl verschiedener Mikrostrukturen bilden. Die Kenntnis der einer Mikroemulsion zugrunde liegenden Struktur und Dynamik ist daher von außerordentlicher Bedeutung, um ein gewähltes System potentiell als Templatphase zur Nanopartikelherstellung einsetzen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wurden komplexe Mehrkomponentensysteme auf der Basis einer natürlich vorkommenden Sojabohnenlecithin-Mischung, eines gereinigten Lecithins und eines Sulfobetains als Emulgatoren mit Hilfe der diffusionsgewichteten ^1H -NMR-Spektroskopie unter Verwendung gepulster Feldgradienten (PFG) in Abhängigkeit des Zusatzes des Polykations Poly-(diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid) (PDADMAC) untersucht. Der zentrale Gegenstand dieser Untersuchungen war die strukturelle und dynamische Charakterisierung der verwendeten Mikroemulsionen hinsichtlich ihrer potentiellen Anwendbarkeit als Templatphasen für die Herstellung möglichst kleiner Nanopartikel.

Die konzentrations- und zeit-abhängige NMR-Diffusionsmessung stellte sich dabei als hervorragend geeignete und genaue Methode zur Untersuchung der Mikrostruktur und Dynamik in den vorliegenden Systemen heraus. Die beobachtete geschlossene Wasser-in-Öl-(W/O-) Mikrostruktur der Mikroemulsionen zeigt deutlich deren potentielle Anwendbarkeit in der Nanopartikelsynthese. Das Gesamtdiffusionsverhalten des Tensides wird durch variierende Anteile aus der Verschiebung gesamter Aggregate, der Monomerdiffusion im Medium bzw. der medium-vermittelten Oberflächendiffusion bestimmt. Dies resultierte in einigen Fällen in einer anormalen Diffusionscharakteristik. In allen Systemen liegen hydrodynamische und direkte Wechselwirkungen zwischen den Tensidaggregaten vor.

Der Zusatz von PDADMAC zu den Mikroemulsionen resultiert in einer Stabilisierung der flüssigen Grenzfläche der Tensidaggregate aufgrund der Adsorption des Polykations auf den entgegengesetzt geladenen Tensidfilm und kann potentiell zu Nanopartikeln mit kleineren Dimensionen und schmalen Größenverteilungen führen.

ABSTRACT

Owing to their large surface-to-volume ratio nanoparticles show interesting size-dependent properties that are not observable in bulk materials. Thus, they are of great scientific and technological interest. Thereby, the highly desirable preparation of as small particles as possible might be easily achieved using microemulsions as template phases. Microemulsions are thermodynamically stable, transparent and isotropic mixtures of water and oil stabilized by an emulsifying agent. However, microemulsions may form a great variety of different microstructures. Thus, it is of utmost importance to know the underlying microstructure and microdynamics of a chosen microemulsion system in order to use it as a template phase for nanoparticle formation.

In the present study complex multi-component microemulsion systems based on a naturally occurring soybean lecithin mixture, purified lecithin and sulfobetaine as emulsifiers were investigated by diffusion-weighted pulsed field gradient (PFG) ^1H NMR spectroscopy in the presence and absence of the polycation poly-(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC). The central topic of this study was to structurally and dynamically characterize the present microemulsions with respect to their potential use in nanoparticle formation.

The concentration- and time-dependent NMR diffusion measurements turned out to be a suitable and accurate tool to investigate the microstructure and microdynamics of the systems under investigation. They reveal closed water-in-oil (W/O) microemulsion microstructures which prove the potential suitability of the respective systems as template phases for the preparation of nano-sized particles. The overall diffusion behavior of surfactants were found to be governed by varying contributions from displacements of entire aggregates, monomer diffusion in the medium and bulk-mediated surface diffusion, respectively. In some cases this led to a marked anomalous diffusion characteristics. In all systems interactions between aggregates are dominated by hydrodynamic and direct forces.

The addition of PDADMAC to the microemulsion systems results in a stabilization of the liquid interface of surfactant aggregates due to the adsorption of the polycation at the oppositely charged surfactant film and may potentially lead to nanoparticles of smaller dimensions and narrower size distributions.

HÄUFIG VERWENDETE SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN

B_0	Stärke des statischen Magnetfeldes [T]
BPP	bipolares Impulspaar [<i>engl.</i> : bipolar pulse pair]
C5OH	1-Pentanol
C6OH	1-Hexanol
C7OH	1-Heptanol
D	Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
D_{app}	apparenter Diffusionskoeffizient
D_0	Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung
D_ϕ	Diffusionskoeffizient bei endlicher Konzentration der mizellaren Phase
δ	Dauer des Feldgradientenimpulses [μs]
Δ	Diffusionsintervall [ms]
$E(q,t)$	Dämpfung des NMR-Signals
ϕ	Volumenanteil mizellarer Phase
g	Gradientenstärke [G cm^{-1}]
γ	gyromagnetisches Verhältnis [$\text{rad T}^{-1} \text{s}^{-1}$]
η_0	Viskosität des Mediums [Pa s]
iC8	Isooktan
k_B	Boltzmann-Konstante [$1,38066 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$]
κ	Diffusionsexponent (anomale Diffusion)
LED	Longitudinale Eddy-Strom-Verzögerung [<i>engl.</i> : longitudinal Eddy current delay]
MSD	mittlere quadratische Verschiebung [<i>engl.</i> : mean square displacement]
NMR	Kernmagnetresonanz [<i>engl.</i> : nuclear magnetic resonance]
O/W	Öl-in-Wasser
$P(z,t)$	Diffusionspropagator
PC	Phosphatidylcholin
PDADMAC	Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid)
PE	Phosphatidylethanolamin
PFG	Feldgradientenimpuls [<i>engl.</i> : pulsed field gradient]
PI	Phosphatidylinositol
R	Radius [m]

SB	Sulfobetain (3-(Dodecyl-dimethyl-ammonium)-propansulfonat)
SDS	Natriumdodecylsulfat
SE	Spin Echo
STE	Stimuliertes Echo
t	Zeit [s]
T	absolute Temperatur [K]
W/O	Wasser-in-Öl
w	Massenbruch
W_0	Massenverhältnis Wasser/Tensid
ω_0	Larmor-Frequenz
x	Molenbruch
X_0	molares Verhältnis Wasser/Tensid
X_A^{mic}	Molares Verhältnis von mizellar gebundenem Alkohol pro Tensid
$X_{A/B}$	molares Verhältnis Substanz A/Substanz B
$\langle z^2 \rangle$	mittlere quadratische Verschiebung (MSD) [μm^2]

INHALT

	Seite
1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHER HINTERGRUND	5
2.1 Grundlagen der Diffusion	5
2.2 Diffusionsmessung mittels NMR-Spektroskopie.....	7
2.2.1 Magnetfeldgradienten in der NMR-Spektroskopie	7
2.2.2 Praktische Probleme beim Einsatz von gepulsten Feldgradienten	9
2.2.3 Feldgradientenimpuls-Verfahren zur Diffusionsmessung.....	11
2.3 Selbstdiffusion und Mikroemulsionsstruktur	16
2.4 Diffusion kolloidaler Partikel.....	19
2.5 Adsorptionsdynamik an der flüssigen Wasser/Öl-Grenzfläche	23
3 MATERIAL UND METHODEN	28
3.1 Material	28
3.2 Probenherstellung.....	28
3.3 NMR-Messungen	29
3.3.1 Diffusionsmessungen.....	29
3.3.2 Auswertung der Diffusionsmessungen.....	30
3.3.3 Temperaturkalibrierung und -stabilität	30
4 ERGEBNISSE	32
4.1 Lecithin-basierte Mikroemulsionen	32
4.1.1 Das System Wasser/Asolectin/Isooktan	32
4.1.2 Das System Wasser/Phosphatidylcholin/Isooktan/1-Hexanol.....	36
4.2 Sulfbobetain-basierte Mikroemulsionen	40
4.2.1 Das System Wasser/Sulfbobetain/1-Heptanol	40
4.2.2 Das System Wasser/Sulfbobetain/1-Pentanol/Toluen	43
5 DISKUSSION	46
5.1 Lecithin-basierte Mikroemulsionen	46
5.1.1 Das System Wasser/Asolectin/Isooktan	46
5.1.2 Das System Wasser/Phosphatidylcholin/Isooktan/1-Hexanol.....	56

Inhalt	x
<hr/>	
5.2	Sulfobetain-basierte Mikroemulsionen 61
5.2.1	Das System Wasser/Sulfobetain/1-Heptanol..... 61
5.2.2	Das System Wasser/Sulfobetain/1-Pentanol/Toluen 65
6	ZUSAMMENFASSUNG..... 67
7	ANHANG 70
7.1	Übersicht der verwendeten Substanzen 70
7.2	Probenzusammensetzungen der untersuchten Systeme 73
7.2.1	Lecithin-basierte Systeme..... 73
7.2.2	Sulfobetain-basierte Systeme 76
7.3	NMR-Spektren der untersuchten Systeme 78
8	LITERATURVERZEICHNIS 87

1 EINLEITUNG

Mikroemulsionen sind kolloiddisperse, makroskopisch homogene Mischsysteme von Wasser, Öl und Tensid. Sie bilden sich spontan und treten als thermodynamisch stabile, optisch transparente, isotrope und fluide Lösungen mit extrem niedrigen Grenzflächenspannungen und einem ausgeprägten Solubilisierungsvermögen für weitere Agenzien in Erscheinung. Das Öl ist meist eine apolare Kohlenwasserstoffkomponente; das amphiphile Tensid vereint mit einer polaren Kopfgruppe und einem apolaren Schwanz (meist eine oder mehrere lange Alkylketten) sowohl hydrophile als auch hydrophobe Eigenschaften in einem Molekül. In Abhängigkeit der Eigenschaften des Tensides kann zur Bildung stabiler Mikroemulsionen zusätzlich ein Cotensid – vorwiegend Alkohole mittlerer Kettenlänge (C4-C6) – erforderlich sein. Auf mikroskopischer Ebene bestehen Mikroemulsionen aus einzelnen, durch einen monomolekularen Grenzflächenfilm von Tensid/Cotensid separierten Mikrodomänen aus Wasser und Öl. Die Struktur der Mikrodomänen hängt in entscheidendem Maße von der Balance hydrophiler und lipophiler Bestandteile ab und kann in ein und demselben System durch geeignete Wahl der Komponenten, der Temperatur, des Druckes sowie durch nieder- oder hochmolekulare Zusätze von Öl-Tröpfchen im Wasserkontinuum (O/W) über bikontinuierliche Strukturen von Wasser und Öl hin zu Wasser-Tröpfchen im Ölkontinuum (W/O) variieren. In Tröpfchenstrukturen liegen diskrete, geschlossene Tensidaggregate im Nanometerbereich vor, die – analog zu normalen oder invertierten Mizellen – in ihrer Form von einer sphärischen über ellipsoide und scheibenförmige bis hin zur zylindrischen und wurmförmigen Gestalt reichen können. Für bikontinuierliche Mikroemulsionen werden allgemein Strukturen mit vernachlässigbarer mittlerer Krümmung des großflächig ausgedehnten Tensidfilms diskutiert, in denen fluktuierende Wasser- und Öldomänen als schwammartige Gebilde koexistieren. In Abhängigkeit der Zusammensetzung des Tensidfilmes können auch Moleküle der Wasser- und Ölphase bis zu einem gewissen Maße in den Grenzflächenfilm eindringen. [1-4]

Mikroemulsionen sind komplexe und hoch dynamische Gleichgewichtsstrukturen, die als Resultat der Selbstorganisation in Tensidlösungen entstehen. Ihre Komponenten, unterliegen einem ständigen Austausch zwischen einem aggregat-assoziierten „gebundenen“ und einem „freien“ Zustand im kontinuierlichen Medium, der in der Regel im Submikrosekundenbereich stattfindet. Insbesondere der Austausch der Tensidkomponenten zwischen der Grenzfläche und dem kontinuierlichen Medium führt zu einer größeren

Unordnung und Porosität des Grenzflächenfilmes. Entsprechend der daraus resultierenden erhöhten Flexibilität und Fluidität kommt es zu spontanen Fluktuationen des Tensidfilmes. Auf dieser Grundlage können Partikelkollisionen der sich in ständiger Bewegung befindlichen Tensidaggregate zu einer mit dem Austausch eingeschlossenen Materials verbundenen, vorübergehenden Fusion oder Fragmentierung der Aggregate und zur Bildung von Clustern variabler Größe und Form führen. [5-7]

Aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften besitzen Mikroemulsionen ein breites Anwendungsspektrum in der Wissenschaft und der Industrie. Sie werden als Reaktionscontainer zur Herstellung von Nanopartikeln, für Polymerisationsreaktionen, in der organischen und anorganischen Synthese sowie in der Foto- und Elektrochemie eingesetzt. In der Medizin und pharmazeutischen Industrie finden Mikroemulsionen als Blutersatzmittel und als Container zur gezielten Wirkstoffapplikation Verwendung. Die Biotechnologie interessiert sich für Mikroemulsionen als Medium für enzymatische Reaktionen, zur Immobilisierung von Proteinen und zur Bioseparation. In der tertiären Erdölförderung tragen sie durch das Ausspülen von im porösen Gestein verbleibender Ölreserven zur Verbesserung der Ausbeute bei. Analog finden Mikroemulsionen Einsatz bei der Extraktion von Verunreinigungen und Umweltgiften im Erdreich und Grund- bzw. Abwasser. Weitere Anwendungsgebiete finden Mikroemulsionen in Wasch- und Reinigungsmitteln, als Kraftstoffe und Schmiermittel sowie als chemische Sensoren und flüssige Membranen. Analytische Anwendung sind in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, der elektrokinetischen Chromatographie und der Kapillarelektrophorese bekannt. [4, 8-18]

Die Herstellung von Nanopartikeln ist aufgrund ihrer interessanten Materialeigenschaften, welche zwischen denen einzelner Moleküle und makroskopischer Festkörper rangieren, und der daraus resultierenden neuen Applikationsmöglichkeiten von herausragender wissenschaftlicher und technologischer Bedeutung. Die große Oberfläche im Vergleich zum geringen Volumen führt aufgrund von Oberflächen- und Quanteneffekten zu neuen elektronischen, optischen, magnetischen und metallischen Eigenschaften. Dies eröffnet neue Einsatzmöglichkeiten z.B. als Katalysatoren, Halbleiter, Supraleiter, magnetische Speichermedien oder Beschichtungsmaterialien. [4, 10, 11] Von entscheidender Bedeutung für die resultierenden Eigenschaften der Nanopartikel sind deren Größe und Form. In diesem Zusammenhang bieten O/W- und W/O-Mikroemulsionen aufgrund ihrer gezielt kontrollierbaren Mikrostruktur die Möglichkeit zur Herstellung von Nanopartikeln; auf der Grundlage bikontinuierlicher Mikroemulsionen können mesoporöse Materialien erzeugt werden. [18, 19]

Am Institut für Chemie der Universität Potsdam wurden verschiedene Mikroemulsionssysteme hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit als Templatphasen für die Herstellung von Nanopartikel überprüft. [20-23] Das Ziel bestand darin, Mikroemulsionen mit möglichst kleinen, monodispersen und stabilen Tensidaggregaten zu finden und als Nanoreaktoren zu testen. In diesem Zusammenhang wurde speziell der Einfluss polymerer Zusätze auf die Eigenschaften der Mikroemulsionen untersucht. Eine ausführliche strukturelle Charakterisierung der verwendeten Systeme ist dabei von grundlegendem Interesse. In der vorliegenden Arbeit wurden Mikroemulsionen auf der Basis natürlich vorkommenden sowie gereinigten Lecithins bzw. Sulfobetains bei variablen Zusammensetzungen auf der Grundlage zeitabhängiger Diffusionsmessungen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Die diffusionsgewichtete NMR-Spektroskopie präsentiert sich hierbei aufgrund der zerstörungsfreien und gleichzeitigen Untersuchung der Bewegung aller Einzelkomponenten der komplexen Mischsysteme in der Mikro- bis Millimeter-Skala als außerordentlich viel versprechende Methode. Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen dabei als primäres Ziel die Charakterisierung der Mikrostruktur und der Dynamik der vorliegenden Tensidaggregate sowie deren Beeinflussung durch den Zusatz amphiphiler und/oder makromolekularer Komponenten.

Lecithin ist ein integraler Bestandteil von Biomembranen und kombiniert biologische Verträglichkeit mit interessanten Emulgatoreigenschaften. Natürlich vorkommendes Lecithin, z.B. aus Sojabohnen oder Eigelb, sind Mischungen von Phosphatidylcholin (PC) mit variablen Anteilen strukturell verwandter Phospholipide (z.B. Phosphatidylethanolamin (PE), Phosphatidylinositol (PI), Phosphatidylserin) und Lipide. Das allgemein als Lecithin bezeichnete PC kann durch Reinigung aus natürlichen Ressourcen gewonnen werden. In Wasser/PC/Öl-Systemen bilden sich in Abhängigkeit von der Ölkomponente isotrope, viskose Organogele. [24-28] Sie wurden hauptsächlich in den Ölphasen Cyclohexan, Isooktan und n-Dekan mit Methoden der NMR-Spektroskopie [25, 27-35] und der Licht- bzw. Kleinwinkelneutronenstreuung [34-42] untersucht. Nach Zugabe geringer Mengen Wassers wachsen inverse Lecithin-Mizellen in Öl ein-dimensional und bilden sehr lange, flexible, zylindrische inverse Mizellen mit einer relativ langen Lebenszeit. Oberhalb einer kritischen Tensidkonzentration bilden sich verknäulte und querverlinkte Netzwerke wurmartiger Riesenmizellen, welche in mehrfacher Hinsicht mit klassischen, semi-konzentrierten Polymerlösungen vergleichbar sind. Da Mizellen jedoch reversibel brechen und rekombinieren können, zeigen sie verschiedenes dynamisches Verhalten. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von „lebenden Polymeren“ bzw. „lebenden Netzwerken“. Die

Translationsbewegung von Lecithin in diesen lebenden Polymeren ist bei kurzen Beobachtungszeiten durch anormal verlangsamte Selbstdiffusion entlang der gekrümmten Grenzfläche zwischen den Verknüpfungspunkten des mizellaren Netzwerkes charakterisiert; bei längeren Zeiten werden die Verknüpfungspunkte des Netzwerkes sehr oft passiert und es wird der Übergang zu normaler Selbstdiffusion beobachtet. [33, 43, 44] Die Bildung von Gelen wurde allerdings nur in Systemen mit gereinigtem Lecithin beobachtet. [24, 25] Der gezielte Zusatz von Alkohol als Cotensid resultiert in der Bildung klassischer, niedrigviskoser Mikroemulsionen. [45-48] In Abhängigkeit der Zusammensetzung und des Alkoholgehaltes wurden O/W-, W/O- oder bikontinuierliche Strukturen erhalten. Darüber hinaus bildete sich mit einer natürlichen Lecithin-Mischung eine stabile Mikroemulsion auch ohne explizite Zugabe von Cotensid. [20] Über die Mikrostruktur und Dynamik dieser komplexen Systeme ist bisher wenig bekannt.

Die vorliegende Arbeit behandelt in Kapitel 2 die Grundlagen der Diffusion, ihrer Messung mit Methoden der NMR-Spektroskopie und deren Beeinflussung durch aggregierte kolloidale Systeme. In Kapitel 3 sind die allgemeinen experimentellen Details der vorgenommenen Untersuchungen zusammengestellt. Die Ergebnisse der untersuchten Mikroemulsionssysteme werden schließlich in Kapitel 4 vorgestellt und in Kapitel 5 diskutiert. Detaillierte Angaben zu den untersuchten Systemen sowie deren NMR-Spektren sind im Anhang zu finden.

2 THEORETISCHER HINTERGRUND

2.1 Grundlagen der Diffusion

Die Diffusion gehört zu den fundamentalsten Formen des Transportes von Materie und bildet die Grundlage zahlreicher chemischer und biochemischer Prozesse. Sie resultiert aus der in Abbildung 2.1 schematisch dargestellten, thermisch induzierten, ungeordneten, zufälligen Bewegung von Molekülen oder Partikeln in Lösung, welche nach ihrem Entdecker, dem Botaniker Robert Brown, der die irreguläre Bewegung von in Wasser suspendierten Pollen unter dem Mikroskop beobachtete [49], als Brownsche Bewegung bezeichnet wird. Diffusionsprozesse können auf der Grundlage der Fickschen Diffusionsgleichung (2.1) [50] quantitativ beschrieben werden.

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}^2} \quad (2.1)$$

Die mit der Diffusion verbundene zeitliche und räumliche Änderung einer beliebigen molekularen Eigenschaft Ψ ist vollständig durch den Diffusionskoeffizienten D charakterisiert.

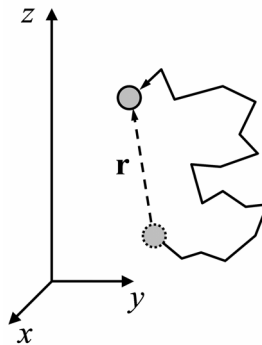


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Brownschen Bewegung eines Partikels, die während der Beobachtungszeit in einer räumlichen Verschiebung \mathbf{r} resultiert.

Man unterscheidet zwei wesentliche Formen der (lateralen) Diffusion: (i) die Transportdiffusion und (ii) die Selbstdiffusion. Transportdiffusion tritt in Systemen mit räumlichen Unterschieden in der Partikelkonzentration (genauer: des chemischen Potentials) auf und beschreibt nach Beobachtungen Ficks an Kochsalzlösungen [50] die kollektive Teilchenbewegung, d.h. den makroskopisch beobachtbaren Nettomolekülfluss, vom Ort höherer zum Ort niedrigerer Teilchendichte. Dagegen beschreibt die Selbstdiffusion die

Brownsche Bewegung einzelner Teilchen in Abwesenheit von Konzentrationsgradienten. Sie ist der zentrale Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Nachfolgend werden daher die Begriffe der Selbstdiffusion und Diffusion gleichbedeutend für die Brownsche Bewegung in Abwesenheit von Konzentrationsgradienten verwendet.

Für eine genauere Betrachtung der Selbstdiffusion sei auf die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellte Zufallsbewegung eines Partikels in einer unbegrenzten, homogenen und isotropen Lösung bei unendlicher Verdünnung, d.h. ohne Wechselwirkungen mit anderen gelösten Partikeln, verwiesen. Da die Zufallsbewegung in homogenen Medien mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in alle Richtungen des Raumes stattfindet, soll – aus Gründen der experimentellen Limitierung in dieser Arbeit auf die Beobachtung nur einer Raumrichtung – nachfolgend nur die Bewegungskomponente entlang der z -Koordinate betrachtet werden. Als Resultat dieser Bewegung beobachtet man eine Verschiebung des Partikels im Raum. Die Wahrscheinlichkeit $P(z,t)$, dass ein Partikel während der Beobachtungszeit t um eine Strecke z verschoben wird, ist durch den Gauß-förmigen Diffusions-Propagator in Gleichung (2.2) gegeben. Man erhält $P(z,t)$ als Lösung der Diffusionsgleichung (2.1). [51]

$$P(z,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \quad (2.2)$$

Beobachtet man ein Partikel sehr viele Male oder eine große Anzahl von Partikeln gleicher Sorte, so ergibt sich im Mittel eine Verschiebung von $\langle z \rangle = 0$, da positive und negative Verschiebungen gleich wahrscheinlich sind. Dagegen hängt die mittlere quadratische Verschiebung $\langle z^2 \rangle$ (MSD [*engl.*: mean square displacement]) des Teilchens während des Untersuchungszeitraumes t in charakteristischer Weise von der Selbstdiffusion der Partikel ab. Dieser Zusammenhang wird durch die fundamentale Einstein-Smoluchowski-Gleichung (2.3) beschrieben. [52, 53]

$$\langle z^2(t) \rangle = 2Dt \quad (2.3)$$

Die Gleichungen (2.2) und (2.3) beschreiben den Fall der normalen oder Gauß-Diffusion. Sie gelten streng nur für die rein zufällige Bewegung, d.h. ohne Korrelationen oder Erinnerungseffekten zwischen den einzelnen Elementarschritten, in einem unendlichen, homogenen und isotropen Medium für ausreichend lange Beobachtungszeiten. Weicht der Diffusions-Propagator von der Gauß-Form in Gleichung (2.2) ab oder wächst die MSD nicht linear mit der Beobachtungszeit, liegt keine normale Diffusion vor. Man spricht dann von anormaler Diffusion. Solches Verhalten tritt häufig in begrenzten, heterogenen sowie zeitlich

und/oder räumlich ungeordneten Systemen auf. [54, 55] Die Zeitabhängigkeit der MSD kann im Falle anormaler Diffusion mit der verallgemeinerten Einstein-Smoluchowski-Beziehung

$$\langle z^2(t) \rangle = 2Dt^\kappa \quad (2.4)$$

beschrieben werden. Auf der Basis des Diffusionsexponenten κ unterteilt man anormale Diffusion in (i) verlangsamte (Sub-) Diffusion für $0 < \kappa < 1$ und (ii) beschleunigte (Super-) Diffusion für $\kappa > 1$. Im Falle von $\kappa = 1$ erhält man die lineare Zeitabhängigkeit der MSD für normale Diffusion.

Der molekulare Selbstdiffusionskoeffizient D steht nach der Stokes-Einstein-Gleichung (2.5) in enger Beziehung zum hydrodynamischen Radius R eines Partikels. [52]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R} \quad (2.5)$$

Hierbei sind k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und η_0 die Viskosität des Mediums. Gleichung (2.5) gilt strikt nur für im Verhältnis zum Lösungsmittel große, kugelförmige Partikel bei unendlicher Verdünnung. Für die Beschreibung komplexerer Partikelgestalten, spezifischer Wechselwirkungen, konzentrierter Systeme oder diffundierender Spezies in der Größenordnung der Moleküle des Mediums ist der Reibungskoeffizient ($f = 6\pi\eta_0 R$) im Nenner von Gleichung (2.5) entsprechend zu modifizieren. [56]

2.2 Diffusionsmessung mittels NMR-Spektroskopie

Die Kernmagnetresonanz (NMR [*engl.*: nuclear magnetic resonance])-Spektroskopie stellt eine etablierte Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung von Molekülstrukturen und dynamischen Prozessen dar. [57-59] Ihre Funktionsweise ist in der Literatur (z.B. [60-63]) ausführlich beschrieben und wird hier nicht näher vertieft. Lediglich die in dieser Arbeit verwendete NMR-Spektroskopie mittels Feldgradientenimpulsen (PFG [*engl.*: pulsed field gradient]) wird in der Folge detaillierter betrachtet.

2.2.1 Magnetfeldgradienten in der NMR-Spektroskopie

In der modernen NMR-Spektroskopie finden Magnetfeldgradienten verbreitete Anwendung, wie z.B. zur Untersuchung von Transportprozessen, zur Auswahl gewünschter bzw. Unterdrückung ungewünschter Kohärenzordnungen, zur Lösungsmittelunterdrückung

und zur Spektrenvereinfachung. [64-70] Zur Verdeutlichung der Wirkungsweise von Magnetfeldgradienten auf Kernspins betrachten wir zunächst die Larmor-Gleichung [62]

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (2.6)$$

Die Präzessions- oder Larmorfrequenz ω_0 der Kernspins hängt entscheidend von der Stärke des statischen Magnetfeldes B_0 , welches in z -Richtung orientiert sein soll, ab. γ ist das gyromagnetische Verhältnis der untersuchten Kernsorte. Der geringe Einfluss der Abschirmungskonstante σ wurde aufgrund der gleichen Transporteigenschaften aller einem Molekül zugehörigen NMR-aktiven Kerne vernachlässigt. Im homogenen statischen Magnetfeld B_0 ist die Larmorfrequenz nach Gleichung (2.6) an jedem Ort der Probe identisch.

Die Anwendung eines konstanten Magnetfeldgradienten $g = dB_z/dz$ parallel zu B_0 (also in z -Richtung) führt zu einem positionsabhängigen, linear über das aktive Probenvolumen variierenden, effektiven Magnetfeld $B(z) = B_0 + gz$. Die Konsequenz der (kontrollierten) Inhomogenität des Magnetfeldes ist eine ortsabhängige Präzessionsfrequenz $\omega(z)$,

$$\omega(z) = \omega_0 + \gamma gz, \quad (2.7)$$

welche eine Markierung der Position der Kernspins im Magnetfeld bezüglich der Richtung des Gradienten zulässt. Gleichung (2.7) ist gültig für Ein-Quantenkohärenzen. Für n -Quantenkohärenzen bewirkt ein Gradient g einen n -fachen Effekt, d.h. für Doppel-Quantenkohärenzen wird der Gradienteneffekt verdoppelt, während Null-Quantenkohärenzen nicht beeinflusst werden. [66] In Abbildung 2.2 ist der Effekt eines z -Gradienten auf die transversale Magnetisierung in der xy -Ebene des mit ω_0 rotierenden Koordinatensystems schematisch dargestellt. Entsprechend ihrer z -Position im effektiven Magnetfeld $B(z)$ eilen einige Kernspins dem rotierenden Koordinatensystem voraus, während andere zurückbleiben. Es kommt zu einem ortsabhängigen Verlust der Phasenkohärenz (Dephasierung) der Kernspinvektoren in der xy -Ebene. Das Ausmaß der Dephasierung aufgrund eines PFG ist proportional zu dessen Dauer δ und Stärke g und resultiert im rotierenden Koordinatensystem in einer ortsabhängigen Phasenverschiebung $\phi(z) = \gamma g \delta z$. Dieser Effekt wird in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie zur Beseitigung unerwünschter, transversaler Magnetisierung ausgenutzt.

Es bleibt zu bemerken, dass die PFG-NMR nicht auf den Einsatz konstanter Gradienten in Form von Rechteckimpulsen beschränkt ist. Häufig werden trapez- und

sinusförmige PFG zur Reduzierung instrumenteller Probleme aufgrund der Gradientenerzeugung (siehe Kapitel 2.2.2) eingesetzt. Entscheidend für den Effekt eines zeitlich variablen PFG $g(t)$ ist letztendlich dessen effektive Fläche q ,

$$q = \gamma \int_0^{\delta} g(t) dt = \gamma g \delta. \quad (2.8)$$

Im Vergleich zu Rechteckimpulsen ist die Effektivität geformter PFG entsprechend dem Verlust an Gradientenfläche reduziert.

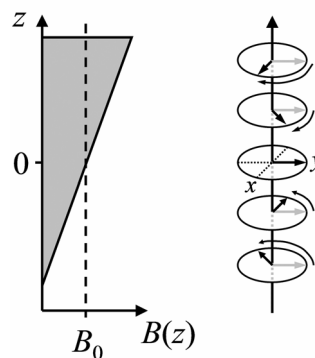


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Dephasierungseffektes eines Magnetfeldgradienten in z -Richtung auf die transversale Magnetisierung im rotierenden Koordinatensystem an verschiedenen Positionen im resultierenden ortsabhängigen Magnetfeld $B(z)$.

2.2.2 Praktische Probleme beim Einsatz von gepulsten Feldgradienten

Der Einsatz von PFG in der NMR-spektroskopischen Praxis ist mit verschiedenen, zum Teil instrumentell bedingten Komplikationen verbunden. [64, 68, 69, 71, 72] Das sind (i) transiente Magnetfelder infolge der Gradientenschaltung, (ii) konstante Hintergrund- und interne Feldgradienten und (iii) unerwünschter Fluss in der Probe. Aufgrund von J-Modulation und Kreuzrelaxation können weitere Störeffekte auftreten.

Durch das schnelle Ein- und Ausschalten der Gradientenimpulse werden in der Umgebung der Gradientenspulen so genannte Eddy-Ströme induziert. Diese erzeugen im Probenraum ihrer Ursache entgegen gerichtete, langsam abklingende Magnetfelder. Eddy-Ströme führen im resultierenden NMR-Spektrum zu Phasenveränderungen, anormalen Signalverlusten und Linienverbreiterung. Insbesondere durch starke PFG kann es aufgrund der Beeinflussung des statischen Magnetfeldes und des Lock-Systems zu Oszillationen oder zumindest Verschiebungen von B_0 und daraus resultierend zu Störungen der Basislinie im NMR-Spektrum kommen. Das Abklingverhalten der Eddy-Ströme und der damit

verbundenen transienten Magnetfelder bestimmt letztlich die Wartezeit nach einem PFG bis zur Datenaufnahme, was insbesondere bei schneller transversaler (T_2 -) Relaxation problematisch ist. Moderne Gradientensysteme bieten hier bereits instrumentell effektive Möglichkeiten zur Reduzierung von Eddy-Strömen. Durch die Verwendung aktiv abgeschirmter Gradientenspulen wird die Erzeugung der PFG weitestgehend auf das aktive Probenvolumen begrenzt und in dessen Umgebung minimiert. Weiterhin können durch gezielte Über- und Untersteuerung während der Gradientenverstärkung („Pre-emphasis“) [73] die durch Eddy-Ströme induzierten Felder kompensiert und die resultierende Gradientenform optimiert werden. Der Einfluss verbleibender Eddy-Ströme auf das NMR-Signal kann in modernen Impulstechniken durch geformte PFG mit definierten Anstiegs- und Abfallzeiten, bipolare (selbstkompensierende) Gradientenimpulse sowie durch Speicherung longitudinaler Magnetisierung während eines zusätzlichen Abklingintervalls für Eddy-Ströme vor der Signalaufnahme weiter minimiert werden. [74-76] Daneben existieren auch Methoden zur Nachbearbeitung von mit Eddy-Strom-Effekten behafteten NMR-Daten. [77, 78]

Während einer PFG-NMR-Messung sind idealerweise, außer den eingestrahnten, keine anderen Gradienten wirksam. Aufgrund von kleinen Potentialdifferenzen zwischen Spektrometerteilen und elektrischem Rauschen im Gradientenverstärker können jedoch Hintergrundgradienten und darüber hinaus durch räumliche Unterschiede der magnetischen Suszeptibilität in realen Proben interne Gradienten entstehen. Diese zusätzlichen Gradienten verfälschen einerseits den Effekt der gezielt eingesetzten PFG und rufen andererseits zusätzliche Kopplungsterme mit dem Hauptmagnetfeld hervor. Zur Reduzierung des Dephasierungseffekts von Hintergrund- und internen Gradienten werden in Impulssequenzen häufig zusätzliche 180° -Impulse zur Refokussierung eingesetzt. [79] Die Unterdrückung des Kopplungsterms zwischen Hauptmagnetfeld und Hintergrund- bzw. internen Gradienten ist weitaus schwieriger und kann durch Anwendung sehr viel größerer PFG im Vergleich zu den Störgradienten erfolgen. Ist dies nicht möglich, schaffen Impulssequenzen mit bipolaren Gradienten in Kombination mit der Speicherung longitudinaler Magnetisierung während der Diffusionszeit Abhilfe. [80]

Die Kontrolle der Probentemperatur erfolgt in der NMR in der Regel durch Umspülen der Probe mit erwärmter Luft bzw. kaltem Stickstoffgas von unten. Entlang der Längsachse der Probe können bei ungünstiger Konstruktion des Probenkopfes Temperaturgradienten entstehen, welche in unerwünschtem Fluss aufgrund von Konvektion resultieren. In Diffusionsmessungen führt dies zu erhöhten Diffusionskoeffizienten. Die Minimierung von Konvektionseffekten gelingt an erster Stelle durch eine verbesserte Temperaturkontrolle, aber

auch durch Verringerung des Durchmessers und der Höhe der Probe, der Vergrößerung der Probenviskosität sowie durch Probenrotation und konvektionskompensierte Impulssequenzen. [79, 81-84] Die durch Übertragung mechanischer Vibrationen aufgrund der Gradientenschaltung oder zu hoher Gasströme bei der Temperierung erzeugte Probenbewegung ist ebenfalls eine Quelle unerwünschten Flusses.

2.2.3 Feldgradientenimpuls-Verfahren zur Diffusionsmessung

Die Messung von Diffusionskoeffizienten mittels NMR basiert auf der Erzeugung von Spin-Echo (SE) [85] bzw. Stimulierten-Echo (STE) [86] unter Verwendung von PFG. Es existieren eine Reihe hoch entwickelter Impulssequenzen zur Diffusionsmessung. [87] Das Grundprinzip basiert jedoch in allen Fällen auf dem PFG-SE- [88] und dem PFG-STE- [89] Impulsverfahren.

Bei der PFG-SE-Impulssequenz in Abbildung 2.3 wird mit Hilfe des 90° -Impulses aus der in z -Richtung orientierten Gleichgewichtsmagnetisierung zunächst Quermagnetisierung erzeugt. Unter dem Einfluss der T_2 -Relaxation verlieren die einzelnen Kernspins während des Intervalls τ_2 ihre Phasenkohärenz und fächern in der xy -Ebene auf. Der zentrale 180° -Impuls bewirkt eine Phaseninversion und die Refokussierung der Kernspins, so dass es nach dem zweiten τ_2 -Intervall zur Ausbildung eines Spin-Echos kommt. Die beiden PFG dienen zur Kodierung der Ortsinformation der Kernspins. Ihr Abstand Δ bestimmt die Zeitskala der Diffusionsmessung.

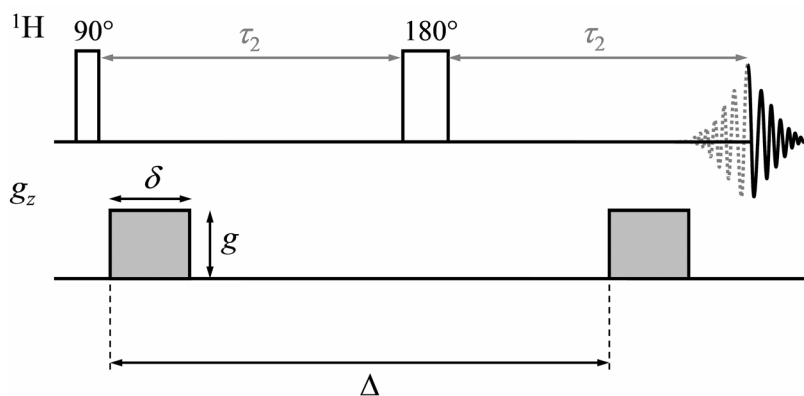


Abbildung 2.3: Impulssequenz des PFG-SE-Experimentes.

Das Prinzip der Messung von Diffusionskoeffizienten mittels PFG-NMR ist in Abbildung 2.4 am Beispiel eines ortsfesten Kernspins 1 (gepunktete Linie) und eines beweglichen Kernspins 2 (durchgezogene Linie) im rotierenden Koordinatensystem während der PFG-SE-

Impulssequenz (unter Vernachlässigung von T_2 -Effekten) schematisch dargestellt. Die nach dem 90° -Impuls phasenkohärent in der xy -Ebene vorliegenden Kernspins (a) erfahren unter dem Einfluss des ersten PFG ihrer (gleichen) Anfangspositionen $z_1^A = z_2^A$ entsprechende Phasenverschiebungen $qz_1^A = qz_2^A$ im rotierenden Koordinatensystem (b). Die Invertierung der Kernspins durch den 180° -Impuls führt zur Umkehr des Vorzeichens der Phasenverschiebungen, d.h. $-qz_1^A$ und $-qz_2^A$ (c). Während der ortsfeste Kernspin seine Anfangsposition z_1^A beibehält, diffundiert der bewegliche Spin während der Diffusionszeit Δ zu einer anderen Position z_2^B . Entsprechend ihrer unterschiedlichen Endpositionen erfahren die Kernspins durch den zweiten PFG, welcher dem ersten genau gleichen sollte, nun verschiedene Phasenverschiebungen qz_1^A und qz_2^B (d). In der Summe beider PFG-induzierter Phasenverschiebungen resultiert für den beweglichen Spin 2 eine seiner Verschiebung in z -Richtung entsprechende Phasenänderung $q\Delta z_2 = -qz_2^A + qz_2^B$, während sich beim ortsfesten Kernspin 1 die Phasenverschiebungen genau aufheben ($-qz_1^A + qz_1^A = 0$) (e).

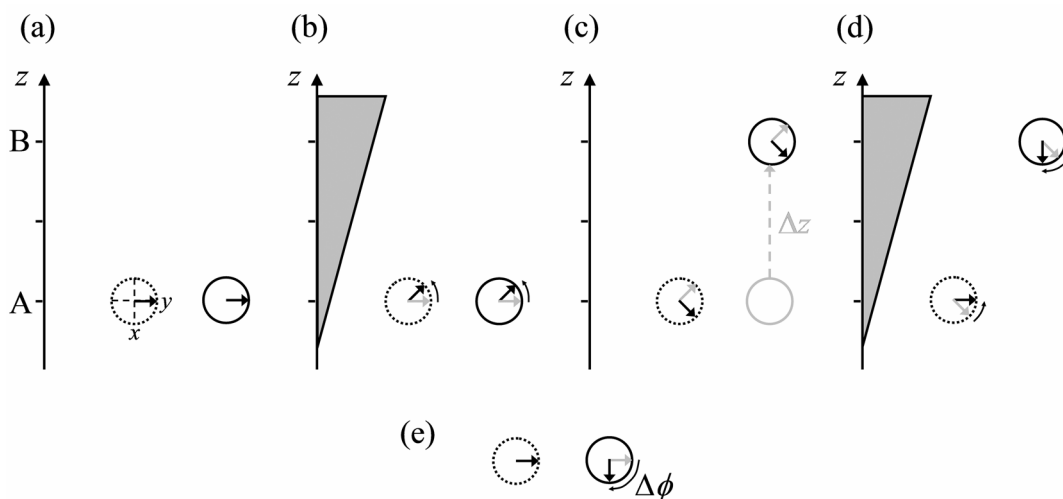


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Spindynamik eines ortsfesten Kernspins 1 (links) und eines diffundierenden Kernspins 2 (rechts) im rotierenden Koordinatensystem während des PFG-SE-Experimentes: (a) nach dem 90° -Impuls, (b) nach dem ersten PFG, (c) nach dem zentralen 180° -Impuls und (d) nach dem zweiten PFG. (e) Das Resultat von (a)–(d) ist eine von der Verschiebung Δz abhängige Phasenänderung $\Delta\phi$.

Im Ensemblemittel führen die z -Verschiebungen der Kernspins zu einer gradientenabhängigen Dämpfung der transversalen Magnetisierung $E(q,t)$ nach [65, 70]

$$E(q,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(z,t) \cos(qz) dz, \quad (2.9)$$

wobei der Diffusionspropagator $P(z,t)$ den molekularen Diffusionsprozess beschreibt. Unter Annahme normaler Diffusion besitzt $P(z,t)$ eine Gauß-Form und man erhält mit Gleichung (2.2) für die Dämpfung des NMR-Signals

$$E(q,t) = \frac{I(q,t)}{I(0,t)} = \exp(-Dq^2t) \quad (2.10)$$

mit $t = \Delta - \delta/3$. Der Korrekturterm $\delta/3$ berücksichtigt die endliche Breite der Gradientenimpulse. $I(q,t)$ und $I(0,t)$ sind die Signalintensitäten in Gegenwart und Abwesenheit von Gradienten. Unabhängig von Diffusionseffekten trägt auch die bisher vernachlässigte T_2 -Relaxation während der Intervalle τ_2 zur Signalabnahme bei. Durch die Bildung des Quotienten $E(q,t) = I(q,t)/I(0,t)$ wird die Separierung von Diffusions- und Relaxationseffekten möglich, was die Vernachlässigung eines zusätzlichen Relaxationsterms in Gleichung (2.10) rechtfertigt. Mit der Einstein-Smoluchowski-Beziehung (2.3) ergibt sich schließlich eine direkte Beziehung zwischen der MSD und der Dämpfung des NMR-Signals,

$$E(q,t) = \exp\left(-\frac{1}{2}q^2 \langle z^2(t) \rangle\right). \quad (2.11)$$

Gleichung (2.11) gilt in erster Näherung auch, wenn der Propagator $P(z,t)$ von der Gauß-Form in Gleichung (2.2) abweicht. [54, 90-92] Auf diese Weise ist auch im Falle anormaler Diffusion die Bestimmung der MSD möglich. Der Einfluss eines konstanten Flusses, d.h. des kohärenten Transportes der Kernspins in eine Richtung, der Geschwindigkeit v entlang der Gradientenrichtung auf das NMR-Signal kann durch den zusätzlichen Term $iqv\Delta$ im Exponentialteil der Gleichung (2.10) beschrieben werden. [64, 70] Hierbei ist $i = \sqrt{-1}$ die imaginäre Einheit. Folglich verursacht Fluss in Gegenwart von Magnetfeldgradienten eine Nettophasenverschiebung und Selbstdiffusion eine Dämpfung des NMR-Signals.

Die Charakterisierung der molekularen Selbstdiffusion nach Gleichung (2.10) ist prinzipiell durch die Variation der Gradientenfläche q , also von g oder δ , bzw. der Diffusionszeit Δ möglich. In der Praxis arbeitet man häufig bei variablem g und hält δ und Δ konstant, um den Einfluss von Relaxationseffekten auf die Dämpfung des NMR-Signals möglichst konstant zu halten. Als Resultat erhält man eine Serie von NMR-Spektren (*pseudo*-2D-Spektrum) mit in Abhängigkeit von der Gradientenstärke variierenden Signalintensitäten. Beispielhaft ist in Abbildung 2.5 die Dämpfung des ^1H -NMR-Signals einer D_2O -Probe mit Spuren undeuterten Wassers dargestellt. Der Diffusionskoeffizient bzw. die MSD ist auf einfache Weise durch nichtlineare Kurvenanpassung der funktionalen Zusammenhänge in

Gleichung (2.10) bzw. (2.11) an die experimentelle Signaldämpfung $E(q,t)$ zugänglich. Darüber hinaus können mit Methoden der diffusions-gewichteten NMR-Spektroskopie (DOSY [engl.: diffusion-ordered NMR spectroscopy]) die NMR-Spektren komplexer Mischungen auf der Basis verschiedener Diffusionskoeffizienten der Komponenten in ihre Bestandteile zerlegt werden, wobei auch die Kopplung mit modernen Methoden der 2D-NMR, wie z.B. COSY, NOESY, TOCSY oder HMQC, zur Strukturaufklärung möglich ist. [68, 69]

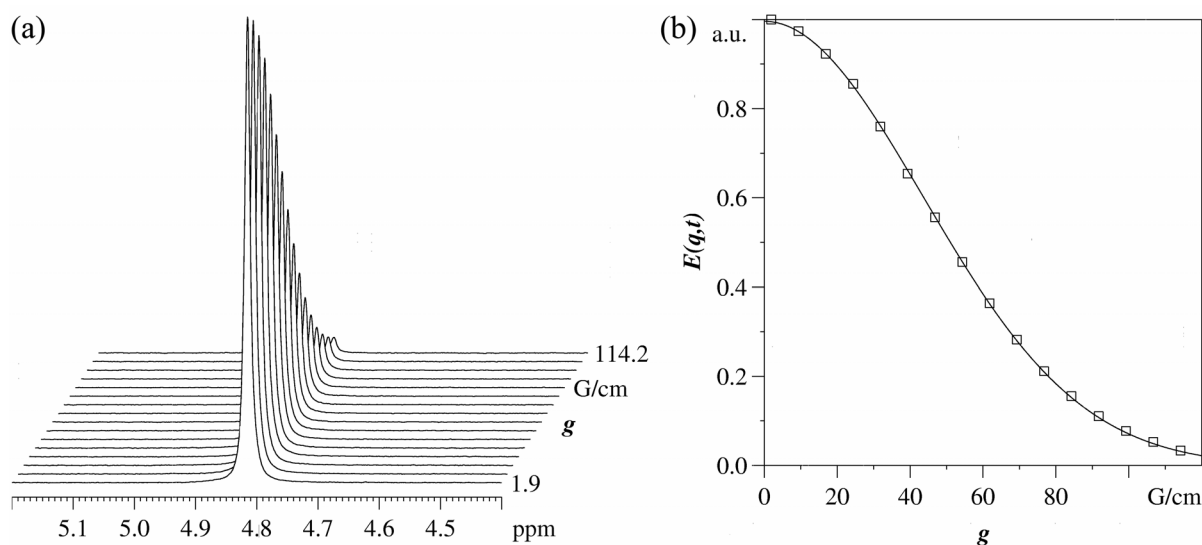


Abbildung 2.5: Dämpfung des ^1H -NMR-Signals von Wasser (Spuren in D_2O) in Abhängigkeit der Gradientenstärke g während eines Diffusionsexperimentes: (a) pseudo-2D NMR-Spektrum und (b) monoexponentieller Fit nach Gleichung (2.10).

Aufgrund des Vorliegens transversaler Magnetisierung während der gesamten Diffusionszeit Δ ist der Einsatz des PFG-SE-Experimentes stark limitiert. Insbesondere in großen, sich langsam bewegenden Molekülen kann es aufgrund sehr schnell ablaufender transversaler Relaxation zum totalen Verlust detektierbarer Magnetisierung kommen. Abhilfe bietet hier das PFG-STE-Experiment in Abbildung 2.6. Der zentrale 180° -Impuls der PFG-SE-Sequenz ist dabei durch zwei 90° -Impulse ersetzt. Die mit dem ersten 90° -Impuls erzeugte transversale Magnetisierung wird nach Kodierung der Startposition der Kernspins durch den ersten PFG mittels des zweiten 90° -Impulses in longitudinaler Richtung gespeichert. Auf diese Weise ist sie während des folgenden Intervalls τ_1 von der in aller Regel sehr viel langsamer ablaufenden T_1 -Relaxation betroffen, wodurch eine Verlängerung der Diffusionszeit ermöglicht wird. Durch den dritten 90° -Impuls wird wieder Quermagnetisierung erzeugt und die Endposition der Kernspins durch den zweiten PFG

markiert. Nach Ablauf eines weiteren τ_2 -Intervalls bildet sich ein stimuliertes Echo aus, dessen Dämpfung durch Gleichung (2.11) beschrieben wird. Im Vergleich zur Magnetisierung im Gleichgewicht verliert man beim STE die Hälfte des Signals, da durch den zweiten 90° -Impuls nur entweder die x - oder die y -Komponente der Quermagnetisierung in z -Richtung gebracht wird, während die andere in der xy -Ebene verbleibt und im Verlauf von τ_1 durch zusätzliche Spoilergradienten dephasiert werden kann.

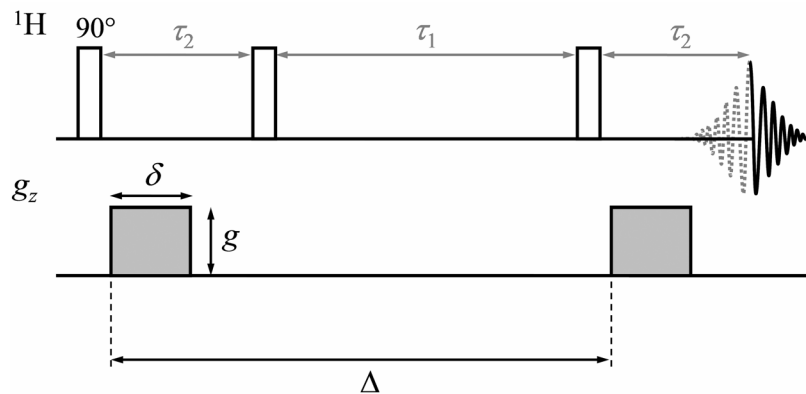


Abbildung 2.6: *Impulssequenz des PFG-STE-Experimentes.*

Unabhängig vom mehr oder weniger starken Einfluss transversaler Relaxation bestehen sowohl beim SE- als auch STE-Verfahren – insbesondere bei der Verwendung starker Gradienten – die in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Probleme mit langsam abklingenden Eddy-Strömen, die bis in die Datenaufnahme hinein bestehen und zu Störungen des resultierenden NMR-Spektrums führen können. Es ist dann notwendig, die Datenaufnahme nach dem letzten PFG ausreichend lang zu verzögern. Dies kann durch eine Verlängerung von τ_2 erreicht werden, was allerdings mit einem Signalverlust durch T_2 -Relaxation einhergeht. Speichert man hingegen die transversale Magnetisierung nach erfolgter Markierung der Endpositionen der Kernspins mittels PFG durch einen 90° -Impuls in longitudinaler Richtung, kann man unter dem Einfluss von T_1 -Relaxation das Abklingen von Eddy-Strömen abwarten und durch einen weiteren 90° -Impuls detektierbare Quermagnetisierung erzeugen. Kombiniert man das Prinzip der longitudinalen Eddy-Strom-Verzögerung (LED [*engl.*: longitudinal Eddy current delay]) [74] zusätzlich mit bipolaren Gradientenimpulspaaren (BPP [*engl.*: bipolar pulse pair]) resultiert die in dieser Arbeit ausschließlich verwendete BPPLD-Impulssequenz [75] in Abbildung 2.7. Da in einem BPP zwei Gradienten entgegen gesetzter Polarität durch einen 180° -Impuls getrennt sind, erreicht man die Selbstkompensation von Eddy-Strömen und darüber hinaus die Aufhebung von

(typischerweise Wasser und Öl) in Gegenwart von Amphiphil. Die gebildete Mikrostruktur kann von Öl-in-Wasser (O/W)-Tröpfchen (a) über sich schwammartig durchdringende (bikontinuierliche) Strukturen (b) bis zu Wasser-in-Öl (W/O)-Tröpfchen variieren. Liegen kleine Tröpfchen des einen im Kontinuum des anderen Mediums vor, so ist für die Moleküle des kontinuierlichen Mediums nahezu uneingeschränkte Diffusion über makroskopische Distanzen möglich. Sie ist vergleichbar mit der Selbstdiffusion in der reinen Flüssigkeit. In diesem Zusammenhang wird häufig der reduzierte Diffusionskoeffizient D/D_0 als Verhältnis von beobachteter zu freier Diffusion benutzt. Die Selbstdiffusion der Moleküle der dispergierten Phase ist dagegen nur innerhalb der einschließenden Tensidaggregate möglich und daher in Abhängigkeit von deren Größe und Form im Vergleich zur Diffusion der entsprechenden reinen Komponente mehr oder weniger stark eingeschränkt. In bikontinuierlichen Mikroemulsionen koexistieren weit ausgedehnte kontinuierliche Domänen beider Lösungsmittel, in denen die Moleküle uneingeschränkt diffundieren können. Entsprechend der ein- oder zweidimensionalen Kontinuität der Mikrodomänen liegt die Selbstdiffusion der Lösungsmittelmoleküle in der Größenordnung von $1/3$ oder $2/3$ der dreidimensional uneingeschränkten Diffusion in den reinen Komponenten.

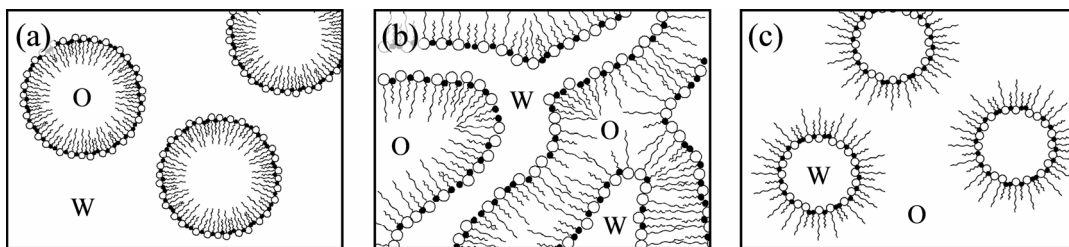


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der verschiedenen Mikrostruktur in einer (a) Öl-in-Wasser (O/W)-, (b) bikontinuierlichen und (c) Wasser-in-Öl (W/O)-Mikroemulsion. Die Grenzfläche zwischen Wasser (W) und Öl (O) ist durch Tensid- und Cotensidmoleküle besetzt.

Die Moleküle des kontinuierlichen Mediums erfahren aufgrund des durch die Anwesenheit der dispergierten Tröpfchen ausgeschlossenen Volumens (Obstruktionseffekt) eine Hinderung ihres Diffusionspfades. Dieser Effekt ist abhängig vom Volumen der dispergierten Phase und insbesondere auch von der Form und Größe der vorliegenden Tensidaggregate. [97] Für sphärische und lang gestreckte ellipsoide Aggregate erhält man allgemein geringe Obstruktionseffekte; für scheibenförmige Aggregate können in Abhängigkeit des axialen Verhältnisses starke Obstruktionseffekte auftreten. Im Falle von Aggregaten sphärischer Geometrie kann die Hinderung der Diffusion der sehr viel kleineren

Lösungsmittelmoleküle aufgrund von Obstruktionseffekten in Abhängigkeit vom Volumen der mizellaren Phase ϕ durch Gleichung (2.12) beschrieben werden.

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}\phi} \quad (2.12)$$

Informationen zur Größe und Form der dispergierten Partikel kann auch aus der Diffusion des Tensides, welches an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl adsorbiert ist, gewonnen werden. Die Bewegung des Tensides reflektiert in erster Näherung direkt die Diffusion des gesamten diskreten Tensidaggregates. Die Selbstdiffusion eines kolloidalen Partikels ist durch die Stokes-Einstein-Beziehung (2.5) mit dessen Radius verbunden. Gleichung (2.5) ist strikt nur in Abwesenheit von Wechselwirkungen, d.h. bei unendlicher Verdünnung, für sphärische Partikel gültig. Sie kann jedoch auch als Definition des hydrodynamischen Radius für Partikel beliebiger Form angesehen werden. Da aggregierte Systeme nicht beliebig verdünnbar sind, ohne ihre Eigenschaften und Struktur zu verändern, können zur Beschreibung konzentrationsbedingter Wechselwirkungen verschiedene Modelle herangezogen werden. Eine ausführliche Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion kolloidaler Partikel ist im Abschnitt 2.4 zu finden. In bikontinuierlichen Mikroemulsionen erfolgt die Bewegung des Tensides zwar behindert aber dennoch uneingeschränkt entlang des ausgedehnten Grenzflächenfilms.

Die Interpretation der Diffusionsdaten hinsichtlich der Form und Größe von Tensidaggregaten kann durch Solvationseffekte, welche in der gleichen Größenordnung wie Obstruktionseffekte liegen können, erheblich erschwert werden. Solvationseffekte nehmen mit der Tensidkonzentration zu und müssen sorgfältig von Obstruktionseffekten separiert werden. Wenn darüber hinaus Mikroemulsionskomponenten sowohl im kontinuierlichen Medium als auch mit dem Aggregat diffundieren können, so erhält man einen populationsgewichteten mittleren Diffusionskoeffizienten

$$D = x_b D_b + x_f D_f. \quad (2.13)$$

Dabei bezeichnen x_b und x_f die Molenbrüche der im Aggregat gebundenen und frei im Medium befindlichen Moleküle einer Komponente; D_b und D_f sind die Diffusionskoeffizienten der aggregatgebundenen und freien Spezies. Entsprechend wird für aggregatassoziierte Moleküle des kontinuierlichen Mediums eine reduzierte Diffusion erwartet. Diffundiert das Tensid nicht ausschließlich mit dem Aggregat sondern auch in der umgebenden Phase, beobachtet man einen entsprechend erhöhten Diffusionskoeffizienten.

Dies ist insbesondere für Cotenside mit ausreichender Löslichkeit in der Wasser- bzw. Ölphase von Bedeutung. In Gegenwart von Alkohol beobachtet man auch für Wasser aufgrund des schnellen Austausches von Protonen des Wassers und der Hydroxylgruppe des Alkohols einen gemittelten Diffusionskoeffizienten $D_{app,W}$. Unter der Voraussetzung, dass der Austauschprozess selbst nicht signifikant zur Diffusion beiträgt, ergibt sich

$$D_{app,W} = \frac{2x_W}{2x_W + x_A} D_W + \frac{x_A}{2x_W + x_A} D_A. \quad (2.14)$$

Dabei sind x_W und x_A die Molenbrüche von Wasser und Alkohol im untersuchten System; D_W und D_A sind die von Austauschprozessen unverfälschten (wahren) Diffusionskoeffizienten von Wasser und Alkohol. D_A kann an den nicht am Protonenaustausch beteiligten Alkylsegmenten bestimmt werden.

Zusammenfassend können die Mikroemulsionstypen in Abbildung 2.8 durch das Diffusionsverhalten der Hauptkomponenten wie folgt charakterisiert werden:

- (i) In O/W-Tröpfchen ist $D^{\text{Wasser}} \gg D^{\text{Öl}}$ und $D^{\text{Tensid}} \approx D^{\text{Öl}} \approx D^{\text{Aggregat}}$. Dabei liegt D^{Wasser} in der gleichen Größenordnung wie in reinem Wasser, D_0^{Wasser} . Typischerweise ist D^{Wasser} bzw. $D^{\text{Öl}}$ in der Größenordnung von 10^{-9} bzw. $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.
- (ii) In bikontinuierlichen Mikroemulsionen sind D^{Wasser} und $D^{\text{Öl}}$ beide groß und liegen in der Größenordnung von $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. D^{Tensid} ist klein aber dennoch größer als in Tröpfchenstrukturen, da das Tensid in großen Aggregatstrukturen vorliegt, in denen es zwar behindert aber dennoch uneingeschränkt diffundieren kann.
- (iii) In W/O-Tröpfchen ist $D^{\text{Wasser}} \ll D^{\text{Öl}}$ und $D^{\text{Tensid}} \approx D^{\text{Aggregat}}$. $D^{\text{Öl}}$ ist vergleichbar mit freier Diffusion in reinem Öl, $D_0^{\text{Öl}}$. Typischerweise ist D^{Wasser} bzw. $D^{\text{Öl}}$ in der Größenordnung von 10^{-11} bzw. $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

2.4 Diffusion kolloidaler Partikel

Die Bewegung kolloidaler Partikel beruht auf ihrer, durch die thermische Bewegung der Moleküle des Dispersionsmittels hervorgerufenen, Selbstdiffusion, die durch direkte und hydrodynamische Wechselwirkungen mit anderen Partikeln beeinflusst wird. Bei unendlicher Verdünnung können interpartikularen Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Aufgrund ihrer großen Masse fluktuiert die Geschwindigkeit der Partikel in der Brownschen Zeitskala τ_B . Sie kann mit Hilfe der Gleichung (2.15) abgeschätzt werden. [98]

$$\tau_B = \frac{m}{6\pi\eta_0 R} = \frac{2R^2}{9} \frac{\rho_p}{\eta_0} \quad (2.15)$$

Dabei sind m , R und ρ_p die Masse, der Radius und die Dichte des kolloidalen Partikels. η_0 ist die Viskosität des Suspensionsmediums. Das Kolloidteilchen selbst diffundiert während τ_B nur einen Bruchteil seines Radius. Für Zeiten $t \gg \tau_B$ sind die Geschwindigkeitsfluktuationen der Brownschen Partikel vollständig relaxiert. Die Partikelbewegung in der Lösung ist dann zufällig und charakterisiert durch die Einstein-Smoluchowski-Gleichung (2.3).

In realen Systemen können direkte und hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Partikeln im Allgemeinen nicht vernachlässigt werden. Diese interpartikulären Wechselwirkungen hängen von der Konfiguration der Partikel ab. Das Diffusionsverhalten kolloidaler Partikel kann sich mit der Partikelkonfiguration verändern. Die Änderung der Partikelkonfiguration ist auf einer Zeitskala wirksam, während der ein Partikel über seine Wechselwirkungslänge diffundiert. Diese charakteristische Zeit ist durch die Strukturrelaxationszeit τ_I gegeben, [98]

$$\tau_I = \frac{(n^{-1/3})^2}{2D_0}, \quad (2.16)$$

wobei n die Teilchendichte und D_0 den Diffusionskoeffizienten des Partikels bei unendlicher Verdünnung darstellen. n kann aus dem totalen Volumenanteil der Partikel im Verhältnis zum Volumen eines einzelnen Partikels abgeschätzt werden. Für Zeiten $t > \tau_I$ bewegen sich die Partikel über größere Distanzen als ihre mittlere Wechselwirkungslänge $n^{-1/3}$. Dies resultiert in Partikelkollisionen, welche die Bewegung der Kolloide bremsen und zu reduzierten Partikelverschiebungen führen. Lässt man hydrodynamische Effekte für den Moment außer Acht, dann kann der Einfluss der Partikelkonzentration auf die Einschränkung der Diffusion aufgrund direkter Partikel–Partikel-Wechselwirkungen durch Gleichung (2.17) beschrieben werden. [99]

$$\frac{D_\phi}{D_0} = (1 - 2\phi) \quad (2.17)$$

ϕ kennzeichnet den Volumenanteil der mizellaren Phase. Die Subskripte „ ϕ “ und „0“ weisen auf die Gültigkeit der entsprechenden Variablen bei endlicher Konzentration bzw. unendlicher Verdünnung hin. Es bleibt zu bemerken, dass Gleichung (2.17) nur für kleine ϕ anwendbar ist.

Für Zeiten $t < \tau_l$ kollidieren die Partikel nicht. Direkte Wechselwirkungen beeinflussen deshalb die Partikelkonfiguration nicht signifikant. Die Partikel diffundieren in einer mehr oder weniger konstanten Konfiguration ihrer Nachbarn. Trotzdem können sich die kolloidalen Partikel gegenseitig spüren. Ein sich bewegendes Kolloidteilchen erzeugt im Suspensionsmedium durch die Verdrängung von Molekülen des Lösungsmittels ein Geschwindigkeitsfeld, durch welches Partikel in seiner Nähe beeinflusst werden. Solche über das Lösungsmittel übertragenen (hydrodynamischen) Wechselwirkungen zwischen Partikeln, welche durch die mittlere Wechselwirkungslänge $n^{-1/3}$ separiert sind, sind auf der hydrodynamischen Zeitskala τ_H effektiv. Sie kann mittels Gleichung (2.18) abgeschätzt werden. [98]

$$\tau_H = \left(n^{-1/3}\right)^2 \frac{\rho_0}{\eta_0} \quad (2.18)$$

Hierin ist ρ_0 die Massendichte des Suspensionsmediums. In moderat konzentrierten Suspensionen kann die mittlere Wechselwirkungslänge $n^{-1/3}$ in den Bereich des Partikelradius kommen. τ_H ist dann in der gleichen Größenordnung wie die Brownsche Relaxationszeit τ_B . D.h. für $t \gg \tau_B$ treten hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln mit sofortiger Wirkung auf. Für kurze Zeiten $\tau_H \ll t < \tau_l$ wird deshalb die Partikeldiffusion ausschließlich durch hydrodynamische Wechselwirkungen beeinflusst. Für solch kurze Zeiten ist die Konzentrationsabhängigkeit der Partikeldiffusion durch Gleichung (2.19) gegeben. [100]

$$\frac{D_\phi}{D_0} = \frac{1}{1 + H(\phi)} \quad (2.19)$$

$H(\phi)$ ist eine explizite Funktion des mizellaren Volumenanteils und berücksichtigt statische Effekte aufgrund hydrodynamischer Wechselwirkungen mehrerer Partikel,

$$H(\phi) = \frac{2b^2}{1-b} - \frac{c}{1+2c} - \frac{2bc}{1-b+c} \left(1 - \frac{6bc}{1-b+c+4bc} + \frac{2bc}{1-b+c+2bc} \right) + \frac{bc^2}{(1+c)(1-b+c)} \left(1 + \frac{3bc^2}{(1+c)(1-b+c)-2bc^2} - \frac{bc^2}{(1+c)(1-b+c)-bc^2} \right), \quad (2.20)$$

wobei $b(\phi) = (\phi/\phi_c)^{-1/2}$, $c(\phi) = 11\phi/16$ und $\phi_c = 0.7405$ (mizellarer Volumenanteil der dichtesten Partikelpackung).

Für lange Zeiten $t > \tau_1$ sind hydrodynamische Wechselwirkungen bereits vollständig ausgeprägt und koppeln mit direkten Wechselwirkungen. Dies resultiert in einer weiteren Verringerung der Partikelverschiebungen. Bei langen Zeiten wird die Abhängigkeit der Partikeldiffusion von der Konzentration durch Gleichung (2.21) beschrieben. [100]

$$\frac{D_\phi}{D_0} = \frac{1 - \frac{1}{32}\phi}{1 + H(\phi) + \left(\frac{\phi}{\phi_g}\right)\left(1 - \frac{\phi}{\phi_g}\right)^{-2}} \quad (2.21)$$

$\phi_g = (4/3)^3 / (7 \ln 3 - 8 \ln 2 + 2) \cong 0.57185$ ist der mizellare Volumenanteil am kolloidalen Glasspunkt. Im Vergleich zu Gleichung (2.19), welche ausschließlich hydrodynamische Wechselwirkungen berücksichtigt, werden die zusätzlichen Terme im Zähler bzw. Nenner von Gleichung (2.21) durch die Kopplung zwischen direkten und kurzreichweitigen hydrodynamischen Wechselwirkungen bzw. die Korrelationen zwischen mehreren Partikeln aufgrund langreichweitiger hydrodynamischer Wechselwirkungen verursacht. [100]

Die oben beschriebenen Modelle für die Abhängigkeit der Selbstdiffusion kolloidaler Partikel von deren Konzentration sind in Abbildung 2.9 grafisch dargestellt. Die Kurzzeit-Diffusionskoeffizienten (HI-Model, Gleichung (2.19); gestrichelte Linie), welche ausschließlich von hydrodynamischen Effekten beeinflusst werden, überschreiten die Langzeit-Diffusionskoeffizienten (HIDI-Model, Gleichung (2.21); durchgezogene Linie), wo zusätzliche Einschränkungen durch direkte Wechselwirkungen an Bedeutung gewinnen, über den gesamten Konzentrationsbereich. Die Langzeit-Diffusion ist am kolloidalen Glasspunkt ϕ_g vernachlässigbar und nimmt bis zur dichtesten Partikelpackung ϕ_c hin sehr kleine Werte an. Die sehr geringe Partikelbeweglichkeit in der Nähe von ϕ_g beruht auf Korrelationen zwischen mehreren Partikeln aufgrund von langreichweitigen hydrodynamischen Wechselwirkungen. Sie ist die Ursache für die Ausbildung glasartiger, langlebiger, räumlicher Heterogenitäten und die langsame Relaxation von Fluktuationen der Dichte. [101, 102] Es wird weiterhin angenommen, dass durch kurzreichweitige hydrodynamische Wechselwirkungen die direkten Partikel-Partikel-Wechselwirkungen drastisch reduziert werden. [103] Für kurze Zeiten, wenn langreichweitige Wechselwirkungen (noch) nicht effektiv sind, diffundieren die Partikel in einem mehr oder weniger statischen Käfig ihrer Nachbarn und Zusammenstöße von Partikeln finden sogar in konzentrierten Systemen nicht statt. Die Kurzzeit-Diffusion ist daher erst bei der dichtesten Partikelpackung ϕ_c vernachlässigbar. Dann friert die Partikelbeweglichkeit aufgrund der Bildung kolloidaler Kristalle ein.

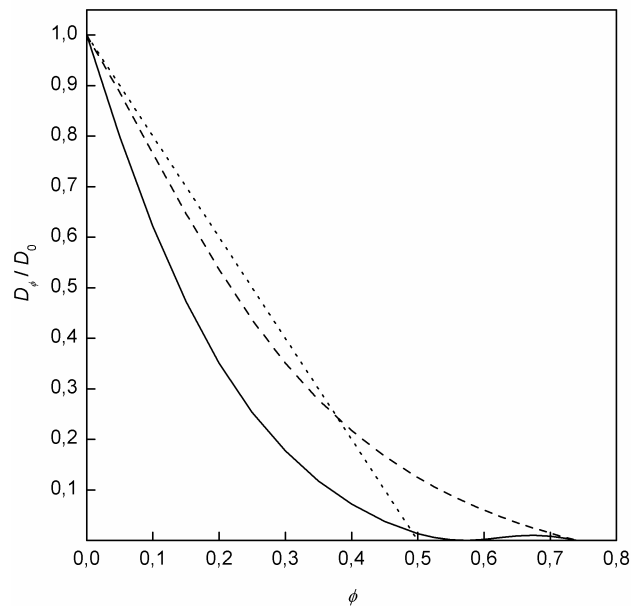


Abbildung 2.9: Selbstdiffusion D_ϕ/D_0 kolloidaler Partikel in Abhängigkeit ihres Volumenanteils ϕ . Die Modelle berücksichtigen ausschließlich direkte Wechselwirkungen (DI, Gleichung (2.17); gepunktete Linie), ausschließlich hydrodynamische Wechselwirkungen (HI, Gleichung (2.19); gestrichelte Linie) und sowohl hydrodynamische als auch direkte Wechselwirkungen (HIDI, Gleichung (2.21); durchgezogene Linie).

2.5 Adsorptionsdynamik an der flüssigen Wasser/Öl-Grenzfläche

Im vorangehenden Abschnitt wurden kolloidale Partikel als in einem kontinuierlichen Medium suspendierte, harte Kugeln betrachtet, welche über Kollisionen und hydrodynamische Effekte in Wechselwirkungen stehen. Tatsächlich sind sie jedoch aus Einzelmolekülen bestehende dynamische Objekte. Kollisionen zwischen diesen (soften) Aggregaten führen zu Fluktuationen der lokalen Tensidkonzentration innerhalb der Grenzfläche. Die Relaxation dieser Dichteinhomogenitäten kann durch Tensiddiffusion innerhalb der Grenzfläche oder Austausch des Tensides zwischen Grenzfläche und Medium erfolgen. Aufgrund der in mizellaren Systemen normalerweise sehr großen Anzahl von Tensidmolekülen in der Grenzfläche ist die Selbstdiffusion innerhalb der Grenzfläche sehr stark durch Nachbarmoleküle eingeschränkt. Die Moleküle werden praktisch in einer Position festgehalten. Der Austausch zwischen Grenzfläche und Medium bietet dann einen effektiven Weg zur Relaxation der Dichteinhomogenitäten.

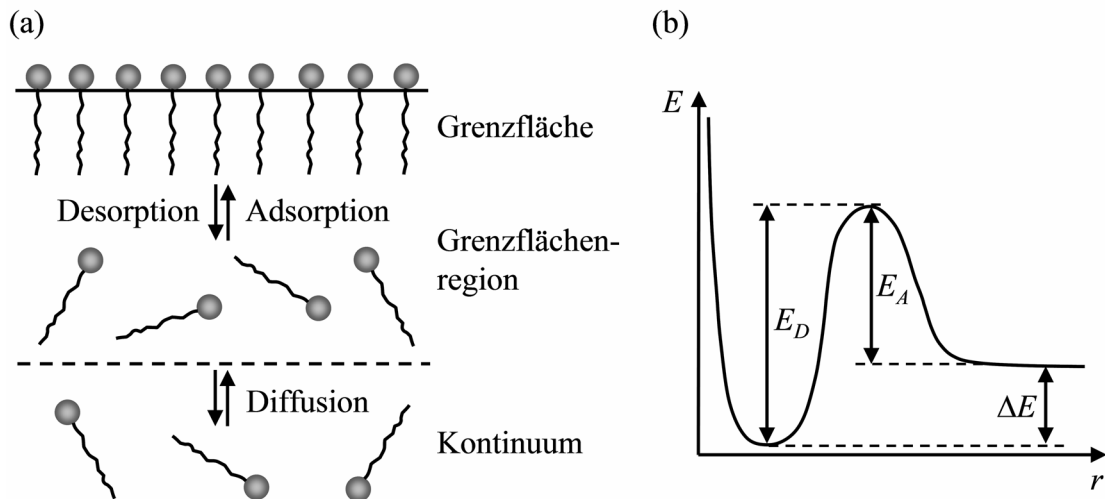


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung (a) des Austausches von Tensid an der flüssigen Wasser/Öl-Grenzfläche als Ergebnis der Grenzflächenreaktion (Adsorption bzw. Desorption) und der Diffusion im kontinuierlichen Medium (An- bzw. Abtransport) und (b) des Energieprofils der Grenzflächenreaktion. (E_D – Desorptions-, E_A – Adsorptionsbarriere).

Der Austausch von Tensid zwischen Grenzfläche und Medium in Abbildung 2.10 (a) ist effektiv das Ergebnis des Adsorptions- bzw. Desorptionsprozesses an der Grenzfläche und des molekularen Transportes im kontinuierlichen Medium. Die Adsorption/Desorption von Tensid aus einer kleinen grenzflächenbenachbarten Region kann als Reaktion ohne signifikanten Stofftransport im Medium betrachtet werden. Die Höhe der Adsorptionsbarriere dieses Prozesses in Abbildung 2.10 (b) bestimmt die Geschwindigkeit der Reaktion, denn nur Moleküle mit einer ausreichend hohen Energie können die Barriere überschreiten und werden adsorbiert. Je nachdem, ob die Reaktion an der Grenzfläche oder die Monomerdiffusion im Medium langsamer verläuft, kann der Austausch zwischen Medium und Grenzfläche reaktions- oder diffusionskontrolliert ablaufen.

Die mit einem verdünnten Medium in Kontakt stehende adsorbierende und desorbierende Grenzfläche ist allgemein beschrieben. [104-108] Das einfachste Model benötigt zumindest die Spezifikation des Diffusionskoeffizienten im Medium D , der Desorptionsrate k_D , der Adsorptionsrate k_A sowie der Dicke der grenzflächenbenachbarten Region b , innerhalb derer ein Molekül in einem Schritt ohne signifikante Diffusion adsorbiert wird. Aufgrund der Adsorptions- und Desorptionsbarriere tragen nur jene Moleküle zu k_A und k_D bei, welche ausreichend hohe Energie besitzen, um die Barriere zu überwinden. Im Gleichgewicht heben sich die Molekülflüsse aufgrund von Adsorption und Desorption entsprechend der Adsorptions-Gleichgewichtsisotherme in Gleichung (2.22) auf.

$$k_D \Gamma^{GG} = k_A b C^{GG} \quad (2.22)$$

Γ^{GG} und C^{GG} sind hierbei die Grenzflächen- und Mediumskonzentration an Tensid im Gleichgewicht. Der lokale Anstieg der Gleichgewichtsadsorptionsisotherme wird auch als Adsorptionstiefe h bezeichnet und ist definiert als

$$h = b \frac{k_A}{k_D} . \quad (2.23)$$

Gleichung (2.23) reflektiert das dynamische Gleichgewicht des (eindimensionalen) Diffusion-Reaktion-Problems, auf dessen Grundlage der Adsorptionsprozess und die laterale Diffusion von und zur Grenzfläche interpretiert werden kann. Die Adsorptionstiefe h ist mit der Retentionszeit t_h , d.h. der Zeit nach der ein anfänglich adsorbiertes Molekül aus der Grenzfläche ausgetreten und durch ein neues Molekül aus dem Medium ersetzt wurde, verbunden.

$$h = \sqrt{2Dt_h} \quad (2.24)$$

Auf der Basis der angeführten charakteristischen Parameter können Grenzflächen in Kontakt mit dem Medium in entweder stark oder schwach adsorbierende Systeme eingeordnet werden.

Stark adsorbierende Systeme sind durch eine vernachlässigbare Adsorptionsbarriere gekennzeichnet. Ein Molekül, welches nach der Zeit $t_D \equiv k_D^{-1}$ desorbiert wird, wird anschließend nach einer Zeit $t^* \ll t_D$ readsorbiert, bevor es der Grenzfläche nach der Retentionszeit $t_h \gg t_D$ vollständig verloren geht. Ein anfänglich adsorbiertes Molekül wird also nach der Zeit t_D desorbiert, diffundiert im kontinuierlichen Medium und readsorbiert nach t^* an einem anderen Ort der Oberfläche. Dieser Prozess passiert viele Male, bevor das Molekül nach t_h endgültig ins Medium transportiert wird. In stark adsorbierenden Systemen ist daher der Austausch zwischen Grenzfläche und Medium ein diffusions-kontrollierter Prozess. Er resultiert in einer medium-vermittelten Oberflächendiffusion (BMSD [*engl.*: bulk-mediated surface diffusion]) des Tensides, wobei sich die Moleküle – unabhängig von ihren Ausflügen ins Medium – sowohl am Anfang als auch am Ende in der Grenzfläche befinden. In diesem Sinne vollführen die Moleküle eine Levy-Bewegung [109-111] auf der Oberfläche in einem effektiv zweidimensionalen Raum. Die Exkursionen ins Medium sind charakterisiert durch lang-schwanzige (linkssteile und rechtsflache) Verteilungen der Zeit und Verschiebung. Für Zeiten $t_D < t < t_h$ und kleinen Verschiebungen im Vergleich zur Verschiebung im Medium

$(z^2 \ll Dt)$ wird die Oberflächendiffusion durch die zweidimensionale Cauchy-Verteilung (2.25) beschrieben.

$$P(z, t) = \frac{1}{2\pi} \frac{ct}{[(ct)^2 + z^2]^{3/2}} \quad (2.25)$$

Hierbei ist c die „Geschwindigkeit“, mit der sich Oberflächendichtewellen durch Desorption, Diffusion im Medium und Readsorption an einem anderen Ort innerhalb der Grenzfläche verbreiten. Sie ist nach $c = D/h = (D/t_h)^{1/2}$ mit der Diffusion im Medium und der Adsorptionstiefe verbunden. Obwohl stark adsorbierte Moleküle nahezu ihre gesamte Zeit wartend in der Grenzfläche verbringen, führen kurze Ausflüge in der Größenordnung von t^2/t_h zu anormaler Skalierung der MSD mit der Zeit: $z^2 = Dt^2/t_h = (ct)^2$. Für den kleinen Anteil von Molekülen, welche lange Exkursionen in der Größenordnung von $z^2 \gg Dt$ unternehmen, wird die Selbstdiffusion durch die modifizierte Gauß-Verteilung (2.26) beschrieben.

$$P(z, t) = \sqrt{\frac{t}{t_h}} \left(\frac{2Dt}{z^2} \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \quad (2.26)$$

Der sehr kleine Faktor $(t/t_h)^{1/2}$ entspricht hierbei dem Anteil an Molekülen, welcher der Oberfläche bereits für Zeiten $t < t_h$ endgültig verloren gehen. Diese haben dann Ausflüge im Medium in der Größenordnung von t mit dem normalen Zeitverhalten der MSD nach Gleichung (2.3) durchgeführt. Addiert man diesen Anteil zu dem der überwiegenden Mehrheit, welche anomales Verhalten zeigen, so erhält man im Falle von BMSD für $t < t_h$ eine MSD von

$$\langle z^2(t) \rangle = (ct)^2 + \sqrt{\frac{t}{t_h}} Dt. \quad (2.27)$$

Aufgrund der Natur der zugrunde liegenden Verteilungsfunktionen (2.25) und (2.26) wird die MSD durch die wenigen Moleküle, welche lange Ausflüge ins Medium unternehmen, bestimmt. Dies führt für die BMSD zu einer effektiven Skalierung der MSD mit der Zeit nach $\langle z^2 \rangle \sim t^{3/2}$. Da die Zeit t^2/t_h , welche ein Molekül frei diffundierend im Medium verbringt, mit steigender Beobachtungszeit t ebenfalls anwächst, bleibt diese Situation bis zum Erreichen der Retentionszeit t_h bestehen. Für Zeiten $t > t_h$ gehen die anfänglich adsorbierten Moleküle der Oberfläche permanent verloren und ihre Bewegung im kontinuierlichen Medium entspricht dann der Gauß-Diffusion nach den Gleichungen (2.2) und (2.3). Für Zeiten $t < t_D$, d.h. wenn noch keine Desorption erfolgt ist, befinden sich alle anfänglich adsorbierten

Moleküle auch am Ende der Messung in der Grenzfläche. Ihre Selbstdiffusion ist folglich durch die MSD des gesamten Aggregates bestimmt.

In schwach adsorbierenden Systemen gilt die umgekehrte relative Abfolge der Zeitskalen, d.h. $t_h \ll t_D \ll t^*$. Ein Molekül, welches nach t_D desorbiert wurde, diffundiert schnell aus der Grenzflächeregion weg und wird sofort durch ein neues Molekül aus dem Medium ersetzt, bevor es nach t^* readsorbiert werden kann. Aufgrund einer nicht vernachlässigbaren Adsorptionsbarriere ist in schwach adsorbierenden Systemen der Austauschprozess zwischen Grenzfläche und Medium reaktionskontrolliert. Das Diffusionsgleichgewicht im Medium ist zu jeder Zeit $t > t_h$ eingestellt. Für Zeiten $t < t_D$ sind anfänglich adsorbierte Moleküle noch nicht desorbiert und die MSD wird durch die normale Diffusion des gesamten Aggregates bestimmt. Nach der Desorption tragen die nunmehr schnell im kontinuierlichen Medium diffundierenden Moleküle signifikant zur MSD bei, bevor sie von einem anderen als dem Originalaggregat adsorbiert werden. Die Readsorption zum Originalaggregat während der Beobachtungszeit führt zu der oben beschriebenen BMSD. Die Adsorption ist jedoch nur dann erfolgreich, wenn die im Kontinuum diffundierenden Moleküle genügend Energie besitzen, um die Adsorptionsbarriere zu überwinden. Anderenfalls werden sie reflektiert und verbleiben im kontinuierlichen Medium. Entsprechend steigt die Zeit im Medium mit der Beobachtungszeit an und die MSD wird bei langen Zeiten von der freien Diffusion im Kontinuum bestimmt.

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 Material

Die Grundlage der untersuchten Wasser/Tensid/Cotensid/Öl- bzw. Wasser/Tensid/Cotensid-Systeme bildete das mit dem System MODULAB Pure One von Continental gereinigte Wasser als polare und Toluol (> 99%) bzw. Isooktan (iC₈; > 99%) von der Firma Fluka als apolare Komponenten. In einigen Fällen wurde auch Deuteriumoxid anstelle von Wasser benutzt. Als Tenside wurden 3-(Dodecyl-dimethyl-ammonium)-propansulfonat (Sulfobetain, SB; > 97%), Phosphatidylcholin (Lecithin, PC; > 95%) und die natürliche Sojabohnen-Lecithin-Mischung Asolectin verwendet. SB und Asolectin waren Produkte von Fluka. Die Lecithin-Mischung Asolectin besteht aus ungefähr gleichen Teilen (~ 25%) PC, Phosphatidylethanolamin (PE) und Phosphatidylinositol (PI) sowie kleinen Anteilen anderer Phospholipide und polarer Lipide. Die Fettsäurefraktion (~ 18%) setzt sich aus *ca.* 24% gesättigten, 14% einfach-ungesättigten und 62% mehrfach-ungesättigten Fettsäuren zusammen. Der Restgehalt an Wasser in Asolectin war kleiner als 3%. Gereinigtes PC war ein Geschenk der Phospholipid GmbH Köln. Zusätzlich kam Natriumdodecylsulfat (SDS; > 99%) von der Firma Merck zum Einsatz. Als Cotenside wurden die von Fluka bezogenen primären Alkohole 1-Pentanol (C₅OH; > 99%), 1-Hexanol (C₆OH; > 98%) und 1-Heptanol (C₇OH; > 99%) verwendet.

Die makromolekulare Modifizierung der untersuchten Systeme erfolgte mit dem Polykation Poly-(diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid) (PDADMAC). Es wurde von Aldrich bezogen und durch Ultrafiltration gereinigt. Das resultierende massengewichtete Molekulargewicht, welches durch Größenausschlusschromatographie bestimmt wurde, betrug $M_w = 11500$ g/mol.

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Substanzen in den angeführten Reinheitsgraden, wie sie von den einzelnen Firmen bezogen wurden, eingesetzt. Eine Übersicht aller verwendeten Substanzen einschließlich relevanter physikalischer Daten ist im Anhang 7.1 aufgeführt.

3.2 Probenherstellung

Die Herstellung der Proben für die NMR-Messungen erfolgte auf der Grundlage der bekannten, optisch isotropen, einphasigen Mikroemulsionsbereiche. [20, 21, 112] Die Proben für die NMR-Untersuchungen wurden entlang von Öl-Verdünnungslinien mit konstantem

Wasser/Tensid-Verhältnis oder Linien konstanten Tensidgehaltes hergestellt. Dies erfolgte durch Mischung von Stammlösungen definierter Anfangs- und Endzusammensetzungen in vorgegebenen Massenverhältnissen. Die resultierenden Probenzusammensetzungen der untersuchten Systeme werden im Ergebnisteil im Kontext ihrer entsprechenden Ein-Phasen-Mikroemulsionsbereiche vorgestellt. Eine tabellarische Übersicht der Zusammensetzungen ist im Anhang 7.2 zu finden.

3.3 NMR-Messungen

3.3.1 Diffusionsmessungen

Alle NMR-Messungen wurden an einem Bruker Avance 500 Spektrometer bei einer Feldstärke von 11,75 T, d.h. bei einer ^1H -Resonanzfrequenz von 500 MHz, mit dem Bruker Diffusions-Probenkopf DIFF30 durchgeführt. In Verbindung mit einem 10 Ampere-Gradientenverstärker ermöglicht DIFF30 die Erzeugung von Feldgradientenimpulsen in z -Richtung bis zu einer Stärke von 300 G cm^{-1} . Die Temperatur wurde mittels der Wasserkühlung der Gradientenspulen kontrolliert und konstant bei $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Detaillierte Angaben zur Temperaturkalibrierung und -stabilität sind dem Kapitel 3.3.3 zu entnehmen. Die Gradientenkalibrierung erfolgte mit Hilfe einer D_2O -Probe mit Spuren von (undeutertem) Wasser. Als Diffusionskoeffizient der Kalibrierprobe wurde ein Wert von $1,902 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [113] benutzt. Die Diffusionsexperimente wurden mit der BPPLD-Impulssequenz [75] durchgeführt. Dabei wurden die Gradientenlänge δ und Diffusionszeit Δ konstant gehalten und die Gradientenstärke g schrittweise variiert. Es wurden sinus- bzw. rechteckförmige Gradienten benutzt und in 16 oder 24 Schritten linear von $1\text{--}280 \text{ G cm}^{-1}$ erhöht. Der Abstand der bipolaren Gradienten im BPP betrug $\tau = 0,5 \text{ ms}$. In Abhängigkeit des untersuchten Systems wurden δ und Δ für jedes Experiment so optimiert, dass die Signalintensitäten der untersuchten Molekülspezies auf $2\text{--}10 \%$ ihres Ausgangswertes sinken. Typische Werte für δ und Δ lagen im Bereich von $3\text{--}5 \text{ ms}$ bzw. $20\text{--}60 \text{ ms}$. In einigen Fällen wurden zusätzlich Experimente bei Diffusionszeiten von $80, 200, 500$ und 1000 ms durchgeführt. In Abhängigkeit von der Probenkonzentration wurden bei jedem Gradientenwert ^1H -Spektren mit $16\text{--}128$ Scans aufgenommen. Proben mit Deuteriumoxid wurden mit und alle anderen ohne Feld-Frequenz-Lock gemessen.

3.3.2 Auswertung der Diffusionsmessungen

Die resultierenden *pseudo*-2D Diffusionsdatensätze wurden mit Zero-Filling, exponentieller Multiplikation und Fourier-Transformation der die chemische Verschiebung enthaltenden F2-Dimension behandelt. Anschließend wurden die Phase und Basislinie der ^1H -NMR-Spektren korrigiert. Aus den analog zu Abbildung 2.5 resultierenden Datensätzen wurden die Signalintensitäten gut aufgelöster Resonanzen in Abhängigkeit der Gradientenstärke extrahiert. Die Selbstdiffusionskoeffizienten D bzw. die mittleren quadratischen Teilchenverschiebungen $\langle z^2 \rangle$ wurden schließlich durch nichtlineare Anpassung der Gleichungen (2.10) und (2.11) an die experimentellen Datensätze als Mittel über mehrere Signale einer diffundierenden Spezies erhalten.

3.3.3 Temperaturkalibrierung und -stabilität

Die Kontrolle der Temperatur im Diffusionsprobenkopf DIFF30 erfolgte mit der Wasserkühlung der Gradientenspulen (BCU20) ohne Verwendung eines zusätzlichen Luftstroms. Die Temperaturkalibrierung des DIFF30 wurde mit der Standardprobe 4% Methanol in Methanol- d_4 von Bruker durchgeführt. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungsdifferenz der Methanolprotonen kann es als NMR-Thermometer zur Bestimmung der exakten Temperatur im Probenraum eingesetzt werden. [114, 115]

Nach erfolgter Temperaturkalibrierung des Probenkopfes wurden zur Kontrolle der Schwankung der Temperatur im Probenraum und deren Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten der Methanolprobe alle 30 min aufeinander folgende BPPLIED-Experimente über einen Zeitraum von 24 h durchgeführt. In Abbildung 3.1 sind der Verlauf der Temperatur im Thermostaten und der resultierenden Temperatur im Probenraum sowie des Diffusionskoeffizienten von Methanol in Methanol- d_4 dargestellt. Es wurde über den gesamten Zeitraum eine mittlere Proben temperatur von $T = (298,15 \pm 0,05)$ K mit Extremwerten von $T_{\min} = 298,07$ K und $T_{\max} = 298,24$ K beobachtet. Der resultierende mittlere Diffusionskoeffizient war $D = (2,16 \pm 0,04) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ mit $D_{\min} = 2,07 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_{\max} = 2,27 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dies korrespondiert sehr gut mit dem für Spuren von CH_3OH in CD_3OD gefundenen Wert von $2,15 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. [116] Damit ist eine sehr gut reproduzierbare Messung der Diffusionskoeffizienten auch über einen längeren Zeitraum, z.B. im automatisierten Betrieb, gewährleistet.

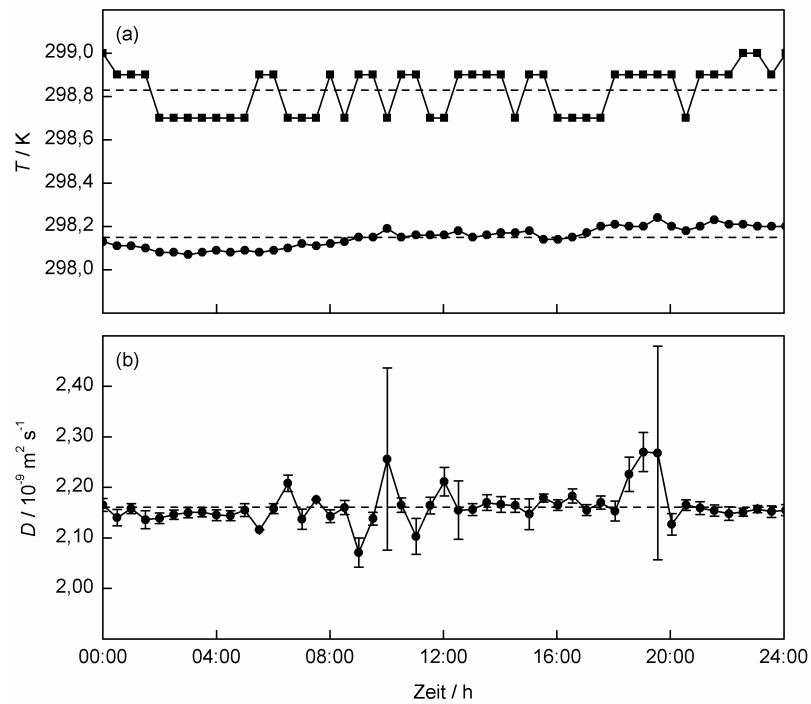


Abbildung 3.1: Verlauf (a) der Temperatur im Thermostaten (■) und im Probenraum (●) und (b) des Diffusionskoeffizienten von Methanol über einen Zeitraum von 24 h (Startzeit: 16:11 Uhr). Die Mittelwerte sind als gestrichelte Linien angegeben.

4 ERGEBNISSE

4.1 Lecithin-basierte Mikroemulsionen

4.1.1 Das System Wasser/Asolectin/Isooktan

Im System Wasser/Asolectin/iC8 und dem mit 1% PDADMAC modifizierten analogen System wurden NMR-Selbstdiffusionsmessungen entlang von Öl-Verdünnungslinien mit konstanten Wasser/Asolectin-Massenverhältnissen $W_0 = 0,080$ und $0,286$ durchgeführt. Asolectin bezeichnet hierbei die verwendete natürliche Sojabohnen-Lecithin-Mischung. Der schmale Phasenkanal im korrespondierenden PDADMAC-haltigen System erlaubte nur die Untersuchung bei $W_0 = 0,286$. Der Isooktanmassenanteil wurde von 100–46 % variiert. Die resultierenden Zusammensetzungen der NMR-Proben sind im Phasendiagramm in Abbildung 4.1 im Kontext der Ein-Phasen-Bereiche der untersuchten Mikroemulsionen [20] dargestellt sowie im Anhang 7.2.1 in Tabelle 7.5, Tabelle 7.6 und Tabelle 7.7 aufgelistet. Repräsentative NMR-Spektren bei minimaler und maximaler Gradientenstärke findet man im Anhang 7.3 in Abbildung 7.1, Abbildung 7.2 und Abbildung 7.3.

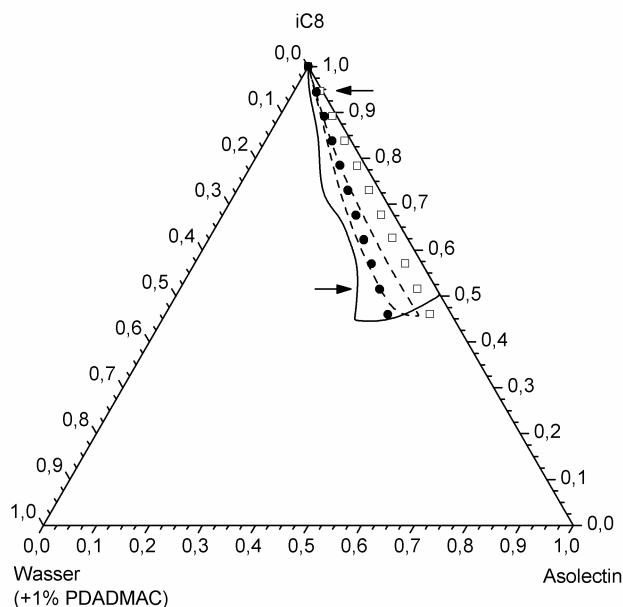


Abbildung 4.1: Ein-Phasen-Mikroemulsionsbereiche des Systems Wasser/Asolectin/Isooktan ohne (durchgezogene Linie) und mit 1% PDADMAC-Zusatz (gestrichelte Linie) [20] sowie Zusammensetzungen der untersuchten NMR-Proben bei Wasser/Asolectin-Massenverhältnissen $W_0 = 0,080$ (□) und $0,286$ (●).

Die resultierenden Selbstdiffusionskoeffizienten D_{app} sind in Abbildung 4.2 in Abhängigkeit des Isooktangehaltes w_{iC8} auf (a) einer absoluten Skala und (b) relativ zu freier Diffusion D_0 in der entsprechenden reinen Komponente dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten der reinen flüssigen Komponenten sind $D_0 = (2,22 \pm 0,03) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Isooktan und $(2,30 \pm 0,01) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [113] für Wasser.

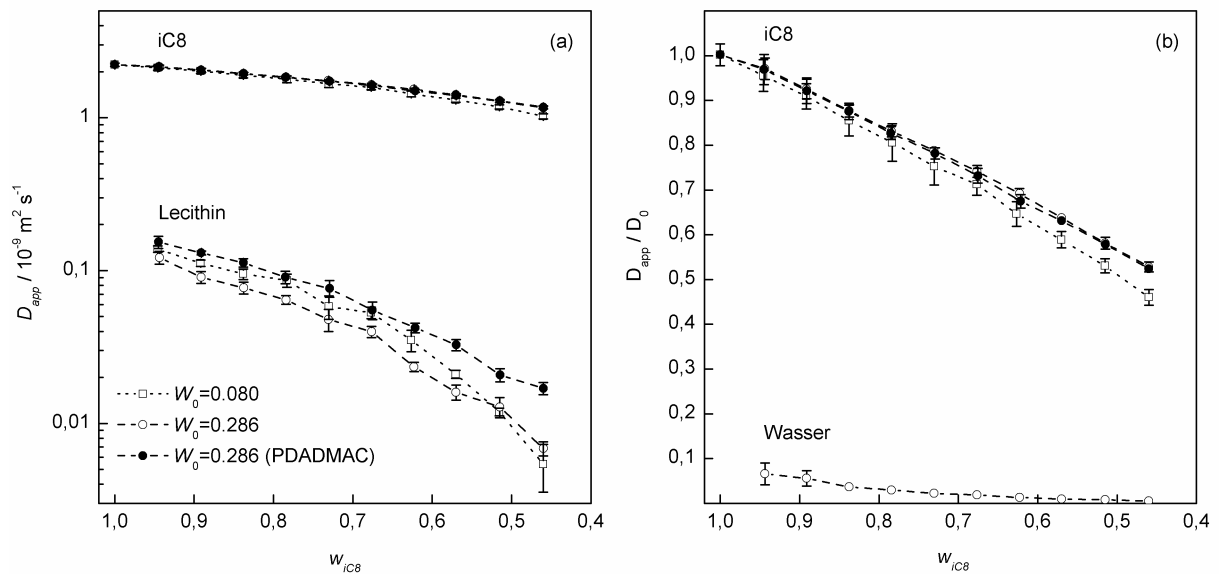


Abbildung 4.2: (a) Absolute (D_{app}) und (b) reduzierte (D_{app}/D_0) Selbstdiffusionskoeffizienten im System Wasser (+1% PDADMAC)/Asolectin/Isooktan in Abhängigkeit des Isooktangehaltes w_{iC8} bei Wasser/Asolectin-Massenverhältnissen $W_0 = 0,080$ (\square), $0,286$ (\circ) und $0,286$ (+1% PDADMAC) (\bullet).

Die Diffusionskoeffizienten von Lecithin liegen in der Größenordnung von 10^{-10} – $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und nehmen signifikant von hohem zu niedrigem Isooktangehalt hin ab. Unabhängig von dieser ausgeprägten Konzentrationsabhängigkeit beobachtet man eine kleine Verringerung der Lecithin-Diffusionskoeffizienten durch die Erhöhung des Wasser/Asolectin-Verhältnisses von $W_0 = 0,080$ auf $0,286$. Der Zusatz von PDADMAC zu den Proben mittleren Wassergehaltes ($W_0 = 0,286$) führt zu einer signifikanten Erhöhung der Diffusionskoeffizienten des Tensides. Die Diffusion von Wasser ist über den gesamten Konzentrationsbereich mit der von Lecithin vergleichbar. Dabei zeigt Wasser minimal größere Diffusionskoeffizienten. Es ist hierbei jedoch zu beachten, dass ein auswertbares Wassersignal nur für die polymerfreien Proben bei $W_0 = 0,286$ erhalten wurde (siehe Abbildung 7.2). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die korrespondierenden Diffusionsdaten für Wasser in Abbildung 4.2 (a) nicht berücksichtigt. Isooktan diffundiert 1-2

Größenordnungen schneller als Lecithin und Wasser. Die reduzierten Diffusionskoeffizienten D_{app}/D_0 in Abbildung 4.2 (b) zeigen, dass Isooktan in verdünnten Proben nahezu frei diffundiert. Die Diffusion von Wasser hingegen ist stark eingeschränkt. Allgemein fällt auf, dass mit steigender Konzentration der mizellaren Phase die Diffusionskoeffizienten aller Komponenten beträchtlich abnehmen.

In den verdünnten ($w_{\text{IC8}} = 0,946$) und konzentrierten ($w_{\text{IC8}} = 0,515$) Proben, die in Abbildung 4.1 mit Pfeilen markiert sind, wurden zusätzlich Diffusionsmessungen als Funktion der Diffusionszeit im Bereich $\Delta = 20\text{--}1000$ ms durchgeführt. In einer halb-logarithmischen Auftragung der Signaldämpfungen $E(q,t)$ als Funktion von q^2t , dem so genannten Stejskal-Tanner-Plot, resultiert für Isooktan für alle Δ eine einzige Gerade, deren negativer Anstieg den zeitlich konstanten Diffusionskoeffizienten repräsentiert. Für Lecithin beobachtet man ein gemeinsames Abklingverhalten lediglich in den polymerfreien Proben für $\Delta < 80\text{--}200$ ms. Dagegen findet man für längere Diffusionszeiten sowie in der Gegenwart des Polykations PDADMAC für alle Δ unterschiedliche Geradenanstiege im Stejskal-Tanner-Plot, was ein deutlicher Hinweis auf anormale Diffusion ist. In diesem Fall resultieren aus Gleichung (2.10) nur apparente Diffusionskoeffizienten, wohingegen die genaue Bestimmung der MSD mit Gleichung (2.11) uneingeschränkt möglich ist. Die für die untersuchten Systeme resultierenden MSD von Isooktan und Lecithin sind in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 auf einer doppelt-logarithmischen Skala dargestellt. Entsprechend der linearisierten Form von Gleichung (2.4) kann der Diffusionsexponent κ direkt den Geradensteigungen entnommen werden. Folglich kann aus den Geradenanstiegen von $\kappa \approx 1$ in Abbildung 4.3 für Isooktan in allen untersuchten Proben normales Diffusionsverhalten identifiziert werden. Für die MSD von Lecithin in polymerfreien Proben ergeben sich aus Abbildung 4.4 (a) und (b) zwei Regime unterschiedlicher Zeitskalierung: (i) für $\Delta < 80\text{--}200$ ms skaliert die MSD linear mit der Beobachtungszeit und Geradenanstiege von $\kappa \approx 1$ identifizieren Gauß-Diffusion, während (ii) für längere Diffusionszeiten die Zeitskalierung der MSD mit $\kappa > 1$ durch anormales (superdiffusives) Verhalten charakterisiert ist. Beim Zusatz von PDADMAC (Abbildung 4.4 (c)) verschwindet der Übergang von normaler zu stark beschleunigter Diffusion und es wird für alle Δ mit $\kappa \approx 1,5$ Superdiffusion beobachtet.

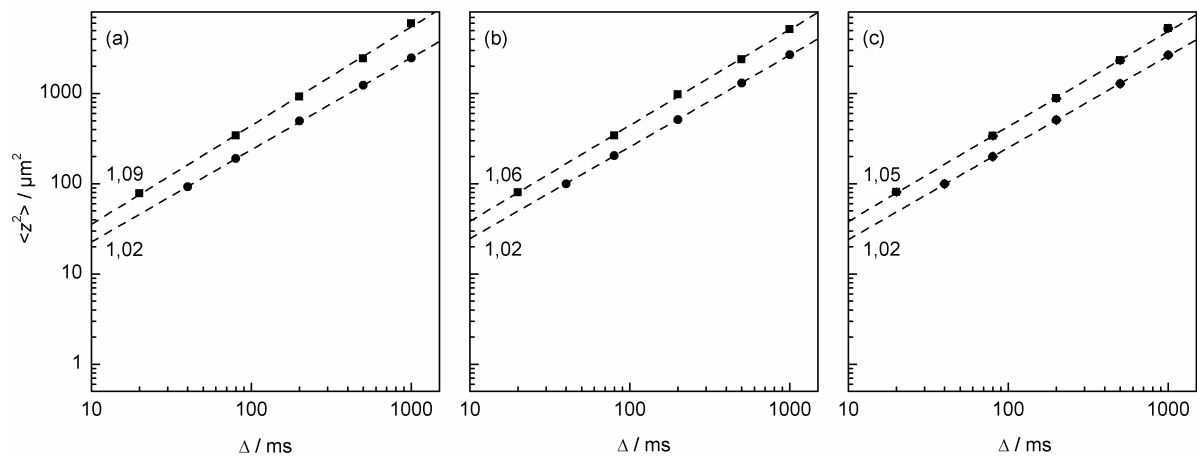


Abbildung 4.3: Mittlere Teilchenverschiebung $\langle z^2 \rangle$ von Isooctan in Abhängigkeit der Diffusionszeit Δ bei Wasser/Tensid-Massenverhältnissen von (a) $W_0=0.080$, (b) 0.286 und (c) 0.286 (PDADMAC) sowie Isooctan-Massenanteilen von 0,946 (■) und 0,515 (●). Die gestrichelten Linien verdeutlichen das zeitliche Skalierungsverhalten von $\langle z^2 \rangle$ nach Gleichung (2.4) mit den Geradensteigungen als Diffusionsexponenten κ .

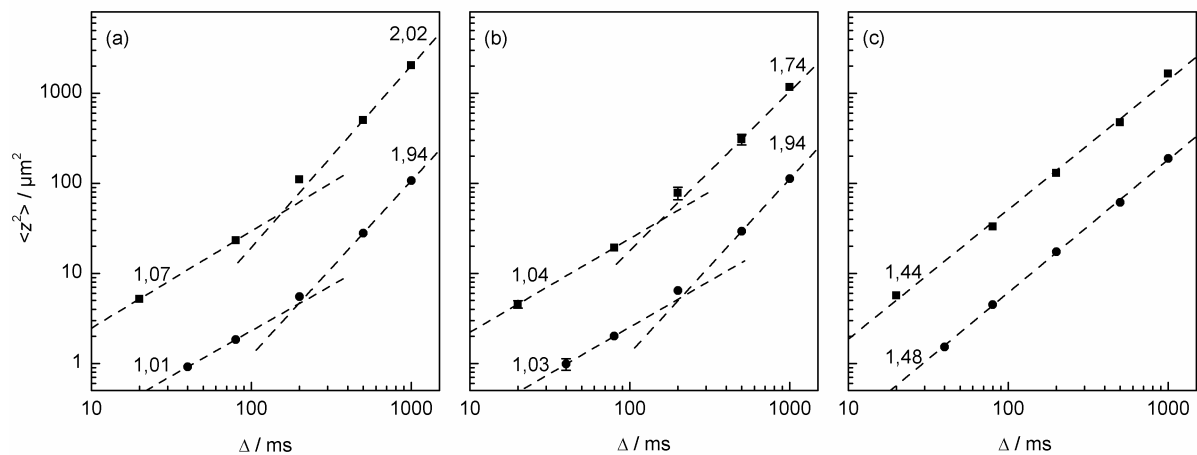


Abbildung 4.4: Mittlere quadratische Teilchenverschiebung $\langle z^2 \rangle$ von Lecithin in Abhängigkeit der Diffusionszeit Δ bei Wasser/Tensid-Massenverhältnissen von (a) $W_0=0.080$, (b) 0.286 und (c) 0.286 (PDADMAC) sowie Isooctan-Massenanteilen von 0,946 (■) und 0,515 (●). Die gestrichelten Linien verdeutlichen das zeitliche Skalierungsverhalten von $\langle z^2 \rangle$ nach Gleichung (2.4) mit den Geradensteigungen als Diffusionsexponenten κ .

4.1.2 Das System Wasser/Phosphatidylcholin/Isooktan/1-Hexanol

Die Grundlage der untersuchten PC-basierten Mikroemulsionen bildete das pseudo-ternäre System Wasser/PC/(iC8/C6OH) mit einem iC8/C6OH-Massenverhältnis von 9:1. Bei diesem iC8/C6OH-Verhältnis fällt bis zu einem PC-Gehalt von *ca.* 30% die isotrope Mikroemulsionsphase in Abbildung 4.5 mit der des alkoholfreien Asolectin-Systems zusammen. [20] Dieses Basissystem wurde durch die Einführung des anionischen Tensides Natriumdodecylsulfat (SDS) mit einem PC/SDS-Massenverhältnis von 9:1 modifiziert. Das SDS-modifizierte System wurde darüber hinaus auch in Gegenwart von 1% PDADMAC in der Wasserphase untersucht. Die Einführung von SDS und PDADMAC in das Ausgangssystem resultiert in keiner signifikanten Änderung des Phasenverhaltens. [20] Folglich wurden die NMR-Diffusionsmessungen entlang der Öl-Verdünnungslinie mit konstantem Wasser/Tensid-Massenverhältnis von $W_0 = 0,235$ durchgeführt. Der Massenanteil von iC8/C6OH (9:1) wurde von 100–58% variiert. Die resultierenden Zusammensetzungen der NMR-Proben sind in Abbildung 4.5 im Kontext der Ein-Phasen-Bereiche der untersuchten Mikroemulsionen [20] dargestellt und im Anhang 7.2.1 in Tabelle 7.8, Tabelle 7.9 und Tabelle 7.10 aufgelistet. NMR-Spektren bei minimaler und maximaler Gradientenstärke finden sich im Anhang 7.3 in Abbildung 7.4, Abbildung 7.5 und Abbildung 7.6.

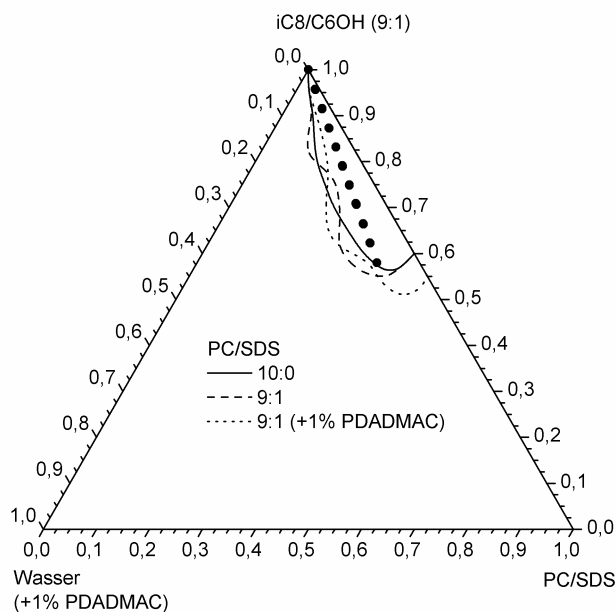


Abbildung 4.5: Ein-Phasen-Mikroemulsionsbereiche des Systems Wasser (+1% PDADMAC)/(PC/SDS)/(Isooktan/1-Hexanol) [20] für PC/SDS-Verhältnisse von 10:0 (durchgezogene Linie), 9:1 (gestrichelte Linie) und 9:1 + 1% PDADMAC (gepunktete Linie) Die Zusammensetzungen der untersuchten NMR-Proben sind als Öl-Verdünnungslinie bei einem konstanten Wasser/Tensid-Massenverhältnis von $W_0 = 0,235$ gegeben.

Die resultierenden (a) absoluten und (b) reduzierten Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 4.6 in Abhängigkeit des (iC8/C6OH)-Gehaltes dargestellt. Die Werte für Wasser wurden nach Gleichung (2.14) um den schnellen Austausch mit den Hydroxylprotonen des Alkohols korrigiert. In allen Systemen liegen über den gesamten Konzentrationsbereich die Diffusionskoeffizienten von Isooktan bzw. Hexanol vergleichbar in der Größenordnung von $2,0\text{--}1,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $1,0\text{--}0,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, wobei sie mit sinkendem Ölgehalt kontinuierlich abnehmen. Auch die Diffusionskoeffizienten von Wasser und PC sind bei höherem Ölgehalt unabhängig vom SDS- und PDADMAC-Zusatz. In den verdünntesten Proben ($w_{\text{iC8/C6OH}} = 0,957$) liegen sie im Bereich von $0,33 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Wasser und $0,14 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für PC. Mit steigendem Anteil der dispergierten Phase nehmen sie zunächst vergleichbar ab. Bei höheren Wasser/Tensid-Konzentrationen beobachtet man für PC eine sehr starke Abnahme des Diffusionskoeffizienten, der in den polymer-freien Systemen vergleichsweise stärker ausfällt als im PDADMAC-haltigen PC/SDS-System. In den hochkonzentrierten polymer-freien Systemen beobachtet man darüber hinaus wieder eine schnellere Wasserdiffusion. Diese Erhöhung ist im PDADMAC-modifizierten System nicht

festzustellen. Die Einführung von SDS in das polymer-freie Basissystem resultiert in einer geringfügigen Erhöhung bzw. Verringerung der Diffusionskoeffizienten von Wasser bzw. PC im Bereich niedrigen Ölgehaltes. Es bleibt zu bemerken, dass Wasser über den gesamten Konzentrationsbereich allgemein schneller als PC diffundiert.

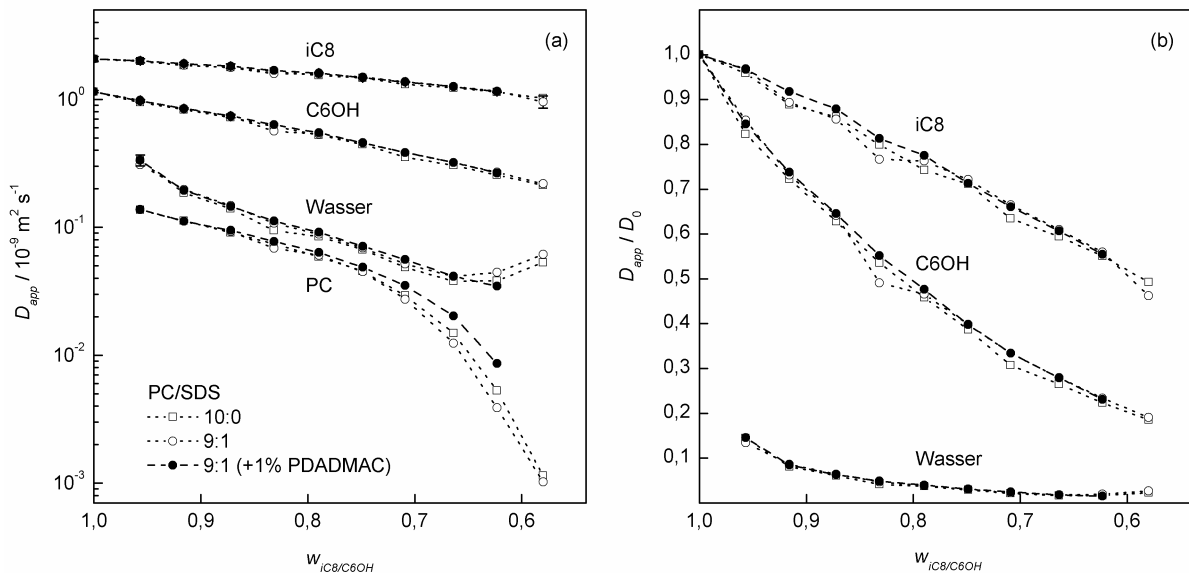


Abbildung 4.6: (a) Absolute und (b) reduzierte Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des Gehaltes an Isooktan/Hexanol bei $W_0 = 0,235$ und PC/SDS-Verhältnissen von (a) 10:0 (□ mit gepunkteter Linie), (b) 9:1 (○ mit gepunkteter Linie) und (c) 9:1 (+1% PDADMAC) (● mit gestrichelter Linie).

Die reduzierten Diffusionskoeffizienten D_{app}/D_0 in Abbildung 4.6 (b) sind auf die Diffusionskoeffizienten $D_0 = (2,30 \pm 0,01) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [113] in reinem Wasser sowie $(2,07 \pm 0,09) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $(1,15 \pm 0,03) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Isooktan und Hexanol in der (9:1)-(iC8/C6OH)-Mischung bezogen. Im Vergleich zu den entsprechenden reinen Flüssigkeiten liegen in der (iC8/C6OH)-Mischung eine leicht verringerte Diffusion von Isooktan und eine sehr viel schnellere Diffusion von Hexanol vor. Die Diffusion von Wasser ist in allen untersuchten Proben stark eingeschränkt ($D_{app}/D_0 = 0,14\text{--}0,02$) und nimmt mit sinkendem Ölgehalt ab. Dagegen ist für Isooktan in den verdünnten Proben nahezu freie Diffusion ($D_{app}/D_0 = 0,97$) möglich, die allerdings mit steigender Tensidkonzentration vergleichsweise stark eingeschränkt ($D_{app}/D_0 \approx 0,5$) wird. Für Hexanol beobachtet man aufgrund der Erhöhung des Tensid- und Wasseranteils eine drastische Reduzierung des Diffusionskoeffizienten auf im Vergleich zur (iC8/C6OH)-Mischung nur noch *ca.* 20%.

Zusätzlich wurden in jedem System an Proben mit hohen, mittleren und niedrigen Ölgehalten von $w_{iC8/C6OH} = 0,957, 0,790$ und $0,623$ zeitabhängige Diffusionsmessungen durchgeführt. Für PC sind die resultierenden MSD in Abbildung 4.7 als Funktion der Beobachtungszeit Δ dargestellt. In allen Fällen werden die experimentellen MSD von PC nach der linearisierten Form von Gleichung (2.4) gut durch Geraden mit Steigungen von $\kappa \approx 1$ wiedergegeben. Dabei beobachtet man durch aufeinander folgende Zugabe von zunächst SDS und dann PDADMAC bei hohen und zum Teil auch bei mittleren Probenkonzentrationen tendenziell eine leichte Erhöhung der Diffusionsexponenten. Darüber hinaus findet man bei langen Diffusionszeiten in den hoch konzentrierten Proben der SDS- und PDADMAC-modifizierten Systeme schwach erhöhte MSD. Ein ähnliches Verhalten ist auch für Wasser zu beobachten. Das zeitabhängige Verhalten der MSD von Isooktan und Hexanol ist dagegen in allen Systemen unabhängig von der Diffusionszeit und durch trendfreie Diffusionsexponenten von $\kappa \approx 1$ beschrieben.

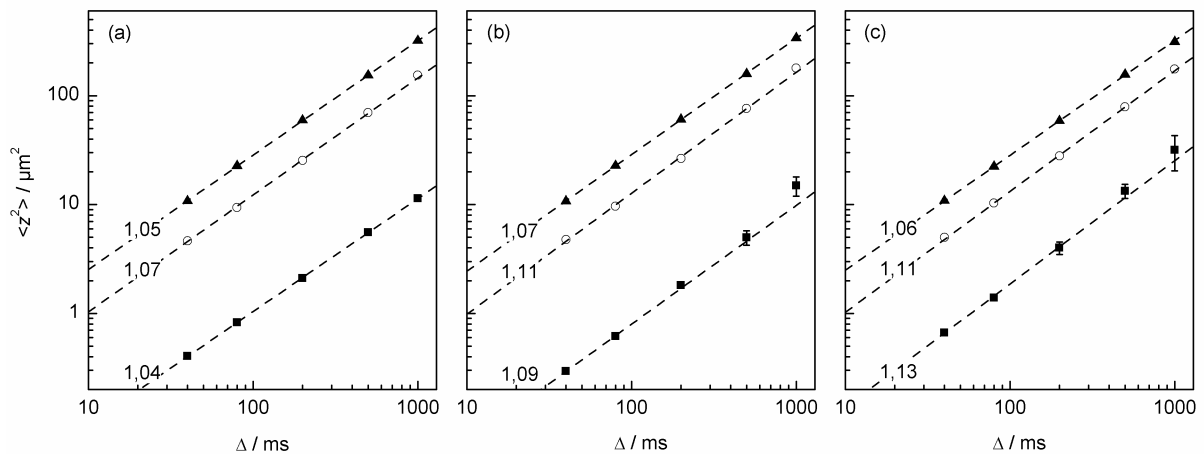


Abbildung 4.7: Mittlere quadratische Teilchenverschiebung $\langle z^2 \rangle$ von Phosphatidylcholin als Funktion der Diffusionszeit Δ bei $W_0 = 0,235$ und PC/SDS-Verhältnissen von (a) 10:0, (b) 9:1 und (c) 9:1 (+1% PDADMAC). Die (iC8/C6OH)-Anteile sind 0,623 (■), 0,790 (○) und 0,957 (▲). Die gestrichelten Linien verdeutlichen das zeitliche Skalierungsverhalten von $\langle z^2 \rangle$ nach Gleichung (2.4) mit den Geradensteigungen als Diffusionsexponenten κ .

4.2 Sulfobetain-basierte Mikroemulsionen

4.2.1 Das System Wasser/Sulfobetain/1-Heptanol

In dem System Wasser/SB/C7OH wurden die Mikroemulsionsbereiche in Abwesenheit und der Gegenwart von 1% bzw. 10% PDADMAC in der Wasserphase untersucht. Dabei verändert sich durch den Zusatz von 1% PDADMAC der isotrope Phasenbereich in Abbildung 4.8 kaum. [21] Im Falle von 0% und 1% PDADMAC-Gehalt der wässrigen Phase wurden daher NMR-Diffusionsmessungen entlang der Öl-Verdünnungslinie mit konstantem Wasser/SB-Massenverhältnis $W_0 = 0,5$ und Heptanolanteilen $w_{C7OH} = 1,00$ – $0,62$ durchgeführt. Durch den Eintrag von 10% PDADMAC in die Wasserphase verschiebt sich der isotrope Mikroemulsionsbereich in Richtung höherer Wassergehalte. [21] Dementsprechend war in diesem Fall $W_0 = 1,0$ und $w_{C7OH} = 0,73$ – $0,51$. Die resultierenden Zusammensetzungen der NMR-Proben sind in Abbildung 4.8 im Kontext der Ein-Phasen-Bereiche der untersuchten Mikroemulsionen [21] dargestellt sowie im Anhang 7.2.2 in Tabelle 7.11, Tabelle 7.12 und Tabelle 7.13 aufgelistet. Repräsentative NMR-Spektren sind im Anhang 7.3 in Abbildung 7.7, Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9 dargestellt.

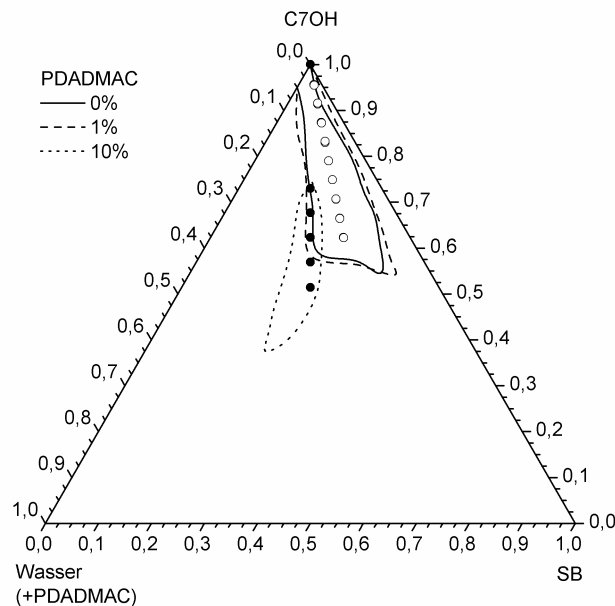


Abbildung 4.8: Ein-Phasen-Mikroemulsionsbereiche des Systems Wasser (+PDADMAC)/Sulfobetain/1-Heptanol [21] bei PDADMAC-Gehalten von 0% (durchgezogene Linie), 1% (gestrichelte Linie) und 10% (gepunktete Linie) sowie Zusammensetzungen der untersuchten NMR-Proben bei Wasser/SB-Massenverhältnissen $W_0 = 0,5$ (○) und $1,0$ (●).

Die resultierenden Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 4.9 in Abhängigkeit des Heptanolgehaltes dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten von Wasser wurden nach Gleichung (2.14) um den schnellen Austausch zwischen Wasser- und Hydroxylprotonen des Alkohols korrigiert. Die reduzierten Diffusionskoeffizienten beziehen sich auf die freie Diffusion $D_0 = (2,30 \pm 0,01) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [113] in reinem Wasser und $(0,167 \pm 0,004) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in reinem Heptanol. Das Tensid Sulfobetain diffundiert in verdünnten Proben mit $W_0 = 0,5$ unabhängig vom Polymerzusatz in der Größenordnung von $0,046 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und nimmt mit sinkendem Heptanolgehalt auf $0,012 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ab. Das gleiche Verhalten findet man auch für Wasser, wobei dessen Diffusionskoeffizienten mit $(0,26-0,09) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ deutlich über denen des Tensides liegen. Die Diffusionskoeffizienten von Heptanol sind im Bereich von $(0,16-0,10) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ zu finden. Bei einem PDADMAC-Gehalt von 10% und dem höheren Wasser/SB-Verhältnis von $W_0 = 1,0$ beobachtet man geringere Diffusionskoeffizienten für SB, die mit sinkendem Heptanolgehalt zunächst fallen und dann wieder ansteigen. Ein vergleichbares Verhalten ergibt sich auch für Wasser, wobei hier im Vergleich zu $W_0 = 0,5$ die Diffusion leicht erhöht ist. Auch die Diffusionskoeffizienten von Heptanol sind bei $W_0 = 1,0$ geringfügig höher, fallen allerdings im Gegensatz zu Wasser und SB kontinuierlich mit dem Heptanolgehalt ab.

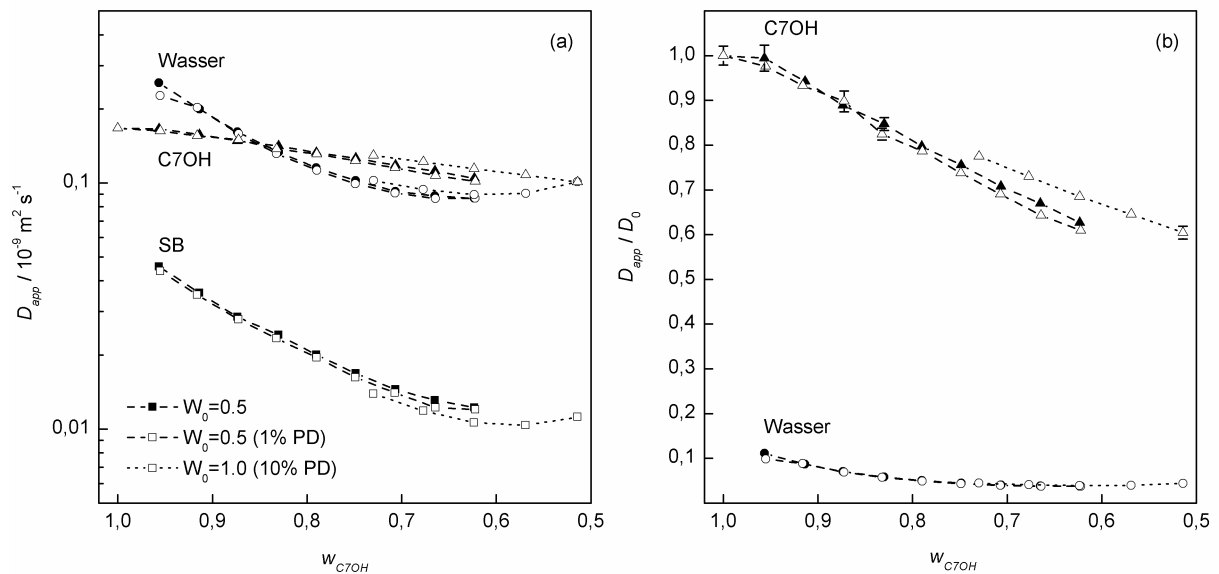


Abbildung 4.9: (a) Absolute und (b) reduzierte Diffusionskoeffizienten im System Wasser (+PDADMAC)/Sulfobetain/1-Heptanol als Funktion des Heptanolgehaltes w_{C7OH} in Gegenwart von 0% ($W_0 = 0,5$; gefüllte Symbole mit gestrichelten Linien), 1% ($W_0 = 0,5$; offene Symbole mit gestrichelten Linien) und 10% PDADMAC ($W_0 = 1,0$; offene Symbole mit gepunkteten Linien).

Die reduzierten Diffusionskoeffizienten des Wassers liegen in allen untersuchten Systemen im Bereich von 0,11–0,04 und nehmen mit steigendem Anteil mizellarer Phase ab. Die Diffusion von Heptanol erfolgt sowohl in Gegenwart als auch Abwesenheit von 1% PDADMAC in den verdünnten Proben mit $W_0 = 0,5$ nahezu uneingeschränkt ($D_{app}/D_0 = 0,99$) und nimmt mit sinkender Heptanolkonzentration auf $D_{app}/D_0 = 0,63$ ab. Im mit 10% PDADMAC modifizierten System ist die Diffusion von Heptanol bei vergleichbaren Heptanolanteilen weniger stark behindert.

Neben den Messungen bei variabler Zusammensetzung wurden in den untersuchten Systemen auch zeitabhängige Messungen bei niedrigen, mittleren und hohen Heptanolgehalten von $w_{C7OH} = 0,957$, $0,790$ und $0,623$ durchgeführt. Die daraus resultierenden zeitabhängigen MSD des Tensides Sulfobetain sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Das zeitliche Skalierungsverhalten der MSD wird nach der linearisierten Form von Gleichung (2.4) unabhängig von der Heptanolkonzentration, dem Zusatz von Polymer und dem Wasser/SB-Verhältnis durch Geradensteigungen von $\kappa = 1,00$ – $1,03$ beschrieben. Für die Komponenten Wasser und Heptanol werden vergleichbare Diffusionsexponenten κ beobachtet.

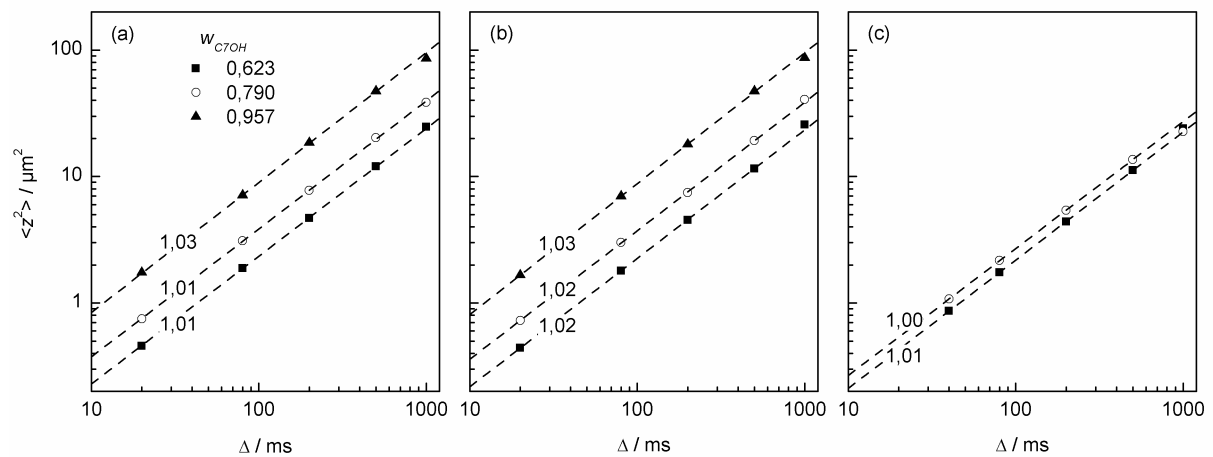


Abbildung 4.10: Mittlere quadratische Teilchenverschiebung $\langle z^2 \rangle$ von Sulfobetain in Abhängigkeit der Diffusionszeit Δ bei Wasser/Tensid-Massenverhältnissen von (a) $W_0=0,5$, (b) $0,5 (+1\% \text{ PDADMAC})$ und (c) $1,0 (+10\% \text{ PDADMAC})$ sowie Heptanol-Massenanteilen von $0,623$ (■), $0,790$ (○) und $0,957$ (▲). Die gestrichelten Linien verdeutlichen das zeitliche Skalierungsverhalten von $\langle z^2 \rangle$ nach Gleichung (2.4) mit den Geradensteigungen als Diffusionsexponenten κ .

4.2.2 Das System Wasser/Sulfobetain/1-Pentanol/Toluen

Die ein-phasigen Mikroemulsionsbereiche im System Wasser/SB/C5OH/Toluen und dem analogen 30% PDADMAC-haltigen System sind im Phasendiagramm in Abbildung 4.11 dargestellt. Durch den Zusatz des Polymers kommt es zu einer ausgeprägten Ausdehnung des isotropen Phasenbereiches in Richtung höherer Wassergehalte. [112] Die NMR-Diffusionsmessungen wurden entlang einer Linie mit konstanter Tensidkonzentration von $w_{SB} = 0,2$ und steigendem Wassergehalt $\alpha = w_{Wasser}/(w_{Wasser}+w_{C5OH/Toluen})$ durchgeführt. Anstelle von Wasser wurde für die NMR-Untersuchungen Deuteriumoxid (D_2O) benutzt. Die Zusammensetzungen der untersuchten NMR-Proben sind in Abbildung 4.11 im Kontext der Ein-Phasen-Bereiche der zugrunde liegenden Mikroemulsionen [112] dargestellt und im Anhang 7.2.2 in Tabelle 7.14 und Tabelle 7.15 aufgelistet.

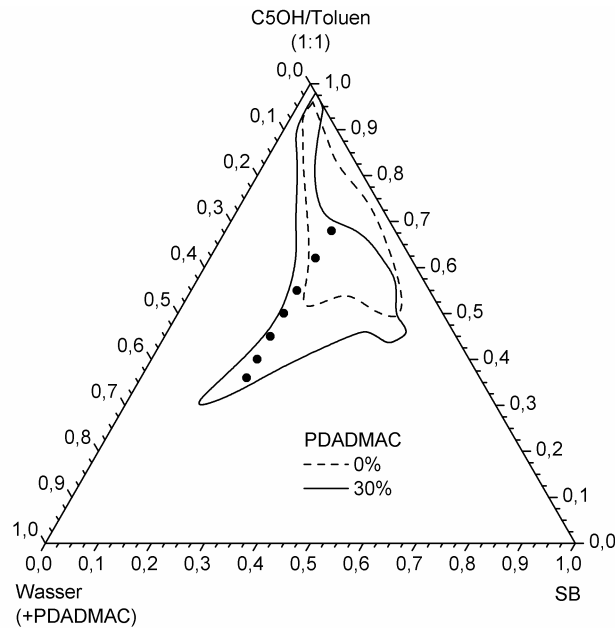


Abbildung 4.11: Ein-Phasen-Mikroemulsionsbereiche des Systems Wasser (+PDADMAC)/Sulfobetain/1-Pentanol/Toluene [112] ohne (gestrichelte Linie) und mit 30% PDADMAC-Zusatz (durchgezogene Linie) sowie Zusammensetzungen der untersuchten NMR-Proben bei einem Sulfobetain-Massengehalt $w_{SB} = 0,2$ (●).

Die resultierenden (a) absoluten und (b) reduzierten Selbstdiffusionskoeffizienten sind in Abbildung 4.12 als Funktion des Massenanteils der wässrigen Phase α bei konstantem Sulfobetaingehalt von 20% dargestellt. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der reinen Komponenten betragen $0,286 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für 1-Pentanol [117], $2,40 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Toluene [118] und $1,903 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Spuren von (undeutertem) Wasser in D_2O [113]. Der Selbstdiffusionskoeffizient von Wasser wurde nach Gleichung (2.14) um den schnellen Austausch der Protonen des Wassers und der Hydroxylgruppe des Alkohols korrigiert.

In der polymer-freien Probe mit dem geringsten Wassergehalt ($\alpha = 0,15$) beobachtet man für die Lösungsmittel Wasser und Toluene Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von $0,19 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $1,10 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Das Cotensid Pentanol diffundiert mit $D = 0,37 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Sulfobetaindiffusion liegt im Bereich von $0,047 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Mit steigendem Wassergehalt beobachtet man eine leichte Erhöhung der Diffusionskoeffizienten von Wasser, Toluene und Pentanol; die Diffusion des Tensides bleibt nahezu unverändert. Die korrespondierenden reduzierten Diffusionskoeffizienten von Wasser, Toluene und Pentanol sind im Bereich von 0,10–0,11, 0,46–0,50 und 1,31–1,46 zu finden.

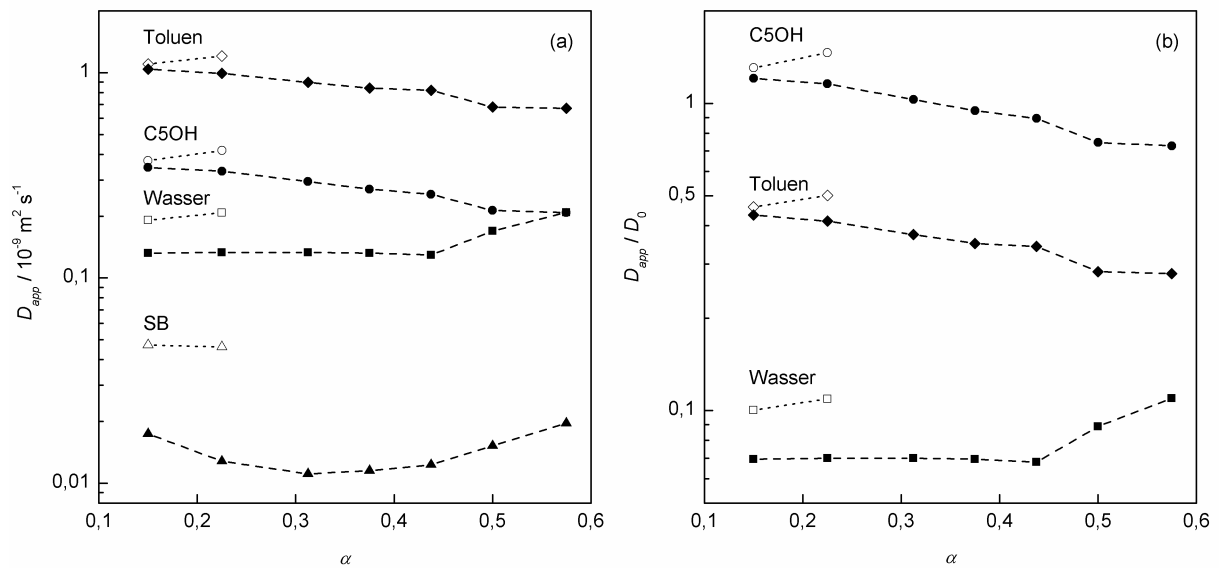


Abbildung 4.12: (a) Absolute und (b) reduzierte Diffusionskoeffizienten im System D_2O (+PDADMAC)/Sulfobetain/1-Pentanol/Toluen in Abhängigkeit des Wassergehaltes $\alpha = w_{D2O}/(w_{D2O}+w_{C5OH/Toluen})$ in Gegenwart von 0% (offene Symbole und gepunktete Linien) bzw. 30% PDADMAC (gefüllte Symbole und gestrichelte Linien).

Die Zugabe von 30% PDADMAC resultiert allgemein in einer Verringerung der Diffusionskoeffizienten. Diese fällt für Wasser und Sulfobetain besonders stark aus; beim geringsten Wassergehalt $\alpha = 0,15$ liegen sie in der Größenordnung von $0,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $0,017 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Besonders bemerkenswert ist dabei, dass die Diffusion von Wasser bis zu einem Wassergehalt von $\alpha = 0,438$ nahezu konstant bleibt und danach ansteigt. Es diffundiert über den gesamten Konzentrationsbereich sehr viel schneller als das Tensid. Für dieses beobachtet man mit steigendem Wassergehalt zunächst eine Verringerung und später einen erneuten Anstieg des Diffusionskoeffizienten. Die Diffusionskoeffizienten von Pentanol und Toluol nehmen hingegen bis $\alpha = 0,438$ stetig ab und bleiben danach nahezu konstant. Entsprechend findet man reduzierte Diffusionskoeffizienten im Bereich von 0,07–0,11 für Wasser, 0,43–0,28 für Toluol und 1,21–0,73 für Pentanol.

5 DISKUSSION

5.1 Lecithin-basierte Mikroemulsionen

5.1.1 Das System Wasser/Asolectin/Isooktan

(a) Mikrostruktur

Mit den in Kapitel 2.3 vorgestellten Überlegungen ist die Interpretation der Diffusionsdaten in Abbildung 4.2 relativ einfach. Die großen Diffusionskoeffizienten von Isooktan, die dem des reinen Isooktans vergleichbar sind, und die ausgeprägt eingeschränkte Diffusion von Wasser zeigen, dass in allen untersuchten Systemen eine W/O-Mikrostruktur mit diskreten inversen Mizellen vorliegt. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die auf das Innere der Tensidaggregate beschränkte Wasserfraktion über den gesamten Konzentrationsbereich eine mit dem Tensid vergleichbare Diffusion zeigt. Es kann sich folglich nur durch die Verschiebung des gesamten Aggregates im Raum fortbewegen. Die gegenüber dem Tensid leicht erhöhte Wasserdiffusion kann auf eine geringe Menge Wasser, die frei im kontinuierlichen Medium diffundiert, und/oder den schnellen Austausch zwischen Protonen des Wassers und den im System vorhandenen Hydroxyl- und Aminogruppen zurückgeführt werden. Es soll an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, dass im Falle polymer-freier Proben bei geringem molarem Wasser/Tensid-Verhältnis $X_0 = 3,4$ ($W_0 = 0,080$) und in PDADMAC-haltigen Proben bei einer mittleren Hydrationszahl $X_0 = 12,0$ ($W_0 = 0,286$) kein Wassersignal beobachtet werden konnte (vgl. Abbildung 7.1 und Abbildung 7.3 im Anhang 7.3). Es kann daher angenommen werden, dass kein freies Wasser in diesen Systemen vorhanden ist. Tatsächlich wurde in Eigelb-Lecithin freies Wasser erst oberhalb von $X_0 \approx 9$ gefunden und entsprechend liegen für einen Wassergehalt im Bereich von $X_0 \approx 12$ zwei freie Moleküle Wasser pro Lecithin vor. [119] Somit ist in den untersuchten polymer-freien Systemen bei niedriger Hydrationszahl ($X_0 = 3,4$) das gesamte Wasser an die Kopfgruppen des Tensides gebunden, wohingegen bei einem mittleren molarem Wasser/Tensid-Verhältnis ($X_0 = 12,0$) freies Wasser vorliegt. Dies ist in Übereinstimmung mit DSC-Messungen im vorliegenden System. [20] In der Gegenwart von PDADMAC können diese freien Wassermoleküle an das Polykation assoziiert und somit ebenfalls immobilisiert sein. Da gebundenes Wasser sehr schnelle transversale Relaxation zeigt, resultieren sehr

breite Wassersignale, die im Zusammenspiel mit dem geringen Gesamtwassergehalt zu einem nicht detektierbaren Signal führen können.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen an PC-basierten Systemen [25, 27-42] konnten im aktuellen System keine Hinweise auf die Ausbildung gelartiger Netzwerkstrukturen inverser wurmartiger Riesenzellen gefunden werden. Tatsächlich liegt eine W/O-Mikroemulsion mit inversen Mizellen vor. Die Bildung von Gelen wurde allerdings auch nur bei Verwendung gereinigten Lecithins beobachtet. [24, 25] Das natürliche Sojabohnen-Lecithin, welches in dieser Untersuchung benutzt wurde, ist hingegen eine komplexe Mischung mit ungefähr gleichen Anteilen der strukturell eng verwandten Phospholipide PC, PE und PI (siehe Tabelle 7.1 im Anhang 7.1) sowie geringen Anteilen von Lipiden. Im Gegensatz zum Cholin ist der Stickstoff der terminalen Ammoniumgruppe im Ethanolamin nicht mit Methylgruppen sondern mit Wasserstoffatomen umgeben. Die PE-Kopfgruppe ist folglich in der Lage, Wasserstoffbrücken auszubilden. Das gleiche gilt für die stark hydrophile Inositol-Kopfgruppe (Hexahydroxycyclohexan) im anionischen PI, welches zusätzlich über elektrostatische Wechselwirkungen das Zusammenspiel der Moleküle in der Grenzfläche beeinflussen kann. Aufgrund des gegenüber Cholin kleineren Ethanolamin-Fragmentes repräsentiert PE einen abgeschnittenen Kegel im Vergleich zur zylindrischen Geometrie des PC. In der Summe der veränderten Packungseigenschaften und intermolekularen Wechselwirkungen im gemischten Grenzflächenfilm wird eine nahezu lineare Lecithinanordnung, wie etwa in sehr langen zylindrischen Aggregaten, destabilisiert und der Tensidfilm krümmt sich um die interne Wasserphase. Als Resultat erhält man geschlossene inverse Aggregate.

Auf der Grundlage des einfachen geometrischen Modells einer sphärischen inversen Mizelle (vergleiche Abbildung 2.8 (c)), in dem Wasser und die Lecithin-Kopfgruppen den wässrigen Kern und die Kohlenwasserstoffketten des Tensides die umgebende hydrophobe Schicht bilden, können die Größe und Diffusionskoeffizienten der Mizelle aus der Zusammensetzung und molekül-geometrischen Parametern vorhergesagt werden. Unter der Annahme einer monodispersen Verteilung der Aggregate berechnet sich deren Radius R nach

$$R = l_T + \frac{3(v_W X_0 + v_{HG})}{a}, \quad (5.1)$$

mit v_W dem molekularen Volumen von Wasser ($0,03 \text{ nm}^3$), v_{HG} dem molekularen Volumen der Kopfgruppe von Lecithin ($0,204 \text{ nm}^3$ für Phosphorylcholin [119]), a der Fläche der polaren Lecithin-Kopfgruppe ($0,47 \text{ nm}^2$, in der lamellaren Phase von wasserfreiem Lecithin

[34] und für verschiedene Ölkonzentrationen bei geringem Wassergehalt [35]; $0,62 \text{ nm}^2$, in der lamellaren Phase von Eier-Lecithin bei mittlerer Hydratation [119]) und l_T der Länge des hydrophoben Schwanzes von Lecithin ($1,7 \text{ nm}$, aus der Dicke des hydrophoben Teils der Lipid-Doppelschicht in der lamellaren Phase von Eier-Lecithin bei mittlerer Hydratation [119]). Aus Gleichung (5.1) wird sofort klar, dass die Aggregatgröße, abgesehen von einigen molekularen Parametern, nur vom molaren Wasser/Tensid-Verhältnis X_0 abhängt. Entlang der untersuchten Ölverdünnungslinien mit definiertem X_0 ist folglich mit einem konstanten Partikelradius zu rechnen. Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (2.5) ergibt sich daraus der Selbstdiffusionskoeffizient des gesamten Aggregates bei unendlicher Verdünnung. Die Komplexität der eingesetzten Lecithin-Mischung macht jedoch die Berechnung des Radius außerordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich. Aus diesem Grund wurde für die Berechnung von einer homogenen, ausschließlich aus PC bestehenden Tensidkomponente ausgegangen. Angesichts der großen strukturellen Ähnlichkeit der Asolectin-Bestandteile scheint dies in erster Näherung gerechtfertigt. Für das vorliegende System werden mit Gleichung (5.1) Aggregatradien von $R \approx 3,6 \text{ nm}$ bzw. $4,4 \text{ nm}$ bei $W_0 = 0,080$ ($X_0 = 3,4$) und $0,286$ ($12,0$) vorhergesagt. Die korrespondierenden berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung sind $D_0 \approx 0,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $0,11 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Demzufolge erwartet man schnellere Diffusion und kleinere Aggregate bei geringerer Hydratation. Tatsächlich findet man in Abbildung 4.2 (a) diese Reihenfolge wieder. Allerdings liegen bei der größten Verdünnung die experimentellen etwas über den berechneten Diffusionskoeffizienten, was auf kleinere tatsächlich vorliegende Aggregate hindeutet.

(b) *Konzentrationsabhängigkeit*

Die verschiedenen Modelle zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion kolloidaler Partikel wurden in Kapitel 2.4 ausführlich vorgestellt. In jedem Fall wird die Kenntnis des Volumenanteils der mizellaren Phase ϕ vorausgesetzt. Die Umwandlung von Massenanteilen in Volumenanteile ist im vorliegenden System aufgrund der Komplexität der Tensidkomponente besonders problematisch. Aufgrund der strukturell sehr engen Verwandtschaft der Hauptkomponenten von Asolectin soll auch in diesem Punkt von einem hauptsächlich aus PC bestehenden Lecithin ausgegangen werden. Auf dieser Annahme beruhend wurde für die Berechnung der Volumenanteile des Tensides die Dichte von gereinigtem, wasserfreien Eier-Lecithin ($1,016 \text{ g cm}^{-3}$ [119]) benutzt. In Anbetracht des weiter oben eingeführten geometrischen Modells der inversen Mizelle wird der

Volumenanteil mizellarer Phase als Summe der Volumenanteile von Lecithin und der wässrigen Phase angenommen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Aggregatdiffusion beruht sehr stark auf direkten und hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Diese sind allerdings auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen wirksam. Für kurze Zeiten $t < \tau_l$ bewegen sich die Partikel nur über kürzere Distanzen als ihre interpartikulare Wechselwirkungslänge und die (Kurzzeit-) Diffusion wird ausschließlich durch kurz-reichweitige hydrodynamische Wechselwirkungen bestimmt; für lange Zeiten $t > \tau_l$ bewegen sich die Partikel über im Vergleich zu ihrem Abstand große Distanzen und die (Langzeit-) Diffusion ist zusätzlich von sowohl direkten als auch lang-reichweitigen hydrodynamischen Wechselwirkungen beeinflusst. Um eine Vorstellung über die zu erwartenden interpartikularen Wechselwirkungen zu erhalten, kann τ_l mittels Gleichung (2.16) und den mit dem geometrischen Modell für inverse sphärische Mizellen vorhergesagten Diffusionskoeffizienten abgeschätzt werden. Bei niedrigem Wassergehalt ($W_0 = 0,080$) liegt der mittlere Abstand zwischen den Partikeln $n^{-1/3}$ zwischen 11 nm in verdünnten und 5 nm in konzentrierten Proben, was in $\tau_l \approx 440\text{--}90$ ns resultiert. Für mittlere Hydratationszahlen ($W_0 = 0,286$) ist $n^{-1/3} \approx 13\text{--}6$ nm und folglich $\tau_l \approx 760\text{--}160$ ns. Da diese Zeiten signifikant kürzer sind als die kleinste experimentell eingesetzte Diffusionszeit, kann eine Beeinflussung der beobachteten MSD bzw. Diffusionskoeffizienten durch direkte und hydrodynamische Wechselwirkungen angenommen werden. Dementsprechend sind in Abbildung 5.1 die Modellvorhersagen für sowohl hydrodynamische als auch direkte Wechselwirkungen nach Gleichung (2.21) (HIDI-Modell) und die beobachteten Diffusionskoeffizienten von Lecithin D_{app} , skaliert mit der Selbstdiffusion der Tensidaggregate bei unendlicher Verdünnung D_0 , als Funktion des mizellaren Volumenanteils ϕ dargestellt. Die experimentellen Diffusionsdaten des Tensides werden in den polymer-freien Proben gut durch das HIDI-Modell wiedergegeben. Aus der nichtlinearen Kurvenanpassung von Gleichung (2.21) resultieren Diffusionskoeffizienten der Aggregate bei unendlicher Verdünnung von $D_0 = 0,17 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $0,14 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $W_0 = 0,080$ bzw. $0,286$. Die korrespondierenden Radien (bei unendlicher Verdünnung) betragen $R_0 = 2,8$ nm bzw. $3,3$ nm. Auf der Basis der experimentellen, konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten D_ϕ gelangt man unter Beachtung der gehinderten Aggregatbewegung aufgrund von hydrodynamischen und direkten Wechselwirkungen mit der Stokes-Einstein-Gleichung (2.5) zu hydrodynamischen Partikelradien von $R_\phi = (2,8 \pm 0,3)$ nm bzw. $(3,3 \pm 0,3)$ nm. Aufgrund der guten

Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den Voraussagen des HIDI-Modells sind R_0 und R_ϕ erwartungsgemäß gleich. Dagegen unterscheiden sie sich von den auf der Basis des geometrischen Modells vorhergesagten Werten von $R_0^{calc} \approx 3,6$ nm und 4,4 nm bei $W_0 = 0,080$ und 0,286, was auf die diesem Modell zugrunde liegenden Vereinfachungen zurückgeführt werden kann. Insbesondere die Annahme einer einheitlichen Tensidkomponente vernachlässigt die tatsächliche Komplexität der Lecithin-Mischung und der möglicherweise daraus resultierenden veränderten geometrischen Moleküleigenschaften aufgrund von Wechselwirkungen der Hauptbestandteile untereinander. Daneben trägt das einfache Modell auch nicht dem Umstand Rechnung, dass im kontinuierlichen Medium gelöste Tensid- und Wassermoleküle nach Gleichung (2.13) aufgrund ihrer schnelleren Diffusion zu erhöhten beobachtbaren Diffusionskoeffizienten und somit zu kleineren Aggregatdimensionen führen.

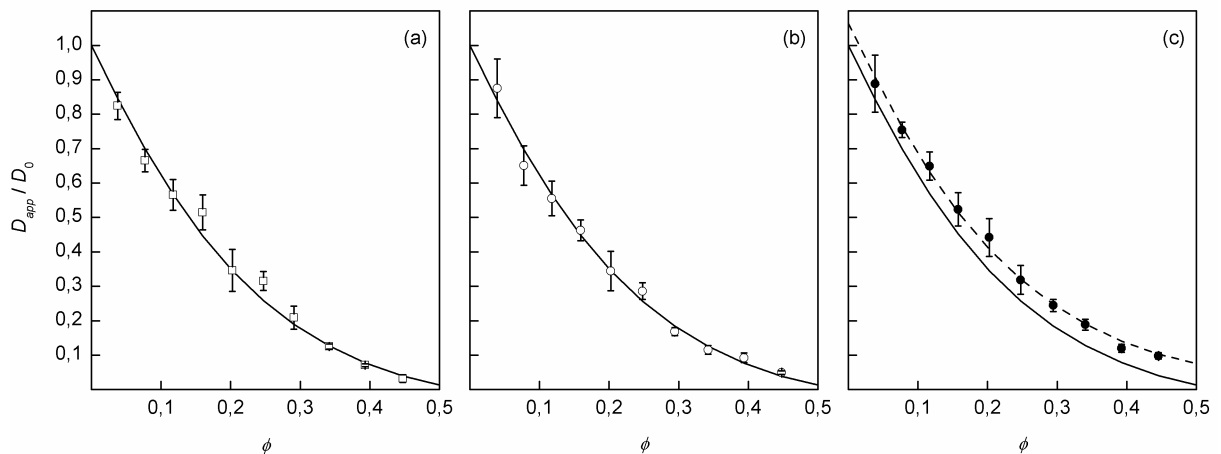


Abbildung 5.1: Reduzierte Selbstdiffusionskoeffizienten D_{app}/D_0 von Lecithin als Funktion des mizellaren Volumenanteils ϕ bei Wasser/Asolectin-Verhältnissen von (a) $W_0 = 0,080$, (b) 0,286 und (c) 0,286 (PDADMAC). Die Linien repräsentieren die besten Anpassungen an das HIDI-Modell nach Gleichung (2.21) (durchgezogene Linien) bzw. erweitert um einen zusätzlichen, konstanten Term, der einen von der Verschiebung des gesamten Aggregates abweichenden Diffusionsmechanismus einbezieht (gestrichelte Linie).

In Gegenwart des Polykations PDADMAC weichen die experimentellen Diffusionskoeffizienten von Lecithin systematisch von den Vorhersagen des HIDI-Modells ab. Erweitert man allerdings Gleichung (2.21) um einen konstanten Term C , erhält man mit $D_0 = 0,17 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $C = 0,01 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ eine gute Anpassung an die experimentellen Daten (gestrichelte Linie in Abbildung 5.1 (c)). Dementsprechend ist die Diffusion der Tensidaggregate auch in der polymer-haltigen Mikroemulsion bei $W_0 = 0,286$ durch

interpartikulare hydrodynamische und direkte Wechselwirkungen bestimmt. D_0 ist im Vergleich zum entsprechenden polymer-freien System allerdings leicht erhöht, was in einem kleineren Radius $R_0 = 2,7$ nm resultiert. Aus den konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten D_ϕ , korrigiert um den konstanten Term C , erhält man $R_\phi = (2,8 \pm 0,3)$ nm. Die kleineren Aggregatdimensionen in Gegenwart von PDADMAC können auf Veränderungen der Hydratation (X_0 -Abhängigkeit) und der Eigenschaften des Tensidfilmes aufgrund der Adsorption des Polykations an den Kopfgruppen des Tensides zurückzuführen sein. Die Erhöhung der experimentell bestimmten Selbstdiffusion von Lecithin gegenüber denen des HIDI-Modells durch einen konstanten Faktor $C = 0,01 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ deutet auf einen zusätzlichen, von Aggregatdiffusion abweichenden Diffusionsmechanismus für Lecithin hin.

Die Bestimmung der Partikelgrößen im vorliegenden System mit dynamischer Lichtstreuung ergab Dimensionen von rund 12 nm in Abwesenheit und rund 9 nm in Gegenwart von 1% PDADMAC. [20] Sie übersteigen die hier mit NMR-Diffusionsmessungen bestimmten Aggregatgrößen von rund 7 nm und 6 nm für polymer-freie und -haltige Mikroemulsionen. Es ist jedoch bekannt, dass die Größe von Tensidaggregaten mit PFG-NMR um bis zu 30–40% unterschätzt wird. [120] Dennoch wird die Verkleinerung der Aggregate infolge des PDADMAC-Zusatzes richtig wieder gegeben. In den untersuchten Mikroemulsionen hergestellte BaSO_4 -Nanopartikel weisen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und Redispersion in Wasser aufgrund der Bildung von Clustern viel größere Dimensionen von rund 100–400 nm (polymer-freie Templatphase) und 170 nm (polymer-modifizierte Templatphase) auf. [20]

Die Einschränkung der Diffusion von Isooktan in Abbildung 4.2 (b) beruht teilweise auf Obstruktionseffekten aufgrund des steigenden mizellaren Volumenanteils der untersuchten Proben. Die alleinige Vergrößerung des ausgeschlossenen Volumens kann jedoch die ausgeprägte Hinderung der Isooktandiffusion nicht erklären. Zusätzlich tragen die durch die Bewegung der Tensidaggregate im Medium hervorgerufenen hydrodynamischen Scherwellen zur Verringerung der MSD von Isooktan bei. Außerdem können auch geringe Anteile von Isooktanmolekülen, die mit den hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der langsam diffundierenden inversen Mizellen assoziiert sind, zu einer Verlangsamung der beobachtbaren Isooktandiffusion führen.

(c) Zeitabhängigkeit

Die Ergebnisse der zeitabhängigen Messung der MSD von Lecithin in Abbildung 4.4 zeigen in den polymer-freien Systemen bei $\Delta \approx 80\text{--}200$ ms einen Übergang von normaler zu anormal beschleunigter Diffusion. Zur Aufklärung dieses Verhaltens nehmen wir an, dass die überwiegende Mehrzahl der zum Beginn der Messung adsorbierten Tensidmoleküle auf geeignete Weise markiert seien, um sie von der Minderheit frei im Medium diffundierender Moleküle unterscheiden zu können. Solange also keine Desorptionsprozesse stattfinden, verbringen die markierten Moleküle die gesamte Beobachtungszeit in der Grenzfläche des Aggregates. Da die Diffusion innerhalb der stark populierte gekrümmten Grenzfläche vernachlässigbar ist, wird die MSD des markierten Tensides dann von der des Aggregates bestimmt. In Abbildung 5.2 sind die mit Gleichung (2.21) um die Konzentrationseffekte bereinigten experimentellen MSD von Lecithin $\langle z^2 \rangle_0$ bei unendlicher Verdünnung im Vergleich mit den berechneten MSD für freie Diffusion im Medium (obere gepunktete Linie) und für Diffusion mit dem Aggregat (untere gepunktete Linie) dargestellt. Darin wurden die MSD der Aggregate auf der Basis der oben bestimmten Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung berechnet. Die MSD der Lecithinmonomere im Kontinuum beruhen auf dem Diffusionskoeffizienten $D = 1,36 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für freie Diffusion von Lecithin in Isooktan, welche aus NMR-Diffusionsmessungen einer sehr stark verdünnten Lösung von Asolectin in CDCl_3 und anschließender Korrektur der Viskositätsunterschiede zwischen CDCl_3 und Isooktan abgeschätzt wurde. Tatsächlich stimmen in den vorliegenden polymer-freien Systemen bei kurzen Diffusionszeiten die experimentellen MSD gut mit den berechneten Aggregatverschiebungen überein.

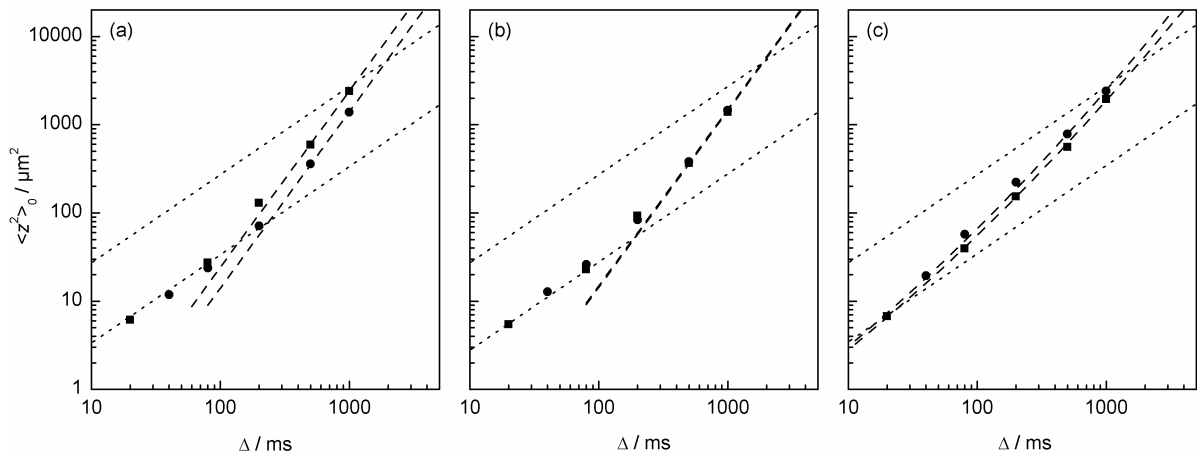


Abbildung 5.2: Mittlere quadratische Teilchenverschiebung von Lecithin bei unendlicher Verdünnung $\langle z^2 \rangle_0$ in Abhängigkeit der Diffusionszeit Δ für Wasser/Asolectin-Verhältnisse von (a) $W_0 = 0,080$, (b) $0,286$ und (c) $0,286$ (PDADMAC) und mizellaren Volumenanteilen $\phi = 0,038$ (■) und $0,393$ (●). Gepunktete Linien repräsentieren berechnete $\langle z^2 \rangle_0$ für normale Diffusion als Aggregat (unten) bzw. Monomer (oben); gestrichelte Linien sind die besten Anpassungen der Daten im anormalen Bereich gemäß $\langle z^2 \rangle \sim t^2$ (a, b) und $\langle z^2 \rangle \sim t^{3/2}$ (c).

Für längere Zeiten, wenn markierte Tensidmoleküle aufgrund von Desorption aus dem Aggregat austreten und dann schnell im Medium diffundieren, übersteigen die experimentellen MSD die für Aggregatdiffusion berechneten Werte. Aus dem Überschneidungspunkt des unterschiedlichen Skalierungsverhaltens der MSD ergeben sich in den verdünnten und konzentrierten Proben Desorptionszeiten von $t_d \approx 140$ ms und 240 ms bei geringer Hydratation ($W_0 = 0,080$) und $t_d \approx 190$ ms und 180 ms bei mittleren Wasser/Tensid-Verhältnissen ($W_0 = 0,286$). In den Proben mit geringem Wassergehalt sind die Lecithin-Kopfgruppen mit weniger Wasser ($X_0 = 3,4$) assoziiert als eigentlich möglich wäre ($X_0 = 9,0$ [119]). Daher sind die Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen innerhalb der Grenzfläche weniger effizient abgeschirmt und es resultiert eine veränderte Desorptionsbarriere. Bei mittlerem Wassergehalt ($X_0 = 12,0$) ist Lecithin hingegen vollständig solvatisiert und intermolekulare Wechselwirkungen effizient abgeschirmt. Darüber hinaus erleichtert die schnellere Aggregatdiffusion in den verdünnten Proben bei geringem im Vergleich zu mittlerem Wassergehalt das Überwinden der Desorptionsbarriere durch Partikelkollisionen. In der Summe wird in den verdünnten Proben eine kürzere Desorptionszeit bei geringerer Hydratation beobachtet. Nach seiner Desorption entfernt sich ein markiertes Tensidmolekül durch schnelle Diffusion im Medium vom Aggregat, da die

sofortige Readsorption durch eine Adsorptionsbarriere behindert wird. Dieses Verhalten ist charakteristisch für schwach adsorbierende Systeme. Mit steigender Beobachtungszeit wächst folglich der Anteil der Zeit, welchen die markierten Moleküle im kontinuierlichen Medium verbringen. Dies führt zu einer wachsenden Bedeutung der schnellen Diffusion einzelner Tensidmoleküle im Medium und letztlich zu dem in Abbildung 5.2 (a) und (b) als gestrichelte Linien dargestellten superdiffusiven Skalierungsverhalten der MSD von $\langle z^2 \rangle \sim t^2$. Nach einer bestimmten Aufenthaltsdauer im Medium wird das markierte Tensid durch Adsorption wieder in ein Aggregat aufgenommen. Die Adsorptionszeit $t_a \equiv k_a^{-1}$ kann folglich aus der Überschneidung der superdiffusiv skalierenden MSD mit den für freie Monomerdiffusion berechneten MSD (obere gepunktete Linien in Abbildung 5.2) abgeschätzt werden. Für die verdünnten und konzentrierten Proben ergeben sich Adsorptionszeiten von $t_a \approx 1,1$ s und 1,9 s bei geringem und $t_a \approx 1,9$ s und 1,8 s bei mittlerem Wassergehalt. Sie zeigen, wie aus der obigen Diskussion zu erwarten war, das gleiche Verhalten wie die Desorptionszeiten. Für die polymer-freien, schwach adsorbierenden Systeme bestimmt die Desorptionszeit effektiv den Austausch zwischen Grenzfläche und Medium; es liegt kinetisch oder reaktionskontrolliertes Verhalten vor.

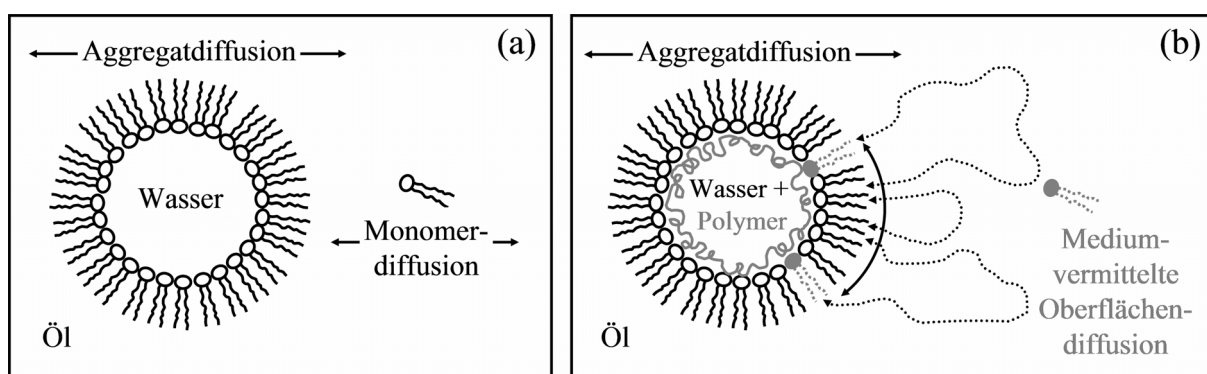


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Diffusionsmechanismen der Tensidmoleküle im (a) polymerfreien und (b) polymerhaltigen System. Vor der Desorption von Tensid liegt ausschließlich Aggregatdiffusion vor; danach tragen zusätzlich je nach System freie Diffusion im Medium (a) und medium-vermittelte Oberflächendiffusion (b) zur Gesamtbewegung bei.

In Gegenwart des Polykations PDADMAC (bei mittlerem Wassergehalt $W_0 = 0,286$) zeigt Lecithin in Abbildung 5.2 (c) über den gesamten untersuchten Zeitbereich anormal beschleunigte Diffusion mit einem Skalierungsverhalten der MSD mit der Beobachtungszeit von $\langle z^2 \rangle \sim t^{1,5}$. Nach Gleichung (2.27) korrespondiert dieses anormale Verhalten mit der medium-vermittelten Oberflächendiffusion (BMSD) der markierten Tensidmoleküle und führt

zu Levy-Bewegungen entlang des Grenzflächenfilms (siehe Abbildung 5.3). Zusätzlich trägt die langsame Bewegung des gesamten Aggregates zur beobachteten MSD von Lecithin bei. Unter Berücksichtigung dieser beiden Diffusionsmechanismen kann eine gute Anpassung (gestrichelte Linie in Abbildung 5.2 (c)) an die experimentellen zeitabhängigen MSD erzielt werden. Die resultierenden Retentionszeiten sind $t_h \approx 1,9$ s und 1,3 s für die verdünnte und die konzentrierte Probe. Die entsprechenden Distanzen, welche die Tensidmoleküle während t_h im Medium zurücklegen, betragen $h \approx 50$ μm und 40 μm . Wenn die Beobachtungszeiten die Werte von t_h übersteigen, werden markierte Moleküle endgültig aus dem Aggregat entlassen und unterliegen dann schneller Monomerdiffusion im kontinuierlichen Medium. Als Folge resultiert bei t_h ein Übergang von superdiffusiver $t^{3/2}$ zu normaler Zeitskalierung der MSD für freie Diffusion, welche durch die obere gepunktete Linie in Abbildung 5.2 (c) repräsentiert wird. Für $t < t_d$ wurden noch keine (markierten) Tensidmoleküle desorbiert und die experimentelle MSD beschreibt die Bewegung des gesamten Aggregates. Entsprechend können aus dem Übergang der MSD auf der Basis ausschließlicher Aggregatdiffusion zur superdiffusiven BMSD die Desorptionszeiten der verdünnten und konzentrierten Probe zu $t_d \approx 24$ ms und 16 ms abgeschätzt werden.

Die Zeit, welche mit dem Transport der Moleküle im Medium hin zur bzw. weg von der Grenzfläche verbunden ist, übersteigt drastisch die Zeit für die Grenzflächenreaktion. Die PDADMAC-modifizierten Proben zeigen also das charakteristische Verhalten stark adsorbierender, diffusions-kontrollierter Systeme. Die Änderung der Austauschdynamik zwischen Grenzfläche und Medium wird durch die Adsorption des Polymers an den Kopfgruppen des Tensides verursacht. Aufgrund der starken Wechselwirkungen des Polykations mit den anionischen und zwitterionischen Kopfgruppen der Tensidkomponenten werden die markierten Tensidmoleküle für eine vergleichsweise lange Zeit in der Nähe der Grenzfläche zurückgehalten obwohl die Adsorption/Desorption an der Grenzfläche schnell verläuft. Im vorliegenden polymer-haltigen System durchlaufen die markierten Tensidmoleküle ungefähr 80 Zyklen von Desorption – Monomerdiffusion im Medium – Readsorption bevor sie permanent vom Aggregat freigegeben und durch ein unmarkiertes Tensidmolekül aus dem Medium ersetzt werden. Die kürzeren Desorptions- und Retentionszeiten in den konzentrierten Proben resultieren dabei aus der effektiv leichteren Überwindung der Desorptionsbarriere aufgrund der bei erhöhten Partikelzahlen häufiger stattfindenden Zusammenstöße der Aggregate. Da die Monomerdiffusion im Medium sowohl in der verdünnten als auch der konzentrierten Probe vergleichbar ist, resultiert aus der

kürzeren Desorptionszeit konsequenterweise auch eine kürzere Retentionszeit bei höherer Konzentration. Im Vergleich zum entsprechenden polymer-freien System bei $W_0 = 0,286$ wird die Austauschdynamik zwischen Medium und Grenzfläche in der polymer-modifizierten Mikroemulsion durch die Diffusion von Tensid im kontinuierlichen Medium bestimmt.

Im Gegensatz zum anormalen Verhalten von Lecithin zeigt Isooktan in Abbildung 4.3 eine lineare Zeitskalierung der MSD mit Diffusionsexponenten von $\kappa \approx 1$. Folglich führen die Isooktanmoleküle unabhängig vom Wassergehalt, Polymerzusatz oder der Konzentration der mizellaren Phase eine zufällige Bewegung im kontinuierlichen Medium aus. Angesichts der Tatsache, dass sich Wasser und Polymer innerhalb der inversen Mizellen befinden, ist eine direkte Beeinflussung der umgebenden Isooktanphase auch nicht zu erwarten. Eine Konzentrationsänderung wirkt sich indes aufgrund veränderter hydrodynamischer und Obstruktionseffekte auf die Isooktanbewegung aus. Dadurch wird allerdings keinesfalls die Gaußsche Natur des Diffusionspropagators gestört und man beobachtet konsequenterweise normale Diffusion.

5.1.2 Das System Wasser/Phosphatidylcholin/Isooktan/1-Hexanol

(a) Mikrostruktur

Das untersuchte SDS- und PDADMAC-freie Basissystem zeigt in Abbildung 4.6 bei großer Verdünnung ($w_{iC8/C6OH} = 0,957$) eine ausgeprägt eingeschränkte Diffusion für Wasser und nahezu freie Diffusion für Isooktan. Dies ist charakteristisch für eine W/O-Mikroemulsionsstruktur mit einem internen Wasserkern und einer umgebenden kontinuierlichen Isooktanphase. Dabei sind die annähernd gleichen Diffusionskoeffizienten der internen Wasserkomponente und des Tensides PC ein weiterer Hinweis auf geschlossene W/O-Tröpfchen. Die etwas schnellere Diffusion von Wasser beruht nach Gleichung (2.13) auf dem schneller als mit dem Aggregat diffundierenden Anteil in der kontinuierlichen Phase gelösten Wassers. Die Diffusion des Alkohols Hexanol ist bei kleinem mizellarem Volumen ebenfalls relativ uneingeschränkt; mit zunehmender Tensidkonzentration kommt es jedoch zu einer starken Einschränkung der Hexanol-Diffusion. Folglich diffundiert Hexanol sowohl frei in der kontinuierlichen Phase als auch als Cotensid mit dem Tensidaggregat.

Durch den Zusatz von SDS und weiterhin PDADMAC werden die Diffusionskoeffizienten der Moleküle des kontinuierlichen Mediums (Isooktan und Hexanol) im gesamten Konzentrationsbereich nicht signifikant verändert. Dies trifft für Ölgehalte von $w_{iC8/C6OH} \approx 0,71$ auch auf die Komponenten der mizellaren Phase (Wasser und PC) zu.

Entsprechend sind in diesem Konzentrationsbereich Aggregate mit vergleichbarer Größe zu erwarten. Bei geringeren Ölgehalten (entspricht höheren mizellaren Volumenanteilen) spricht die allgemein starke Verlangsamung der PC- und Beschleunigung der Wasser-Diffusion für die Ausbildung temporärer Aggregatcluster mit erhöhtem Stoffaustausch der internen Wasserkomponente. Im Speziellen resultiert der teilweise Ersatz von PC durch das anionische SDS bei hohen Konzentrationen der mizellaren Phase in einer leicht verlangsamten PC- und beschleunigten Wasser-Diffusion. Dies kann auf der Immobilisierung von PC innerhalb der Grenzfläche aufgrund der Veränderung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sowie der Zusammensetzung des Tensidfilmes durch Aufnahme von Cotensid beruhen. Die zusätzliche Zugabe von PDADMAC führt wieder zu höheren Diffusionskoeffizienten für PC; Wasser zeigt nicht den Anstieg der Diffusionskoeffizienten wie in den polymer-freien Systemen. Durch die Adsorption von PDADMAC auf die Kopfgruppen der Tenside kommt es zu einer Stabilisierung des Tensidfilmes und die Ausbildung temporärer Cluster bzw. deren Lebensdauer wird effektiv verringert. Infolgedessen kann auch keine Erhöhung der Diffusionskoeffizienten von Wasser durch Austausch über temporäre Phasenkanäle zwischen Aggregaten in Clustern beobachtet werden.

(b) Konzentrationsabhängigkeit

Die Diffusionskoeffizienten aller Komponenten nehmen allgemein, zumindest aber bis zu einem Ölgehalt von $w_{iC8/C6OH} \approx 0,71$, mit wachsender Konzentration der mizellaren Phase aufgrund erhöhter hydrodynamischer und/oder direkter Wechselwirkungen zwischen den Tensidaggregaten ab. Dabei sind direkte Wechselwirkungen für größere und hydrodynamische Wechselwirkungen auch schon für kleinere Zeiten im Vergleich zur Strukturrelaxationszeit τ_l wirksam, die nach Gleichung (2.16) abgeschätzt werden kann. Für die vorliegenden Probenzusammensetzungen erhält man mit steigendem Volumenanteil der mizellaren Phase mittlere Wechselwirkungslängen von $n^{-1/3} \approx 9\text{--}4$ nm und damit $\tau_l \approx 225\text{--}50$ ns. Diese Werte sind über den gesamten Konzentrationsbereich sehr viel kleiner als die experimentell eingesetzten Diffusionszeiten. Dementsprechend wird die Bewegung der überwiegend mit dem Aggregat diffundierenden Komponenten PC und Wasser sowohl von direkten als auch von hydrodynamischen Wechselwirkungen beeinflusst. Die Moleküle der Öl-Komponente (Isooktan und Hexanol) werden in ihrer freien Bewegung durch Obstruktionseffekte der kolloidalen Partikel behindert. Zusätzlich können die von beweglichen Kolloidpartikeln im Medium verursachten hydrodynamischen Wellen die

Selbstdiffusion der Moleküle des Mediums verlangsamen. Daneben kann es auch zur Aufnahme von Molekülen der Ölphase in den Tensidfilm kommen. Insbesondere die deutliche Einschränkung der Diffusionskoeffizienten von Hexanol weist auf die Inkorporation des Alkohols als Cotensid in das Tensidaggregat hin. Isooktan kann ebenfalls bis zu einem gewissen Maße in die apolare Region des Tensidfilmes eindringen. Als Resultat der langsamen Bewegung mit dem gesamten Aggregat werden in der Summe verringerte Diffusionskoeffizienten beobachtet.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusion kolloidaler Partikel aufgrund hydrodynamischer und direkter Wechselwirkungen kann bei Kenntnis des mizellaren Volumenanteils mit Hilfe des HIDI-Modells in Gleichung (2.21) beschrieben werden. Im vorliegenden PC/SDS-System setzt sich der Volumenanteil der mizellaren Phase ϕ aus Anteilen der Tenside ϕ_{PC} und ϕ_{SDS} , des Wassers ϕ_W und der in die inverse Mizelle integrierten Alkoholfraktion ϕ_A^{mic} nach $\phi = \phi_{PC} + \phi_{SDS} + \phi_W + \phi_A^{mic}$ zusammen. Die Berechnung von ϕ erfolgt dann aus den Zusammensetzungen der Proben, d.h. ϕ_{PC} , ϕ_{SDS} , dem molaren Wasser/PC-Verhältnis X_0 und dem molaren Alkohol/PC-Verhältnis X_A^{mic} in der Mizelle, nach

$$\phi = \phi_{PC} \left(1 + X_0 \frac{v_W}{v_{PC}} + X_A^{mic} \frac{v_A}{v_{PC}} \right) + \phi_{SDS}. \quad (5.2)$$

Dabei sind v_W , v_A und v_{PC} die molekularen Volumina von Wasser ($0,03 \text{ nm}^3$), des Alkohols Hexanol ($0,206 \text{ nm}^3$; berechnet nach [122]) und des Tensides Phosphatidylcholin ($1,267 \text{ nm}^3$ [119]). Das molare Verhältnis von Wasser/PC ist aufgrund der Zusammensetzung vorgegeben und entlang der untersuchten Ölverdünnungslinien konstant bei $X_0 = 9,9$ ($X_{SDS/PC} = 0,00$) bzw. $11,0$ ($X_{SDS/PC} = 0,29$) in den polymer-freien Systemen und $10,9$ ($X_{SDS/PC} = 0,29$) im 1% PDADMAC-modifizierten System. Im Gegensatz dazu ist die Anzahl der pro Tensid in der Mizelle enthaltenen Alkoholmoleküle X_A^{mic} nicht bekannt. Sie kann jedoch, zusammen mit dem Diffusionskoeffizienten des gesamten Aggregates bei unendlicher Verdünnung D_0 , durch nichtlineare Kurvenanpassung des HIDI-Modells in Gleichung (2.21) an die experimentellen Diffusionsdaten von PC ermittelt werden.

In Abbildung 5.4 sind die reduzierten Diffusionskoeffizienten von PC zusammen mit den Vorhersagen des HIDI-Modells (gestrichelte Linien) als Funktion des mizellaren Volumenanteils für die untersuchten Systeme dargestellt. In allen Fällen erhält man für $\phi < 0,27$ eine gute Übereinstimmung des HIDI-Modells mit den experimentellen Diffusionsdaten. Die resultierenden Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für die polymer-

freien PC/SDS-Systeme bei Massenverhältnissen von 10:0 bzw. 9:1 und das PDADMAC-modifizierte PC/SDS-System bei einem Massenverhältnis von 9:1 sind $D_0 = 0,162, 0,163$ und $0,160 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Entsprechend ergeben sich für alle Systeme Radien (bei unendlicher Verdünnung) von $R_0 \approx 2,9 \text{ nm}$. Aus den konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten von PC ergeben sich schließlich Partikelradien von $R_\phi = (2,89 \pm 0,15), (2,88 \pm 0,19)$ und $(2,91 \pm 0,08)$. Der Zusatz von SDS und PDADMAC führen hierbei nicht zu einer signifikanten Änderung der Partikeldimensionen. Allenfalls kann im polymer-modifizierten System eine geringere Streuung der Radien über den Konzentrationsbereich bis $\phi \approx 0,27$ aufgrund der Stabilisierung der Grenzfläche durch Adsorption des Polykations PDADMAC auf die Kopfgruppen der Tenside (PC und SDS) beobachtet werden. Die Anzahl pro PC-Molekül in der Grenzfläche gebundener Hexanolmoleküle beträgt $X_A^{mic} = 2,0, 2,5$ und $1,6$. Aufgrund des Ersatzes von rund einem von vier PC-Molekülen durch ein SDS-Molekül ($X_{SDS/PC} = 0,29$) liegt der aggregat-assoziierte Anteil von Hexanol real bei $2,0, 1,8$ und $1,1$ Molekülen pro Tensid. In den polymer-freien Systemen sind unabhängig vom SDS-Zusatz rund 2 Hexanol-Moleküle pro Tensid in der Mizelle als Cotensid vorhanden. Obwohl der Raumbedarf des anionische Tensides SDS ($v_{SDS} = 0,415 \text{ nm}^3$ [121]) vergleichsweise klein im Vergleich zu PC ($v_{PC} = 1,267 \text{ nm}^3$ [119]) ist, findet man keine wesentlichen Veränderungen der Aggregatgröße und Hexanolaufnahme. Aufgrund abstoßender elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den negativen Sulfat- und Phosphatgruppen in SDS und PC resultiert effektiv ein größerer Platzbedarf der SDS-Kopfgruppe im Grenzflächenfilm. Dadurch wird zusätzlich die Flexibilität und Fluidität des Tensidfilmes eingeschränkt, so dass eine Hinderung der PC-Beweglichkeit innerhalb der Grenzfläche zu geringeren Diffusionskoeffizienten führt. Durch den Zusatz von PDADMAC wird bei gleich bleibender Tensidzusammensetzung ($X_{SDS/PC} = 0,29$) rund ein Hexanolmolekül pro Tensid wieder aus dem Aggregat freigegeben. Die Stabilisierung der Aggregate erfolgt dann insbesondere durch elektrostatische Wechselwirkung des kationischen Polymers PDADMAC mit den negativen SDS-Kopfgruppen. Infolgedessen werden SDS-PC-Wechselwirkungen reduziert. PC wird folglich weniger stark an einer Position festgehalten und kann – auch wegen des erhöhten Raumangebotes aufgrund des geringeren Hexanolgehaltes in der Grenzfläche – weniger gehindert innerhalb der Tensidschicht diffundieren.

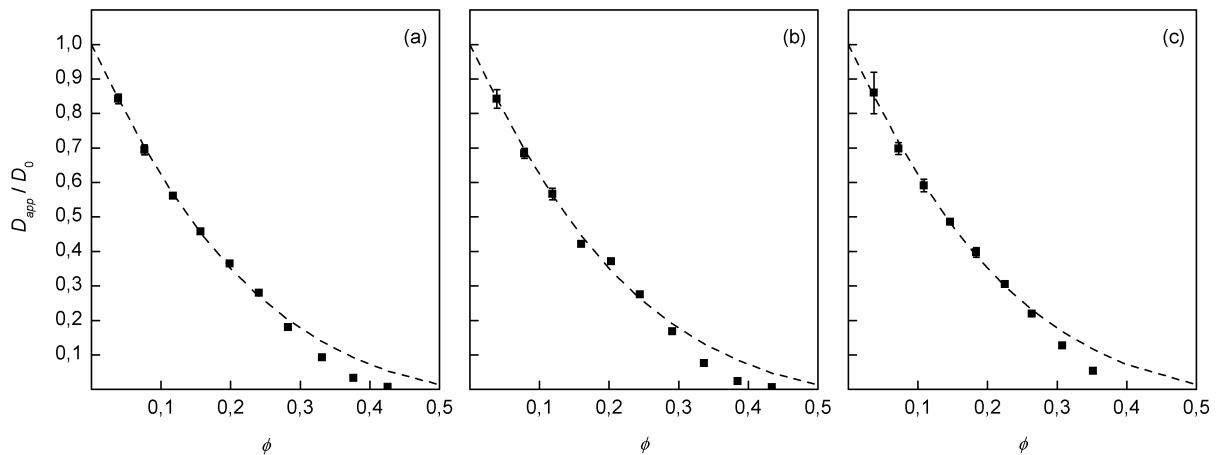


Abbildung 5.4: Reduzierte Selbstdiffusionskoeffizienten D_{app}/D_0 von Phosphatidylcholin als Funktion des mizellaren Volumenanteils ϕ bei Wasser/Tensid-Verhältnissen im reinen PC-System von (a) $W_0 = 9,9$ sowie in den PC/SDS-Systemen ($X_{SDS/PC} = 0,29$) von (b) $W_0 = 11,0$ und (c) $10,9$ (+1% PDADMAC). Die gestrichelten Linien repräsentieren die Konzentrationsabhängigkeit der Aggregatdiffusion nach dem HIDI-Modell in Gleichung (2.21).

Für mizellare Volumenanteile $\phi > 0,27$ ergibt sich in Abbildung 5.4 langsamere Diffusion im Vergleich zur Vorhersage des HIDI-Modells. Hier führen aufgrund der großen Partikeldichte Kollisionen zur Ausbildung temporärer Cluster, wobei die Fortbewegung der großen Aggregatcluster äußerst langsam stattfindet und nicht durch das HIDI-Modell beschrieben wird. Dagegen führt die Bildung von temporären Kanälen zwischen den Tröpfchen eines Clusters zu einer erhöhten Wasserdiffusion in den hoch konzentrierten, polymer-freien Systemen. Im polymer-haltigen System wird dies durch die Stabilisierung des Tensidfilmes verhindert.

Im Vergleich zu den auf der Grundlage der NMR-Diffusionsmessungen erhaltenen Partikeldurchmessern von rund 6 nm resultiert die Herstellung von $BaSO_4$ -Nanopartikeln in den vorliegenden Systemen [20, 23] in größeren Partikeldimensionen von ca. 30 nm. Dies liegt an der Bildung von Partikelclustern während der Aufbereitung, d.h. Verdampfen des Lösungsmittels und Redispersion in Wasser, der in der Mikroemulsion hergestellten $BaSO_4$ -Partikel. Der schrittweise Zusatz von PDADMAC resultiert in kleineren Partikeldimensionen von ca. 6–7 nm Größe und bestätigt den beobachteten Trend der Stabilisierung der Tensidaggregate.

(c) Zeitabhängigkeit

Aus den zeitabhängigen Messungen erhält man allgemein Diffusionsexponenten von $\kappa \approx 1$, was eindeutig normale Gauß-Diffusion für alle Komponenten identifiziert. Speziell für PC ergeben sich in Abbildung 4.7 lineare Skalierungen der MSD mit Diffusionsexponenten von $\kappa = 1,04\text{--}1,13$. Dementsprechend liegt für die untersuchten Zeiten $\Delta = 40\text{--}1000$ ms normale Diffusion vor, die mit der Verschiebung gesamter Tensidaggregate korrespondiert. In Abhängigkeit der Konzentration der mizellaren Phase wird die Aggregatdiffusion mehr oder weniger stark durch hydrodynamische und direkte Wechselwirkungen zwischen den Partikeln eingeschränkt. Der Zusatz des anionischen Tensides SDS resultiert in der konzentrierten Probe bei langen Diffusionszeiten in einer im Vergleich zur Aggregatdiffusion leicht erhöhten MSD von PC. Durch die Zugabe von PDADMAC ergibt sich keine signifikante Änderung des zeitabhängigen Verhaltens der PC-Diffusion. Dies deutet auf eine durch das anionische SDS induzierte veränderte Austauschdynamik von PC zwischen Grenzfläche und Medium hin. Dabei kann ein reaktions-kontrollierter Prozess vermutet werden, der bei langen Zeiten aufgrund der Desorption anfänglich aggregierter PC-Moleküle und der folgenden freien Diffusion im Medium in einer Erhöhung der MSD resultiert. Analoge Beobachtungen wurden auch (allerdings in stärkerem Maße) in den Mikroemulsionen auf der Basis der natürlich vorkommenden Sojabohnen-Lecithin-Mischung Asolectin gemacht.

5.2 Sulfobetain-basierte Mikroemulsionen**5.2.1 Das System Wasser/Sulfobetain/1-Heptanol***(a) Mikrostruktur*

Unabhängig vom PDADMAC-Gehalt der untersuchten Mikroemulsion sprechen die stark eingeschränkte Diffusion von Wasser und die nahezu freie Diffusion von Heptanol in Abbildung 4.9 für eine diskrete W/O-Struktur, in der Wasser die interne und Heptanol die umgebende, kontinuierliche Phase bilden. Sulfobetain schließt die wässrige Phase in die inversen Mizellen ein und zeigt folglich kleine Diffusionskoeffizienten. Dennoch übertrifft die Diffusion des eingeschlossenen Wassers die der inversen Mizelle, respektive des Tensides. Es ist folglich anzunehmen, dass sich Wasser zu einem bestimmten Teil auch in der kontinuierlichen Phase befindet. Aufgrund der schnelleren freien Monomerdiffusion im Medium im Vergleich zur Aggregatdiffusion resultieren in der Summe erhöhte beobachtbare

Diffusionskoeffizienten für Wasser. Bei Zusatz von 1% PDADMAC zu den Proben mit einem Wasser/Tensid-Massenverhältnis von $W_0 = 0,5$ verändern sich die Diffusionskoeffizienten aller Komponenten nur minimal. Dies weist darauf hin, dass das Polymer vollständig in die inversen Mizellen aufgenommen werden kann, ohne die Aggregatgröße und -form zu verändern. Im Falle der 10% PDADMAC-modifizierten Mikroemulsion bei $W_0 = 1,0$ ist aufgrund des erhöhten Wasser/Tensid-Verhältnisses von einer Vergrößerung der Aggregate auszugehen. Dies wird durch die verringerten Diffusionskoeffizienten von Sulfobetain bestätigt.

(b) *Konzentrationsabhängigkeit*

Die Diffusionskoeffizienten aller Systemkomponenten zeigen eine zum Teil stark ausgeprägte Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Konzentration. Die beobachtete Verringerung der Diffusionskoeffizienten ist hauptsächlich auf vermehrte Partikelwechselwirkungen aufgrund des steigenden Anteils der mizellaren Phase zurückzuführen. Die Strukturrelaxationszeit τ_l der kolloidalen Partikel charakterisiert dabei die Zeitskala, ab welcher mit direkten Wechselwirkungen in Form von Kollisionen zu rechnen ist. In den untersuchten Systemen ergeben sich nach Gleichung (2.16) mit steigender Partikelkonzentration Werte im Bereich $\tau_l \approx 2,4\text{--}0,6$ ms. Da sie über den gesamten Konzentrationsbereich deutlich unterhalb der kleinsten experimentell eingesetzten Diffusionszeiten liegen, sind für die überwiegend mit dem gesamten Aggregat diffundierenden Komponenten Sulfobetain und Wasser sowohl hydrodynamische als auch direkte Wechselwirkungen zwischen den Aggregaten wirksam. Die Bewegung der Moleküle des kontinuierlichen Mediums wird durch Obstruktionseffekte verringert, die allerdings nicht ausschließlich für die starke Abnahme der Diffusionskoeffizienten von Heptanol verantwortlich sein können. Darüber hinaus kann Heptanol als Cotensid in die Grenzfläche eingebaut sein. Diese Heptanolmoleküle diffundieren langsam mit dem gesamten Aggregat und führen letztendlich zu einer Verringerung der experimentell beobachteten Diffusionskoeffizienten. Weiterhin können die aufgrund der Bewegung der Tensidaggregate verursachten hydrodynamischen Wellen die Diffusion des Mediums einschränken.

Der Einfluss hydrodynamischer und direkter Wechselwirkungen zwischen den Aggregaten auf die Selbstdiffusion kolloidaler Partikel kann in Abhängigkeit des mizellaren Volumenanteils mit Hilfe des HIDI-Modells in Gleichung (2.21) beschrieben werden. Dabei setzt sich im vorliegenden System der Volumenanteil der mizellaren Phase ϕ aus Anteilen des

Tensidesulfobetain ϕ_{SB} , des Wassers ϕ_W und der in die inverse Mizelle integrierten Alkoholfraktion ϕ_A^{mic} nach $\phi = \phi_{SB} + \phi_W + \phi_A^{mic}$ zusammen. Die Berechnung von ϕ kann dann aus den Zusammensetzungen der Proben, d.h. ϕ_{SB} , dem molaren Wasser/Tensid-Verhältnis X_0 und dem molaren Alkohol/Tensid-Verhältnis X_A^{mic} in der Mizelle, erfolgen.

$$\phi = \phi_{SB} \left(1 + X_0 \frac{v_W}{v_{SB}} + X_A^{mic} \frac{v_A}{v_{SB}} \right) \quad (5.3)$$

Dabei sind v_W , v_A und v_{SB} die molekularen Volumina von Wasser ($0,03 \text{ nm}^3$), des Alkohols Heptanol ($0,233 \text{ nm}^3$; berechnet nach [122]) und des Tensidesulfobetain ($0,555 \text{ nm}^3$; berechnet als $\text{C}_{12}\text{H}_{25} + \text{CHOL} + \text{CH}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ nach [122, 123]). Das molare Verhältnis von Wasser/SB ist aufgrund der Zusammensetzung vorgegeben und entlang der untersuchten Ölverdünnungslinien konstant bei $X_0 = 9,3$ ($W_0 = 0,5$) im polymer-freien und 1% PDADMAC-haltigen System bzw. 16,8 (1,0) im 10% PDADMAC-modifizierten System. Im Gegensatz dazu ist die Anzahl der pro Tensid in der Mizelle enthaltenen Alkoholmoleküle X_A^{mic} nicht bekannt. Sie kann jedoch, zusammen mit dem Diffusionskoeffizienten des gesamten Aggregates bei unendlicher Verdünnung D_0 , durch nichtlineare Kurvenanpassung des HIDI-Modells in Gleichung (2.21) an die experimentellen Diffusionsdaten von Sulfobetain ermittelt werden. In Abbildung 5.5 sind die reduzierten Diffusionskoeffizienten von Sulfobetain zusammen mit den Vorhersagen des HIDI-Modells als Funktion des mizellaren Volumenanteils für die Systeme bei $W_0 = 0,5$ dargestellt. Man erhält für mizellare Volumenanteile bis $\phi \approx 0,2$ eine gute Übereinstimmung des HIDI-Modells mit den experimentellen Daten. Die resultierenden Diffusionskoeffizienten der Aggregate bei unendlicher Verdünnung betragen mit und ohne Polymerzusatz $D_0 \approx 0,053 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dies korrespondiert nach Gleichung (2.5) mit Aggregatdimensionen von $R_0 \approx 5,4 \text{ nm}$. Der Anteil pro Sulfobetainmolekül im Tensidaggregat enthaltenen Heptanols ist $X_A^{mic} \approx 0,33$. Für $\phi > 0,2$ zeigt Sulfobetain eine gegenüber dem HIDI-Modell erhöhte Diffusion. Dies könnte auf einer erhöhten Fluidität und damit Beweglichkeit des Tensides innerhalb der Grenzfläche aufgrund der vermehrten Inkorporation von Heptanol beruhen. In den 10% PDADMAC enthaltenden Proben bei $W_0 = 1,0$ führen die reduzierten Diffusionskoeffizienten von Sulfobetain den in den beiden anderen Systemen beobachteten Trend bei hohen Konzentrationen weiter. Da eine genaue Anpassung an das HIDI-Modell aufgrund fehlender Daten bei geringen Konzentrationen nicht möglich ist, ergibt eine grobe Abschätzung $D_0 \approx 0,048 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

und $X_A^{mic} \approx 1$. Demnach liegen bei $W_0 = 1,0$ etwas größere Aggregate ($R_0 \approx 6$ nm) mit einem höheren C7OH/Tensid-Verhältnis vor. Dabei verzeichnet man mit steigender Konzentration der mizellaren Phase einen Anstieg der Diffusionskoeffizienten von Sulfobetain und Wasser. Für diese hoch konzentrierten Systeme können Partikelkollisionen vermehrt zum temporären Verschmelzen von Aggregaten führen. Der damit verbundene erhöhte Austausch von Material schlägt sich im Vergleich zur Diffusion nicht-perkolierender harter Kugeln im HIDI-Modell in einer schnelleren experimentellen Diffusion des Tensides und Wasser nieder. Dieser Befund wird auch durch Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. [21] Dagegen wurden mit Elektronenmikroskopie größere Partikeldimensionen festgestellt. Dies kann daran liegen, dass im kontinuierlichen Medium diffundierendes Tensid effektiv zu erhöhten Diffusionskoeffizienten und damit kleineren Aggregatdimensionen führt.

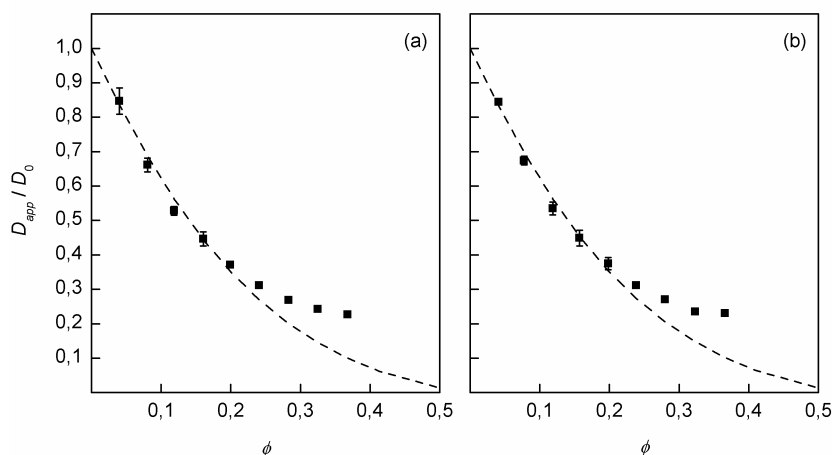


Abbildung 5.5: Reduzierte Selbstdiffusionskoeffizienten D_{app}/D_0 von Sulfobetain als Funktion des mizellaren Volumenanteils ϕ bei einem Wasser/SB-Verhältnis von $W_0 = 0,5$ und PDADMAC-Gehalten von (a) 0% und (b) 1%. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Konzentrationsabhängigkeit der Tensiddiffusion nach dem HIDI-Modell in Gleichung (2.21).

Im Vergleich mit den im vorliegenden System hergestellten BaSO_4 -Nanopartikeln [21, 22] ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus den NMR-Diffusionsmessungen. Im 1% PDADMAC enthaltenden System wurden mit der analytischen Ultrazentrifuge bei geringem Wassergehalt Partikeldimensionen von ca. 5 nm festgestellt. Bei einem PDADMAC-Gehalt von 10% und einem Wasser/SB-Verhältnis von $W_0 = 1,0$ wurden in der vorliegenden Mikroemulsion nach dynamischen Lichtstreuungsmessungen BaSO_4 -Partikel mit Dimensionen von rund 6 nm erhalten.

(c) *Zeitabhängigkeit*

Die aus den zeitabhängigen Messungen resultierende lineare Skalierung der MSD mit der Beobachtungszeit mit Diffusionsexponenten von $\kappa = 1,00\text{--}1,03$ in Abbildung 4.10 identifiziert eindeutig normale Gauß-Diffusion für alle Komponenten des Systems. Dabei korrespondieren in allen Fällen die beobachteten MSD mit der Verschiebung gesamter Aggregate, die in Abhängigkeit der Konzentration der mizellaren Phase durch direkte und hydrodynamische Wechselwirkungen mehr oder weniger stark vermindert wird.

5.2.2 Das System Wasser/Sulfobetain/1-Pentanol/Toluen

Die um ungefähr eine Größenordnung unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von Wasser und Toluen in Abbildung 4.12 deuten auf eine geschlossene W/O-Struktur der polymer-freien Mikroemulsion hin. Dies wird durch die stark eingeschränkte Diffusion von Wasser unterstützt. Dennoch diffundiert Wasser signifikant schneller als das Tensid Sulfobetain. Es muss folglich davon ausgegangen werden, dass sich Wassermoleküle bis zu einem bestimmten Ausmaß frei im eingeschlossenen Wasserkern der inversen Aggregate und/oder der umgebenden Ölphase bewegen können. Ersteres sowie die kleinen Diffusionskoeffizienten von Sulfobetain sprechen für relativ große Aggregate. Die Diffusion der kontinuierlichen Toluenphase ist ebenfalls vergleichsweise stark eingeschränkt, was ein Anzeichen für eine stark von der sphärischen Gestalt abweichende Struktur ist. Tatsächlich zeigen scheibenförmige Mizellen schon bei geringen mizellaren Konzentrationen eine starke Behinderung der freien Diffusionswege der Lösungsmittelmoleküle aufgrund von Obstruktionseffekten. [97] Eine weitere Verringerung der Diffusionskoeffizienten von Toluen kann auf der Penetration der hydrophoben Grenzflächenregion durch Moleküle der Ölphase und der damit verbundenen langsameren Diffusion beruhen. Auffallend sind weiterhin die reduzierten Diffusionskoeffizienten $D_{app}/D_0 > 1$ für Pentanol. Sie zeigen eine im Vergleich zu reinem Pentanol erhöhte Diffusion an, deren Ursache in der Störung des in reiner Lösung vorliegenden wasserstoffverbrückten Netzwerkes von Pentanolmolekülen durch Ölmoleküle und Tensidaggregate begründet ist. Die durch die Erhöhung des Wassergehaltes in den polymer-freien Proben hervorgerufene Änderung der Diffusionskoeffizienten ist ein Hinweis auf eine leichte Änderung der Größe und/oder Gestalt der Aggregate.

Die deutliche Verringerung der Diffusionskoeffizienten von Wasser und Sulfobetain und die vergleichsweise geringe Beeinflussung von Toluen und Pentanol nach Polymerzugabe zeigen die zu erwartende Solubilisierung des Polykations PDADMAC in der

eingeschlossenen wässrigen Phase. Die ausgeprägte Reduzierung der Sulfobetaindiffusion ist auf eine Clusterbildung zurückzuführen, um die vollständige Solubilisierung des hydrophilen PDADMAC in der wässrigen Phase zu gewährleisten. [112] Wird der Anteil der wässrigen Polymerlösung erhöht, kommt es zu einem Wachstum der Tensidaggregate und folglich der Abnahme des Diffusionskoeffizienten von Sulfobetain. Eine weitere Erhöhung des Wasseranteils führt schließlich wieder zu einem Anstieg der Tensiddiffusion, so dass der Übergang zu einer Struktur mit einer ausgedehnten Grenzfläche, in der die Diffusion des Tensides weniger stark eingeschränkt ist, angenommen wird. Die Diffusion des Wassers selbst ist sehr stark eingeschränkt und konstant bis zu einem Wassergehalt von $\alpha = 0,44$. Dies deutet auf inverse Aggregate hin, in denen trotz zunehmender Größe kein freies Wasser vorliegt, was durch DSC-Messungen bestätigt wird. [112] Der in der Folge weiteren Zusatzes wässriger Polymerlösung resultierende Anstieg der Wasserdiffusion deutet wiederum auf eine Änderung der Aggregatstruktur hin, in der Wasser weniger stark eingeschränkt diffundieren kann. Toluol und Pentanol zeigen ein ähnliches Verhalten bei Erhöhung des Wasseranteils. Die Verringerung der Diffusionskoeffizienten kann hauptsächlich auf die größeren Obstruktionseffekte der wachsenden Tensidaggregate zurückgeführt werden. Aufgrund der etwas stärker ausgeprägten Abnahme der Pentanoldiffusion kann außerdem eine vermehrte Aufnahme des Cotensides in die Grenzfläche angenommen werden. Die relativ abrupte Änderung der Diffusionskoeffizienten bei höheren Wasseranteilen $\alpha > 0,5$ auf konstante Werte korrespondiert mit dem im Zusammenhang der Wasser- und Tensiddiffusion diskutierten Strukturübergang zu ausgedehnteren Aggregaten. Die bei diesen Probenzusammensetzungen allerdings stark eingeschränkte Diffusion von Toluol ($D_{app}/D_0 = 0,28$) und Wasser (0,09–0,11) weist auf das Vorhandensein von mehreren Diffusionsbarrieren auf der Längenskala des Diffusionsexperimentes hin. Dies deutet auf eine ungeordnete lamellare Struktur in den polymer-haltigen wasserreichen Mikroemulsionsproben hin. SAXS-Messungen und der Übergang in eine anisotrope, lamellare flüssig-kristalline L_α -Phase unter Scherung bestätigen die Ergebnisse der Diffusionsmessungen. [112] Durch die Adsorption von PDADMAC auf die Kopfgruppen des zwitterionischen Tensides Sulfobetain kommt es zu einer partiellen Ladung des Tensidfilmes und in dessen Folge zur Ausbildung der stabileren linearen Anordnung der Tensidmoleküle ohne jedoch eine ausgeprägt weitreichende Ordnung zu besitzen.

6 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Mikroemulsionsphasen in den komplexen Mehrkomponentensystemen auf Basis der Tenside Lecithin und Sulfobetain mit Hilfe der diffusionsgewichteten NMR-Spektroskopie untersucht. Den Lecithin-Systemen lagen hierbei eine natürlich vorkommende Sojabohnenlecithin-Mischung (Asolectin; *ca.* 25 % PC) und ein gereinigtes Lecithin (*ca.* 95 % PC) zugrunde. Zentraler Gegenstand der Studie war dabei die strukturelle Charakterisierung der Mikroemulsionen mittels PFG-NMR hinsichtlich ihrer Eignung als Templatphasen für die Herstellung von Nanopartikeln in Abhängigkeit des Zusatzes des Polykations PDADMAC.

Die Messung der Diffusionskoeffizienten mittels PFG-NMR erwies sich als eine hervorragend geeignete und genaue Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung der Mikrostruktur in den vorliegenden komplexen Mikroemulsionssystemen, ohne dabei struktursensitive Parameter wie die Zusammensetzung oder die Temperatur verändern zu müssen. Die mit der PFG-NMR bestimmten Aggregatdimensionen korrespondieren gut mit Resultaten anderer Untersuchungsverfahren. Zeitabhängige PFG-NMR-Messungen ermöglichten darüber hinaus Einblicke in die Moleküldynamik der Systemkomponenten, insbesondere des Tensides.

In den untersuchten Lecithin- und Sulfobetain-Systemen wurde allgemein eine W/O-Mikrostruktur mit einem geschlossenen, um die interne Wasserphase gekrümmten Tensidfilm gefunden. In den Lecithin-basierten Mikroemulsionen (Wasser/Asolectin/Isooktan und Wasser/Phosphatidylcholin/Hexanol/Isooktan) und dem öl-freien Sulfobetain-System (Wasser/Sulfobetain/Heptanol) liegen kugelförmige inverse Mizellen vor, wobei mit Sulfobetain als Tensid größere Aggregatdimensionen gefunden wurden. Damit sind diese Systeme prinzipiell als potentielle Reaktionscontainer zur Synthese sphärischer Nanopartikel geeignet. Im öl-haltigen Sulfobetain-System (Wasser/Sulfobetain/Pentanol/Toluen) wurden hingegen stark von der Kugelgestalt abweichende, inverse scheibenförmige Aggregate gefunden, die in Gegenwart des Polykations PDADMAC in einer gestört lamellaren Überstruktur organisiert sind.

Entgegen früherer Untersuchungen [25, 27-42] wurde in den Lecithin-basierten Mikroemulsionen kein gelartiges Netzwerk wurmförmiger Riesenzellen gefunden. Dies beruht auf der Anwesenheit der mit PC eng verwandten Komponenten PE und PI in der natürlichen Lecithin-Mischung bzw. der Gegenwart von Hexanol im reinen PC-System. Diese

Cotenside führen durch ihre Aufnahme in den Tensidfilm zu veränderten Packungseigenschaften, so dass eine um die Wasserphase gekrümmte gegenüber einer linearen Anordnung von Tensid begünstigt wird. In diesem Zusammenhang wurde eine Aufnahme von bis zu zwei Hexanolmolekülen pro Tensid in die inverse Mizelle beobachtet.

Die ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion der vorliegenden Tensidaggregate kann allein auf der Basis des einfachen Modells direkter Wechselwirkungen zwischen den Partikeln nicht zufrieden stellend beschrieben werden. Es stellte sich heraus, dass neben direkten auch über das Lösungsmittel übertragene, hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen den Aggregaten zur korrekten Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Aggregatdiffusion von entscheidender Bedeutung sind und insbesondere bei höheren Anteilen der mizellaren Phase berücksichtigt werden sollten. In einigen Fällen führte bei hohen Konzentrationen der mizellaren Phase die Ausbildung temporärer Aggregatcluster allerdings auch zu Abweichungen von dem sowohl hydrodynamische als auch direkte Wechselwirkungen einschließenden Modell.

Die mit der PFG-NMR bestimmten Diffusionskoeffizienten stellen stets ein populationsgewichtetes Mittel aller möglichen Bewegungen von Molekülen in Lösung dar. Auf der Basis zeitabhängiger Messungen gelang die Identifizierung verschiedener Diffusionsmechanismen, deren Einfluss in Abhängigkeit des Systems variiert. Die Diffusion der in inversen Mizellen organisierten Moleküle (Tensid, Wasser) wird allgemein durch die langsame Translationsbewegung der Aggregate im Medium bestimmt. Zusätzlich wird die langsame Aggregatverschiebung von der schnellen Bewegung aus dem Aggregat ausgetretener Einzelmoleküle im Kontinuum überlagert. In der polymer-modifizierten Mikroemulsion auf Basis der natürlichen Lecithin-Mischung wird die Diffusion des Tensides hingegen von einer medium-vermittelten, zweidimensionalen Levy-Bewegung entlang der Aggregatoberfläche dominiert. Die freie Diffusion der Moleküle der umgebenden kontinuierlichen Phase wird durch das ausgeschlossene Volumen der Aggregate (Obstruktionseffekt), die Aufnahme in die Grenzfläche langsam diffundierender Aggregate sowie hydrodynamische Effekte eingeschränkt.

Durch zeitabhängige Diffusionsmessungen konnte in der Mikroemulsion auf Basis der natürlichen Lecithin-Mischung ein anormales Diffusionsverhalten des Tensides festgestellt werden. Dieses Verhalten beruht im Falle des polymer-freien Systems auf einem reaktionskontrollierten Austausch des Tensides zwischen Aggregat und kontinuierlichem Medium. Hierbei bestimmen die gehinderten Desorptions- bzw. Adsorptionsreaktionen der Tensidmoleküle an der flüssigen Grenzfläche das Austauschverhalten. Im PDADMAC-

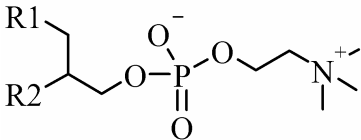
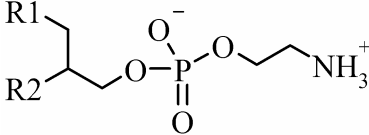
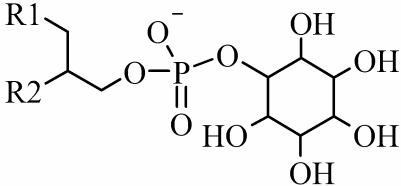
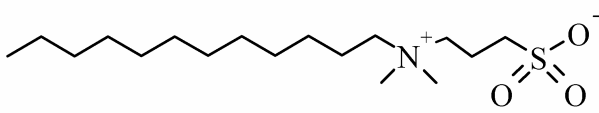
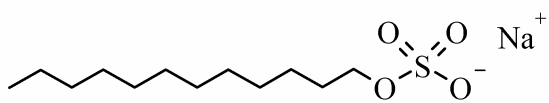
modifizierten System führt die Adsorption des Polykations auf die Aggregatoberfläche zum Übergang zu diffusionskontrolliertem Austausch des Tensides. Hier dominiert der Transport von Tensid hin zur und weg von der Grenzfläche das Austauschverhalten zwischen Aggregat und Medium.

Der Zusatz des positiv geladenen Polymers PDADMAC führt aufgrund elektrostatische Wechselwirkungen zu einer Adsorption an den entgegengesetzt geladenen Kopfgruppen der Tensidmoleküle und so zu einer Veränderung der Packungsparameter des gemischten Tensidfilmes. Dies resultiert in einer Stabilisierung des Tensidfilmes an der flüssigen Grenzfläche zwischen Öl- und Wasserphase und ermöglicht die Ausbildung von Aggregaten mit geringeren Dimensionen bzw. eine erhöhte Lebensdauer der vorliegenden Tensidaggregate. Der Einsatz des Polykations könnte in der Nanopartikelsynthese potentiell zu kleineren Partikeln mit schmalen Größenverteilungen führen.

7 ANHANG

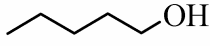
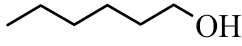
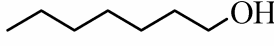
7.1 Übersicht der verwendeten Substanzen

Tabelle 7.1: Übersicht der verwendeten Tenside mit ausgewählten physikalischen Daten^a.

Substanz	Physikalische Daten
Phosphatidylcholin (PC) 	$M = 758 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho = 1,016 \text{ g cm}^{-3}$ [119] $v_M = 1,267 \text{ nm}^3$ [119] $v_{HG} = 0,204 \text{ nm}^3$ [119] $a = 0,47 \text{ nm}^2$ [35]; $0,62 \text{ nm}^2$ [119] $l_T = 1,7 \text{ nm}$ [119]
R1, R2 – lange (un)gesättigte Kohlenwasserstoffketten	
Phosphatidylethanolamin (PE) 	
R1, R2 – lange (un)gesättigte Kohlenwasserstoffketten	
Phosphatidylinositol (PI) 	
R1, R2 – lange (un)gesättigte Kohlenwasserstoffketten	
3-(Dodecyl-dimethyl-ammonium)- propansulfonat (Sulfobetain, SB) 	$M = 335,6 \text{ g mol}^{-1}$ $v_M \approx 0,555 \text{ nm}^3$ (berechnet nach [122, 123] als $\text{C}_{12}\text{H}_{25} + \text{CHOL} + \text{CH}_2 + \text{SO}_4^{2-}$) $v_T \approx 0,350 \text{ nm}^3$ (C_{12} -Kette nach [122]) $v_{HG} = v_M - v_T = 0,205 \text{ nm}^3$
Natriumdodecylsulfat (SDS) 	$M = 288,4 \text{ g mol}^{-1}$ $v_M \approx 0,415 \text{ nm}^3$ [121] $v_T \approx 0,350 \text{ nm}^3$ (C_{12} -Kette nach [122]) $v_{HG} = v_M - v_T = 0,065 \text{ nm}^3$

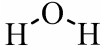
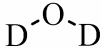
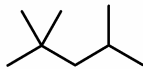
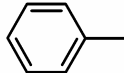
^a M – molare Masse, ρ – Dichte; v_M – Volumen des gesamten Moleküls; v_{HG} – Volumen der Kopfgruppe; a – Fläche der Kopfgruppe; l_T – Länge der Kohlenwasserstoffkette (Schwanzgruppe); η_0 – Viskosität; D_0 – Diffusionskoeffizient der reinen flüssigen Komponente

Tabelle 7.2: Übersicht der verwendeten Cotenside mit ausgewählten physikalischen Daten^a.

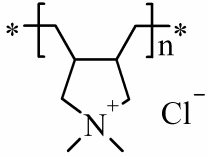
Substanz	Physikalische Daten
1-Pentanol (C ₅ OH) 	$M = 88,2 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho = 0,811 \text{ g cm}^{-3} (25 \text{ °C}) [124]$ $\eta_0 = 3,70 \text{ mPa s} (25 \text{ °C}) [125]$ $D_0 = 2,86 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} [117]$ $v_M \approx 0,179 \text{ nm}^3$ (berechnet nach [122]) $v_T \approx 0,162 \text{ nm}^3$ (C ₅ -Kette nach [122])
1-Hexanol (C ₆ OH) 	$M = 102,2 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho = 0,814 \text{ g cm}^{-3} (20 \text{ °C}) [124]$ $\eta_0 = 4,29 \text{ mPa s} (25 \text{ °C}) [125]$ $D_0 = 2,19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $v_M \approx 0,206 \text{ nm}^3$ (berechnet nach [122]) $v_T \approx 0,189 \text{ nm}^3$ (C ₆ -Kette nach [122])
1-Heptanol (C ₇ OH) 	$M = 116,2 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho = 0,822 \text{ g cm}^{-3} (25 \text{ °C}) [124]$ $\eta_0 = 5,75 \text{ mPa s} (25 \text{ °C}) [125]$ $D_0 = 1,67 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $v_M \approx 0,233 \text{ nm}^3$ (berechnet nach [122]) $v_T \approx 0,216 \text{ nm}^3$ (C ₇ -Kette nach [122])

^a siehe Tabelle 7.1

Tabelle 7.3: Übersicht der verwendeten Wasser- und Ölkomponenten mit ausgewählten physikalischen Daten^a.

Substanz	Physikalische Daten
Wasser 	$M = 18,0 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho = 0,996 \text{ g cm}^{-3} (25 \text{ °C}) [126]$ $D_0 = 2,30 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} (25 \text{ °C}) [113]$ $v_M = 0,03 \text{ nm}^3$
Deuteriumoxid 	$M = 20,0 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho = 1,104 \text{ g cm}^{-3} (25 \text{ °C}) [126]$ $D_0 = 1,903 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} (25 \text{ °C}) [113]$
2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan, iC8) 	$M = 114,2 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho = 0,692 \text{ g cm}^{-3} (25 \text{ °C}) [124]$ $\eta_0 = 0,47 \text{ mPa s} (25 \text{ °C}) [125]$ $D_0 = 2,22 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} (25 \text{ °C})$
Toluen 	$M = 92,1 \text{ g mol}^{-1}$ $\rho = 0,865 \text{ g cm}^{-3} (25 \text{ °C}) [124]$ $\eta_0 = 0,55 \text{ mPa s} (25 \text{ °C}) [125]$ $D_0 = 2,40 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} (25 \text{ °C}) [118]$

^a siehe Tabelle 7.1**Tabelle 7.4:** Verwendete polymere Komponente mit ausgewählten physikalischen Daten.

Substanz	Physikalische Daten
Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) 	$M_w = 11500 \text{ g mol}^{-1}$

7.2 Probenzusammensetzungen der untersuchten Systeme

7.2.1 Lecithin-basierte Systeme

Tabelle 7.5: NMR-Proben^a für das System Wasser/Asolectin/iC8 bei einem Wasser/Tensid-Verhältnis $W_0 = 0,080$.

A/B ^b	w			ϕ
	Wasser	Asolectin	iC8	
100/0	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
90/10	0,0040	0,0503	0,9472	0,0378
80/20	0,0081	0,1007	0,8938	0,0771
70/30	0,0120	0,1503	0,8387	0,1173
60/40	0,0161	0,2015	0,7859	0,1598
50/50	0,0202	0,2524	0,7379	0,2025
40/60	0,0240	0,3004	0,6793	0,2472
30/70	0,0281	0,3518	0,6373	0,2908
20/80	0,0323	0,4035	0,5779	0,3417
10/90	0,0362	0,4528	0,5200	0,3932
0/100	0,0400	0,5000	0,4600	0,4474

^a Zusammensetzung in Massenanteilen w der entsprechenden Komponente und Volumenanteil der mizellaren Phase $\phi = \phi_{\text{Wasser}} + \phi_{\text{Asolectin}}$

^b Massenverhältnis der Wasser/Asolectin/iC8-Stammlösungen A (0/0/100) und B (4/50/46)

Tabelle 7.6: NMR-Proben^a für das System System Wasser/Asolectin/iC8 bei einem Wasser/Tensid-Verhältnis $W_0 = 0,286$.

A/B ^b	w			ϕ
	Wasser	Asolectin	iC8	
100/0	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
90/10	0,0125	0,0438	0,9437	0,0394
80/20	0,0242	0,0847	0,8911	0,0775
70/30	0,0361	0,1264	0,8374	0,1178
60/40	0,0479	0,1678	0,7842	0,1592
50/50	0,0599	0,2095	0,7306	0,2025
40/60	0,0719	0,2518	0,6763	0,2480
30/70	0,0838	0,2933	0,6229	0,2943
20/80	0,0956	0,3345	0,5699	0,3423
10/90	0,1078	0,3773	0,5149	0,3940
0/100	0,1200	0,4200	0,4600	0,4477

^a Zusammensetzung in Massenanteilen w der entsprechenden Komponente und Volumenanteil mizellarer Phase $\phi = \phi_{\text{Wasser}} + \phi_{\text{Asolectin}}$

^b Massenverhältnis der Wasser/Asolectin/iC8-Stammlösungen A (0/0/100) und B (12/42/46)

Tabelle 7.7: NMR-Proben^a für das System Wasser (+1% PDADMAC)/Asolectin/iC8 bei einem Wasser/Tensid-Verhältnis $W_0 = 0,286$.

A/B ^b	w			ϕ
	Wasser (+1% PDADMAC)	Asolectin	iC8	
100/0	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
90/10	0,0123	0,0429	0,9449	0,0384
80/20	0,0242	0,0848	0,8909	0,0773
70/30	0,0360	0,1261	0,8379	0,1169
60/40	0,0478	0,1673	0,7850	0,1578
50/50	0,0602	0,2106	0,7292	0,2026
40/60	0,0721	0,2525	0,6753	0,2475
30/70	0,0841	0,2945	0,6214	0,2942
20/80	0,0956	0,3346	0,5698	0,3406
10/90	0,1079	0,3777	0,5144	0,3925
0/100	0,1200	0,4200	0,4600	0,4454

^a Zusammensetzung in Massenanteilen w der entsprechenden Komponente und Volumenanteil mizellarer Phase $\phi = \phi_{\text{Wasser}+\text{PDADMAC}} + \phi_{\text{Asolectin}}$

^b Massenverhältnis der Wasser (+1% PDADMAC)/Asolectin/iC8-Stammlösungen A (0/0/100) und B (12/42/46)

Tabelle 7.8: NMR-Proben^a für das System Wasser/PC/iC8/C6OH bei einem Wasser/Tensid-Verhältnis $W_0 = 0,235$.

A/B ^b	w			ϕ
	Wasser	PC	iC8/C6OH (9:1)	
100/0	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
90/10	0,0082	0,0350	0,9567	0,0388
80/20	0,0160	0,0682	0,9158	0,0765
70/30	0,0244	0,1035	0,8721	0,1177
60/40	0,0321	0,1362	0,8317	0,1569
50/50	0,0401	0,1703	0,7897	0,1988
40/60	0,0479	0,2034	0,7487	0,2406
30/70	0,0555	0,2357	0,7089	0,2825
20/80	0,0641	0,2723	0,6637	0,3313
10/90	0,0718	0,3051	0,6231	0,3764
0/100	0,0800	0,3400	0,5800	0,4256

^a Zusammensetzung in Massenanteilen w der entsprechenden Komponente und Volumenanteil mizellarer Phase $\phi = \phi_{\text{Wasser}} + \phi_{\text{PC}} + \phi_{\text{C6OH}}$

^b Massenverhältnis der Wasser/PC/(iC8/C6OH)-Stammlösungen A (0/0/100) und B (8/34/58)

Tabelle 7.9: NMR-Proben^a für das System Wasser/(PC/SDS)/(iC8/C6OH) bei einem Wasser/Tensid-Verhältnis $W_0 = 0,235$.

A/B ^b	w			ϕ
	Wasser	PC/SDS (9:1)	iC8/C6OH (9:1)	
100/0	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
90/10	0,0081	0,0345	0,9574	0,0385
80/20	0,0162	0,0687	0,9151	0,0778
70/30	0,0242	0,1027	0,8732	0,1179
60/40	0,0322	0,1367	0,8312	0,1591
50/50	0,0402	0,1707	0,7891	0,2016
40/60	0,0478	0,2030	0,7492	0,2430
30/70	0,0560	0,2381	0,7059	0,2892
20/80	0,0639	0,2716	0,6645	0,3348
10/90	0,0719	0,3058	0,6223	0,3827
0/100	0,0800	0,3400	0,5800	0,4321

^a Zusammensetzung in Massenanteilen w der entsprechenden Komponente und Volumenanteil mizellarer Phase $\phi = \phi_{\text{Wasser}} + \phi_{\text{PC}} + \phi_{\text{SDS}} + \phi_{\text{C6OH}}$

^b Massenverhältnis der Wasser/(PC/SDS)/(iC8/C6OH)-Stammlösungen A (0/0/100) und B (8/34/58)

Tabelle 7.10: NMR-Proben^a für das System Wasser (+1% PDADMAC)/(PC/SDS)/(iC8/C6OH) bei einem Wasser/Tensid-Verhältnis $W_0 = 0,233$.

A/B ^b	w			ϕ
	Wasser (+1% PDADMAC)	PC/SDS (9:1)	iC8/C6OH (9:1)	
100/0	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
90/10	0,0084	0,0356	0,9560	0,0367
80/20	0,0163	0,0691	0,9147	0,0722
70/30	0,0241	0,1025	0,8733	0,1085
60/40	0,0321	0,1366	0,8313	0,1465
50/50	0,0398	0,1691	0,7912	0,1837
40/60	0,0480	0,2040	0,7480	0,2249
30/70	0,0556	0,2362	0,7083	0,2639
20/80	0,0638	0,2712	0,6649	0,3076
10/90	0,0719	0,3057	0,6224	0,3518
0/100				

^a Zusammensetzung in Massenanteilen w der entsprechenden Komponente und Volumenanteil mizellarer Phase $\phi = \phi_{\text{Wasser+PDADMAC}} + \phi_{\text{PC}} + \phi_{\text{SDS}} + \phi_{\text{C6OH}}$

^b Massenverhältnis der Wasser (+1% PDADMAC)/(PC/SDS)/(iC8/C6OH)-Stammlösungen A (0/0/100) und B (8/34/58)

7.2.2 Sulfobetain-basierte Systeme

Tabelle 7.11: NMR-Proben^a für das System Wasser/SB/C7OH bei einem Wasser/Tensid-Verhältnis $W_0 = 0,5$.

A/B ^b	w			ϕ
	Wasser	SB	C7OH	
100/0	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
90/10	0,0145	0,0290	0,9565	0,0403
80/20	0,0288	0,0576	0,9136	0,0806
70/30	0,0422	0,0843	0,8735	0,1187
60/40	0,0567	0,1133	0,8300	0,1607
50/50	0,0699	0,1398	0,7903	0,1994
40/60	0,0838	0,1676	0,7485	0,2408
30/70	0,0978	0,1957	0,7065	0,2829
20/80	0,1117	0,2234	0,6650	0,3251
10/90	0,1256	0,2511	0,6233	0,3680
0/100	0,1400	0,2800	0,5800	0,4133

^a Zusammensetzung in Massenanteilen w der entsprechenden Komponente und Volumenanteil mizellarer Phase $\phi = \phi_{\text{Wasser}} + \phi_{\text{SB}} + \phi_{\text{C7OH}}$

^b Massenverhältnis der Wasser/SB/C7OH-Stammlösungen A (0/0/100) und B (14/28/58)

Tabelle 7.12: NMR-Proben^a für das System Wasser (+1% PDADMAC)/SB/C7OH bei einem Wasser/Tensid-Verhältnis $W_0 = 0,5$.

A/B ^b	w			ϕ
	Wasser (+1% PDADMAC)	SB	C7OH	
100/0	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
90/10	0,0150	0,0299	0,9551	0,0413
80/20	0,0280	0,0560	0,9161	0,0776
70/30	0,0425	0,0851	0,8724	0,1188
60/40	0,0559	0,1118	0,8323	0,1572
50/50	0,0701	0,1402	0,7897	0,1984
40/60	0,0837	0,1674	0,7489	0,2384
30/70	0,0976	0,1953	0,7071	0,2800
20/80	0,1119	0,2239	0,6642	0,3232
10/90	0,1259	0,2518	0,6222	0,3661
0/100	0,1400	0,2800	0,5800	0,4098

^a Zusammensetzung in Massenanteilen w der entsprechenden Komponente und Volumenanteil mizellarer Phase $\phi = \phi_{\text{Wasser+PDADMAC}} + \phi_{\text{SB}} + \phi_{\text{C7OH}}$

^b Massenverhältnis der Wasser (+1% PDADMAC)/SB/C7OH-Stammlösungen A (0/0/100) und B (14/28/58)

Tabelle 7.13: NMR-Proben^a für das System Wasser (+10% PDADMAC)/SB/C7OH bei einem Wasser/Tensid-Verhältnis $W_0 = 1,0$.

A/B ^b	w			ϕ
	Wasser (+10% PDADMAC)	SB	C7OH	
100/0	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
90/10	-	-	-	-
80/20	-	-	-	-
70/30	-	-	-	-
60/40	-	-	-	-
50/50	0,1351	0,1351	0,7298	0,2744
40/60	0,1614	0,1614	0,6771	0,3308
30/70	0,1883	0,1883	0,6235	0,3893
20/80	0,2155	0,2155	0,5690	0,4498
10/90	0,2428	0,2428	0,5143	0,5116
0/100	-	-	-	-

^a Zusammensetzung in Massenanteilen w der entsprechenden Komponente und Volumenanteil mizellarer Phase $\phi = \phi_{\text{Wasser+PDADMAC}} + \phi_{\text{SB}} + \phi_{\text{C7OH}}$

^b Massenverhältnis der Wasser (+10% PDADMAC)/SB/C7OH-Stammlösungen A (0/0/100) und B (27/27/46)

Tabelle 7.14: NMR-Proben^a für das System D₂O/SB/C5OH/Toluen.

D ₂ O	w		α
	SB	C5OH/Toluen (1:1)	
0,18	0,20	0,62	0,23
0,12	0,20	0,68	0,15

^a Zusammensetzung in Massenanteilen w der entsprechenden Komponente und $\alpha = w_{\text{D}_2\text{O}} / (w_{\text{D}_2\text{O}} + w_{\text{Toluen/C5OH}})$.

Tabelle 7.15: NMR-Proben^a für das System D₂O (+30% PDADMAC)/SB/C5OH/Toluen.

D ₂ O (+30% PDADMAC)	w		α
	SB	C5OH/Toluen (1:1)	
0,46	0,20	0,34	0,575
0,40	0,20	0,40	0,500
0,35	0,20	0,45	0,438
0,30	0,20	0,50	0,375
0,25	0,20	0,55	0,313
0,18	0,20	0,62	0,225
0,12	0,20	0,68	0,150

^a Zusammensetzung in Massenanteilen w der entsprechenden Komponente und $\alpha = w_{\text{D}_2\text{O}} / (w_{\text{D}_2\text{O}} + w_{\text{Toluen/C5OH}})$.

7.3 NMR-Spektren der untersuchten Systeme

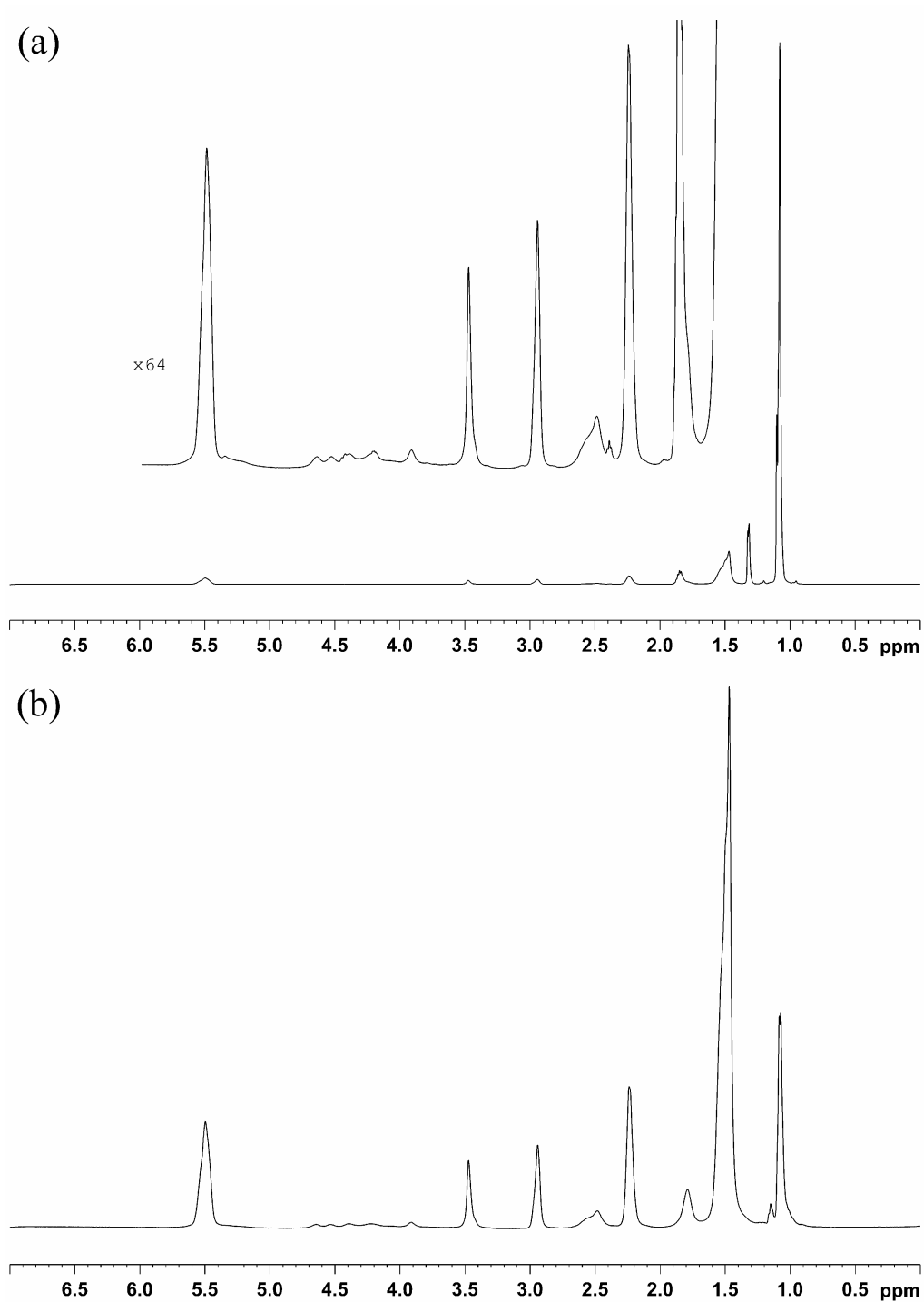


Abbildung 7.1: NMR-Spektren bei (a) der niedrigsten und (b) der höchsten eingesetzten Gradientenstärke im System Wasser/Asolectin/iC8 bei $W_0 = 0,080$ und $w_{iC8} = 0,515$.

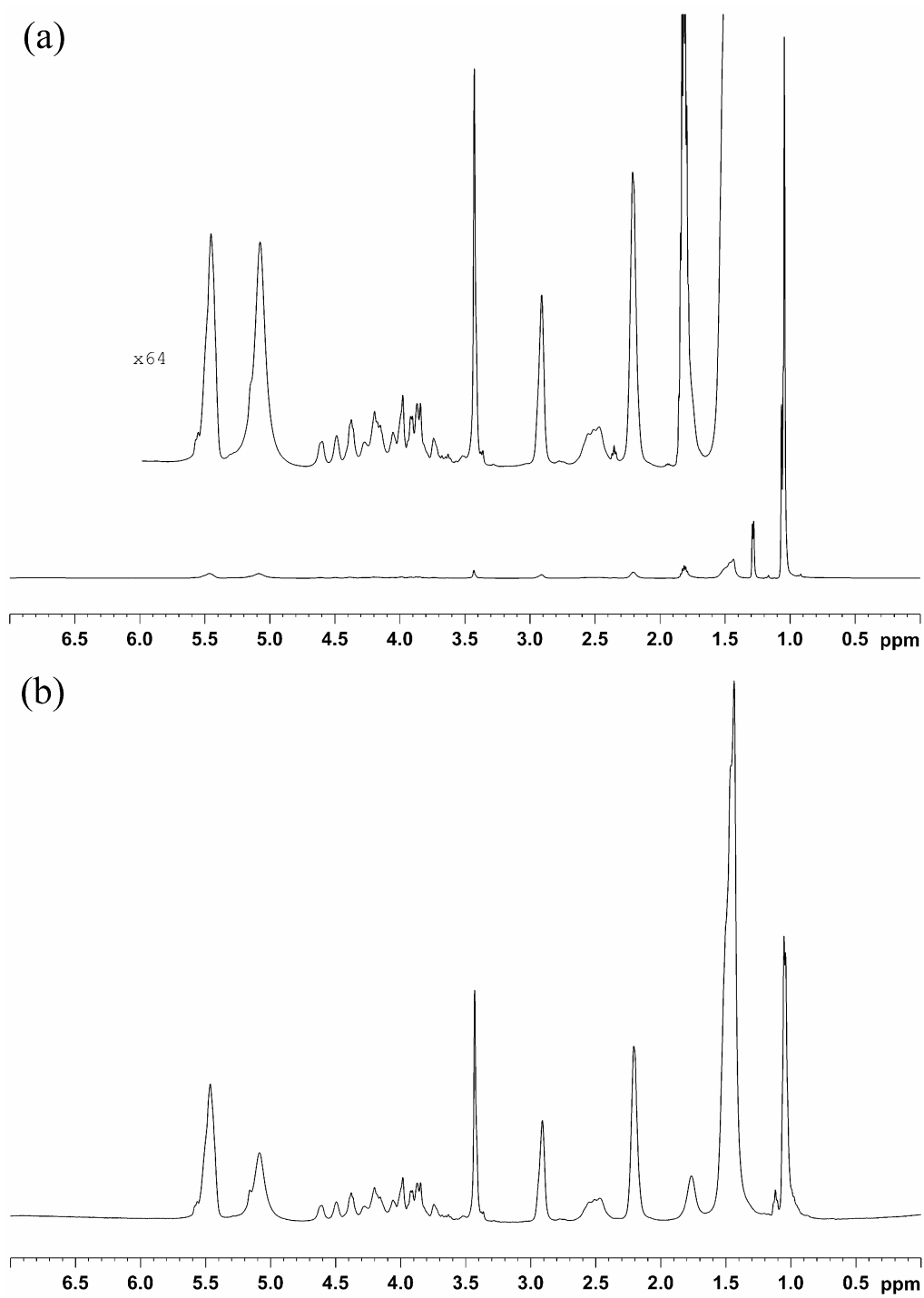


Abbildung 7.2: NMR-Spektren bei (a) der niedrigsten und (b) der höchsten eingesetzten Gradientenstärke im System Wasser/Asolectin/iC8 bei $W_0 = 0,286$ und $w_{iC8} = 0,515$.

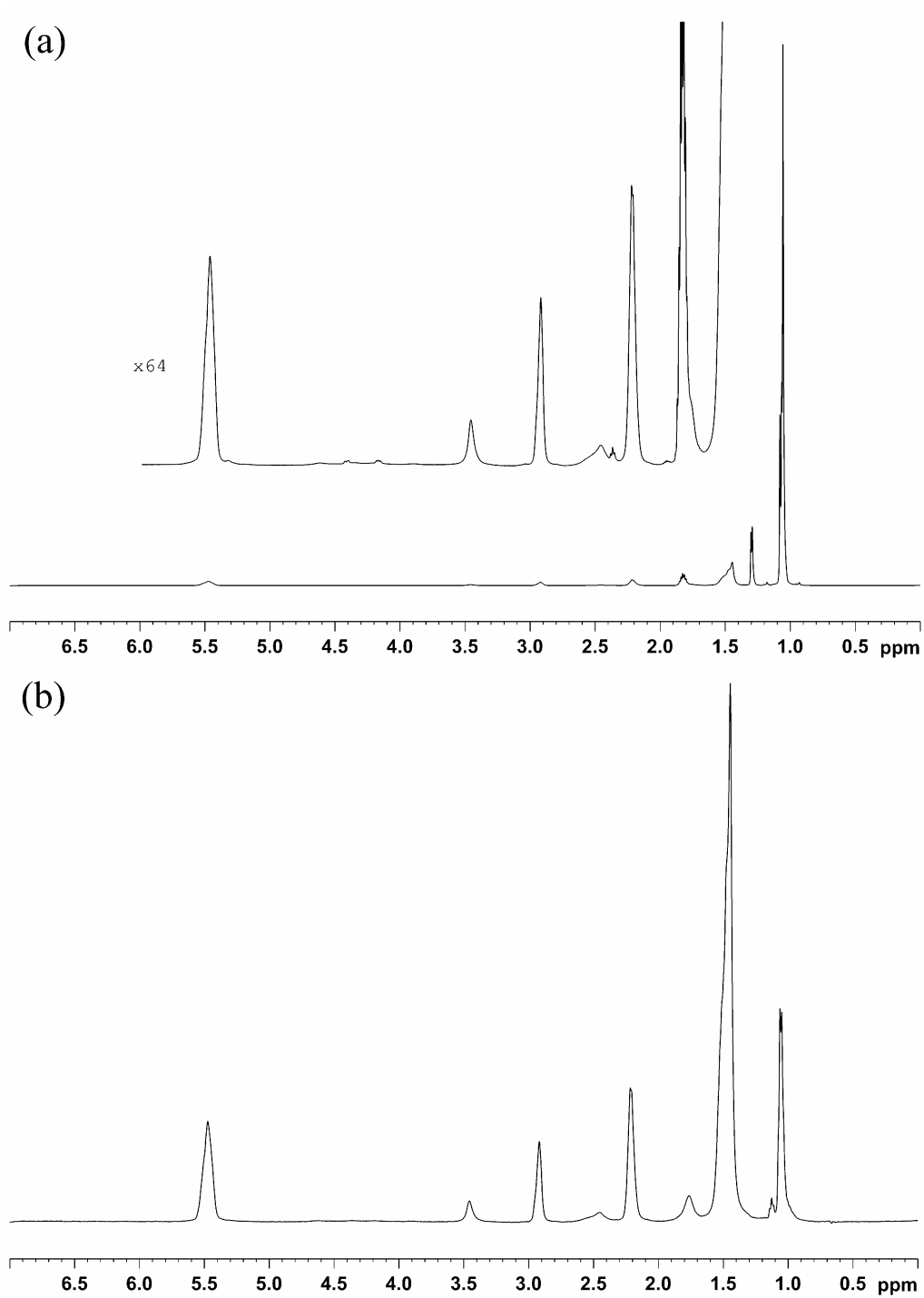


Abbildung 7.3: NMR-Spektren bei (a) der niedrigsten und (b) der höchsten eingesetzten Gradientenstärke im System Wasser (+1% PDADMAC)/Asolectin/iC8 bei $W_0 = 0,286$ und $w_{iC8} = 0,515$.

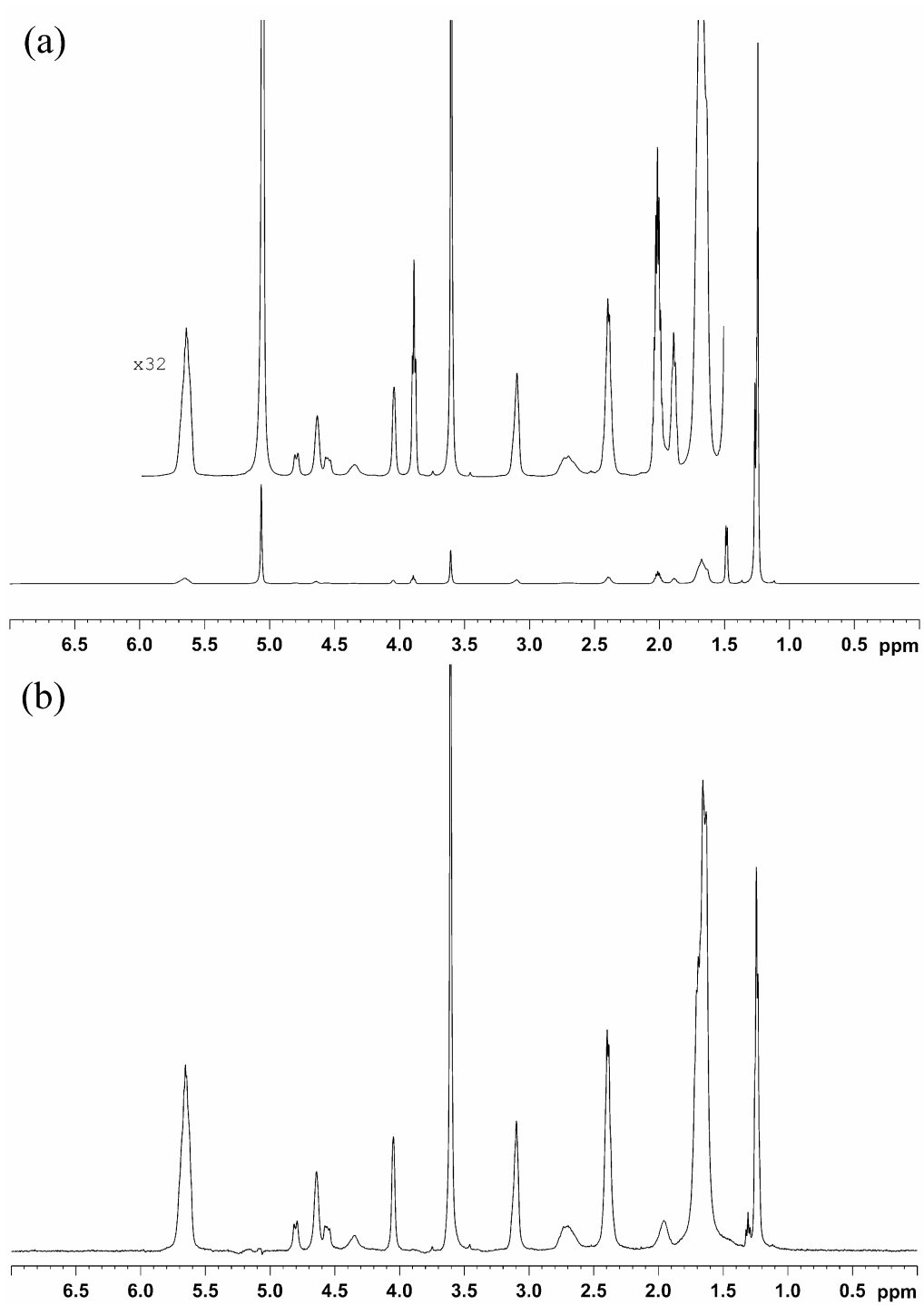


Abbildung 7.4: NMR-Spektren bei (a) der niedrigsten und (b) der höchsten eingesetzten Gradientenstärke im System Wasser/PC/iC8/C6OH bei $W_0 = 0,235$ und $w_{iC8/C6OH} = 0,623$.

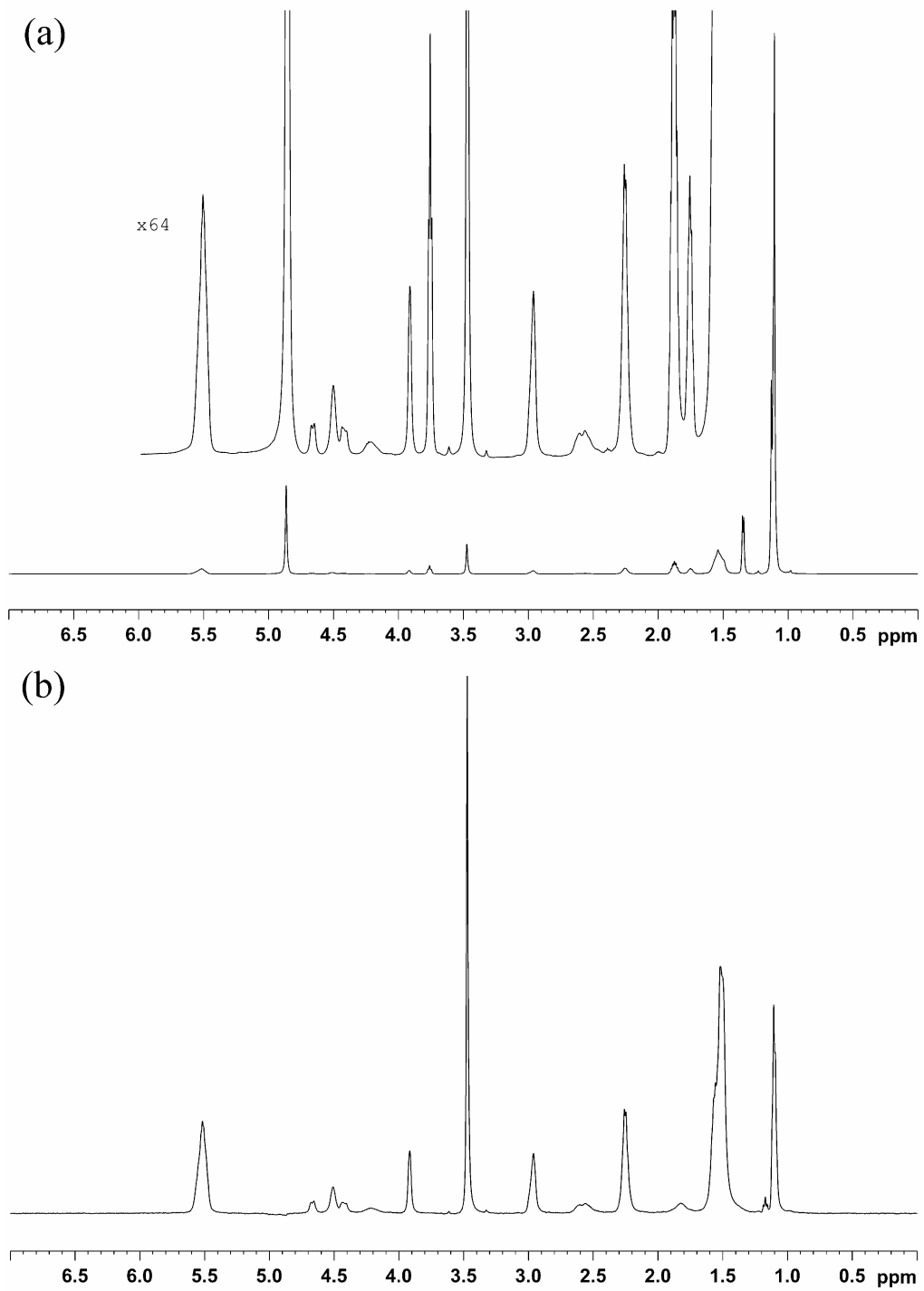


Abbildung 7.5: NMR-Spektren bei (a) der niedrigsten und (b) der höchsten eingesetzten Gradientenstärke im System Wasser/PC/SDS/iC8/C6OH bei $W_0 = 0,235$ und $w_{iC8/C6OH} = 0,622$.

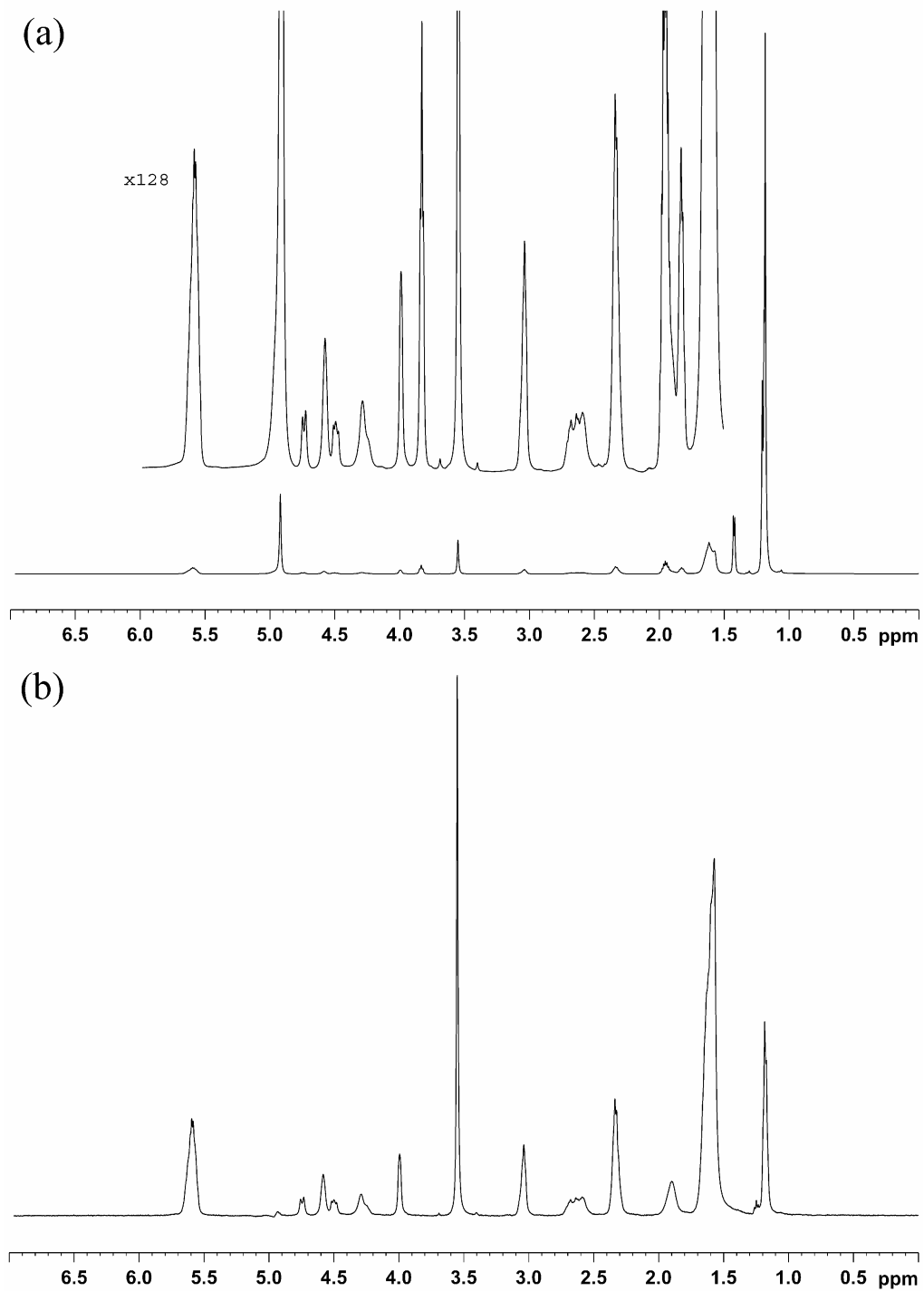


Abbildung 7.6: NMR-Spektren bei (a) der niedrigsten und (b) der höchsten eingesetzten Gradientenstärke im System Wasser (+1% PDADMAC)/PC/SDS/iC8/C6OH bei $W_0 = 0,233$ und $w_{iC8/C6OH} = 0,622$.

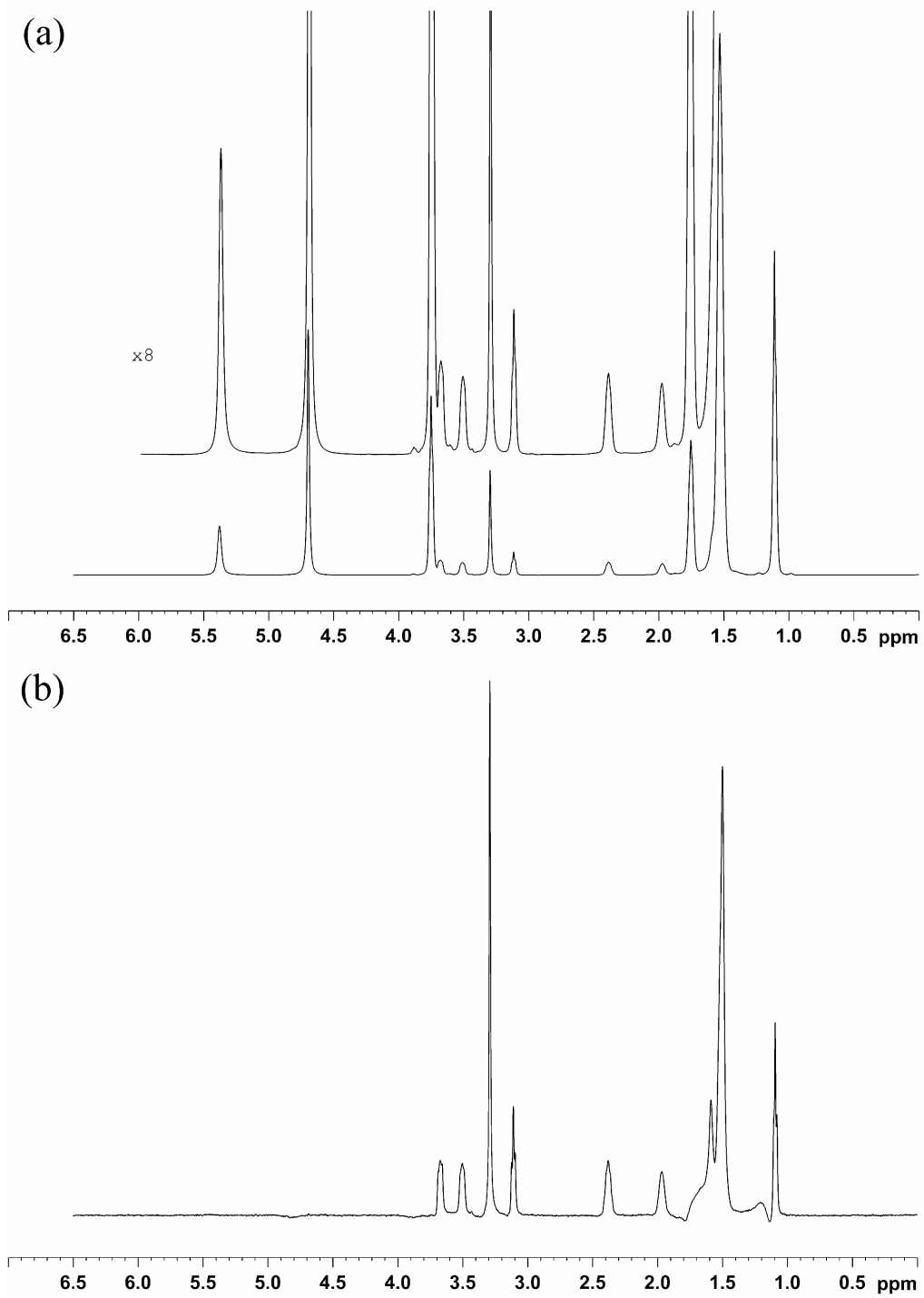


Abbildung 7.7: NMR-Spektren bei (a) der niedrigsten und (b) der höchsten eingesetzten Gradientenstärke im System Wasser/SB/C7OH bei $W_0 = 0,5$ und $w_{C7OH} = 0,623$.

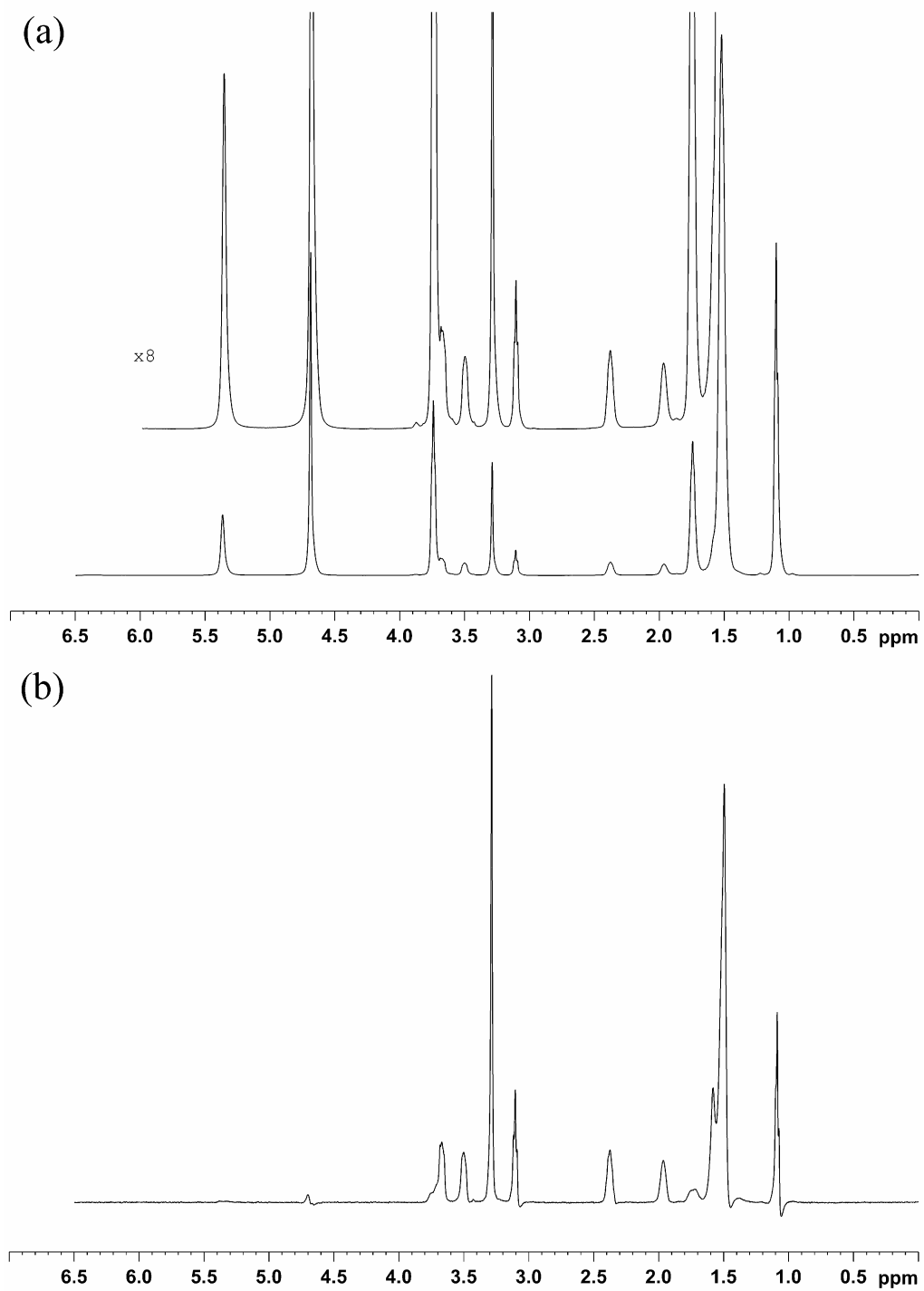


Abbildung 7.8: NMR-Spektren bei (a) der niedrigsten und (b) der höchsten eingesetzten Gradientenstärke im System Wasser (+1% PDADMAC)/SB/C7OH bei $W_0 = 0,5$ und $w_{C7OH} = 0,622$.

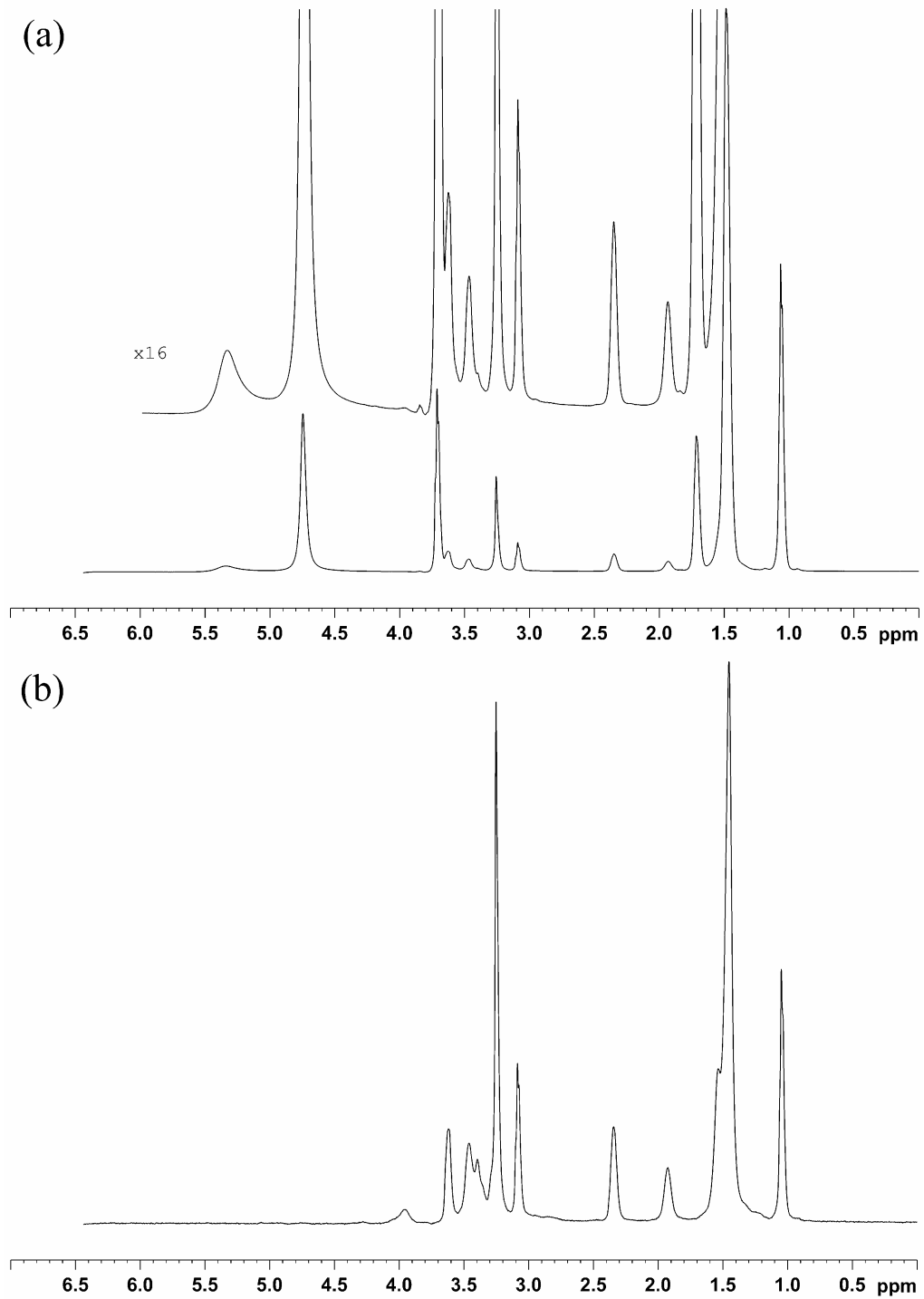


Abbildung 7.9: NMR-Spektren bei (a) der niedrigsten und (b) der höchsten eingesetzten Gradientenstärke im System Wasser (+10% PDADMAC)/SB/C7OH bei $W_0 = 1,0$ und $w_{C7OH} = 0,514$.

8 LITERATURVERZEICHNIS

- (1) H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin, 2002.
- (2) D. F. Evans, H. Wennerström, *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet*, Wiley-VCH, New York, 1999.
- (3) L. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Academic Press, London, 1991.
- (4) D. O. Shah, *Micelles, Microemulsions and Monolayers : Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- (5) S. P. Moulik, B. K. Paul, "Structure, dynamics and transport properties of microemulsions", *Adv. Colloid Interface Sci.* **78**, 99 (1998).
- (6) R. Zana, J. Lang, In: *Microemulsions: Structure and Dynamics*; S. E. Friberg, P. Bothorel (Hrsg.), CRC Press, Boca Raton, 1987, S. 153.
- (7) Z. A. Schelly, "Dynamics in water-in-oil microemulsions", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2**, 37 (1997).
- (8) J. Sjöblom, R. Lindberg, S. E. Friberg, "Microemulsions - phase equilibria characterization, structures, applications and chemical reactions", *Adv. Colloid Interface Sci.* **95**, 125 (1996).
- (9) B. K. Paul, S. P. Moulik, "Uses and applications of microemulsions", *Curr. Sci.* **80**, 990 (2001).
- (10) J. Eastoe, B. Warne, "Nanoparticle and polymer synthesis in microemulsions", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 800 (1996).
- (11) W. Liang, M. Liu, G. Guo, In: *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*; Z. L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang (Hrsg.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, N. Y., 2003; Vol. 1, S. 1.
- (12) J. S. Huang, R. Varadaraj, "Colloid and interface science in the oil industry", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 535 (1996).
- (13) S. Tenjarla, "Microemulsions: an overview and pharmaceutical applications", *Crit. Rev. in Therapeutic Drug Carrier Systems* **16**, 461 (1999).
- (14) M. J. Lawrence, "Microemulsions as drug delivery systems", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 826 (1996).

-
- (15) H. Watarai, "Microemulsions in separation sciences", *J. Chromatogr. A* **780**, 93 (1997).
- (16) R. A. Mackay, "Chemical Reactions in Microemulsions", *Adv. Colloid Interface Sci.* **15**, 131 (1981).
- (17) R. Mosler, T. A. Hatton, "Surfactants and polymers for environmental remediation and control", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 540 (1996).
- (18) M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, "Polymerization in microemulsions - a new approach to ultrafine, highly functionalized polymer dispersions", *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 441 (1995).
- (19) H.-P. Hentze, M. Antonietti, "Template synthesis of porous organic polymers", *Curr. Opin. Solid State Materials Sci.* **5**, 343 (2001).
- (20) J. Koetz, M. Saric, S. Kosmella, B. Tiersch, "Influence of polyelectrolytes on lecithin-based w/o microemulsions and BaSO₄-nanoparticle formation", *Prog. Colloid Polym. Sci.* **129**, 95 (2004).
- (21) J. Koetz, J. Bahnemann, S. Kosmella, "Influence of a cationic polyelectrolyte on the inverse micellar region of the ternary system sulfobetaine/water/alcohol", *J. Polym. Sci. A* **24**, 742 (2004).
- (22) J. Koetz, J. Bahnemann, G. Lucas, B. Tiersch, S. Kosmella, "Polyelectrolyte-modified microemulsions as new templates for the formation of nanoparticles", *Colloid Surf. A* **250**, 423 (2004).
- (23) J. Koetz, S. Reichelt, S. Kosmella, B. Tiersch, "Recovery of nanoparticles produced in phosphatidylcholine-based template phases", *J. Colloid Interface Sci.* **284**, 190 (2005).
- (24) Y. A. Shchipunov, "Lecithin organogel: A micellar system with unique properties", *Colloids Surf. A* **183-185**, 541 (2001).
- (25) R. Scartazzini, P. L. Luisi, "Organogels from lecithins", *J. Phys. Chem.* **92**, 829 (1988).
- (26) Y. A. Shchipunov, S. A. Mezzasalma, G. J. M. Koper, H. Hoffmann, "Lecithin Organogel with New Rheological and Scaling Behavior", *J. Phys. Chem. B* **105**, 10484 (2001).
- (27) D. Capitani, A. L. Segre, F. Dreher, P. Walde, P. L. Luisi, "Multinuclear NMR Investigation of Phosphatidylcholine Organogels", *J. Phys. Chem.* **100**, 15211 (1996).
- (28) R. Angelico, A. Ceglie, G. Colafemmina, F. Lopez, S. Murgia, U. Olsson, G. Palazzo, "Biocompatible Lecithin Organogels: Structure and Phase Equilibria", *Langmuir* **21**, 140 (2005).

-
- (29) R. Angelico, G. Palazzo, G. Colafemmina, P. A. Cirkel, M. Giustini, A. Ceglie, "Water Diffusion and Headgroup Mobility in Polymer-like Reverse Micelles: Evidence of a Sphere-to-Rod-to-Sphere Transition", *J. Phys. Chem. B* **102**, 2883 (1998).
- (30) D. Capitani, E. Rossi, A. L. Segre, M. Giustini, P. L. Luisi, "Lecithin microemulsion gels: an NMR study", *Langmuir* **9**, 685 (1993).
- (31) D. Capitani, A. L. Segre, R. Sparapani, M. Giustini, R. Scartazzini, P. L. Luisi, "Lecithin microemulsion gels: A NMR study of molecular mobility based on line widths", *Langmuir* **7**, 250 (1991).
- (32) R. Angelico, B. Balinov, A. Ceglie, U. Olsson, G. Palazzo, O. Soderman, "Water Diffusion in Polymer-like Reverse Micelles. 2. Composition Dependence", *Langmuir* **15**, 1679 (1999).
- (33) L. Ambrosone, R. Angelico, A. Ceglie, U. Olsson, G. Palazzo, "Molecular Diffusion in a Living Network", *Langmuir* **17**, 6822 (2001).
- (34) R. Angelico, A. Ceglie, U. Olsson, G. Palazzo, "Phase Diagram and Phase Properties of the System Lecithin-Water-Cyclohexane", *Langmuir* **16**, 2124 (2000).
- (35) R. Angelico, A. Ceglie, G. Colafemmina, F. Delfino, U. Olsson, G. Palazzo, "Phase Behavior of the Lecithin/Water/Isooctane and Lecithin/Water/Decane Systems", *Langmuir* **20**, 619 (2004).
- (36) P. Schurtenberger, L. J. Magid, S. M. King, P. Lindner, "Cylindrical structure and flexibility of polymerlike lecithin reverse micelles", *J. Phys. Chem.* **95**, 4173 (1991).
- (37) P. Schurtenberger, C. Cavaco, "Excluded-Volume Effects and Internal Chain Dynamics in Giant Polymer-like Lecithin Reverse Micelles", *J. Phys. Chem.* **98**, 5481 (1994).
- (38) P. Schurtenberger, C. Cavaco, "Polymer-like lecithin reverse micelles. 1. A light scattering study", *Langmuir* **10**, 100 (1994).
- (39) P. Schurtenberger, R. Scartazzini, L. J. Magid, M. E. Leser, P. L. Luisi, "Structural and dynamic properties of polymer-like reverse micelles", *J. Phys. Chem.* **94**, 3695 (1990).
- (40) G. Jerke, J. S. Pedersen, S. U. Egelhaaf, P. Schurtenberger, "Structure and flexibility of worm-like micelles", *Physica B* **234-236**, 273 (1997).
- (41) P. Schurtenberger, C. Cavaco, "The static and dynamic structure factor of polymer-like lecithin reverse micelles", *J. Phys. II* **4**, 305 (1994).

-
- (42) P. Schurtenberger, G. Jerke, C. Cavaco, J. S. Pedersen, "Cross-Section Structure of Cylindrical and Polymer-like Micelles from Small-Angle Scattering Data. 2. Experimental Results", *Langmuir* **12**, 2433 (1996).
- (43) R. Angelico, U. Olsson, G. Palazzo, A. Ceglie, "Surfactant Curvilinear Diffusion in Giant Wormlike Micelles", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2823 (1998).
- (44) V. Schmitt, F. Lequeux, "Surfactant Self-Diffusion in Wormlike Micelles", *Langmuir* **14**, 283 (1998).
- (45) S.-Y. Choi, S.-G. Oh, S.-Y. Bae, S.-K. Moon, "Effect of short-chain alcohols as co-surfactants on pseudo-ternary phase diagrams containing lecithin", *Korean J. Chem. Eng.* **16**, 377 (1999).
- (46) M. Kahlweit, G. Busse, B. Faulhaber, "Preparing Microemulsions with Lecithins", *Langmuir* **11**, 1576 (1995).
- (47) K. Shinoda, M. Araki, A. Sadaghiani, A. Khan, B. Lindman, "Lecithin-based microemulsions: phase behavior and microstructure", *J. Phys. Chem.* **95**, 989 (1991).
- (48) K. Shinoda, Y. Shibata, B. Lindman, "Interfacial tensions for lecithin microemulsions including the effect of surfactant and polymer addition.", *Langmuir* **9**, 1254 (1993).
- (49) R. Brown, "Mikroskopische Beobachtungen über die im Pollen der Pflanzen enthaltenen Partikeln, und über das allgemeine Vorkommen activer Molecüle in organischen und unorganischen Körpern", *Ann. Phys.* **90**, 294 (1828).
- (50) A. Fick, "Ueber Diffusion", *Ann. Phys.* **170**, 59 (1855).
- (51) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, New York, 1975.
- (52) A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen", *Ann. Phys.* **322**, 549 (1905).
- (53) M. Smoluchowski, "Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspension", *Ann. Phys.* **326**, 756 (1906).
- (54) J. Kärger, *Diffusion in Condensed Matter*, Vieweg, Braunschweig, 1998.
- (55) S. Havlin, D. Ben-Avraham, "Diffusion in disordered media", *Adv. Phys.* **51**, 187 (2002).
- (56) J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, Amsterdam, 2003.
- (57) M. Oki, *Applications of dynamic NMR spectroscopy to organic chemistry*, VCH, Weinheim, 1985.

-
- (58) J. K. M. Sanders, B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy: A Guide for Chemists*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- (59) K. Pihlaja, E. Kleinpeter, *Carbon-13 NMR Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis*, Wiley VCH, New York, 1994.
- (60) A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, 1961.
- (61) R. Freeman, *Spin Choreography*, Spektrum, Oxford, 1997.
- (62) J. Cavanagh, W. J. Fairbrother, A. G. Palmer III, N. J. Skelton, *Protein NMR Spectroscopy: Principles and Practice*, Academic Press, San Diego, 1996.
- (63) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.
- (64) W. S. Price, "Gradient NMR", *Ann. Rep. NMR Spectros.* **32**, 51 (1996).
- (65) D. Canet, M. Decorps, In: *Dynamics of Solutions and Fluid Mixtures by NMR*; J.-J. Delpuech (Hrsg.), J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1995, S. 309.
- (66) T. J. Norwood, "Magnetic field gradients in NMR: friend or foe?", *Chem. Soc. Rev.* **23**, 59 (1994).
- (67) J.-M. Zhu, I. C. P. Smith, "Selection of coherence transfer pathways by pulsed-field gradients in NMR spectroscopy", *Concepts Magn. Reson.* **7**, 281 (1995).
- (68) B. Antalek, "Using Pulsed Gradient Spin Echo NMR for Chemical Mixture Analysis: How to Obtain Optimum Results", *Concepts Magn. Reson.* **14**, 225 (2002).
- (69) C. S. Johnson Jr., "Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: Principles and applications", *Prog. NMR Spectrosc.* **34**, 203 (1999).
- (70) W. S. Price, "Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part 1. Basic theory", *Concepts Magn. Reson.* **9**, 299 (1997).
- (71) W. S. Price, "Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: part II. experimental aspects", *Concepts Magn. Reson.* **10**, 197 (1998).
- (72) Sorland Geir H., D. Aksnes, "Artefacts and pitfalls in diffusion measurements by NMR", *Magn. Reson. Chem.* **40**, S139-S146 (2002).
- (73) S. Berger, S. Braun, *200 and More NMR Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- (74) S. J. Gibbs, C. S. Johnson Jr., "A PFG NMR Experiment for Accurate Diffusion and Flow Studies in the Presence of Eddy Currents", *J. Magn. Reson.* **93**, 395 (1991).
- (75) D. Wu, A. Chen, C. S. Johnson Jr., "An Improved Diffusion-Ordered Spectroscopy Experiment Incorporating Bipolar-Gradient Pulses", *J. Magn. Reson. A* **115**, 260 (1995).

-
- (76) H. Hu, A. J. Shaka, "Composite Pulsed Field Gradients with Refocused Chemical Shifts and Short Recovery Time", *J. Magn. Reson.* **136**, 54 (1999).
- (77) P. Jehenson, A. Syrota, "Correction of distortions due to the pulsed magnetic field gradient-induced shift in B₀ field by postprocessing", *Magn. Reson. Med.* **12**, 253 (1989).
- (78) K. R. Metz, M. M. Lam, A. G. Webb, "Reference deconvolution: A simple and effective method for resolution enhancement in nuclear magnetic resonance spectroscopy", *Concepts Magn. Reson.* **12**, 21 (2000).
- (79) X. Zhang, C.-G. Li, C.-H. Ye, M.-L. Liu, "Determination of Molecular Self-Diffusion Coefficient Using Multiple Spin-Echo NMR Spectroscopy with Removal of Convection and Background Gradient Artifacts", *Anal. Chem.* **73**, 3528 (2001).
- (80) P. Z. Sun, J. G. Seland, D. Cory, "Background gradient suppression in pulsed gradient stimulated echo measurements", *J. Magn. Reson.* **161**, 168 (2003).
- (81) G. H. Sorland, J. G. Seland, J. Krane, H. W. Anthonsen, "Improved Convection Compensating Pulsed Field Gradient Spin-Echo and Stimulated-Echo Methods", *J. Magn. Reson.* **142**, 323 (2000).
- (82) K. I. Momot, P. W. Kuchel, "Convection-compensating PGSE experiment incorporating excitation-sculpting water suppression (CONVEX)", *J. Magn. Reson.* **169**, 92 (2004).
- (83) N. Esturau, F. Sanchez-Ferrando, J. A. Gavin, C. Roumestand, M.-A. Delsuc, T. Parella, "The Use of Sample Rotation for Minimizing Convection Effects in Self-Diffusion NMR Measurements", *J. Magn. Reson.* **153**, 48 (2001).
- (84) J. Lounila, K. Oikarinen, P. Ingman, J. Jokisaari, "Effects of Thermal Convection on NMR and Their Elimination by Sample Rotation", *J. Magn. Reson. A* **118**, 50 (1996).
- (85) E. L. Hahn, "Spin Echoes", *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- (86) D. Burstein, "Stimulated echoes: Description, applications, practical hints", *Concepts Magn. Reson.* **8**, 269 (1996).
- (87) M. D. Pelta, H. Barjat, G. A. Morris, A. L. Davis, S. J. Hammond, "Pulse sequences for high-resolution diffusion-ordered spectroscopy (HR-DOSY)", *Magn. Reson. Chem.* **36**, 706 (1998).
- (88) E. O. Stejskal, J. E. Tanner, "Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field-Gradient", *J. Chem. Phys.* **42**, 288 (1965).
- (89) J. E. Tanner, "Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies", *J. Chem. Phys.* **52**, 2523 (1970).

-
- (90) G. Jug, "Theory of NMR field-gradient spectroscopy for anomalous diffusion in fractal networks", *Chem. Phys. Lett.* **131**, 94 (1986).
- (91) J. Kärger, G. Vojta, "On the use of NMR pulsed field-gradient spectroscopy for the study of anomalous diffusion in fractal networks", *Chem. Phys. Lett.* **141**, 411 (1987).
- (92) J. Kärger, H. Pfeifer, G. Vojta, "Time correlation during anomalous diffusion in fractal systems and signal attenuation in NMR field-gradient spectroscopy", *Phys. Rev. A* **37**, 4514 (1988).
- (93) B. Lindman, U. Olsson, "Structure of Microemulsions Studied by NMR", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 344 (1996).
- (94) B. Lindman, U. Olsson, O. Söderman, In: *Handbook of Microemulsion Science and Technology*; P. Kumar, K. L. Mittal (Hrsg.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1999, S. 309.
- (95) B. Lindman, P. Stilbs, In: *Microemulsions: Structure and Dynamics*; S. E. Friberg, P. Bothorel (Hrsg.), CRC Press, Boca Raton (FL), 1987, S. 119.
- (96) B. Lindman, U. Olsson, O. Söderman, In: *Dynamics of Solution and Fluids by NMR*; J.-J. Delpuech (Hrsg.), J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1995, S. 345.
- (97) B. Jönsson, H. Wennerström, P. G. Nilsson, P. Linse, "Self-diffusion of small molecules in colloidal systems", *Colloid Polym. Sci.* **264**, 77 (1986).
- (98) P. N. Pusey, In: *Liquids, Freezing and Glass Transition*; J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin (Hrsg.), North-Holland, Amsterdam, 1991; Vol. 2, S. 763.
- (99) H. N. W. Lekkerkerker, J. K. G. Dhont, "On the calculation of the self-diffusion coefficient of interacting Brownian particles", *J. Chem. Phys.* **80**, 5790 (1984).
- (100) M. Tokuyama, "Effective diffusion model on Brownian dynamics of hard-sphere colloidal suspensions", *Physica A* **265**, 333 (1999).
- (101) M. Tokuyama, Y. Enomoto, I. Oppenheim, "Slow dynamics of supercooled colloidal fluids: spatial heterogeneities and nonequilibrium density fluctuations", *Physica A* **270**, 380 (1999).
- (102) M. Tokuyama, "Slow dynamics of equilibrium density fluctuations in suspensions of colloidal hard spheres near the glass transition", *Phys. Rev. E* **62**, R5915-R5918 (2000).
- (103) M. Tokuyama, I. Oppenheim, "On the theory of concentrated hard-sphere suspensions", *Physica A* **216**, 85 (1995).
- (104) O. V. Bychuk, B. O'Shaughnessy, "Anomalous diffusion at liquid surfaces", *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1795 (1995).

-
- (105) O. V. Bychuk, B. O'Shaughnessy, "Anomalous diffusion of surface-active species at liquid-fluid and liquid-solid interfaces", *J. Phys. II* **4**, 1135 (1994).
- (106) O. V. Bychuk, B. O'Shaughnessy, "Role of Bulk-Surface Exchange in Diffusion at Liquid Surfaces: Non-Fickian Relaxation Kinetics", *Langmuir* **10**, 3260 (1994).
- (107) O. V. Bychuk, B. O'Shaughnessy, "Adsorption-desorption kinetics at liquid surfaces", *J. Colloid Interface Sci.* **167**, 193 (1994).
- (108) O. V. Bychuk, B. O'Shaughnessy, "Anomalous surface diffusion: A numerical study", *J. Chem. Phys.* **101**, 772 (1994).
- (109) J. Klafter, G. Zumofen, M. F. Shlesinger, "Levy walks in dynamic systems", *Physica A* **200**, 222 (1993).
- (110) J. Klafter, A. Blumen, G. Zumofen, M. F. Shlesinger, "Levy walk approach to anomalous diffusion", *Physica A* **168**, 637 (1990).
- (111) R. Valiullin, R. Kimmich, N. Fatkullin, "Levy walks of strong adsorbates on surfaces: Computer simulation and spin-lattice relaxation", *Phys. Rev. E* **56**, 4371 (1997).
- (112) J. Koetz, C. Günther, S. Kosmella, E. Kleinpeter, G. Wolf, "Polyelectrolyte-induced structural changes in the isotropic phase of the sulfobetaine/pentanol/toluene/water system", *Prog. Colloid Polym. Sci.* **122**, 27 (2003).
- (113) M. Holz, H. Weingärtner, "Calibration in Accurate Spin-Echo Self-Diffusion Measurements Using ^1H and Less-Common Nuclei", *J. Magn. Reson.* **92**, 115 (1991).
- (114) A. L. Van Geet, "Calibration of methanol nuclear magnetic resonance thermometer at low temperature", *Anal. Chem.* **42**, 679 (1970).
- (115) A. G. Webb, "Temperature measurements using nuclear magnetic resonance", *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **45**, 1 (2002).
- (116) H. Weingärtner, M. Holz, A. Sacco, M. Trotta, "The effect of site-specific isotopic substitutions on transport coefficients of liquid methanol", *J. Chem. Phys.* **91**, 2568 (1989).
- (117) M. Holz, S. R. Heil, A. Sacco, "Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^1H NMR PFG measurements", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4740 (2000).
- (118) B. Lindman, P. Stilbs, M. E. Moseley, "Fourier Transform NMR Self-Diffusion and Microemulsion Structure", *J. Colloid Interface Sci.* **83**, 569 (1981).
- (119) D. M. Small, "Phase equilibria and structure of dry and hydrated egg lecithin", *J. Lipid Res.* **8**, 551 (1967).

-
- (120) P. S. Denkova, S. Tcholakova, N. D. Denkov, K. D. Danov, B. Campbell, C. Shawl, D. Kim, "Evaluation of the Precision of Drop-Size Determination in Oil/Water Emulsions by Low-Resolution NMR Spectroscopy", *Langmuir* **20**, 11402 (2004).
- (121) T. S. Brun, H. Hoiland, E. Vikingstad, "Partial Molal Volumes and Isentropic Partial Molal Compressibilities of Surface-Active Agents in Aqueous Solution", *J. Colloid Interface Sci.* **63**, 89 (1978).
- (122) E. Caponetti, D. Chillura Martino, M. A. Floriano, R. Triolo, "Localization of n-Alcohols and Structural Effects in Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate", *Langmuir* **13**, 3277 (1997).
- (123) R. S. Armen, O. D. Uitto, S. E. Feller, "Phospholipid component volumes: determination and application to bilayer structure calculations", *Biophys. J.* **75**, 734 (1998).
- (124) FLUKA Online-Katalog, "Produktdetails für 1-Pentanol (#76929), 1-Hexanol (#52830), 1-Heptanol (#51790), 2,2,4-Trimethylpentan (#59050), Toluol (#89682)", <http://www.sigmaaldrich.com>.
- (125) M. H. Parapari, "Liquid Viscosity", http://che.sut.ac.ir/People/People%20home/Haghighi/data/physical_prop/liquid_viscosity.htm.
- (126) D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 1994.

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form an einer Hochschule zur Promotion eingereicht.

Hiermit erkläre ich, dass mir die geltende Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam bekannt ist.

Gunter Wolf.

Potsdam, 5. Oktober 2005