

Einfluss von Polymeren auf Wasser-in-Öl- Mikroemulsionen, untersucht mit dielektrischer Spektroskopie

Influence of polymers on water-in-oil microemulsions investigated by dielectric spectroscopy

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Phys. Robert Wipf, geboren in München
Juli 2010 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Festkörperphysik
Experimentelle Physik kondensierter
Materie

Einfluss von Polymeren auf Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, untersucht mit dielektrischer Spektroskopie

Influence of polymers on water-in-oil microemulsions investigated by dielectric spectroscopy

genehmigte Dissertation von Dipl.-Phys. Robert Wipf, geboren in München

1. Gutachten: Prof. Dr. B. Stühn

2. Gutachten: Prof. Dr. M. Vogel

Tag der Einreichung: 18.5.2010

Tag der Prüfung: 21.6.2010

Darmstadt – D 17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 2. Juli 2010

(Robert Wipf)



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen	9
2.1	Dielektrische Spektroskopie	9
2.1.1	Dielektrische Polarisation	9
2.1.2	Elektrische Dipole	11
2.1.3	Dielektrische Antwort heterogener Systeme	12
2.1.3.1	Maxwell-Theorie	13
2.1.3.2	Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie (MWS)	14
2.1.3.3	Pauly-Schwan-Theorie verteilter Kugeln mit Zwischenschicht (Schale)	15
2.1.3.4	Hanai-Theorie konzentrierter verteilter Kugeln	16
2.1.4	Elektrodenpolarisation	17
2.2	Mikroemulsionen	18
2.2.1	Das Tensid Natriumdioctylsulfosuccinat (AOT)	18
2.2.2	Leitfähigkeit und Perkolation bei Mikroemulsionen	20
2.2.2.1	Leitfähigkeit fern der Perkolation	21
2.2.2.2	Perkolation und Leitfähigkeit nahe der Perkolation	22
2.2.2.3	Perkolation und Mikroemulsion als Yukawaflüssigkeit	25
2.2.2.4	Perkolation und Persistenzlänge in Mikroemulsionen	26
2.2.3	Dielektrische Relaxationen in Mikroemulsionen	27
2.2.3.1	Mikroemulsionen im Pauly-Schwan-Modell	28
2.2.3.2	Dielektrische Relaxationen fern der Perkolation	30
2.2.3.3	Einfluss der Perkolation auf dielektrische Relaxation von Mikroemulsionen Das Clusterrelaxationsmodell	31
2.3	Polymere in Mikroemulsionen	34
2.3.1	Massen und Größen von Polymeren	34
2.3.2	Homopolymere	35
2.3.3	Amphiphile Blockcopolymere	38
3	Experimentelle Details	41
3.1	Niederfrequenzmessungen (bis 1 MHz)	41
3.2	Hochfrequenzmessungen (1 MHz bis 1 GHz)	45
3.3	Zusammenführung der Datensätze der beiden Spektrometer	47
3.4	Probenpräparation	49

3.4.1	Beschreibung der Komponenten der Mikroemulsionen	50
3.4.2	Zusammensetzung der Proben	52
4	Messungen und Diskussion	55
4.1	Leitfähigkeit, Perkolation und Phasenseparation	55
4.1.1	Leitfähigkeit fern der Perkolation	55
4.1.1.1	Einfluss des Volumenanteils und der Tröpfchengröße auf die Leitfähigkeit fern der Perkolation	56
4.1.1.2	Einfluss von Polymeren auf die Leitfähigkeit fern der Perkolation	58
4.1.2	Perkolationstemperatur und Phasenseparation	63
4.1.2.1	Einfluss des Volumenanteils und der Tröpfchengröße auf Perkolationstemperatur und Phasenseparation polymerfreier Mikroemulsionen	63
4.1.2.2	Einfluss von Polymeren auf Perkolationstemperatur und Phasenseparation	66
4.1.3	Leitfähigkeit nahe der Perkolation – Skalenverhalten	73
4.1.3.1	Einfluss von Tröpfchengröße und Volumenanteil auf das Skalenverhalten der Leitfähigkeit bei polymerfreien Mikroemulsionen	73
4.1.3.2	Einfluss von Polymeren auf das Skalenverhalten der Leitfähigkeit	75
4.2	Dielektrische Relaxationen	78
4.2.1	Modellfreie Beschreibung	78
4.2.1.1	Einfluss von Tröpfchengröße und Volumenanteil auf die dielektrischen Relaxationen polymerfreier Mikroemulsionen	82
4.2.1.2	Einfluss von Polymeren auf die dielektrischen Relaxationen	91
4.2.2	Beschreibung mit dem Clusterrelaxationsmodell	101
4.2.2.1	Einfluss von Tröpfchengröße und Volumenanteil auf die Clusterbildung polymerfreier Mikroemulsionen	103
4.2.2.2	Einfluss von Polymeren auf die Clusterbildung	104
4.3	Diskussion – Vergleich des Polymereinfluss	109
4.3.1	Leitfähigkeit fern der Perkolation	109
4.3.2	Perkolationstemperatur und Phasenseparation	110
4.3.3	Leitfähigkeit nahe der Perkolation	112
4.3.4	Dielektrische Relaxationen	112
4.3.4.1	Modellfrei	112
4.3.4.2	Clusterrelaxationsmodell	113
4.3.4.3	Zusammenfassung der Diskussion	114
5	Zusammenfassung	117
5.1	Summary	119
	Literaturverzeichnis	125

1 Einleitung

In vielen Bereichen zeigt sich immer wieder, dass Wasser und Öl nicht mischbar sind. Dies gilt ganz allgemein für polare und unpolare Flüssigkeiten. So trennt sich bei einem Salatdressing aus Wasser mit Essig und Öl und auch bei einer Brühe das unpolare Öl vom polaren Wasser. Wegen seiner geringeren Dichte schwimmt das Öl dabei auf dem Wasser. Wird eine der beiden Flüssigkeiten sehr fein in der anderen verteilt, so bilden sich Emulsionen wie zum Beispiel Milch oder Mayonnaise. Diese sind zwar thermodynamisch nicht stabil, brauchen jedoch häufig sehr lange, um sich wieder zu trennen.

Eine Mischung polarer und unpolarer Flüssigkeiten kann durch Zugabe von Tensiden thermodynamisch stabil werden und wird dann als Mikroemulsion bezeichnet. Tenside sind Moleküle mit einem das Wasser bevorzugenden und einem das Öl bevorzugenden Teil und sorgen zum Beispiel für den Reinigungseffekt von Seife.

Mikroemulsionen finden sich in einer großen Zahl von Produkten des täglichen Lebens. Sie kommen zum Einsatz bei Kosmetika, wie zum Beispiel bei Reinigungscremes und Haarpflegeprodukten, aber auch in Waschmitteln, bei der chemischen Reinigung und in Medikamenten, bei denen sie eine verbesserte Aufnahme der Wirkstoffe ermöglichen. Sie finden sich auch in weniger alltäglichen Anwendungen wie bei der Bodenentseuchung und der ternären Ölförderung. Mikroemulsionen können weiterhin als Mikroreaktoren verwendet werden. Da sich in Mikroemulsionen Domänen mit einer Größe im Bereich weniger bis einige hundert Nanometer bilden, können so Nanomaterialien erzeugt werden. Eine ausführliche Übersicht über einige Anwendungen von Mikroemulsionen findet sich auch im Buch *Microemulsions* von Stubenrauch [1]. Die geringe und kontrollierbare Größe der Domänen erlaubt auch den Einfluss räumlicher Einschränkung auf reine Substanzen, zum Beispiel Wasser, zu untersuchen [2, 3]. In einigen Studien werden Mikroemulsionen auch als kolloidale Modellsysteme verwendet [4–6, Referenzen dort]. Darüber hinaus sind Mikroemulsionen als komplexe Flüssigkeiten von Interesse, um ein besseres Verständnis von Tensidschichten und deren Wechselwirkungen mit Zusätzen wie zum Beispiel Polymeren, wie sie auch in manchen Medikamenten zum Einsatz kommen, gewinnen zu können [7–9].

Da Zusätze in Anwendungen eine große Rolle spielen, ist es wichtig, ihren Einfluss auf Stabilität und Dynamik von Mikroemulsionen zu verstehen. Häufig werden Polymere zugegeben, welche das Phasenverhalten von Mikroemulsionen stark verändern, da sie diese sowohl stabilisieren als auch destabilisieren können. Mit Polymeren kann die zur Mischung von Wasser und Öl benötigte Menge Tensid stark reduziert werden, was zumeist die Umweltverträglichkeit erhöht und Kosten senkt [10, 11, Referenzen dort]. Indem sich Teile von Polymeren an oder in den Tröpfchen einer Mikroemulsion festsetzen, können sie diese verknüpfen. Dadurch entstehen transiente Netzwerke, welche als Modellsysteme solcher Systeme ganz allgemein von großem Interesse sind [12, Referenzen dort].

Eines der am häufigsten untersuchten Mikroemulsionssysteme, welches auch Gegenstand dieser Arbeit ist, besteht aus Wasser, einem Öl und dem Tensid Natriumdioctylsulfosuccinat, welches vor allem unter der Abkürzung AOT bekannt ist. AOT kommt unter anderem bei Parfums [13, Referenzen dort] oder zum verbesserten Transport lokaler Anästhetika in oder durch die Haut [14, Referenzen dort] zum Einsatz. Je nach Anwendung und Studie werden dabei verschiedene Öle verwendet, wobei das Wasser gelegentlich teilweise oder ganz durch einen höherwertigen Alkohol, wie zum Beispiel Glycerin, ersetzt wird.

Ein besonderes Phänomen, welches bei Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen mit AOT als Tensid in der Tröpfchenphase bei Verwendung von Alkanen als Ölphase auftritt, ist dynamische Perkolation. Anders als bei statischer sind bei dynamischer Perkolation die betrachteten Objekte nicht ortsfest, was dazu führt, dass auftretende Potenzgesetze vom vergleichbaren statischen Fall abweichende Exponenten aufweisen. Beobachtet werden kann dieses Phänomen zum Beispiel in der Gleichstromleitfähigkeit bei Mikroemulsionen aus Wasser, AOT und Alkan oder bei Viskositätsmessungen, wenn das Wasser durch Glycerin ersetzt wird [15–44]. Besonders interessant ist, dass durch Variation der Temperatur die Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen manipuliert und somit Perkolation nicht nur durch Änderung der Tröpfchenmenge, sondern auch durch Erwärmen erreicht werden kann.

Eine geeignete Methode zur Untersuchung der Dynamik und des Phasenverhaltens von Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase aus Wasser, AOT und Alkan ohne und mit Polymer ist die dielektrische Spektroskopie. Die temperaturabhängige Gleichstromleitfähigkeit erlaubt die Bestimmung der Perkulations- und Phasenseparationstemperatur und fern von Perkolation und Phasenseparation auf die Beweglichkeit der einzelnen Tröpfchen zu schließen.

Die Messung der dielektrischen Relaxationen erlaubt zusätzlich, Informationen über die Dynamik in Mikroemulsionen auf Zeitskalen über mehrere Größenordnungen zu gewinnen. Fern der Perkolation finden sich zwei Relaxationen, welche der Tensidschicht oder Schale und dem Wasserkern zugeordnet werden können. Nahe der Perkolation wird die Schalenrelaxation durch Clusterbildung deutlich stärker und langsamer. Dementsprechend wird die Relaxation dort als Clusterrelaxation bezeichnet.

In dieser Arbeit wird die Dynamik von Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase untersucht, die aus Wasser, dem Tensid AOT und dem Öl Dekan bestehen. Insbesondere steht dabei der Einfluss von drei verschiedenen Polymeren auf die Dynamik im Mittelpunkt. Die verwendete Methode ist temperaturabhängige dielektrische Spektroskopie in einem Frequenzbereich zwischen 1 Hz und 1 GHz.

Zunächst werden im folgenden Kapitel 2 einige Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie insbesondere an heterogenen Systemen erläutert. Im selben Kapitel wird erklärt, was unter Mikroemulsionen verstanden wird. Dem schließt sich ein Überblick darüber an, was über das in dieser Arbeit verwendete System bekannt ist. Zuletzt wird in Kapitel 2 erklärt, was Polymere sind und wie sie Mikroemulsionen beeinflussen können. In Kapitel 3 werden die verwendeten experimentellen Messapparaturen sowie die untersuchten Proben beschrieben. Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen werden in Kapitel 4 dargestellt. Dabei werden Gleichstromleitfähigkeit, Perkolationstemperatur und Phasenseparationstemperatur untersucht. Anschließend werden

die dielektrischen Spektren in einem ersten Schritt modellfrei und darauf aufbauend mit einem Clusterrelaxationsmodell analysiert. Bei allen Untersuchungen werden zunächst die polymerfreien Mikroemulsionen betrachtet und der Einfluss der Tröpfchengröße und Tröpfchenkonzentration auf die dynamischen Eigenschaften charakterisiert. Anschließend werden dann die Proben mit Polymer untersucht und diskutiert, wie der Einfluss der verwendeten Zusätze zu deuten ist. Abgeschlossen wird diese Arbeit mit einer Zusammenfassung in Kapitel 5.



2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen vorgestellt, die für diese Arbeit wichtig sind. Dies sind zunächst Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie, insbesondere an heterogenen Systemen.

Als nächstes werden Mikroemulsionen vorgestellt. Dabei wird erklärt, was Mikroemulsionen sind und was über sie in der dielektrischen Spektroskopie und Leitfähigkeitsmessungen bekannt ist.

Zuletzt werden Polymere vorgestellt und wie sie die Eigenschaften einer Mikroemulsion beeinflussen können.

2.1 Dielektrische Spektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie misst die Antwort, oder Reaktion, eines Mediums auf ein elektrisches Feld E . Die Antwort des Mediums besteht aus ihrer Polarisation $P = \epsilon_0 \chi E$ [45]. Dabei ist χ die dielektrische Suszeptibilität und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. Im Allgemeinen müssen elektrisches Feld und Polarisation als Vektoren beschrieben werden. Der Einfachheit halber werden diese Größen aber im Folgenden als Skalare behandelt werden, da in dieser Arbeit ausschließlich isotrope Medien behandelt werden.

2.1.1 Dielektrische Polarisation

Wird an ein Medium ein elektrisches Feld angelegt, so bildet sich die Polarisation nicht instantan, sondern benötigt dafür eine gewisse Zeit. Entsprechend wird die Polarisation nicht instantan verschwinden, wenn ein elektrisches Feld ausgeschaltet wird. Sind die Felder hinreichend klein, ist eine Beschreibung mit der Theorie der *linearen Antwort* möglich [46–49]. In diesem Fall ist die von der Zeit t abhängige Polarisation $P(t)$ in einem zeitabhängigen elektrischen Feld $E(t)$ gegeben durch

$$P(t) = P_\infty + \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \epsilon(t-t') \frac{dE(t')}{dt'} dt'. \quad (2.1)$$

Dabei ist P_∞ der Teil der Polarisation, der sich instantan ausbildet bzw. deutlich schneller als die betrachtete Zeitskala (in dieser Arbeit $\sim 10^{-9}$ s) ist, und $\epsilon(t)$ ist die zeitabhängige dielektrische Funktion. Die einfachste Zeitabhängigkeit für die zeitabhängige dielektrische Funktion ist ein exponentieller Zerfall

$$\epsilon(t) = \Delta\epsilon \left(1 - e^{-t/\tau}\right) \quad (2.2)$$

mit Relaxationszeit τ und Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ [47, 48]. Dies wird auch als Debyerelaxation bezeichnet. Häufig wird jedoch kein exponentieller Zerfall, sondern ein gestreckt exponentielles Verhalten beobachtet. Dieses Verhalten kann häufig sehr gut durch die Kohlrausch-Williams-Watts- oder KWW-Funktion

$$\epsilon_{\text{KWW}}(t) = \Delta\epsilon \left[1 - \left(e^{-(t/\tau)^\beta} \right) \right] \quad (2.3)$$

beschrieben werden [50–52]. Diese Funktion findet nicht nur in der dielektrischen Spektroskopie Anwendung, sondern wird häufig für die Beschreibung von Relaxationsprozessen verwendet.

Messungen und Rechnung sind im Frequenzraum meist leichter als in der Zeitdomäne durchzuführen. Mittels Fouriertransformation wird Gleichung (2.1) zu [48]

$$\hat{P}(\omega) = \epsilon_0 (\hat{\epsilon}(\omega) - 1) \hat{E}(\omega). \quad (2.4)$$

Dabei ist ω die Kreisfrequenz, $\hat{P}(\omega)$ die frequenzabhängige Polarisierung, $\hat{E}(\omega)$ das frequenzabhängige elektrische Feld und $\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ die frequenzabhängige dielektrische Funktion mit ihrem frequenzabhängigen Realteil $\epsilon'(\omega)$ und negativen Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$. Das Dach über den Symbolen weist auch im Weiteren darauf hin, dass es sich um komplexwertige Größen handelt. Für Real- und Imaginärteil von $\hat{\epsilon}(\omega)$ gelten die Kramers-Kronig Relationen [47, 48, 53].

Häufig wird neben $\hat{\epsilon}(\omega)$ noch die komplexwertige, frequenzabhängige Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ verwendet. Aus den Maxwellgleichungen folgt der Zusammenhang [45, 48]

$$\hat{\sigma}(\omega) = i\omega\epsilon_0\hat{\epsilon}(\omega) \quad (2.5)$$

Nach Gleichung (2.5) zeigt sich die Gleichstromleitfähigkeit σ_0 in der dielektrischen Funktion durch einen rein imaginären Term

$$\hat{\epsilon}_{\text{Leit}} = \frac{\sigma_0}{i\epsilon_0\omega}. \quad (2.6)$$

Im Frequenzraum wird die Debyerelaxation aus Gleichung (2.2) über Fouriertransformation zur komplexwertigen Funktion

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.7)$$

Eine analytische frequenzabhängige Form der KWW-Funktion aus Gleichung (2.3) gibt es nicht. Dafür gibt es andere häufig gebräuchte Funktionen, die ebenfalls ein gestrecktes Relaxationsverhalten beschreiben. Dazu zählen die Cole-Davidson- oder CD-Funktion $\hat{\epsilon}_{\text{CD}}(\omega)$ (Gleichung (2.8a)) [54,55], Cole-Cole- oder CC-Funktion $\epsilon_{\text{CC}}(\omega)$ (Gleichung (2.8b)) [56] und Havriliak-Negami- oder HN-Funktion $\epsilon_{\text{HN}}(\omega)$ (Gleichung (2.8c)) [57, 58]:

$$\epsilon_{\text{CD}}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{(1 + i\omega\tau_{\text{CD}})^\beta} \quad (2.8a)$$

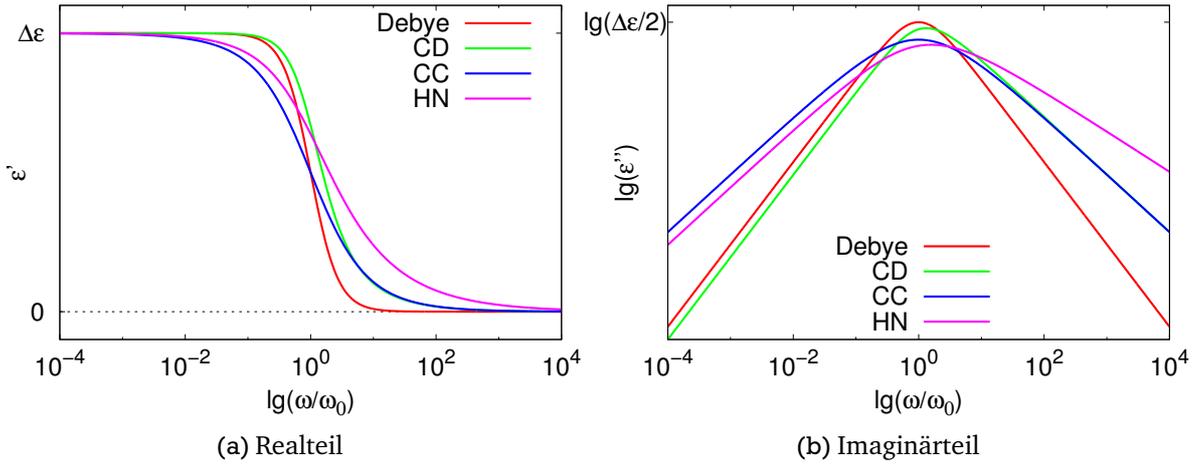


Abbildung 2.1: Real- und Imaginärteil der Debye-Funktion aus Gleichung (2.7) und der Modellfunktionen aus den Gleichungen (2.8). Die Parameter wurden in allen Fällen zu $\gamma = \beta = \gamma_{\text{HN}} = \beta_{\text{HN}} = 0.7$ und $\tau_{\text{CD}} = \tau_{\text{CC}} = \tau_{\text{HN}} = \omega_0^{-1}$ gewählt, sowie für $\Delta\epsilon$ immer der identische Wert eingesetzt.

$$\epsilon_{\text{CC}}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau_{\text{CC}})^\gamma} \quad (2.8b)$$

$$\epsilon_{\text{HN}}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{\gamma_{\text{HN}}})^{\beta_{\text{HN}}}} \quad (2.8c)$$

Dabei sind τ_{CD} , τ_{CC} und τ_{HN} die jeweiligen Relaxationszeiten und β , γ , β_{HN} und γ_{HN} Parameter, welche die Streckung der Funktion angeben. Abbildung 2.1 zeigt für einen Parametersatz den Unterschied zwischen diesen empirischen Funktionen.

Jede dieser Relaxationen kann auch über eine Relaxationszeitenverteilung beschrieben werden. Die Beschreibung durch eine Relaxationszeitenverteilung ist dabei nicht auf eine der Funktionen in den Gleichungen (2.7) und (2.8) beschränkt, sondern für fast jedes Relaxationsverhalten möglich. Ist $g(\tau)$ die Verteilung der Relaxationszeiten, so ist die dielektrische Funktion durch

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \Delta\epsilon \int_0^\infty \frac{g(\tau')}{1 + i\omega\tau'} d\tau' \quad (2.9)$$

gegeben, und jedes Relaxationsverhalten ist durch ein mehr oder weniger einfaches $g(\tau')$ beschreibbar. Die Relaxationszeitenverteilung einer Debyerelaxation ist $g(\tau') = \delta(\tau' - \tau)$.

2.1.2 Elektrische Dipole

Eine Ursache der Polarisation sind mikroskopische Dipole¹. Abbildung 2.2 zeigt schematisch einige Prozesse, die zu einer Polarisation führen können. Die Verschiebung der Elektronenhülle (Abbildung 2.2(a)) findet aus Sicht der dielektrischen Spektroskopie zumeist instantan statt

¹ Eine Ausnahme stellt z.B. die Elektrodenpolarisation dar.

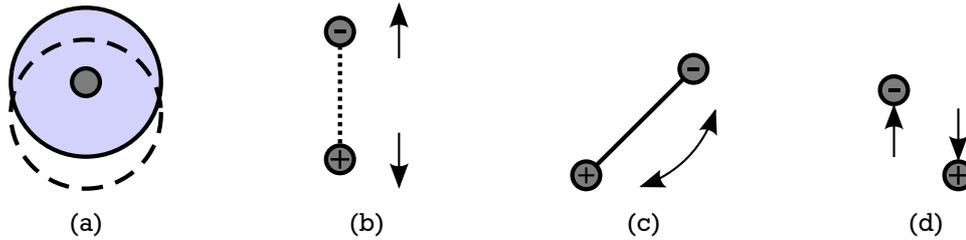


Abbildung 2.2: Prozesse, die zu einer Polarisation führen können, sind Verschiebung der Elektronenhülle gegen den Atomkern (a), Stauchung/Streckung (b) und Reorientierung (c) von Dipolen sowie ionische Bewegung (d).

($\sim 10^{-15}$ s). Die anderen Prozesse sind Stauchung und Streckung (Abbildung 2.2(b)) oder Reorientierung (Abbildung 2.2(c)) polarer Moleküle sowie ionische Bewegung (Abbildung 2.2(d)). Ionische Bewegung führt zu elektrischer Leitfähigkeit, Grenzflächenpolarisation in heterogenen Systemen (Abschnitt 2.1.3) und Elektrodenpolarisation.

Die Ladungen in jedem Medium bewegen sich bei Temperaturen $T \neq 0$. Daher wird auch die Polarisation $P(t)$ um ihren Mittelwert fluktuieren. Die Polarisation ist als Summe $P(t) = \frac{1}{V} \sum \mu(t)$ der Dipole μ in einem Volumen V definiert. Daher können die Fluktuationen durch die Autokorrelationsfunktion $\Psi(t) = \frac{\langle \mu(0)\mu(t) \rangle}{\langle \mu(0)^2 \rangle}$ dieser Dipole beschrieben werden. Die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion wird spektrale (Leistungs-)Dichte $S(\omega)$ genannt, mit $S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(t)e^{i\omega t} dt$ [46–48]. Diese spektrale Dichte kann über ein Fluktuations-Dissipations-Theorem

$$S(\omega) = 2k_B T \frac{\epsilon''(\omega)}{\omega} \quad (2.10)$$

mit dem negativen Imaginärteil ϵ'' der komplexwertigen dielektrischen Funktion in Verbindung gesetzt werden, wobei k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur ist [46–48]. Das bedeutet, dass ein System bei Störungen im linearen Bereich genau so reagiert, wie es thermisch fluktuiert.

2.1.3 Dielektrische Antwort heterogener Systeme

In heterogenen Systemen können starke dielektrische Relaxationen auftreten, auch wenn die einzelnen Systemkomponenten selbst keine Relaxationen zeigen, sondern sich nur durch ihre Gleichstromleitfähigkeit σ_0 und statische dielektrische Konstante ϵ_S , also

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_S + \frac{\sigma_0}{i\omega\epsilon_0} \quad (2.11)$$

beschreiben lassen. Unterschiede in den Leitfähigkeiten der Komponenten führen dann zu Ansammlungen von Ladungsträgern (in dieser Arbeit Ionen) an den Grenzflächen, wenn ein elektrisches Feld angelegt wird. Diese induzierten effektiven Dipole bilden sich jedoch nicht instantan

aus, sondern benötigen dafür eine charakteristische Zeit. Es gibt inzwischen eine große Anzahl von Theorien zu solchen Systemen, von denen im Folgenden einige wichtige vorgestellt werden.

2.1.3.1 Maxwell-Theorie

Das einfachste heterogene System, bei dem Grenzflächenpolarisation auftreten kann, ist eine Abfolge zweier oder mehrerer Schichten, senkrecht zum elektrischen Feld ausgerichtet, mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten. Abbildung 2.3 zeigt ein solches System schematisch.

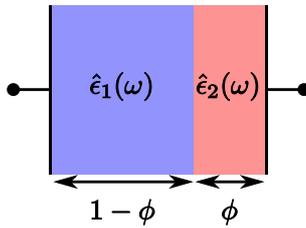


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Beispiel für ein geschichtetes System. $\hat{\epsilon}_1(\omega)$ und $\hat{\epsilon}_2(\omega)$ sind die dielektrischen Funktionen der beiden Komponenten, und ϕ ist der Volumenanteil der Komponente 2.

Maxwell berechnete die dielektrische Antwort für ein solches System und fand [59]:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \hat{\epsilon}_1(\omega) \frac{\hat{\epsilon}_2(\omega)}{\hat{\epsilon}_2(\omega) + \phi(\hat{\epsilon}_1(\omega) - \hat{\epsilon}_2(\omega))}. \quad (2.12)$$

Im Fall, dass die Komponenten nur Gleichstromleitfähigkeit und statische Permittivität zeigen, wie in Gleichung (2.11) dargestellt, kann Gleichung (2.12) zu

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau} + \frac{\sigma}{i\epsilon_0\omega} \quad (2.13)$$

vereinfacht werden. Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$$\epsilon_\infty = \epsilon_1 \frac{\epsilon_2}{\epsilon_2 + \phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \quad (2.14a)$$

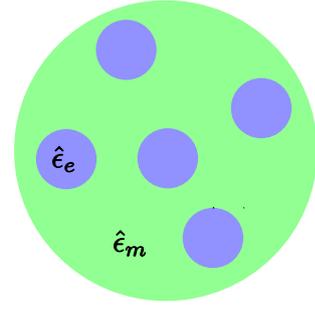
$$\Delta\epsilon = \frac{(\epsilon_1\sigma_2 - \epsilon_2\sigma_1)^2 \phi(1 - \phi)}{[\epsilon_2 + \phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)][\sigma_2 + \phi(\sigma_1 - \sigma_2)]^2} \quad (2.14b)$$

$$\tau = \frac{\epsilon_2 + \phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\sigma_2 + \phi(\sigma_1 - \sigma_2)} \cdot \epsilon_0 \quad (2.14c)$$

$$\sigma = \sigma_1 \frac{\sigma_2}{\sigma_2 + \phi(\sigma_1 - \sigma_2)} \quad (2.14d)$$

Hier sind σ_1 und σ_2 sowie ϵ_1 und ϵ_2 die Gleichstromleitfähigkeiten und statischen Permittivitäten der beiden Komponenten.

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines heterogenen Systems aus verteilten, kugelförmigen Einschlüssen in einer Matrix. Die dielektrischen Eigenschaften der Komponenten werden durch $\hat{\epsilon}_e$ für die Einschlüsse und $\hat{\epsilon}_m$ für die Matrix beschrieben, wobei die Frequenzabhängigkeit der Einfachheit halber weggelassen wurde.



2.1.3.2 Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie (MWS)

In einem System verteilter Kugeln in einer kontinuierlichen Matrix, wie es in Abbildung 2.4 dargestellt ist, kann sich ebenfalls Grenzflächenpolarisation zeigen. Zunächst berechnete Wagner die dielektrische Funktion für ein System verdünnter², statistisch verteilter, kugelförmiger Einschlüsse [61]. Sillars erweiterte dieses Modell dann auf ellipsoide Einschlüsse [62] und fand

$$\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}_m \frac{n\hat{\epsilon}_e + (1-n)\hat{\epsilon}_m + (1-n)\phi(\hat{\epsilon}_e - \hat{\epsilon}_m)}{n\hat{\epsilon}_e + (1-n)\hat{\epsilon}_m - n\phi(\hat{\epsilon}_e - \hat{\epsilon}_m)} \quad (2.15)$$

Hier sind $\hat{\epsilon}_e$ und $\hat{\epsilon}_m$ die dielektrischen Funktionen der elliptischen Einschlüsse und der kontinuierlichen Matrix, deren Frequenzabhängigkeiten der Einfachheit wegen weggelassen wurden. ϕ ist der Volumenanteil der Einschlüsse und n der Depolarisationsfaktor [63].

Ist eine beliebige Hauptachse der Länge a parallel zum elektrischen Feld, lässt sich der Depolarisationsfaktor n_a mit

$$n_a = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s-a^2)R_s} \quad (2.16)$$

$$R_s = \sqrt{(s+a^2)(s+b^2)(s+c^2)}$$

berechnen [63]. Analog zu a stehen b und c für die Längen der anderen Hauptachsen. Für Kugeln gilt schon aus Symmetriegründen $n = \frac{1}{3}$ für alle Achsen. Einsetzen von $n = \frac{1}{3}$ in Gleichung (2.15) liefert dann das von Wagner gefundene Ergebnis [61]. Werte für weitere Geometrien finden sich in den Büchern von Kremer [48] und van Beek [64].

Zeigen die beiden Komponenten wieder nur Gleichstromleitfähigkeit und statische Permittivität, wie in Gleichung (2.11) beschrieben, kann Gleichung (2.15) zu Gleichung (2.13) vereinfacht werden, mit den Abkürzungen:

$$\epsilon_\infty = \epsilon_m \frac{(1-n)\epsilon_m + n\epsilon_e - (n-1)(\epsilon_m - \epsilon_e)\phi}{(1-n)\epsilon_m + n\epsilon_e + n(\epsilon_m - \epsilon_e)\phi} \quad (2.17a)$$

$$\Delta\epsilon = \frac{n(\epsilon_m\sigma_e - \epsilon_e\sigma_m)^2\phi(1-\phi)}{((1-n)\epsilon_m + n\epsilon_e + n(\epsilon_m - \epsilon_e)\phi)((1-n)\sigma_m + n\sigma_e + n(\sigma_m - \sigma_e)\phi)^2} \quad (2.17b)$$

² Simulationen zeigten, dass ein System mit einem Volumenanteil $\lesssim 30\%$ an Kugeln als verdünnt betrachtet werden kann [60].

$$\tau = \epsilon_0 \frac{(1-n)\epsilon_m + n\epsilon_e + n(\epsilon_m - \epsilon_e)\phi}{(1-n)\sigma_m + n\sigma_e + n(\sigma_m - \sigma_e)\phi} \quad (2.17c)$$

$$\sigma = \sigma_m \frac{(1-n)\sigma_m + n\sigma_e - (n-1)(\sigma_m - \sigma_e)\phi}{(1-n)\sigma_m + n\sigma_e + n(\sigma_m - \sigma_e)\phi}. \quad (2.17d)$$

Hier sind σ_e und ϵ_e die Gleichstromleitfähigkeit und statische Permittivität der Einschlüsse und entsprechend σ_m und ϵ_m die der Matrix. Häufig werden auch durch Grenzflächenpolarisation verursachte Effekte in dielektrischen Messungen als MWS-Effekte bezeichnet, die nicht von ellipsoiden Einschlüssen verursacht werden. Dies ist zwar nicht immer korrekt, zeigt aber den Stellenwert, den die Theorien von Maxwell, Wagner und Sillars in der Betrachtung heterogener Systeme haben.

2.1.3.3 Pauly-Schwan-Theorie verteilter Kugeln mit Zwischenschicht (Schale)

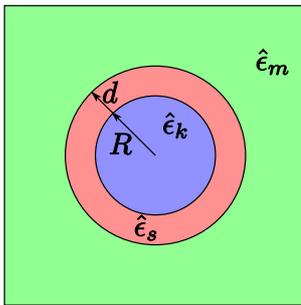


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer Kugel aus Kern, Schale oder Zwischenschicht und einer kontinuierlichen Matrix. Die Frequenzabhängigkeiten der dielektrischen Funktionen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Pauly und Schwan erweiterten das Modell von Maxwell und Wagner, indem sie die Kugeln noch mit einer Schale versahen, wie dies in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt ist [65]. Das Ergebnis ihrer Berechnungen lautet:

$$\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}_m \frac{(1+2\phi)\hat{\epsilon}_s((1+2\nu)\hat{\epsilon}_k + 2(1-\nu)\hat{\epsilon}_s) + 2(1-\phi)\hat{\epsilon}_m((1-\nu)\hat{\epsilon}_k + (2+\nu)\hat{\epsilon}_s)}{(1-\phi)\hat{\epsilon}_s((1+2\nu)\hat{\epsilon}_k + 2(1-\nu)\hat{\epsilon}_s) + (2+\phi)\hat{\epsilon}_m((1-\nu)\hat{\epsilon}_k + (2+\nu)\hat{\epsilon}_s)} \quad (2.18)$$

Dabei ist $\nu = \left(\frac{R}{R+d}\right)^3$ der Volumenanteil des Kerns an der Kugel und $\hat{\epsilon}_k$, $\hat{\epsilon}_s$ und $\hat{\epsilon}_m$ beziehen sich auf die frequenzabhängige dielektrische Funktion von Kern, Schale und Matrix, wie dies in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Zeigen die Komponenten wieder nur Gleichstromleitfähigkeit und statische Permittivität, wie in Gleichung (2.11) beschrieben, kann Gleichung (2.18) zu einer Summe aus zwei Debyerelaxationen vereinfacht werden:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_\infty \frac{\Delta\epsilon_1}{1+i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1+i\omega\tau_2} + \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0} \quad (2.19)$$

Die in Gleichung (2.19) verwendeten Abkürzungen sind:

$$\epsilon_\infty = \epsilon_m \frac{B}{D} \quad (2.20a)$$

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{\epsilon_0\epsilon_m - \sigma_m\tau_1}{\epsilon_0 C(\tau_1 - \tau_2)\tau_1} (A\tau_1^2 - E\tau_1 + B) \quad (2.20b)$$

$$\Delta\epsilon_2 = \frac{\epsilon_0\epsilon_m - \sigma_m\tau_2}{\epsilon_0C(\tau_1 - \tau_2)\tau_2}(-A\tau_2^2 + E\tau_2 - B) \quad (2.20c)$$

$$\tau_1 = \frac{F + \sqrt{F^2 - 4CD}}{2C} \quad (2.20d)$$

$$\tau_2 = \frac{2D}{F + \sqrt{F^2 - 4CD}}. \quad (2.20e)$$

$$a = (1 + 2\nu)\sigma_k + 2(1 - \nu)\sigma_s \quad (2.20f)$$

$$b = (1 - \nu)\sigma_k + (2 + \nu)\sigma_s \quad (2.20g)$$

$$c = (1 + 2\nu)\epsilon_k + 2(1 - \nu)\epsilon_s \quad (2.20h)$$

$$d = (1 - \nu)\epsilon_k + (2 + \nu)\epsilon_s \quad (2.20i)$$

$$A = (1 + 2\phi)\sigma_s a + 2(1 - \phi)\sigma_m b \quad (2.20j)$$

$$B = ((1 + 2\phi)\epsilon_s c + 2(1 - \phi)\epsilon_m d)\epsilon_0^2 \quad (2.20k)$$

$$C = (1 - \phi)\sigma_s a + (2 + \phi)\sigma_m b \quad (2.20l)$$

$$D = ((1 - \phi)\epsilon_s c + (2 + \phi)\epsilon_m d)\epsilon_0^2 \quad (2.20m)$$

$$E = ((1 + 2\phi)(\epsilon_s a + \sigma_s c) + 2(1 - \phi)(\epsilon_m b + \sigma_m d))\epsilon_0 \quad (2.20n)$$

$$F = ((1 - \phi)(\epsilon_s a + \sigma_s c) + (2 + \phi)(\epsilon_m b + \sigma_m d))\epsilon_0 \quad (2.20o)$$

Die Größen σ_k , σ_s , σ_m , ϵ_k , ϵ_s und ϵ_m sind die Gleichstromleitfähigkeiten und statischen Permittivitäten von Kern, Schale und Matrix. Die beiden Debyerelaxationen können der Ansammlung von Ladungsträgern an den Grenzflächen Kern-Schale und Schale-Matrix zugeordnet werden.

Diese Theorie kann auf Ellipsoide erweitert werden. Tinga [66] sowie Steeman und Maurer [67, 68] berechneten unabhängig voneinander die dielektrische Funktion zu

$$\hat{\epsilon} = \frac{\hat{\epsilon}_k \nu \phi + \hat{\epsilon}_s (1 - \nu) \phi R + \hat{\epsilon}_m (1 - \phi) S}{\nu \phi + (1 - \nu) \phi R + (1 - \phi) S}. \quad (2.21)$$

Die hier verwendeten Abkürzungen sind

$$R = \frac{(1 - n)\hat{\epsilon}_s + n\hat{\epsilon}_k}{\hat{\epsilon}_s}, \quad (2.22a)$$

$$S = \frac{(n\hat{\epsilon}_s + (1 - n)\hat{\epsilon}_m)(n\hat{\epsilon}_k + (1 - n)\hat{\epsilon}_s) + \nu n(1 - n)(\hat{\epsilon}_s - \hat{\epsilon}_m)(\hat{\epsilon}_k - \hat{\epsilon}_s)}{\hat{\epsilon}_s \hat{\epsilon}_m} \quad (2.22b)$$

sowie ν der Volumenanteil des Kerns an der Kugel und n der Depolarisationsfaktor, welcher bei Parallelität einer Hauptachse der halben Länge a in Gleichung (2.16) als n_a angegeben ist.

2.1.3.4 Hanai-Theorie konzentrierter verteilter Kugeln

Die bisher vorgestellten Theorien für Systeme verteilter Einschlüsse gelten nur für verdünnte Systeme, in denen $\phi \leq 0.3$ gilt [60]. Hanai [69] berechnete die dielektrische Funktion eines Sys-

tems konzentrierter verteilter Kugeln, indem er die gleiche Integrationsmethode verwendete, die auch Bruggeman [70] schon für den statischen Fall verwendete. Sein Ergebnis wurde von Bánhgyi [71] auf Ellipsoide erweitert, mit dem Ergebnis

$$\frac{\hat{\epsilon} - \hat{\epsilon}_e}{\hat{\epsilon}_m - \hat{\epsilon}_e} \left(\frac{\hat{\epsilon}_m}{\hat{\epsilon}} \right)^{\frac{1}{n}} = 1 - \phi. \quad (2.23)$$

Hier ist keine Angabe einer analytischen Funktion für $\hat{\epsilon}(\omega)$ mehr möglich, selbst wenn die Komponenten nur Gleichstromleitfähigkeit und statische Permittivität aufweisen (Gleichung (2.11)). Die Relaxation ist, anders als bei der Maxwell-Wagner-Sillars- und Pauly-Schwan-Theorie, keine Debyerelaxationen mehr, sondern verbreitert [72].

2.1.4 Elektrodenpolarisation

Ein weiterer Effekt, der in der dielektrischen Spektroskopie durch Ionen hervorgerufen wird, ist Elektrodenpolarisation. Ursache dieses Effektes ist eine hohe Leitfähigkeit in der Probe durch bewegliche Ionen. Diese sammeln sich an den Elektroden, können dort nicht schnell genug rekombinieren und bilden so ein sehr hohes Dipolmoment aus. Je geringer die Frequenz ist, bei der gemessen wird, desto mehr Ionen sammeln sich an den Elektroden, und um so höher ist die Polarisation. Ein gutes Modell zur Beschreibung der Elektrodenpolarisation gibt es nach wie vor nicht, weswegen zumeist eine empirische Beschreibung zu Rate gezogen wird, um sie in Messungen zu beschreiben. Da Messungen zeigen, dass sie bei nicht zu geringen Frequenzen ein Potenzgesetz im Realteil der dielektrischen Funktion verursacht, kann Elektrodenpolarisation durch einen Beitrag

$$\hat{\epsilon}_{\text{EP}}(\omega) = \frac{u}{\omega^{\nu}} \quad (2.24)$$

zur dielektrischen Funktion beschrieben werden [48, 73]. Die Größen u und ν sind dabei Anpassungsparameter.

2.2 Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind allgemein thermodynamisch stabile³, isotrope und transparente Mischungen einer polaren Flüssigkeit (z.B. Wasser), einer unpolaren Flüssigkeit (Öl) und mindestens einem Tensid. In manchen Fällen wird auch noch ein Cotensid verwendet, bei dem es sich meistens um einen langkettigen, einwertigen Alkohol handelt. Mikroskopisch betrachtet bestehen Mikroemulsionen aus Domänen der polaren und unpolaren Flüssigkeit, die durch eine, im einfachsten Fall monomolekulare, Tensidschicht getrennt sind. Die polare Flüssigkeit ist meistens Wasser⁴.

Die Strukturen, die sich in einer Mikroemulsion ausbilden können, sind vielfältig und hängen von den Mischungsverhältnissen der Komponenten, der Wahl der Komponenten, insbesondere des Tensids, und der Temperatur ab. So können sich z.B. Tröpfchenphasen, bikontinuierliche Phasen und lamellare Phasen ausbilden. Verschiedene Phasen können auch gleichzeitig, makroskopisch getrennt vorliegen. Wenn z.B. das Tensid eine Phase aus Wassertröpfchen in einer Ölmatrix bevorzugt, kann sich diese Phase über einer reinen Wasserphase ausbilden, wenn nicht das gesamte zugegebene Wasser in der Mikroemulsion gelöst werden kann.

Häufig wird zwischen Öl-in-Wasser-(o/w) und Wasser-in-Öl-(w/o) Mikroemulsionen unterschieden, je nachdem, ob Wasser oder Öl die Majoritätsphase bildet. Meistens werden als o/w- und w/o-Mikroemulsionen die jeweiligen Tröpfchenphasen bezeichnet, bei denen sich Öltröpfchen in Wasser (o/w) oder Wassertröpfchen in Öl (w/o) bilden. Der Einfachheit halber wird dies auch im Folgenden so gehandhabt.

Die Eigenschaften von Tensiden, die verwendet werden, um die Wechselwirkung mit den Flüssigkeiten zu beschreiben, und so das Phasenverhalten vorherzusagen, sind unter anderem die kritische Mizellenkonzentration (*critical micelle concentration* oder CMC) [74–76], die hydrophile-lipophile Balance (*hydrophilic-lipophilic balance* oder HLB) [74,77–79], der Packungsfaktor (*packing factor* oder PF) [74,76,77] sowie die hydrophile-lipophile Differenz oder Verschiebung (*hydrophilic-lipophilic deviation, hydrophilic-lipophilic difference* oder HLD) [80,81].

In dieser Arbeit werden hauptsächlich zwei weitere Theorien verwendet. Eine davon verwendet die freie Energie der Grenzfläche. Diese freie Energie ist abhängig vom Biegemodul und der mittleren Krümmung der Grenzschicht und wird als Helfrichsche freie Energie bezeichnet [82–85]. Hierauf wird in Abschnitt 2.2.2.4 näher eingegangen. Eine weitere Theorie beschreibt Perkolation und Phasenseparation in der Tröpfchenphase, indem die Mikroemulsion als Yukawaflüssigkeit beschrieben wird [23,33,35]. Dies wird in Abschnitt 2.2.2.3 näher ausgeführt.

2.2.1 Das Tensid Natriumdioctylsulfosuccinat (AOT)

Eine der am häufigsten untersuchten Mikroemulsionen verwendet das Tensid Natriumdioctylsulfosuccinat (AOT)⁵. In Abbildung 2.6 zeigt (a) die chemische Struktur von AOT und (b) den

³ Im Gegensatz dazu sind klassische Emulsionen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht.

⁴ Als Beispiel könnten auch Glycerin oder Propylenglykol ganz oder teilweise die polare Phase bilden.

⁵ Neben der Abkürzung AOT findet sich noch häufig die englische Bezeichnung *sodium 1,4-bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate*. Die deutsche Bezeichnung ist *Natriumsalz des Sulfobernsteinsäure-bis-(2-Ethylhexyl)-Esters*. Tatsächlich findet sich allerdings eine Vielzahl von Namen für das Tensid AOT.

schematischen Aufbau. Zu erkennen ist die hydrophile, ionische Kopfgruppe an der zwei lipophile, unpolare Kohlenwasserstoffketten hängen. Die Kopfgruppe hat eine Größe von ungefähr

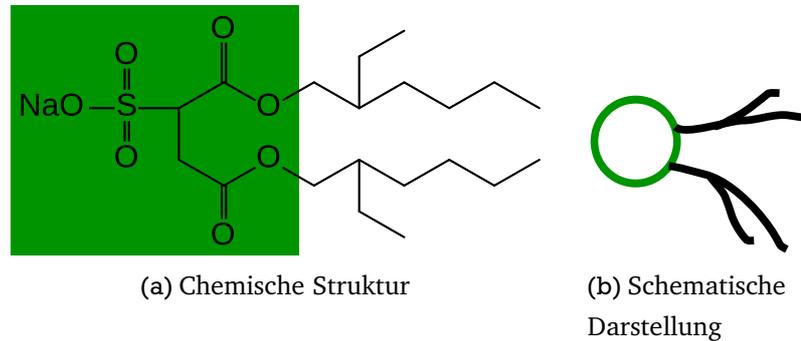


Abbildung 2.6: Chemische (a) und schematische (b) Struktur des Tensids AOT. In (a) ist der hydrophile Kopf (links) grün hinterlegt. In (b) sind der hydrophile Kopf (links) grün gefärbt, und die lipophilen Schwänze (rechts) schwarz.

$L_{\text{Kopf}} \approx 2.3 \text{ \AA}$, während die Länge der Kohlenwasserstoffketten (die häufig auch Schwanz oder tail genannt werden) $L_{\text{Schwanz}} \approx 7.5 \text{ \AA}$ bis 8.5 \AA beträgt [24, 86]. Eine Besonderheit an AOT ist, dass mit diesem Tensid Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen erstellbar sind, da AOT bei Raumtemperatur bevorzugt zum Wasser hin gekrümmte Grenzflächen bildet.

Zur Beschreibung von AOT-Mikroemulsionen werden zumeist, unter Annahme idealer Mischung, der Volumenanteil

$$\phi = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{AOT}}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{AOT}} + V_{\text{Decan}}} \quad (2.25)$$

der Tröpfchen an der Gesamtprobe sowie das molare Wasser-zu-Tensidverhältnis

$$W = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AOT}]} \quad (2.26)$$

verwendet. Dabei stehen die V_i für das Volumen und $[i]$ für die Molzahl der Komponente i .

Das Phasenverhalten von AOT-Mikroemulsionen und die Struktur, insbesondere der Tröpfchenphase, ist in den letzten Jahren gut untersucht worden [3, 37, 39, 86–90]. Das wohl am häufigsten zitierte Phasendiagramm findet sich in der Arbeit von Chen et al. [38] und ist schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt. Zu erkennen ist dort in der Ebene aus Temperatur T und Volumenanteil ϕ bei konstantem molarem Wasser-zu-Tensidverhältnis W die Perkolationlinie und die Phasengrenze. Erstere trennt die Tröpfchenphase (I) von der perkolierten Phase (II). Die Phasengrenze trennt den phasenseparierten Bereich (III) von den anderen beiden Phasen (I & II).

In der Tröpfchenphase konnte mit Streuexperimenten gezeigt werden, dass der Radius R der Tröpfchen proportional zum molaren Wasser-zu-Tensidverhältnis W ist [86]. Aus geometrischen Überlegungen konnte der Radius eines Tröpfchens zu

$$R = (1.4W + 2.3) \text{ \AA} \quad (2.27)$$

Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Phasendiagramm von AOT-Mikroemulsionen in der T - ϕ -Ebene bei konstantem W nach Chen et al. [38].

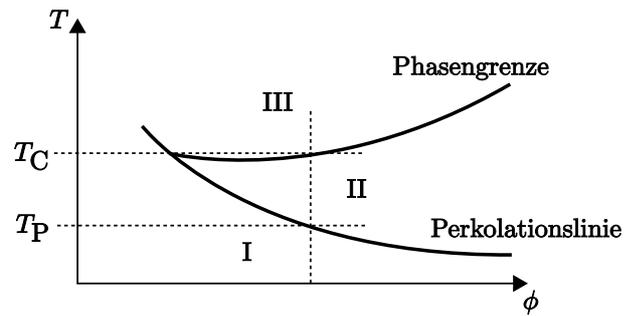
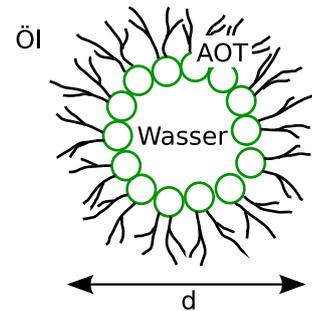


Abbildung 2.8: Schematische Struktur eines Wasser-in-Öl-Tröpfchens. Der Durchmesser d kann je nach Öl und Mischungsverhältnissen bis zu $d \approx 100 \text{ \AA}$ betragen.



bestimmt werden [24]. Der Radius beinhaltet die hydrophilen Köpfe des Tensids mit einem Durchmesser von 2.3 \AA . Der reine Wasserkern sollte also einen Radius von $\sim 1.4W \text{ \AA}$ haben. Der lipophile Tensidschwanz ist in dieser Angabe des Radius vernachlässigt. Der in Gleichung (2.27) gegebene Zusammenhang ist in Messungen bestätigt worden [2]. Der schematische Aufbau eines so gebildeten Tröpfchens ist in Abbildung 2.8 zu sehen.

Mit diesen Größen lässt sich auch der mittlere Abstand d_T zwischen den Tröpfchen bestimmen. Dieser ist gegeben durch

$$d_T = 2R \sqrt[3]{\frac{\phi_P}{\phi}}. \quad (2.28)$$

Hier ist ϕ_P der Packungsfaktor der Ordnung, in der die Tröpfchen vorliegen. Es findet sich dabei $\phi_{ek} = 0.52$ für einfach kubische Ordnung, $\phi_{zkp} = 0.64$ für die zufällige kompakte Packung und $\phi_{hkp} = 0.74$ für die hexagonal kompakte Packung [91, 92].

Die Tröpfchen in einer solchen w/o-Mikroemulsion werden häufig auch als inverse, geschwollene Mizellen bezeichnet. Dies geht darauf zurück, dass reine Tensidagglomerate in wässriger Lösung als (direkte) Mizellen bezeichnet werden. Werden diese Agglomerate mit Öl gefüllt, so wird neben Tröpfchen auch von geschwollenen Mizellen gesprochen. Ist das Medium kein Wasser, sondern Öl, und wird das Agglomerat mit Wasser gefüllt, so werden die Bezeichnungen inverse Mizellen und inverse, geschwollene Mizellen verwendet.

2.2.2 Leitfähigkeit und Perkolation bei Mikroemulsionen

Die Bestimmung der Leitfähigkeit von w/o-Mikroemulsionen ist ein wichtiges Werkzeug ihrer Charakterisierung. Insbesondere ist der Perkulationsübergang in der Leitfähigkeit eines solchen Systems bestimmbar. Auch Phasenübergänge sind in der Leitfähigkeit beobachtbar [93].

2.2.2.1 Leitfähigkeit fern der Perkolation

Ein interessanter Effekt bei w/o-Mikroemulsionen ist, dass ihre elektrische Gleichstromleitfähigkeit σ_0 deutlich größer ist, als die der kontinuierlichen Ölphase. Dieser Ladungstransport lässt sich hauptsächlich auf zwei Phänomene zurückführen. Zum einen tauschen Tröpfchen bei einer Kollision Material aus. Das wird überwiegend Wasser sein, aber auch Ionen des Tensids. Dieser Materialaustausch ist selbst ein Ladungstransport, kann aber auch dazu führen, dass es einzelne Tröpfchen gibt, die nicht mehr neutral geladen sind. Dies führt dazu, dass die Tröpfchen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes sich wie große Ionen bewegen, was ebenfalls zu Ladungstransport führt. Der erste Versuch, diese Form des Ladungstransportes quantitativ zu erfassen, wurde von Eicke unternommen und als Ladungsfluktuationsmodell (Charge-Fluctuation-Model) bekannt [94]. Dabei wurde die mittlere effektive Ladung eines Tröpfchens bei gegebener Temperatur bestimmt und mit der Diffusion der Tröpfchen verknüpft. So findet sich für die auf den in Gleichung (2.25) definierten Volumenanteil ϕ normierte Gleichstromleitfähigkeit [94]

$$\frac{\sigma_0}{\phi} = \frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{2\pi\eta R_d^3}. \quad (2.29)$$

Dabei steht R_d für den sogenannten hydrodynamischen Radius der Tröpfchen, η für die Viskosität des Öls, ϵ für die statische Permittivität der Mischung, k_B für die Boltzmannkonstante und T für die Temperatur.

Kallay erweiterte dieses Ergebnis, indem er annahm, dass hydrodynamischer Radius R_d und sogenannter Born-Radius R_c (entspricht dem geometrischen Radius R des Wasserkerns) nicht identisch sind, sondern sich vielmehr um die Länge $\delta = R_d - R_c$ des Tensidschwanzes unterscheiden [95]. Gleichung (2.29) ändert sich dadurch zu

$$\frac{\sigma_0}{\phi} = \frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{2\pi\eta} \frac{R_c}{R_d^4}. \quad (2.30)$$

Die Gleichungen 2.29 und 2.30 werden für Beschreibung und Interpretation der Messdaten in Abschnitt 4.1.1 verwendet.

Hall verallgemeinerte Eickes Ansatz, indem er die Verteilung der Ladung der Tröpfchen allgemein berechnete [96]. In diesem Modell ist Gleichung (2.29) als Grenzfall kontinuierlicher Ladungsverteilung enthalten. Eine weitere Verallgemeinerung folgte durch Halle [97, 98], bei der die Ladungsverteilung der Tröpfchen durch Minimierung der freien Energie des Systems berechnet und Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen berücksichtigt wurde. In einem weiteren Schritt berücksichtigten nun Bordi et al. [99] die Möglichkeit kurzreichweitiger Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen. Eine solche Wechselwirkung wird mit einer Überlagerung der Alkylketten der Tensidmoleküle erklärt [100, 101], und kann mit dem Baxter-Modell beschrieben werden [102, 103].

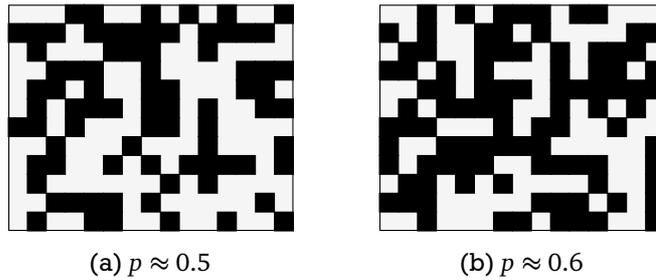


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung zweidimensionaler Perkolationsbilder, bei dem die schwarzen Felder als besetzt gelten. Die Perkolationschwelle für solche Gitter ist $p_c \approx 0.59$. Daher gilt $p < p_c$ für (a) und $p \gtrsim p_c$ für (b). Zu erkennen ist, dass es im Fall $p \approx 0.6$ einen geschlossenen Pfad von einer Kante der Fläche zur anderen gibt.

2.2.2.2 Perkolation und Leitfähigkeit nahe der Perkolationschwelle

Eines der faszinierendsten Phänomene, welche in Mikroemulsionen auftreten können, ist *dynamische* oder *gerührte* Perkolation [43, 104–106]. Der Begriff *dynamisch* in diesem Zusammenhang deutet bereits an, dass es auch *statische* Perkolation gibt.

Perkolation im Allgemeinen beschäftigt sich mit Durchdringung [107, 108]. Eine Frage, die im Rahmen *statischer* Perkolation behandelt wird, ist zum Beispiel, ob eine Flüssigkeit einen porösen Körper durchfließen kann, oder ob die Verbindungen zwischen den Poren nicht ausreichen, um das andere Ende des Körpers zu erreichen. Wichtig ist dies z.B. bei der Erschließung von Ölvorkommen in porösem Gestein [108].

Werden z.B. die Plätze eines Gitters mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit besetzt und eine einfache Regel, z. B. nächster Nachbar, für die Verbundenheit definiert, so findet sich eine Schwelle für besagte Wahrscheinlichkeit, ab der eine Flüssigkeit den Körper durchfließen kann. Werden alle Plätze eines Gitters besetzt und bestehen nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Verbindungen zwischen den Plätzen, so findet sich wieder eine Wahrscheinlichkeit, ab der die Flüssigkeit den Körper durchfließen kann. Diese begrenzenden Wahrscheinlichkeiten werden als Perkolationschwelle bezeichnet. In ersterem Fall spricht man von Platz-, Punkt- oder Knotenperkolation (site percolation), im zweiten von Bindungs- oder Kantenperkolation (bond percolation). Eine von statistischer Verteilung abweichende Korrelation in der Besetzung oder Verbindung der Plätze kann zu einer Verschiebung der Perkolationschwelle führen.

Abbildung 2.9 zeigt zwei zweidimensionale Perkolationsgitter für Platzperkolation etwas unterhalb (a) und ungefähr bei der Perkolationschwelle (b). Die Perkolationsstheorie beschäftigt sich nicht nur mit der Frage, *ob* es einen verbundenen Pfad von einer Seite zur anderen gibt, sondern auch wie sich dieser bildet und wie die Entwicklung verschiedener Größen ist, auch oberhalb der Perkolationschwelle. Auf diesem Wege können zum Beispiel die Ausbreitung von Waldbränden oder Epidemien sowie die Leitfähigkeit von Legierungen oder zufälligen Leiter-Isolator-Anordnungen beschrieben werden. Für Letzteres findet sich, dass die Gleichstromleitfähigkeit σ_0 in Abhängigkeit von der Besetzungswahrscheinlichkeit durch Potenzgesetze beschrieben werden kann. Ist p die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung eines Knotens oder Platzes und p_c die Beset-

zungsdichte an der Perkolationsschwelle, so findet sich für die Leitfähigkeit oberhalb der Perkolationsschwelle

$$\sigma_0 \propto (p - p_c)^\mu \quad : \quad p > p_c \quad (2.31)$$

mit μ als Exponent des Potenzgesetzes. Unterhalb der Perkolationsschwelle ist die Leitfähigkeit Null. Anstelle eines Leiter-Isolator Netzwerkes kann auch ein Leiter-Idealleiter-Netzwerk betrachtet werden. Ist p die Wahrscheinlichkeit, dass ein Knoten ideal leitend ist, so ist die Leitfähigkeit unterhalb p_c endlich und divergiert mit

$$\sigma_0 \propto (p_c - p)^{-s} \quad : \quad p < p_c \quad (2.32)$$

zu einem unendlichen Wert bei p_c , wobei hier $-s$ der Exponent des Potenzgesetzes ist. Die Werte für μ und s sind nicht exakt bekannt und wurden bereits mehrfach numerisch bestimmt. Für drei Dimensionen findet sich $\mu \approx 2,0$ und $s \approx 0,7$ [107, 108]. Einführungen in die Perkolationstheorie sind Arbeiten von Stauffer und Aharony [107, 108].

Dynamische Perkolation unterscheidet sich von *statischer* Perkolation insofern, dass die Knoten oder Verbindungen nicht mehr *statisch* sind, sondern sich mit der Zeit verändern. Bewegliche „Knoten“ können zum Beispiel Kolloidteilchen in Lösung sein. Bei dynamischer Perkolation stellt sich ebenfalls die Frage nach der *Verbundenheit*. Auf die Leitfähigkeit bezogen ist das die Frage, wann Teilchen Ladungen direkt austauschen können. In Simulationen wird zumeist einfach ein Abstand festgelegt, unterhalb dessen die Teilchen als verbunden gelten [21, 34]. Anziehende Wechselwirkung zwischen den Teilchen führt dazu, dass Perkolation bei deutlich geringeren Volumenanteilen auftreten kann, als dies bei reinen harten Kugeln der Fall wäre [34].

Zu den interessantesten (kolloidalen) Systemen, in denen *dynamische* Perkolation beobachtet werden kann, gehören w/o-Mikroemulsionen. Die mit am besten untersuchte Mikroemulsion besteht dabei aus Wasser, dem Tensid AOT und einem, zumeist linearen, Alkan als Öl [26, 27, 32, 33, 35, 36, 40–42, 93, 109, 110, Referenzen dort]. Zwar sind AOT-Mikroemulsionen auch mit anderen Ölen als Alkanen möglich, zum Beispiel Tetrachlorkohlenstoff oder Toluol, allerdings tritt dann keine Perkolation auf. Die Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen einer AOT-Mikroemulsion wird mit einer Überlagerung der Alkylketten der Tensidmoleküle erklärt [100, 101]. Da die Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen temperaturabhängig ist, kann ein Perkulationsübergang nicht nur durch Erhöhung des Volumenanteils, sondern auch durch Variation der Temperatur erreicht werden [21, 31, 111].

Xu und Stell konnten eine analytische Lösung für die Perkolationsschwellen berechnen, indem sie ein Modell harter Kugeln mit einer Yukawapotential-Wechselwirkung verwendeten [23, Referenzen dort]. Dieses Modell wurde auch schon verwendet um Phasendiagramme von Mikroemulsionen zu beschreiben [33, 35]. Neben der Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen ist auch die Steifigkeit der Tensidschicht der Tröpfchen relevant, welche durch eine Persistenzlänge beschrieben werden kann [83, 112]. Beides, Mikroemulsion als Yukawaflüssigkeit und die Persistenzlänge in Mikroemulsionen, ist in dieser Arbeit von Bedeutung und wird daher in den Abschnitten 2.2.2.3 auf Seite 25 und 2.2.2.4 auf Seite 26 ausführlicher vorgestellt.

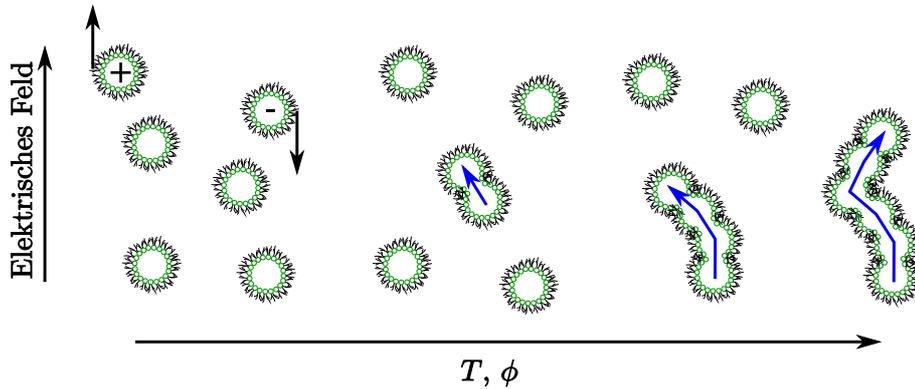


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung dynamischer Perkolation in Mikroemulsionen. Bei geringen Temperaturen T und Volumenanteilen ϕ findet Ladungstransport hauptsächlich durch Bewegung einzelner geladener Tröpfchen statt (schwarze Pfeile). Bei steigendem T oder ϕ bilden sich immer größere Cluster, auf denen Ladungstransport entlang geschlossener Wasserpfade stattfindet (blaue Pfeile), was deutlich effektiver ist als Verschiebung ganzer Tröpfchen, weswegen die Leitfähigkeit stark ansteigt.

Wird nun die Gleichstromleitfähigkeit einer Mikroemulsion nahe der Perkolation betrachtet, finden sich wieder Potenzgesetze ähnlich den Gleichungen (2.31) und (2.32). Die Exponenten sind im statischen und dynamischen Fall allerdings nicht identisch, auch wenn zumindest der Exponent μ als für beide Fälle gleich angenommen wird. Da der Perkulationsübergang auch bei Temperaturänderung stattfinden kann, können die Potenzgesetze auch für Temperaturvariation aufgestellt werden

$$\sigma_0 \propto \begin{cases} (T_p - T)^{-s} & \text{für } T < T_p \\ (T_p - T)^\mu & \text{für } T > T_p, \end{cases} \quad (2.33)$$

wobei hier T_p die Perkolationstemperatur ist. Eine anschauliche Darstellung dynamischer Perkolation in Mikroemulsionen zeigt Abbildung 2.10.

Als Perkolationsschwelle wird allgemein der Wendepunkt der Leitfähigkeit gegen Volumenanteil oder Temperatur festgelegt. Wichtig zu erwähnen bleibt noch, dass in einigen nichtionischen Mikroemulsionen⁶ Perkolation bei Verringerung der Temperatur zu beobachten ist [16, Referenzen dort]. Grund hierfür ist, dass bei AOT-Mikroemulsionen durch Überlagerung der Tensidschwänze die Entropie erhöht wird und somit eine effektive Anziehung entsteht, die mit zunehmender Temperatur ansteigt [100, 101].

⁶ Nichtionische Mikroemulsionen sind solche, bei denen kein Salz als Tensid, sondern nichtionische Tenside, verwendet werden.

2.2.2.3 Perkolation und Mikroemulsion als Yukawaflüssigkeit

Bei der Beschreibung der Mikroemulsion als Yukawaflüssigkeit wird angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen durch das vom Abstand r zwischen den Tröpfchen abhängende Yukawapotential

$$\frac{V(r)}{k_B T} = -K(T) \frac{e^{-\zeta(x-1)}}{x} \quad (2.34)$$

beschrieben werden kann. Dabei gibt $K(T)$ die temperaturabhängige Stärke oder Tiefe des Potentials, ζ die inverse Reichweite des Potentials und $x = r/d$ den mit dem Harte-Kugel-Radius d normierten Abstand der Tröpfchen an. Dass $K(T)$ temperaturabhängig gewählt wird, ist notwendig, um reale Systeme zu beschreiben. Xu und Stell berechneten für ein solches System in der $K(T)$ -Volumenanteil-Ebene, also in der $K(T)$ - ϕ -Ebene, die Perkulationslinie und die Spinodale Entmischungs- oder Phasenseparationslinie [23, Referenzen dort]. Sie unterschieden dabei zwischen *Verbindung mit Sicherheit* und *Verbindung mit Wahrscheinlichkeit*. Der erstere Fall bedeutet, dass Tröpfchen mit Sicherheit verbunden sind, wenn ihr Abstand unter einen bestimmten Wert fällt. Der zweite Fall berücksichtigt, dass auch unterhalb eines bestimmten Abstandes die Verbindung zwischen den Tröpfchen nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit besteht. Für das Modell der *Verbindung mit Wahrscheinlichkeit*, dem aus physikalischer Sicht sinnvollerem, wurde für die Phasengrenzen [23]

$$K(T)\phi = \begin{cases} C(\zeta, \phi) & : \text{Phasenseparation (Spinodale)} \\ C(\zeta, 0)/\lambda & : \text{Perkolation} \end{cases} \quad (2.35)$$

berechnet. Dabei ist λ ein Anpassungsparameter, welcher die relative Lage der Perkulationslinie⁷ zur Phasenseparationslinie beschreibt, und die Funktion $C(\zeta, \phi)$ ist durch

$$C(\zeta, \phi) = \frac{\zeta^2}{6(\zeta + 2)^2} \left(\frac{\kappa - \gamma y}{(\kappa - \gamma)y} \right)^2 U_0 \quad (2.36)$$

gegeben. Dabei sind κ , γ und y in diesem einen Fall gegeben durch:

$$\kappa = \frac{1}{2\zeta} \left(\frac{\zeta - 2}{\zeta + 2} + e^{-\zeta} \right) \quad (2.37a)$$

$$\gamma = \frac{1}{2\zeta} \left(\frac{\zeta^2 + 2\zeta - 4}{4 + 2\zeta - \zeta^2} + e^{-\zeta} \right) \quad (2.37b)$$

$$y = \frac{4 + 2\zeta - \zeta^2 U_0}{2(2 + \zeta) U_1} \quad (2.37c)$$

$$U_0 = \frac{1}{2} \left(p + \sqrt{p^2 + \zeta^2 p} \right) \quad (2.37d)$$

⁷ Genauer ist im verwendeten Modell die Wahrscheinlichkeit für zwei Tröpfchen miteinander verbunden zu sein proportional zu λ [23].

$$U_1 = (2 - \sqrt{p}) U_0 - \frac{1}{4} \zeta^2 \sqrt{p} \quad (2.37e)$$

$$p = \frac{(1 + 2\phi)^2}{(1 - \phi)^2}. \quad (2.37f)$$

Wegen der Temperaturabhängigkeit von $K(T)$ ist eine Übertragung aus der $K(T)$ - ϕ -Ebene in die T - ϕ -Ebene möglich. Dazu muss aber noch eine Annahme über die Form der Temperaturabhängigkeit gemacht werden. Cametti und Chen nahmen ein Polynom zweiten [35] oder dritten Grades [33] für die Beschreibung ihrer Messungen an. Dies entspricht einer Taylorentwicklung bis zur zweiten oder dritten Ordnung. Im Fall der kubischen Näherung kann die Potentialstärke als

$$K(T) = K_0 \frac{\zeta^2}{e^s} (1 + K_1 T + K_2 T^2 + K_3 T^3) \quad (2.38)$$

geschrieben werden. Die K_i sind dabei die Koeffizienten der Taylorentwicklung. Für die Phasenlinien in der T - ϕ -Ebene, muss Gleichung (2.38) nach T umgestellt werden. Mit $\tilde{K}_0 = K_0 \frac{\zeta^2}{e^s}$ findet sich

$$T(K) = \frac{1}{6K_3} \left(\frac{2^{4/3} \tilde{K}_0 (K_2^2 - 3K_1 K_3)}{Q^{1/3}} + \frac{2^{2/3} Q^{1/3}}{\tilde{K}_0} - 2K_2 \right) \quad (2.39)$$

mit K aus Gleichung (2.35) und

$$Q = 27K\tilde{K}_0^2 K_3^2 - \tilde{K}_0^3 (2K_2^3 - 9K_1 K_2 K_3 + 27K_3^2) + \sqrt{-4\tilde{K}_0^6 (K_2^3 - K_1 K_3) + \tilde{K}_0^4 (2\tilde{K}_0 K_2^3 - 9\tilde{K}_0 K_1 K_3 + 27(\tilde{K}_0 - K) K_3^2)^2}. \quad (2.40)$$

Das bedeutet, dass sich das Phasendiagramm einer AOT-Mikroemulsion durch die Parameter des Yukawapotentials K_i und ζ sowie dem Parameter λ beschreiben lässt. Die entstehenden Phasendiagramme sehen dann schematisch wie das in Abbildung 2.7 auf Seite 20 dargestellte aus. Dieses Modell wird in Abschnitt 4.1.2 zur Beschreibung und Interpretation der Daten verwendet.

2.2.2.4 Perkolation und Persistenzlänge in Mikroemulsionen

Ein Faktor, der das Phasenverhalten einer Mikroemulsion mitbestimmt, ist die Stabilität der Tensidschicht. Die Stabilität der Tensidschicht wiederum kann über die sogenannte *Persistenzlänge* beschrieben werden. De Gennes und Taupin [83] berechneten in einem phänomenologischen Modell, welches später erweitert wurde [112], für vernachlässigbare spontane Krümmung eine Persistenzlänge ξ_κ für die Grenzfläche mit

$$\xi_\kappa = a e^{\frac{4\pi\kappa}{\alpha k_B T}}. \quad (2.41)$$

Dabei sind a eine molekulare Größe, welche ungefähr der Größe eines Tensidmoleküls entspricht ($\sim 10 \text{ \AA}$), k_B die Boltzmann Konstante, T die Temperatur, κ der Biegemodul und α eine Konstante,

deren Wert zumeist und auch im Folgenden zu $\alpha = 1$ gewählt wird [8, 112]. Die Persistenzlänge gibt eine Grenzlänge an, unterhalb welcher die Grenzfläche konstant gekrümmt bleibt. Für größere Längen ist die Krümmung nicht mehr konstant. Sind die Wasserdomänen kleiner als die Persistenzlänge, liegen kugelförmige Tröpfchen vor. Sind die Wasserdomänen größer, so liegen stark deformierte, nicht kugelförmige Objekte vor. Unter der Annahme, dass der Tröpfchenradius in der Tröpfchenphase kaum temperaturabhängig ist, eine hier akzeptable Näherung [9], kann der Biegemodul bestimmt werden. Da nämlich durch Variation der Temperatur die Zustände $R < \xi_\kappa$ und $R > \xi_\kappa$ leicht erreichbar sind, und der Übergang eng mit der Perkolationstemperatur verknüpft ist, sollte $\xi_\kappa \approx R$ nahe T_p gelten. Damit folgt [8]:

$$\ln(R/a) = \frac{4\pi\kappa}{k_B T_p}. \quad (2.42)$$

Wird nun also die Radiusabhängigkeit der Perkolationstemperatur bestimmt, kann daraus der Biegemodul abgeschätzt werden. Diese Gleichung wird in Abschnitt 4.1.2.1 zur Beschreibung der Daten verwendet.

Alternativ kann ein von der betrachteten Längenskala abhängiger Biegemodul $\kappa_r(r)$ betrachtet werden, der thermisch aufgeweicht wird. Dabei ist r die betrachtete Längenskala. Helfrich, Peliti und Leibler sowie Förster berechneten [113–115]

$$\kappa_r(r) = \kappa + \frac{\alpha k_B T}{4\pi} \ln\left(\frac{a}{r}\right). \quad (2.43)$$

Die Bedeutungen der Größen entsprechen denen in Gleichung (2.41) und die Gleichung ist nur für $r > a$ gültig. Ab der kritischen Länge ξ mit $\kappa_r(\xi) = 0$ ist die Membran so stark aufgeweicht, dass sie instabil wird. Diese Länge ξ kann mit der Persistenzlänge ξ_κ aus Gleichung (2.41) identifiziert werden und führt für $\alpha = 1$ zum selben Ergebnis wie in Gleichung (2.42). Zusätzlich zeigt diese Überlegung, warum verschiedene Methoden unterschiedliche Biegemodule messen.

Gleichung (2.42) liefert einen zusätzlichen wichtigen Zusammenhang zwischen Biegemodul κ und Perkolationstemperatur T_p . Ist nämlich der Radius R konstant, so gilt

$$T_p \propto \kappa. \quad (2.44)$$

Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 4.1.2 für Beschreibung und Interpretation der Daten verwendet.

2.2.3 Dielektrische Relaxationen in Mikroemulsionen

Bisher wurde statische Leitfähigkeit und das Phasenverhalten diskutiert. Im Folgenden werden dielektrische Relaxationen und somit das frequenzabhängige Verhalten beschrieben.

Da Mikroemulsionen, wenn auch auf geringen Größenordnungen, heterogene Systeme sind, ist Grenzflächenpolarisation zu erwarten. Dabei sollte Perkolation einen starken Einfluss auf das Relaxationsspektrum haben, da sich auf Clustern deutlich größere Dipole ausbilden können, dies aber langsamer tun als isolierte Tröpfchen.

2.2.3.1 Mikroemulsionen im Pauly-Schwan-Modell

In der Tröpfchenphase bestehen Mikroemulsionen aus kugelförmigen Einschlüssen mit einem Kern aus Wasser und einer Tensidschicht als Schale. Daher liegt es nahe, sie mit der Pauly-Schwan-Theorie aus Abschnitt 2.1.3.3 zu beschreiben. Damit sind im System zwei dielektrische Relaxationen mit Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 zu erwarten. Unter Berücksichtigung von Messergebnissen aus der Literatur⁸ [116–120] und dieser Arbeit⁹ kann eine Kombination aus Gleichstromleitfähigkeiten σ_k , σ_s und σ_m und statischen Permittivitäten ϵ_k , ϵ_s und ϵ_m von Kern, Schale und Matrix zusammen mit einem Volumenanteil ν des Kerns am Tröpfchen angenommen werden, welche Relaxationen beschreibt, deren Relaxationszeiten in der in Messungen beobachteten Größenordnung liegen.

Die Abbildungen 2.11 zeigen den Imaginärteil ϵ'' der dielektrischen Funktion, wie er mit der Pauly-Schwan-Theorie berechnet werden kann. Die langsamere Relaxation entsteht dabei durch Ansammlung von Ladungsträgern an der Grenzfläche Kern/Schale und die schneller entsprechend an der Grenzfläche Schale/Matrix. Für die roten Kurven wurden in allen Fällen die in Tabelle (g) in Abbildung 2.11 angegebenen Werte verwendet. Die Relaxationszeiten liegen in der Größenordnung $\tau_1 \approx 10^{-6}$ s und $\tau_2 \approx 10^{-9}$ s. Um zu verdeutlichen, wie die verschiedenen Parameter die Relaxationen beeinflussen, ist in den Abbildungen jeweils ein Parameter von den in der Abbildung 2.11 Tabelle (g) gegebenen Werten abweichend gewählt worden und das daraus berechnete Spektrum in anderer Farbe und Dicke eingezeichnet worden. Welcher Parameter verändert wurde, steht in der jeweiligen Bildunterschrift.

In den Abbildungen 2.11(a) und (b) wird verdeutlicht, dass die Relaxationszeiten nur von der Leitfähigkeit der Schale abhängt, solange die Leitfähigkeiten von Kern und Schale wie in diesem Fall weit genug auseinander liegen. Wie weit die beiden Leitfähigkeiten auseinander liegen müssen, damit σ_k keinen Einfluss auf die Relaxationszeiten hat, wird dabei hauptsächlich vom Volumenanteil ν des Kerns am Tröpfchen bestimmt. Dies erklärt Abbildung 2.11(f) in der die Relaxationen mit steigendem ν auseinander- und sinkendem ν zusammenlaufen.

Die Abbildungen 2.11(c) und (d) lassen erkennen, dass die statischen Permittivitäten nur Relaxationszeit und -stärke der jeweils zugeordneten Relaxation beeinflussen. Die Relaxationen werden stärker und schneller, wenn die jeweilige Permittivität steigt, und umgekehrt schwächer und langsamer, wenn die jeweilige Permittivität sinkt.

Abbildung 2.11(e) zeigt, dass eine Erhöhung der Permittivität der Matrix das gesamte Spektrum anhebt, also die Relaxationsstärken erhöht. Abbildung 2.11(f) zeigt zum einen, dass Änderung von ν die Relaxationszeiten relativ zueinander verschiebt, zumindest solange σ_s und σ_k weit genug

⁸ Abschnitt 2.2.3.2

⁹ Abschnitt 4.2.1.

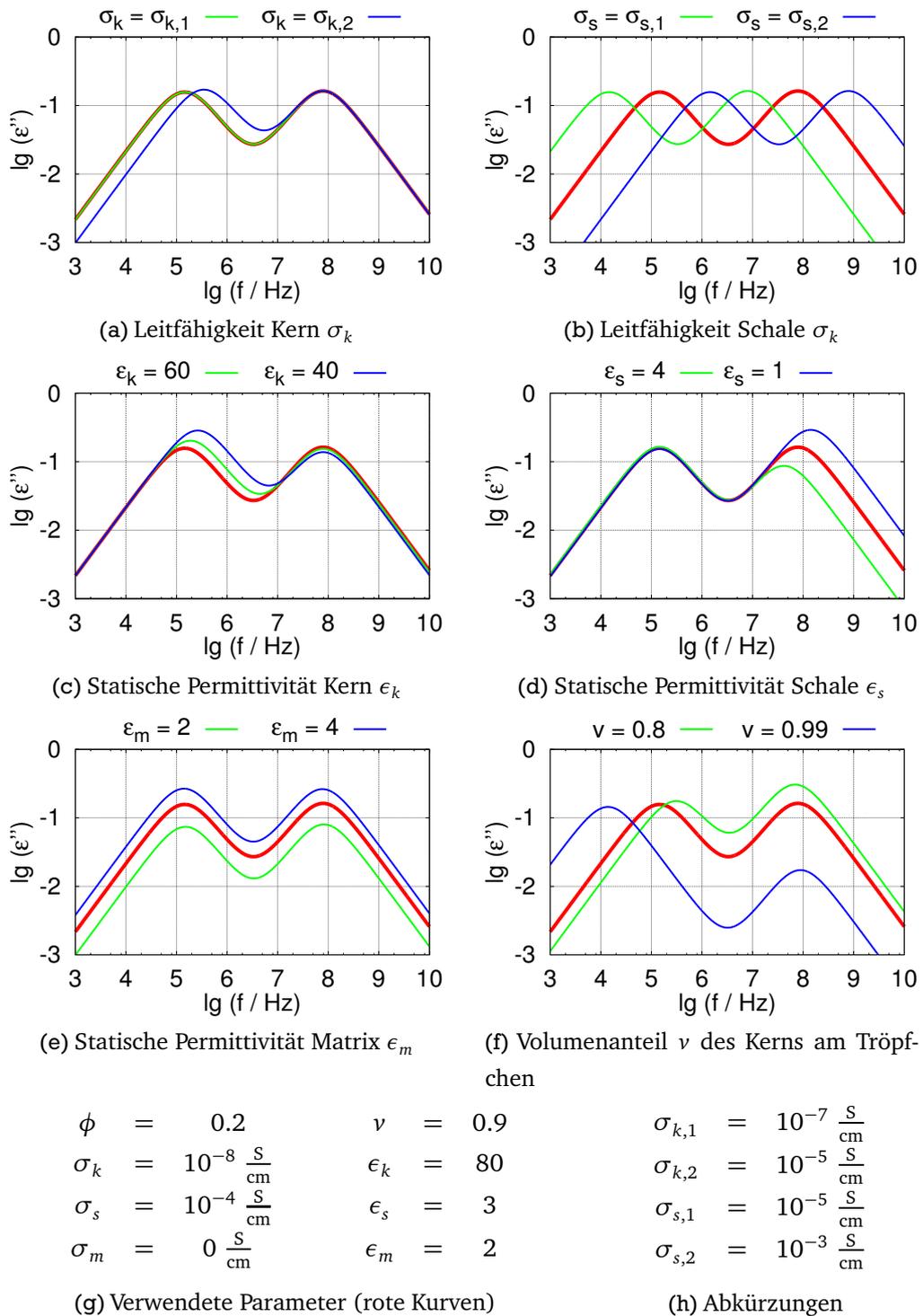


Abbildung 2.11: Imaginärteil der dielektrischen Funktion des Pauly-Schwan-Modells als Funktion der Frequenz für verschiedene Parameter. Die roten Kurven haben als Referenz die in (g) angegebenen Parameter. Zur Veranschaulichung des Einflusses der verschiedenen Parameter wurde zusätzlich in (a) σ_k , in (b) σ_s , in (c) ϵ_k , in (d) ϵ_s , in (e) ϵ_m und in (f) ν variiert. Die von den in (g) gegebenen abweichenden Werte sind in den Legenden angegeben mit den in (h) angegebenen Abkürzungen.

voneinander entfernt sind. Weiterhin beeinflusst ν die Relaxationsstärke der Komponente mit dem geringeren Volumenanteil enorm, wenn ν gegen 1 oder 0 geht.

Aus den beobachteten Relaxationen in Mikroemulsionen sollten also die Leitfähigkeit σ_s der Schale, die statischen Permittivitäten ϵ_k und ϵ_s von Kern und Schale sowie der Volumenanteil ν des Kerns am gesamten Tröpfchen bestimmt werden können. Auf jeden Fall sollten aber Änderungen in den Relaxationen bei Zugabe von Polymeren Rückschlüsse darauf zulassen, wie die Parameter σ_s , ϵ_k , ϵ_s und ν sich ändern.

2.2.3.2 Dielektrische Relaxationen fern der Perkolation

In diesem Abschnitt wird wiedergegeben, was in der Literatur über Messung und Interpretation dielektrischer Relaxationen in Mikroemulsionen fern der Perkolation berichtet wird. Die Tröpfchen liegen fern der Perkolation dort als isolierte Kugeln vor. Abbildung 2.8 auf Seite 20 zeigte bereits die Struktur der Tröpfchen. Es liegt daher nahe, dass die Tröpfchen näherungsweise als verteilte Kugeln mit Zwischenschicht betrachtet werden können, wie es in Abbildung 2.5 auf Seite 15 skizziert ist. Es sollten also zwei Relaxationen zu sehen sein, die mit den Eigenschaften des Wasserkerns und der AOT-Schale verknüpft sind. In der Literatur wird die Relaxation des Wasserkerns nur von Bordi et al. in einem Nebensatz einer Veröffentlichung erwähnt [120].

Die Relaxation der Schale wird insbesondere in den Arbeiten von D'Angelo et al. [116–119, 121], von Fioretto et al. und Freda et al. [122–124] sowie von Bordi et al. und Cametti et al. [120, 125] behandelt. Alle Autoren beobachteten im Bereich $\nu = 10^7$ Hz bis $\nu = 10^9$ Hz eine Relaxation in AOT-Mikroemulsionen, die sie der AOT-Schicht zuordnen und durch die ionischen Kopfgruppen des AOT verursacht wird. Interpretiert werden kann diese Bewegung der ionischen Teile als eine effektive Leitfähigkeit, die eine eigene Grenzflächenpolarisation verursacht, wie von Pauly und Schwan für ein System mit Zwischenschicht vorhergesagt¹⁰.

Während Bordi und Cametti nur eine Mikroemulsion mit konstantem molarem Wasser-zu-Tensidverhältnis W bei verschiedenen Temperaturen betrachteten, wurde von D'Angelo et al. der Einfluss zunehmender Hydratisierung auf diese Relaxation untersucht. Hierzu wurde das dielektrische Spektrum einer Wasser-AOT- CCL_4 -Mikroemulsion für verschiedene W aufgenommen [117]. So konnte gezeigt werden, dass im wasserfreien Fall ($W \approx 0$) die Relaxation mit der Reorientierung der Mizelle erklärt werden kann. Diese Interpretation deckt sich mit der von Huang und Bhattacharya, die Messungen an wasserfreien Mizellen durchführten [126, 127]. Wäre nun die Relaxation immer mit solcher Reorientierung erklärbar, sollte die Relaxationszeit τ mit zunehmendem W , und so zunehmendem Tröpfchenradius, größer werden¹¹. Allerdings wird τ mit zunehmendem W nicht größer, sondern kontinuierlich kleiner, bis ein Grenzwert τ_1 erreicht wird. Dies wird so interpretiert, dass die Beweglichkeit der Ionen gegen die Grenzfläche, mit zunehmendem Wassergehalt zunimmt, und einen konkurrierenden Prozess ausbildet. Dieser ist deutlich schneller als die Reorientierung der Mizelle, und im Bereich maximaler Hydratation ($W \gtrsim 6$) schließlich auch vollständig unabhängig von dieser. Dieser Verlauf der Relaxationszeit als Funktion von W konnte erklärt wer-

¹⁰ Vgl. dazu Abschnitt 2.1.3.3 auf Seite 15.

¹¹ Genaugenommen ist die Relaxationszeit dann durch $\tau = \frac{4\pi\eta R^3}{k_B T} \propto W^3$ gegeben.

den, indem angenommen wurde, dass es drei Bindungsplätze für Wassermoleküle je AOT-Molekül gibt. Ist ein AOT-Molekül vollständig hydratisiert, relaxiert es deutlich schneller als die Mizelle reorientiert. Ist es nicht vollständig hydratisiert, trägt es nur zur Reorientierung der gesamten Mizelle bei. Unterstützt wird diese Interpretation durch Infrarotspektroskopiemessungen von Onori am gleichen System [128]. Dort konnte gezeigt werden, dass es etwa drei Bindungsplätze je AOT-Molekül für Wassermoleküle gibt. Dies passt gut zu den vier Bindungsplätzen je AOT-Molekül, die mit quasielastischer Neutronenstreuung bestimmt wurden [129]. Die Ergebnisse aus dielektrischer Spektroskopie und Infrarotspektroskopie lieferten so das gleiche Ergebnis für die Hydratisierung der AOT-Schicht. Fioretto und Freda erweiterten diese Untersuchungen auf Systeme in denen Cu und Ca anstelle von Na das Gegenion für AOT bildete [122, 123] und fassten dies mit den Ergebnissen von D'Angelo schließlich zusammen [124].

Erweitert wurden diese Arbeiten, indem CCl_4 durch ein lineares Alkan, n-Heptan, ersetzt wurde [116, 118, 119, 121]. Dabei konnte gezeigt werden, dass in Heptan die Relaxationszeit erst bei deutlich höheren W ihren Plateauwert erreicht. Zusätzlich zeigt die Relaxationsstärke ein ausgeprägtes Maximum bei kleinen W (um $W \approx 6$), während sie mit CCl_4 konstant ist. Beides kann damit erklärt werden, dass es in Systemen mit linearen Alkanen eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen gibt, die bei anderen Lösemitteln wie CCl_4 oder Toluol nicht auftritt¹². Die Anziehung zwischen Tröpfchen, die mit der Tröpfchengröße ansteigt, führt dazu, dass keine isolierten Tröpfchen mehr vorliegen, sondern diese aneinanderhängen. Dadurch steigt die Polarisierbarkeit der Tröpfchen stark an [119, 130] und die Relaxationszeit wird größer. Die Ausbildung solcher Multimere (im einfachsten Falle Dimere) nimmt dann mit bei konstantem ϕ weiter steigender Tröpfchengröße wieder ab, da die Anziehung zwischen den Tröpfchen zwar weiter ansteigt, ihr Abstand sich aber deutlich schneller vergrößert und diesem Prozess somit entgegenwirkt.

Als Ursache für die starke Wechselwirkung bei kleinen W wird eine Änderung der Struktur der AOT-Moleküle in der Schale verantwortlich gemacht [119]. So existieren zwei Rotamere des AOT, die mit *trans* und *gauche* bezeichnet werden. D'Angelo konnte zeigen, dass die Wechselwirkung und das Verhältnis der Rotamere in einem direkten Zusammenhang stehen, wobei die *gauche*-Rotamere für die starke Anziehung verantwortlich sind [119, Referenzen dort].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Relaxation der Schale ein sehr sensibler Indikator für anziehende Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen ist. Häufig werden Messungen der Perkolationstemperatur verwendet um den Einfluss von Additiven auf die Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen zu bestimmen. Messungen der Schalenrelaxation bei kleinen Tröpfchen könnte eine interessante Alternative darstellen.

2.2.3.3 Einfluss der Perkolation auf dielektrische Relaxation von Mikroemulsionen

Das Clusterrelaxationsmodell

Es wurde bereits mehrfach beobachtet, dass Perkolation einen starken Einfluss auf das dielektrische Spektrum von Mikroemulsionen hat [18, 36, 131]. Um dies zu beschreiben, führten Cametti et al. und Bordi et al. ein Modell ein, das die durch die Cluster verursachte Relaxation beschreibt,

¹² Dies zeigt sich unter anderem auch darin, dass mit Toluol oder CCl_4 als Öl keine Perkolation beobachtbar ist.

indem sie die komplexwertige elektrische Leitfähigkeit berechneten [40, 41]. Ausgangspunkt des Modell ist die Beschreibung der dielektrischen Relaxation der Cluster mit der Maxwell-Wagner-Theorie aus Abschnitt 2.1.3.2. Kern und Schale werden dabei zusammengefasst und für Tröpfchen und Matrix nur Gleichstromleitfähigkeit und statische Permittivität angenommen. Die Maxwell-Wagner-Theorie beschreibt nur isolierte Tröpfchen. Daher müssen Relaxationsstärke Δ_k und -zeit τ_k der Cluster als Funktion der Relaxationsstärke und -zeit der einzelnen Tröpfchen und der Anzahl k der zum Cluster gehörenden Tröpfchen darstellt werden, wobei k auch als Größe des Clusters bezeichnet wird. Die Relaxationsstärke skaliert dabei mit der räumlichen Ausdehnung des Clusters, genauer mit dem Produkt aus Clustergröße k und Quadrat des Gyrationradius $R_k = k^{1/D}$ des Clusters, mit D als fraktaler Dimension des Clusters. So folgt $\Delta_k \propto k^{2/D}$ [40, 41]. Die Bewegung der Ionen auf dem Cluster entspricht Diffusion auf einem fraktalen Objekt und muss daher mit sogenannter anomaler Diffusion beschrieben werden [132]. Daher ist die Relaxationszeit nicht proportional zu R_k^2 , sondern es gilt $\tau_k \propto (R_k^2)^{D/\tilde{d}} = k^{2/\tilde{d}}$, mit \tilde{d} als sogenanntem spektralen Exponent [40, 41].

Die Clustergrößenverteilung $c(k)$ ist nahe der Perkolations durch ein Potenzgesetz und eine maximale oder kritische Clustergröße k_c gegeben [40, 41, 107, 108]. Aus der komplexwertigen frequenzabhängigen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}_k(\omega)$ eines Clusters der Größe k kann die komplexwertige frequenzabhängige Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ des Systems mit $\hat{\sigma}(\omega) = \int_1^\infty c(k)\hat{\sigma}_k(\omega)dk$ bestimmt werden. Unter Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung in k_c findet sich so [40, 41]

$$\hat{\sigma}(\omega) = \sigma_u \left(1 + \frac{i\omega}{\omega_B}\right) k_c^{-\theta/D\nu} \zeta \int_{k_c^{-1}}^\infty dz \frac{e^{-z} z^{-1/D}}{1 + \zeta z^{2/\tilde{d}}} \quad (2.45)$$

mit den Abkürzungen

$$\zeta = \left(\frac{\omega_B \tau_1 - 1}{1 - \omega_A \tau_1}\right) \left(\frac{\omega_A + i\omega}{\omega_B + i\omega} k_c^{2/\tilde{d}}\right) \quad (2.46a)$$

$$\theta = \left(\frac{2}{\tilde{d}} + \frac{1}{D} - 1\right) D\nu \quad (2.46b)$$

Dabei ist σ_u ein Vorfaktor, der die Leitfähigkeit skaliert, $\omega_B = \frac{\sigma_B}{\epsilon_0 \epsilon_B}$ ist das Verhältnis von Gleichstromleitfähigkeit σ_B und statischer Permittivität ϵ_B des Tröpfchens, $\omega_A = \frac{\sigma_A}{\epsilon_0 \epsilon_A}$ beschreibt analog Gleichstromleitfähigkeit σ_A und statische Permittivität ϵ_A der Matrix, τ_1 ist die Relaxationszeit der einzelnen Tröpfchen, und $\nu = 0.88$, $D = 2.52$ und $\tilde{d} = 1.36$ sind Konstanten aus der Perkolations-theorie mit ihren in der Literatur akzeptierten Werten [108].

Gleichung (2.45) wird in Abschnitt 4.2.2 zur Beschreibung von Messdaten verwendet, wobei k_c , τ_1 , ω_A , ω_B und σ_u die Anpassungsparameter sind.

Ein möglicher Kritikpunkt an diesem Modell ist, dass die Maxwell-Wagner-Theorie, also die Relaxation des Kerns, als Grundlage der Clusterrelaxation angesehen wird. Tatsächliche Ursache ist aber die Relaxation der Schale. Da aber zum einen Kern und Schale zu einem effektiven *Einschluss*

zusammengefasst werden können und zum anderen τ_1 angepasst wird, ist die Annahme der Gültigkeit der Maxwell-Wagner-Theorie unproblematisch.

Ein Sonderfall dieses Modells ist die Annahme eines ideal nichtleitenden Mediums und gut leitender Tröpfchen, wodurch $\sigma_A \ll \omega \epsilon_A$ und $\sigma_B \gg \omega \epsilon_B$ gilt. Dies wird auch als *RC-Fall* für *resistor-capacitor-Fall* oder *Widerstand-R-und-Kapazität-C-Fall* bezeichnet. Die Relaxationszeitenverteilung $g(\tau)$ für Gleichung (2.45) ist dann

$$g(\tau) = \frac{1}{N} \frac{1}{\tau} \left(\frac{\tau}{\tau_1} \right)^{1-u} \exp \left[- \left(\frac{\tau}{\tau_c} \right)^{\check{d}/2} \right] \quad \text{mit} \quad \tau \geq \tau_1. \quad (2.47)$$

Dabei ist $\tau_c = \tau_1 k_c^{2/\check{d}}$ die Relaxationszeit des kritischen Clusters k_c . Zum einen ist Gleichung (2.47) der Relaxationszeitenverteilung der Cole-Davidson-Relaxation ähnlich, für welche $g(\tau) = \frac{\sin(\gamma\pi)}{\pi} \left[\frac{\tau}{\tau_{CD}-\tau} \right]^\gamma$ mit $\tau \leq \tau_{CD}$ gilt [48]. Zum anderen haben Feldman und Kozlovich unabhängig ein Modell entwickelt, um die Relaxation von Clustern nahe der Perkolation zu beschreiben [42, 109]. Dabei wurden ebenfalls der Ladungstransport auf Clustern betrachtet und die Dipolkorrelationsfunktion dafür bestimmt. Als Relaxationszeitenverteilung ergab sich dabei

$$g(\tau) = C_g \left(\frac{\tau}{\tau_1} \right)^{\frac{1-\eta-\Omega}{\eta}} \exp \left[- \left(\frac{\tau}{\tau_m} \right)^{1/\eta} \right] \quad \text{mit} \quad \tau \geq \tau_1, \quad (2.48)$$

mit C_g als Normierung. τ_m ist die Relaxationszeit des größten (oder kritischen) Clusters der Größe m mit $\tau_m = \tau_1 m^\eta$, entspricht also τ_c aus Gleichung 2.47 mit $\eta = 2/\check{d}$. Die Parameter Ω und η sind dabei allerdings nicht festgelegt, sondern Anpassungsparameter. So gesehen unterscheiden sich die Gleichungen (2.47) und (2.48) nur darin, dass die Exponenten in letzterer Gleichung nicht vollständig festgelegt sind, für eine bestimmte Kombination aus Ω und η allerdings identisch sind.

2.3 Polymere in Mikroemulsionen

Polymere können die Eigenschaften von Mikroemulsionen auf viele Arten beeinflussen. So können Polymere die mechanischen Eigenschaften, insbesondere den Biegemodul der Tensidschicht von Mikroemulsionen in der Tröpfchenphase beeinflussen. Auch die Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen kann verändert werden. Dadurch werden Eigenschaften der Mikroemulsion, wie Phasenverhalten oder auch Beweglichkeit der Tröpfchen, verändert. Die Polymere, welche zu einer Mikroemulsion hinzugegeben werden können, lassen sich grob in zwei Typen aufteilen: Homopolymere und amphiphile Blockcopolymere.

Im folgenden soll daher zunächst kurz erklärt werden, was unter dem Begriff *Polymer* verstanden wird. Danach soll berichtet werden, was bisher an für diese Arbeit relevantem Einfluss von Polymeren auf das Verhalten von Mikroemulsionen bekannt ist.

2.3.1 Massen und Größen von Polymeren

Polymere sind chemische Verbindungen aus linearen oder verzweigten Makromolekülen. Dabei bestehen die Makromoleküle aus sich wiederholenden kleinen Einheiten, den Monomeren. Die Anzahl dieser Einheiten wird als Polymerisierungsgrad N bezeichnet.

Polymere können in zwei Hauptkategorien unterteilt werden: Homopolymere und Copolymere. Während bei Homopolymeren alle Monomere identisch sind, können sich bei Copolymeren die Monomere unterscheiden. Copolymere können wiederum in statistische, Gradienten-, alternierende und Block-Copolymere eingeteilt werden. Werden zwei verschiedene Monomertypen (Comonomere) verwendet, bedeutet das, dass bei statistischen Copolymeren die Anordnung der Monomertypen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit erfolgt. Gradienten Copolymere sind ähnlich, allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Monomertyp vom Ort in der Kette abhängig. Bei alternierenden Copolymeren wechseln die Monomertypen systematisch immer von einem Typ zum anderen. Blockcopolymere bestehen aus längeren Sequenzen, oder Blöcken, eines Monomertyps. Je nach Anzahl solcher Blöcke werden die Polymere auch Diblock-, Triblock-, ..., (Co)Polymere genannt. In dieser Arbeit werden ein Homopolymer sowie je ein Diblock- und ein Triblockcopolymer verwendet.

Eine weitere Unterteilung von Polymeren ist die in lineare und verzweigte Polymere. Bei linearen Polymeren bilden die Monomere eine lineare Kette, ähnlich einem Faden oder einer Spaghettinudel. Bei verzweigten Polymeren gibt es in der Kette immer wieder Verzweigungen, an denen sich das Polymer ähnlich einer Astgabel aufteilt. Hat ein Polymer eine sehr große Anzahl an Verzweigungen, wird auch von einem hyperverzweigten Polymer gesprochen [133]. Hyperverzweigte Polymere unterscheiden sich in vielen Aspekten von linearen. Ein wichtiger Unterschied ist zum Beispiel, dass hyperverzweigte Polymere in ihrer Konfiguration stärker eingeschränkt sind als lineare Polymere sind. Dies ist in dieser Arbeit von Bedeutung, da der hydrophile Block des verwendeten Diblockcopolymer hyperverzweigt ist.

Zu den wichtigen Eigenschaften, mit denen Polymere beschrieben werden, gehören die mittlere Molekülmasse, der End-zu-End-Abstand und der Trägheits- oder Gyrationradius. Die mittlere

re Masse kann mit verschiedenen Wichtungen bestimmt werden. So wird zwischen Zahlenmittel $M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$ und Gewichtsmittel $M_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$ unterschieden. Dabei ist n_i die Anzahl an Molekülen des Typs i , M_i die Masse dieser Moleküle und m_i die Summe der Masse aller Moleküle vom Typ i . Im Rahmen dieser Arbeit wird als Molekülmasse immer das Zahlenmittel M_n verwendet.

Der End-zu-End-Abstand R_{EE} gibt bei Polymeren den mittleren Abstand zwischen den Enden der Polymerketten an. Der Trägheitsradius R_G gibt den mittleren Abstand der Monomere vom Schwerpunkt des Makromoleküls an. Beide sind über die Beziehung $R_{EE} = \sqrt{6}R_G$ verknüpft, und der Gyrationradius ist über $R_G = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i - \vec{r}_S|^2}$ definiert. Der Gyrationradius skaliert für große Polymerisationsgrade N mit [134, 135]

$$R_G \propto N^\nu \quad \text{mit} \quad \nu = \begin{cases} \frac{1}{3} & : \text{ Schlechtes Lösungsmittel} \\ \frac{1}{2} & : \Theta\text{-Lösungsmittel} \\ \frac{3}{5} & : \text{ Gutes Lösungsmittel} \end{cases} . \quad (2.49)$$

Dabei ist N wieder der Polymerisationsgrad, und ein Θ -Lösungsmittel ist ein solches, bei dem sich das Polymer wie eine ideale Kette¹³ verhält, also die Struktur einer Zufallsbewegung (Random Walk) zeigt. Das bedeutet thermodynamisch, dass der Unterschied des chemischen Potentials des Polymers zwischen Polymer in der Schmelze und im Lösungsmittel verschwindet. Da dieser Unterschied im allgemeinen temperaturabhängig ist, wird das Lösungsmittel nur bei einer bestimmten Temperatur, dem sogenannten Θ -Punkt, ein Θ -Lösungsmittel sein. Der Wert $\nu = \frac{1}{3}$ entsteht beim Kollaps des Polymerknäuels zu einer Kugel, der in einem schlechten Lösungsmittel stattfindet. Dann gilt für das Volumen $V \propto N$, und wegen $V \propto R^3$ folgt $R \propto V^{1/3} \propto N^{1/3}$ [135].

Das Θ -Lösungsmittel trennt auch in gewisser Hinsicht das gute vom schlechten Lösungsmittel. Im guten Lösungsmittel ist es für das Polymer günstiger, sich mit Lösungsmittel zu umgeben. Im schlechten Lösungsmittel hingegen ist es günstiger, das Lösungsmittel zu vermeiden und reine Polymerknäuel zu bilden.

2.3.2 Homopolymere

Werden Homopolymere zu einer Mikroemulsion hinzugegeben, stellt sich zum einen die Frage, ob das Polymer anziehend oder abstoßend mit der Tensidschicht wechselwirkt, also ob es an der Tensidschicht adsorbiert oder nicht. Zum anderen ist relevant, ob das Polymer wasser- oder öllöslich ist, sich also im Inneren der Tröpfchen oder in der Matrix löst.

Was erstere Fragestellung angeht, ist der nicht adsorbierende Fall der einfachere. Löst sich ein nicht adsorbierendes Polymer im Inneren eines Tröpfchens (Abbildung 2.12(a)), so hat es auf das Phasenverhalten kaum Einfluss, wenn sein Gyrationradius kleiner ist als das Tröpfchen [8]. Wird jedoch räumliche Einschränkung relevant, also der Gyrationradius größer als der Radius des Tröpfchens, so nehmen Größenpolydispersität und Formfluktuationen des Tröpfchens zu

¹³ Auch: Gaußsche Kette.



Abbildung 2.12: Homopolymer im Inneren des Tröpfchens im nicht adsorbierenden Fall (a) und im adsorbierenden Fall (b).

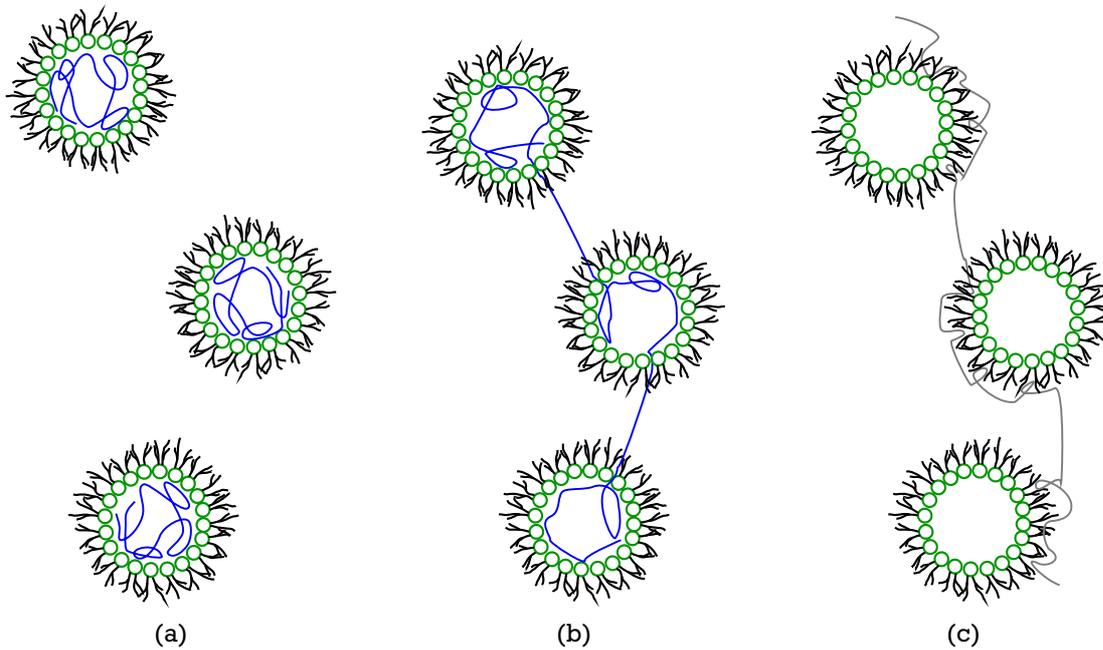


Abbildung 2.13: Homopolymer im adsorbierenden Fall innen ((a) und (b)) und außen (c) am Tröpfchen. Räumliche Einschränkung im Inneren des Tröpfchens (b) kann ebenso zu Vernetzung führen wie Adsorption außerhalb (c).

[136, 137]. Wird das Polymer in der kontinuierlichen Ölmatrix gelöst, so kann dies eine anziehende Verarmungswchselwirkung (depletion interaction) zwischen den Tröpfchen verursachen [138, 139], deren Reichweite durch den Gyrationradius des Polymers bestimmt wird [140]. Diese Wechselwirkung führt dazu, dass der Bereich der Tröpfchenphase im Phasendiagramm mit zunehmender Polymermenge kleiner wird, bis er schließlich verschwindet. Die Ursache dieser Verarmungswchselwirkung ist osmotischer Druck.

Im adsorbierenden Fall muss zwischen Adsorption an der Innenseite (Abbildung 2.12(b)) und der Außenseite unterschieden werden. Sehr lange Polymere im Inneren der Tröpfchen können zu Vernetzung zwischen den Tröpfchen führen, wenn sie nicht mehr in einem einzelnen Tröpfchen gelöst werden können. Adsorbiert das Polymer an der Außenseite der Tröpfchen, kommt es deutlich leichter zur Vernetzung. Abbildung 2.13 illustriert diese Vorgänge anschaulich.

Adsorption von Homopolymeren hat aber noch einen anderen Effekt auf die Tröpfchen, indem es die mechanischen Eigenschaften der Tensidschicht manipuliert. De Gennes und Brooks berech-

neten die Änderung der sogenannten Helfrichschen freien Energie der Tensidschicht [82] durch Adsorption eines Polymers und daraus die Änderung des Biegemoduls einer Tensidschicht mittels Skalierungsbetrachtungen [141, 142, Referenzen dort]. Während De Gennes nur osmotische Beiträge an der Grenzfläche berücksichtigte, betrachtete Brooks noch zusätzlich die Grenzflächenenergie der adsorbierten Kettensegmente und die Energie für die Streckung einer Gaußschen Kette. Im Fall rein osmotischer Beiträge bestätigte Brooks das Ergebnis de Gennes. Wird ein Polymer aus einem guten Lösungsmittel adsorbiert, so bildet sich eine diffuse Adsorptionswolke, die weit von der Adsorptionsfläche weg reicht [141, Referenzen dort]. Ein Großteil dieser Adsorptionswolke ist selbstähnlich und über zwei Abstände \tilde{D}_1 und \tilde{D}_2 von der Tensidschicht definiert, welche die Dicke des selbstähnlichen Bereichs angeben. Die untere Grenze \tilde{D}_1 ist mit der Konzentration Γ_p der adsorbierten Polymere über die Beziehung $\tilde{D}_1^{-1} \propto \Gamma_p^3$ verknüpft. Die gesamte Dicke der Adsorptionswolke ist durch den Gyrationradius $R_G \propto N^{3/5}$ gegeben¹⁴ [141, Referenzen dort]. Die Änderung $\Delta\kappa$ des Biegemoduls κ durch den osmotischen Druck lässt sich mit \tilde{D}_1 und R_G in

$$\Delta\kappa \propto \beta_0 k_B T \ln\left(\frac{R_F}{D}\right) \quad (2.50)$$

zusammenfassen [141]. Dabei ist β_0 eine numerische Konstante, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Mit den obigen Zusammenhängen lässt sich Gleichung (2.50) zu

$$\Delta\kappa \propto \beta_1 + \beta_2 \ln(c_{\text{polymer}}) + \beta_3 \ln(N) \quad (2.51)$$

umformen. Dabei sind β_1 , β_2 und β_3 numerische Konstanten, c_{polymer} die Konzentration des Polymers in der Lösung und N der Polymerisierungsgrad des Polymers. Das bedeutet, dass sich die Steifigkeit der Tensidschicht durch Adsorption des Polymers erhöht.

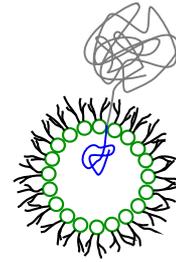
Unter Berücksichtigung der Beiträge von Grenzflächenenergie und Polymerstreckung bekam Brooks ein ähnliches Ergebnis mit folgendem Unterschied [142]: Sind die zusätzlichen Beiträge dominant, ändert sich das Vorzeichen und die β_i nehmen andere Werte an. Das bedeutet, dass die Adsorption eines Polymers den Biegemodul einer Tensidschicht erhöht, wenn osmotische Effekte überwiegen, und verringert, wenn Grenzflächenenergie und Polymerstreckung den Hauptbeitrag liefern. Beides ist in Experimenten auch schon beobachtet worden [7, 8]. Interessanterweise wurde in Messungen auch ein konzentrationsabhängiger Übergang zwischen den beiden Ergebnissen¹⁵ beobachtet [143].

Im Fall adsorbierender Polymere macht sich der Unterschied zwischen linearen und hyperverzweigten Polymeren deutlich. Da ein hyperverzweigtes Makromolekül nicht so stark deformiert werden kann wie ein lineares, kann es nur deutlich weniger Monomere mit der Tensidschicht in Kontakt bringen und hat daher einen deutlich geringeren Einfluss.

¹⁴ Der Exponent ist 3/5, da von einem guten Lösungsmittel ausgegangen wird.

¹⁵ Genau wurde eine Verringerung des Biegemoduls bei geringen und eine Erhöhung des Biegemoduls bei hohen Polymerkonzentrationen beobachtet.

Abbildung 2.14: Schematische Darstellung eines Mikroemulsionströpfchens mit eingebautem amphiphilen Diblockcopolymer. Der hydrophile Teil ist blau, der hydrophobe Teil grau dargestellt. Beide Teile sind nicht adsorbierend dargestellt.



2.3.3 Amphiphile Blockcopolymer

Bei amphiphilen Polymeren ist hauptsächlich der Fall interessant, bei dem die Polymere in die Tensidschicht eingebaut werden. Bildet ein amphiphiles Blockcopolymer Mizellen in einer der beiden Phasen, führt dies zu einem Verhalten analog zu einem nichtadsorbierenden Homopolymer. Einfach ist auch der Fall adsorbierender Blöcke. Diese zeigen wieder das im vorherigen Abschnitt beschriebene Verhalten, wenn die Blöcke groß im Vergleich zur Größe des Verankerungsortes sind.

Anders ist also der Fall in der Tensidschicht eingebauter Polymere mit nicht adsorbierenden Blöcken, wie er in Abbildung 2.14 dargestellt ist. Bei niedriger Flächendichte der Polymere bilden sich isolierte Polymerpilze (mushrooms) auf der Tensidschicht aus [144]. Hiergeist bestimmte die Änderung der sogenannten Helfrichschen freien Energie [82] über den Entropiebeitrag eines solchen Polymerpilzes. Daraus lässt sich eine Erhöhung des Biegemoduls im Bereich der Fläche A unterhalb des Polymerpilzes mit $A \propto R_G^2$ berechnen [145]. Mittelung des Biegemoduls der Tensidschicht über die gesamte Oberfläche eines Tröpfchens mit solchen Polymerpilzen führt zu einer effektiven Änderung $\Delta\kappa$ des Biegemoduls des gesamten Tröpfchens proportional zur Flächendichte des Polymers $\bar{\Gamma}_p$ [146]:

$$\Delta\kappa \propto R_G^2 \bar{\Gamma}_p \propto N^{2\nu} \bar{\Gamma}_p. \quad (2.52)$$

Für ein gutes Lösungsmittel¹⁶ gilt $\nu = \frac{3}{5}$ und somit:

$$\Delta\kappa \propto R_G^{\frac{6}{5}} \bar{\Gamma}_p. \quad (2.53)$$

Wird die Flächendichte größer, so dass sich die Pilze überlagern, bildet sich eine Bürstenstruktur (Brush) aus. Hiergeist berechnete den Einfluss dieser Polymerbürste auf die Tensidschicht, und fand

$$\Delta\kappa \propto N^3 \bar{\Gamma}_p^{\frac{3}{2\nu}}. \quad (2.54)$$

Für ein gutes Lösungsmittel gilt $\nu = \frac{3}{5}$, und Gleichung (2.54) wird zu

$$\Delta\kappa \propto N^3 \bar{\Gamma}_p^{\frac{5}{2}}. \quad (2.55)$$

¹⁶ Für ein Θ -Lösungsmittel würde $\Delta\kappa \propto R_G \bar{\Gamma}_p$ folgen.

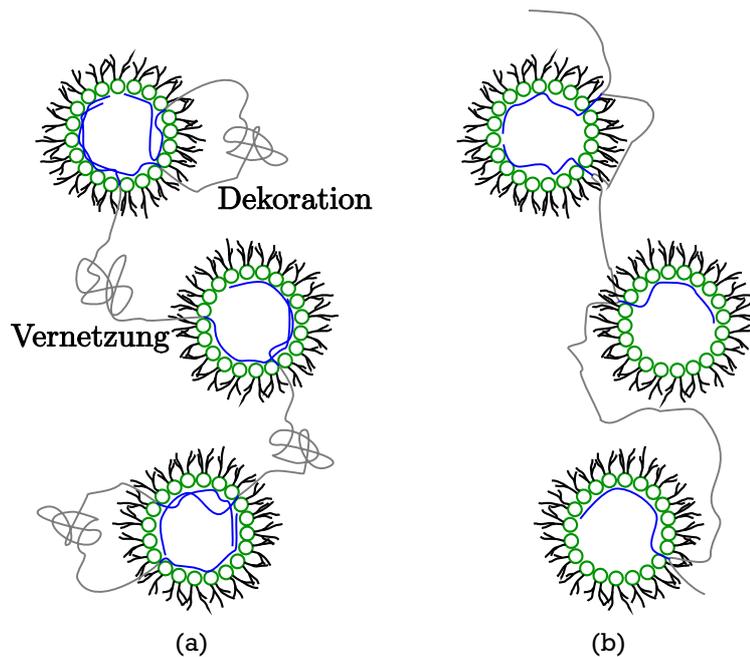


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung von Mikroemulsionströpfchen mit Multiblockcopolymeren. Die hydrophilen Teile sind wieder blau, die hydrophoben grau dargestellt. Triblockcopolymerere können zu Dekoration und Vernetzung führen (a). Vernetzung kann deutlich effektiver mit kammartigen Polymeren erreicht werden (b).

Die Tensidschicht wird durch den Einbau von amphiphilen Polymeren also steifer. Wie stark sich die Tensidschicht versteift, hängt dabei dann noch davon ab, ob die Polymere überlappen oder nicht. Interessant an diesen Ergebnissen ist, dass es unerheblich ist, ob sich die Polymere auf der Innen- oder Außenseite der Tröpfchen befinden.

Der Einbau amphiphiler Polymere in die Tensidschicht kann auch zu osmotischer Abstoßung führen, also der Umkehr der Verarmungswechselwirkung. Bekannt ist dieser Effekt insbesondere in kolloidalen Suspensionen und wird dort zu ihrer Stabilisierung verwendet [139]. Dafür werden auf ein Kolloidteilchen Polymerketten aufgepfropft (grafted). Nähern sich zwei solche Kolloidteilchen, entsteht zwischen ihnen ein Bereich hoher Polymerkonzentration. Die Teilchen werden dann durch den osmotischen Druck auseinandergedrückt. Diese effektive, abstoßende Wechselwirkung kann mit einem Potential V beschrieben werden, für welches bei Abständen, in denen sich die Polymere überlagern $V \propto \bar{\Gamma}_p^2$ gilt [147], und somit

$$F \propto \bar{\Gamma}_p^2 \quad (2.56)$$

folgt.

Handelt es sich bei dem zur Mikroemulsion hinzugegebenen amphiphilen Polymer um ein Triblockcopolymer, bei dem sich die Endgruppen nur in den Tröpfchen lösen, so können die Polymere entweder einzelne Tröpfchen dekorieren oder zwei Tröpfchen miteinander verbinden (siehe Abbildung 2.15a). Da der Verlust an Entropie durch Streckung des Polymers minimal sein muss, wird Dekoration bevorzugt, wenn der Abstand zwischen den Tröpfchen und der Tröpfchendurchmesser

groß im Vergleich zum End-zu-End-Abstand des Mittelblockes ist. Entsprechend wird bei kleinem Abstand zwischen den Tröpfchen und kleinem Tröpfchendurchmesser Brückenbildung und somit Vernetzung bevorzugt.

Die Struktur solcher Systeme wurde z.B. an Systemen aus Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen mit Triblockcopolymeren untersucht, deren Mittelblock Polyisopren (PI) und deren Endblöcke aus Polyethylenoxid (PEO) [12, 148, 149] oder ionischen Gruppen [150] bestand. Auch Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen mit Triblockcopolymeren wurden untersucht, wobei diesmal der Mittelblock PEO war [151–154].

Die Dynamik in Mikroemulsionen mit Triblockcopolymeren wurde auch in verschiedenen Systemen untersucht. Zumeist wurden dabei Systeme vernetzter Tröpfchen untersucht, bei denen auch der größte Einfluss des Polymers auf die Dynamik zu erwarten ist. So wurde in Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen mit PEO-PI-PEO auch die Dynamik untersucht [12, 155, 156, Referenzen dort]. Im Allgemeinen wurde dabei eine stark erhöhte Viskosität der gesamten Mikroemulsion beobachtet sowie eine reduzierte Beweglichkeit der einzelnen Tröpfchen. Dabei wurde auch die „Effektivität“ des Polymers in Abhängigkeit der verschiedenen Kettenlängen untersucht sowie der Einfluss des Volumenanteils der Tröpfchen.

Einen guten Überblick über Einfluss von Polymeren auf Mikroemulsionen findet sich auch in der Publikation von Stubenrauch [1].

3 Experimentelle Details

Die dielektrischen Daten wurden mit zwei Spektrometern mit unterschiedlichen Messbereichen aufgenommen. Das eine Spektrometer wurde für kleinere Frequenzen bis 1 MHz, das andere für höhere Frequenzen ab 1 MHz verwendet. Für die Ansteuerung und Regelung wurde bei beiden Spektrometern die Software WinDETA der Firma Novocontrol verwendet [157].

3.1 Niederfrequenzmessungen (bis 1 MHz)

Das Spektrometer für die Niederfrequenzmessungen bis 1 MHz war ein hochauflösendes dielektrisches Spektrometer (Alpha-N High Resolution Dielectric Analyzer) der Firma Novocontrol [157]. Die Temperatur der in einen Halter (Standard Sample Cell BDS1200) geklemmten Messzelle wurde mit einem Regler (Quatro Cryosystem¹) gesteuert, beides ebenfalls von Novocontrol.

Der nominelle Messbereich dieses Spektrometers reicht von $3 \cdot 10^{-5}$ Hz bis 10^7 Hz. Untersucht wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur der Bereich zwischen 1 Hz und 1 MHz. Dies liegt zum einen daran, dass bei niedrigen Frequenzen Elektrodenpolarisation² und Leitfähigkeit eine Auswertung der Daten unmöglich machten. Zum anderen wird bei höheren Frequenzen die Impedanz der Zuleitungen zur Messzelle relevant, die eine Verwendung der Daten bei Frequenzen über 1 MHz unmöglich machte.

Das Messprinzip des Alpha Analyzer ist das eines doppelten Vektorvoltmeters in Verbindung mit einem Frequenzgenerator. So werden die an eine Messzelle, von der Zeit t abhängige und mit der Kreisfrequenz ω periodische angelegte Spannung

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) = \operatorname{Re}(\hat{u}e^{i\omega t}) \quad (3.1)$$

und, über einen Strom-Spannungswandler, der daraus resultierende zeitabhängige Strom

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) = \operatorname{Re}(\hat{i}e^{i\omega t}) \quad (3.2)$$

gemessen. U_0 und I_0 sind die reelle Amplitude von Spannung und Strom und φ die Phasenverschiebung. In komplexer Schreibweise beinhalten die komplexwertigen \hat{u} und \hat{i} Amplitude und Phase

¹ Das Quatro Cryosystem besteht aus einem BDS 1100 Kryostaten, dem Gas Heating Module BDS 1310 als Gasheizung, dem Pressurizer Module BDS 1320 als Druckaufbau, der als Vacuum System BDS 1350 verkauften Vakuumpumpe, einem Standard 100 l Flüssigstickstoff Dewar, dem Quatro Controller BDS 1330 und einem Power Supply BDS 1340.

² Siehe Abschnitt 2.1.4 auf Seite 17.

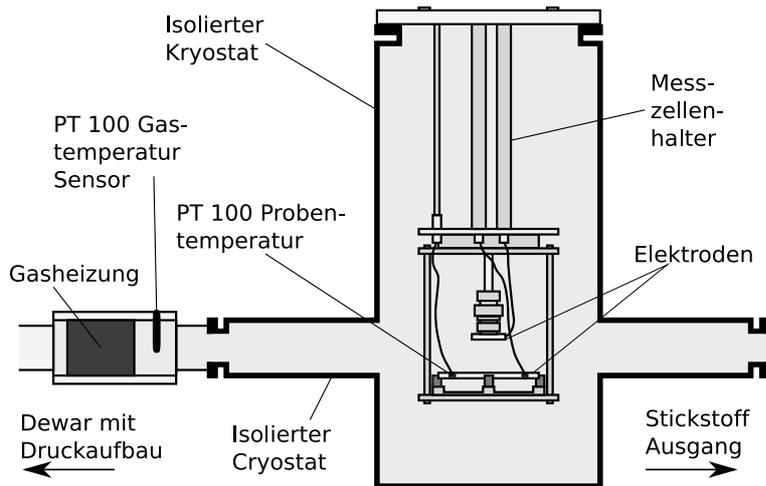


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des für die niederfrequenten Messungen verwendeten Kryostaten einschließlich Messzellenhalter und Gasheizung. Die Messzelle (hier nicht gezeigt) wird dabei zwischen den Elektroden eingespannt. Der isolierte Kryostat ist doppelwandig und der Zwischenraum ist zu Isolationszwecken evakuiert. Nicht zu sehen ist der Druckaufbau und das verwendete Dewargefäß für flüssigen Stickstoff.

von Spannung und Strom. Werden \hat{i} und \hat{u} als Funktion der Kreisfrequenz ω bestimmt, kann auch die Impedanz

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{\hat{u}(\omega)}{\hat{i}(\omega)} \quad (3.3)$$

frequenzabhängig bestimmt werden.

Bei der Messzelle handelt es sich um einen Plattenkondensator, dessen geometrische Kapazität durch C_0 gegeben ist. Ist dieser Kondensator mit einer Probe mit dielektrischer Funktion $\hat{\epsilon}(\omega)$ gefüllt ist, so ist die frequenzabhängige Impedanz durch

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{1}{i\omega\hat{\epsilon}(\omega)C_0} \quad (3.4)$$

gegeben. Die dielektrische Funktion ist damit

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \frac{1}{i\omega\hat{Z}(\omega)C_0}. \quad (3.5)$$

Eine Skizze des Messzellenhalters im Kryostaten ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Zur Temperatursteuerung wurde ein konstanter Stickstoffstrom an der Messzelle vorbeigeführt, dessen Temperatur durch eine vorgeschaltete Gasheizung geregelt werden konnte. Der konstante Stickstoffstrom wird erreicht, indem in einem Dewar durch Heizen flüssigen Stickstoffs ein konstanter Überdruck erzeugt wird. Durch Verdampfung des Stickstoffs sind Proben temperaturen bis knapp unter $-160\text{ }^\circ\text{C}$ möglich. Mit der Software können vollautomatisch zur Messung vorgesehene Frequenzen und Temperaturen durchlaufen werden.

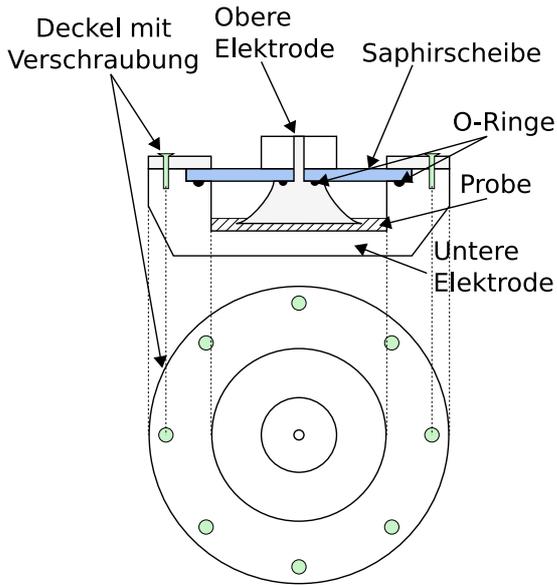
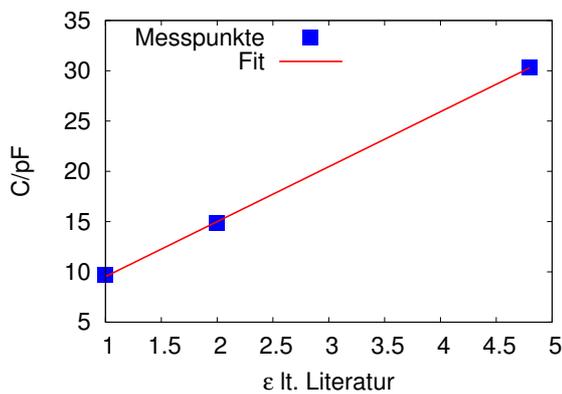
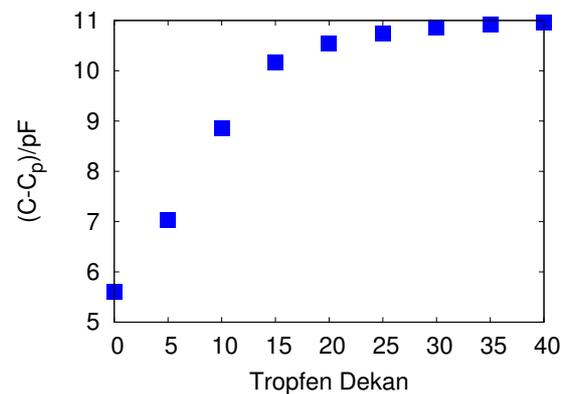


Abbildung 3.2: Für die Messungen mit dem Alpha Analyzer verwendete Messzelle (ähnlich der von Wagner und Richert [158]). Als Material wurde Edelstahl (V4A) verwendet.



(a) Kalibrierung



(b) Füllmengenabhängigkeit

Abbildung 3.3: Gemessene Kapazität C als Funktion des Literaturwerts der statischen Permittivität ϵ (a) und Füllmenge Decan (b). In Abbildung (b) wurde dabei die Anzahl der pipettierten „Tropfen“ als Probenmenge verwendet. Dies ist zwar nicht sehr exakt aber leicht umzusetzen und zeigt wie erwartet zunächst einen linearen Anstieg und dann ein Plateau.

Medium	ϵ
Luft	$1,00 \pm 0,01$
Decan	$1,99 \pm 0,01$
CHCl_3	$4,82 \pm 0,04$

(a) Konstanten

$$C_0 = (5,46 \pm 0,08) \text{ pF}$$

$$C_p = (4,07 \pm 0,24) \text{ pF}$$

$$d_{\text{Eff}} = (413 \pm 6) \mu\text{m}$$

(b) Ergebnisse

Tabelle 3.1: Für die Kalibrierung verwendete statische Permittivitäten [159] bei 20 °C sowie die Resultate für die Messzelle. Der tatsächliche Abstand der Elektroden muss nicht mit dem effektiven Abstand d_{Eff} übereinstimmen. Die Fläche A der Elektrode wurde über den Sollwert des Radius auf 9 mm festgesetzt und wird zusammen mit d_{Eff} als Eingabeparameter für die Messsoftware benötigt. In (b) sind die Fehler die vom Anpassungsverfahren angegebenen Fehler.

Im Probenzellenhalter wurde die selbstgebaute Messzelle festgeklemmt. Der schematische Aufbau der verwendeten Messzelle ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Das Design wurde von Wagner und Richert [158] eingeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Messzelle dann für die Proben und Messungen angepasst. Vorteile dieser Messzelle sind ihre Dichtigkeit, was das Messen flüchtiger Proben ermöglicht, und die Möglichkeit der Verwendung ohne Abstandhalter, die häufig zum Separieren von Elektroden verwendet werden. Abstandhalter können zu vielen Problemen führen, wie parasitäre Kapazitäten oder mangelhafte Reproduzierbarkeit des Elektrodenabstands. Daher es von Vorteil, keine Abstandhalter verwenden zu müssen. Die Leerkapazität C_0 der Messzelle ist die eines Plattenkondensators: $C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d}$. Dabei ist A die Fläche der Platten bzw. der kleineren Elektrode, d der Abstand zwischen den Platten bzw. Elektroden und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. Da die Messzelle mit acht Schrauben verschlossen wurde, war d sehr gut reproduzierbar. Die relative Änderung der Leerkapazität durch Temperaturänderung kann mit dem Wärmeausdehnungskoeffizient von Stahl ($\sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [160, 161]) über die Änderung von Radius und Elektrodenabstand bei den Temperaturänderungen in dieser Arbeit ($\sim 10^2 \text{ K}$) mit $\sim 10^{-3}$ abgeschätzt werden und ist damit vernachlässigbar.

Ein Problem sind parasitäre Kapazitäten C_p von Messzelle und Messzellenhalter, wobei letztere vernachlässigt werden können, da sie drei Größenordnungen kleiner (Bereich fF) sind als die Kapazität der Messzellen (Bereich pF). Bei kleinen Plattenabständen, was großen Kapazitäten entspricht, kann C_p vernachlässigt werden. Um jedoch den Einfluss auftretender Elektrodenpolarisation zu verringern, ist ein größerer Plattenabstand sinnvoll. Deshalb muss der Beitrag der parasitären Kapazität bestimmt werden. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten.

Zum einen kann die Kapazität abhängig vom Plattenabstand bestimmt werden, zum anderen kann die Messzelle mit Substanzen bekannter statischer Permittivität kalibriert werden. Die eine Methode beruht auf der Annahme, dass die Kapazität durch $C = \epsilon_0 \frac{A}{d} + C_p$ gegeben ist. Allerdings ist eine exakte Variation des Abstandes schwierig und auch C_p kann vom Elektrodenabstand abhängen. Bei der zweiten Methode wird

$$C = \epsilon_0 C_0 \epsilon + C_p \quad (3.6)$$

verwendet. C_0 und C_p können dann aus der Auftragung von C als Funktion von ϵ bestimmen. Für diese Kalibrierung müssen allerdings die dielektrischen Konstanten der Substanzen möglichst genau bekannt sein.

In dieser Arbeit wurde zur Kalibrierung der Messzelle letztere Methode gewählt. Wohlfarth veröffentlichte eine Sammlung sehr präzise gemessener statischer Permittivitäten ϵ für viele Substanzen [159]. Für die Kalibrierung der Messzelle wurden Decan, Chloroform und Luft bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Die Werte für die angegebenen Substanzen sind in Tabelle 3.1(a) zusammengefasst. Abbildung 3.3(a) zeigt die gemessene Kapazität C als Funktion des Literaturwerts der statischen Permittivität ϵ . Mit Gleichung (3.6) ergaben sich die in Tabelle 3.1(b) zusammengefassten Werte. Abbildung 3.3(b) zeigt zusätzlich die Kapazität als Funktion der Füllmenge mit Decan. Wie zu erwarten, steigt die Kapazität zunächst linear an, da sich das Messvolumen füllt, und geht dann in ein näherungsweise flaches Plateau über, wenn der Hauptteil der Messzelle gefüllt ist. Zwar ist dabei

die Verwendung von „Tropfen“ recht ungenau, zeigt aber, welche Menge an Probe verwendet werden muss, um ein reproduzierbares Ergebnis zu liefern. Unter der Annahme, dass Viskosität und Oberflächenspannung der Mikroemulsionen nicht stark von der von Decan abweichen, wird die gleiche Menge Tropfen an Probe einen ähnlichen Füllstand erzeugen, wie bei Decan. Die Anzahl der für eine Messung zu verwendenden Tropfen wurde anhand Abbildung 3.3(b) zu 25 gewählt³.

Genauigkeiten: Die nominelle relative Genauigkeit der Frequenz beim Alpha-N High Resolution Dielectric Analyzer ist 10^{-4} [162]. Die relative Genauigkeit der in dieser Arbeit gemessenen Impedanzen kann mit den in der Anleitung gemachten Angaben mit $\sim 0,1\%$ abgeschätzt werden [162]. Die mit dem Quatro Cryosystem geregelten Temperaturen besaßen eine Stabilität $< 0,1$ K. Der zur Temperaturmessung eingesetzte Platinwiderstand hat laut Hersteller bei den in dieser Arbeit eingestellten Temperaturen eine Toleranz von $0,16$ K. Dadurch ist die absolute Genauigkeit der Temperatur auf etwa $0,3$ K begrenzt. Da die tatsächliche Temperatur der Messzelle von der des Messfühlers abweichen kann, wird die Genauigkeit insgesamt etwa $\pm 0,5$ K sein. Die Reproduzierbarkeit und somit relative Genauigkeit der Temperaturen ist allerdings deutlich besser und wichtiger als die absolute Genauigkeit. Im Weiteren entsprechen deshalb die Temperaturangaben den vom Quatro Cryosystem angezeigten Proben Temperaturen, und als möglicher Fehler wird die Stabilität angenommen.

3.2 Hochfrequenzmessungen (1 MHz bis 1 GHz)

Für Frequenzen ab 1 MHz wurde ein Impedanz-Spektrometer (HP 4191A Radio Frequency Impedance Analyzer) der Firma Hewlett-Packard⁴ [163] eingesetzt. Die Messzelle wurde über eine Erweiterungsleitung mit dem Spektrometer verbunden. Die Temperatursteuerung wurde von einem Eigenbau vorgenommen, dessen Funktionsweise der des Quatro Cryosystem der Firma Novoccontrol ähnlich ist.

Die Funktionsweise des 4191A unterscheidet sich von dem des Alpha-N insofern, als dass nicht die relative Amplitude und Phase von Strom und Spannung gemessen werden, sondern die frequenzabhängige Reflektivität \hat{r} des Testobjekts im Mikrowellenbereich. Dabei spielt die Impedanz der Leitung eine wichtige Rolle, so dass sie bei Messungen berücksichtigt werden muss. Dies geschieht mit Kalibrierungsmessungen, bei denen die Leitung zur Probe hin von Referenzwiderständen abgeschlossen wird, einmal kurzgeschlossen, einmal mit $50\ \Omega$ -Referenzwiderstand und einmal mit offenem Leitungsende. Das Spektrometer berechnet dann aus der gemessenen Reflektivität \hat{r}_{Mess} die Probenreflektivität \hat{r}_{Probe} . Details dieser Berechnung finden sich in der Arbeit von Böhmer et al. [164]. Die Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ der Probe ist dann:

$$\hat{Z}(\omega) = Z_0 \frac{1 + \hat{r}_{\text{Probe}}}{1 - \hat{r}_{\text{Probe}}} \quad (3.7)$$

³ Mit 25 Tropfen ist die „Plateaugrenze“ bereits deutlich überschritten, wodurch ein Fehler in der Füllung, auch nach unten, keinen großen Einfluss auf das Messergebnis haben sollte.

⁴ Inzwischen Agilent

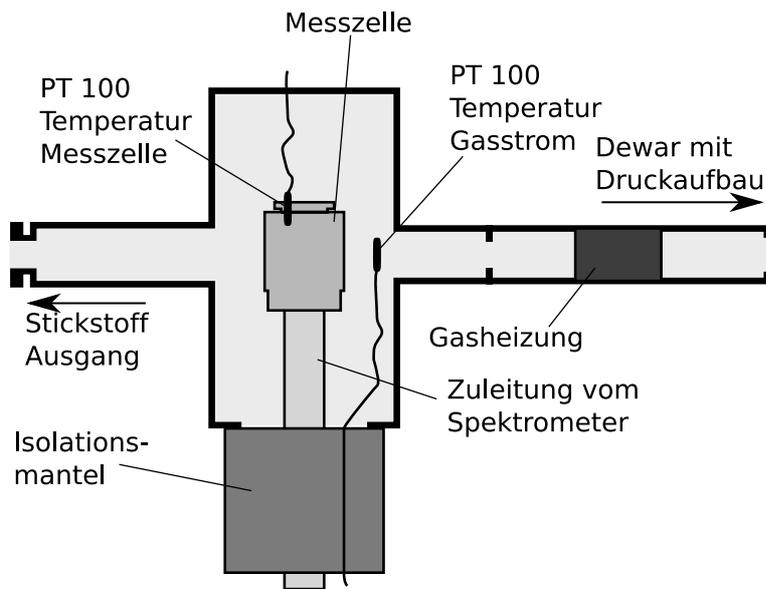


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des für die hochfrequenten Messungen verwendeten Kryostaten einschließlich Probenzelle. Der isolierte Kryostat ist doppelwandig und evakuiert. Nicht gezeigt sind Druckaufbau und das verwendete Dewargefäß für flüssigen Stickstoff.

Hier ist Z_0 der Wellenwiderstand der Zuleitung, und die dielektrische Funktion kann wieder über Gleichung (3.5) bestimmt werden. Um auch hier wieder parasitäre Kapazitäten der Messzelle zu eliminieren, wurden zwei Kalibrierungsmessungen durchgeführt, eine bei der sich die Kondensatorplatten berührten (kurzgeschlossen) und eine bei der die Platten den größten möglichen Abstand (offen) hatten. Die Messsoftware korrigierte dann die Daten entsprechend während der Messung [157].

Abbildung 3.4 zeigt schematisch den Aufbau des verwendeten Kryostaten einschließlich Zuleitung und Messzelle im Hochfrequenzaufbau. Auch hier wird wieder mittels Heizen ein konstanter Überdruck in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff erzeugt, der einen konstanten Gasstrom liefert. Hier wurde allerdings eine selbstgebaute Apparatur eingesetzt. Der Gasstrom aus dem Dewar wurde durch ein mit einem Heizdraht umwickeltes Rohr geleitet, in welches für einen besseren Wärmeübergang noch eine Kupferspirale eingelassen war. An dieser Apparatur war keine vollautomatische Temperaturregelung möglich, da die Software in Verbindung mit den verwendeten Reglern des Typs Eurotherm 818 nur eine Temperatur auslesen konnte. Hierfür wurde der die Temperatur an der Probenzelle anzeigende Regler gewählt. Tatsächlich geregelt wurde aber nur die Gastemperatur. Dabei wurde die Solltemperatur des Gases von Hand so gewählt, dass die Probe die gewünschte Temperatur annahm.

Die verwendete Messzelle für Messungen oberhalb 1 MHz ist in Abbildung 3.5 skizziert. Ihr Design wurde stark an das der Messzelle für Messungen unterhalb 1 MHz (vgl. Abbildung 3.2) angelehnt. Aus Leermessungen konnte der effektive Elektrodenabstand zu $d \approx 33 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Der Radius der Elektrode wurde mit $r_{\text{Soll}} = 3.75 \text{ mm}$ auf den Sollwert gesetzt, der für die Fertigung der Messzelle vorgegeben wurde. Diese Messzelle wurde, im Gegensatz zu der für niedrige Frequenzen, nicht mit mehreren Schrauben, sondern durch einen auf ein Feingewinde aufgeschraubten Deckel verschlossen. Dadurch konnte die Leerkapazität von Messung zu Messung

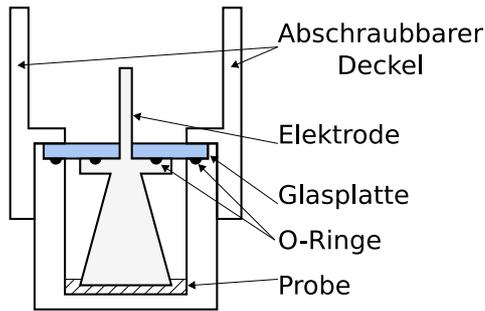


Abbildung 3.5: Für die Messungen mit dem HP 4191 verwendete Messzelle. Als Material wurde Edelstahl (V4A) verwendet.

leicht variieren. Die Temperaturabhängigkeit der Leerkapazität kann ähnlich wie bei der Messzelle für niedrigere Frequenzen abgeschätzt werden und ist ebenfalls vernachlässigbar.

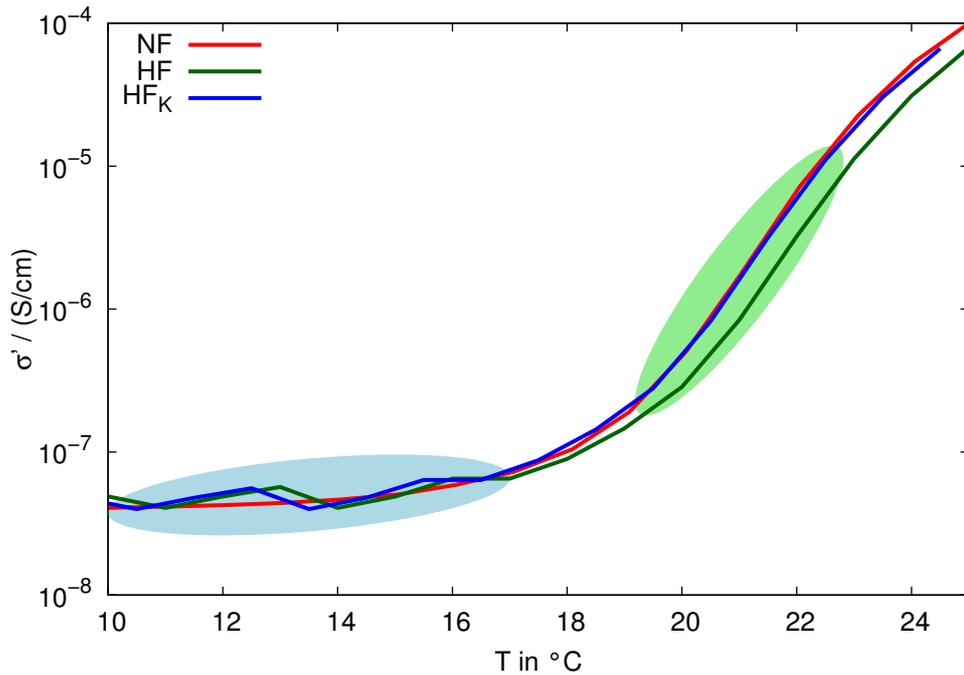
Genauigkeiten: Die typische relative Genauigkeit der Frequenzen des für hohe Frequenzen verwendeten Spektrometers ist in der zugehörigen Anleitung mit 10^{-4} angegeben. Bei den in dieser Arbeit gemessenen Impedanzen ist die typische relative Genauigkeit in der Anleitung mit $\lesssim 5\%$ angegeben [165]. Die Genauigkeit der Temperaturmessung des Aufbaus für höhere Frequenzen ist deutlich schlechter als die des Aufbaus für kleinere Frequenzen. Zwar hatte der Platinwiderstand für die Temperaturmessung die gleiche Toleranzklasse ($\pm 0,3\text{ K}$) und die Stabilität war ebenfalls $< 0,1\text{ K}$, allerdings wurde der Messfühler nicht in einer Vierpunktmessung ausgelesen⁵, und die thermische Isolation der Messzelle war nicht so gut wie beim Aufbau für kleinere Frequenzen. Durch einen Vergleich von Messkurven konnte die absolute Genauigkeit der Temperatur mit etwa 2 K abgeschätzt werden. Wichtiger als die absolute Genauigkeit ist allerdings die Reproduzierbarkeit der Temperatur in einer Messung, welche auch deutlich besser als 1 K ist.

3.3 Zusammenführung der Datensätze der beiden Spektrometer

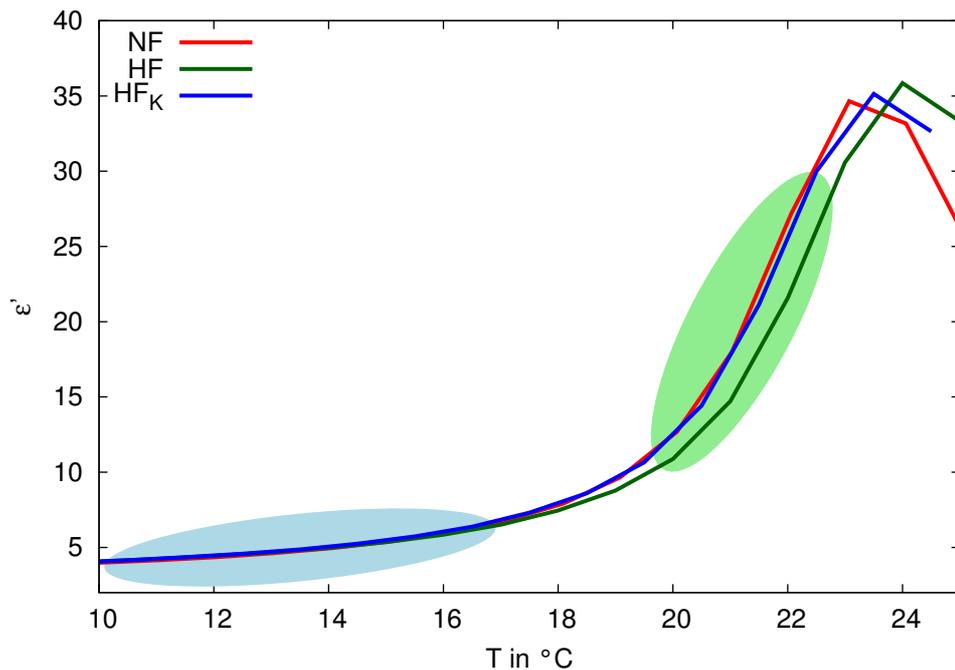
Zur Analyse der dielektrischen Funktion im gesamten gemessenen Frequenzbereich müssen die Datensätze, je nach Spektrometer bei niedrigen oder hohen Frequenzen gemessen, zu einem gemeinsamen Datensatz zusammengefügt werden. Problem bei dieser Zusammenfügung ist, dass die Messfehler für dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}(\omega)$ und Temperatur T bei beiden Spektrometern unterschiedlich sind. Dies führt zu einer Unstetigkeit des gemeinsamen Datensatzes bei der Grenzfrequenz 1 MHz , die eine sinnvolle Analyse der Frequenzabhängigkeit verhindert. Aus diesem Grunde wurden wie im Folgenden dargestellt die bei höheren Frequenzen bestimmten Daten korrigiert, um diese Unstetigkeit zu minimieren. Korrigiert wurden die bei höherer Frequenz gemessenen Daten, da deren Messgenauigkeit deutlich geringer war als die der bei niedrigen Frequenzen gewonnenen Daten.

Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 3.6 den Realteil σ' der Leitfähigkeit (a) und den Realteil ϵ' der dielektrischen Funktion (b) als Funktion der Temperatur, so wie sie bei der Grenzfrequenz von 1 MHz vom Spektrometer für die niedrigen Frequenzen (rote Kurven) und vom Spektrometer für hohen Frequenzen (grüne Kurven) an einer polymerfreien Mikroemulsion mit $\phi = 0,2$ und $W = 40$ gewonnen wurden. Die dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}(\omega)$ ist vollständig durch diese beiden Realteile de-

⁵ Bei einigen Messungen war es eine Dreipunktmessung. Der Messfühler wurde im Laufe der Messungen wegen eines abgebrochenen Kontakts durch einen Messfühler mit Zweipunktmessung ersetzt.



(a) Zusammenführung Leitfähigkeit



(b) Zusammenführung Permittivität

Abbildung 3.6: Logarithmischer Realteil σ' der Leitfähigkeit (a) und Realteil ϵ' der dielektrischen Funktion (b) als Funktion der Temperatur T bei 1 MHz aus Niederfrequenz- (NF) und Hochfrequenzmessung (HF). Gezeigt sind die Daten einer reinen Mikroemulsion mit $\phi = 0.2$ und $W = 40$. Zusätzlich gezeigt sind die korrigierten Daten der Hochfrequenzmessung (HF_K). Die verwendeten Korrekturen sind hier $\Delta T = 0.5$ K und ein Korrekturfaktor von 0.98. Blau und grün hinterlegt sind die Bereiche niedrigerer und höherer Temperatur, welche hauptsächlich zur Bestimmung des Faktors (blau) und von ΔT (grün) benutzt wurden.

finiert, da der Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$ der dielektrischen Funktion über die Beziehung $\sigma'(\omega) = -\epsilon_0 \omega \epsilon''$ mit dem Realteil der Leitfähigkeit verknüpft ist. Die roten und grünen Kurven in Abbildung 3.6 sind nicht deckungsgleich, was zur Unstetigkeit bei 1 MHz führt und auf unterschiedliche Messfehler zurückzuführen ist.

Die Korrektur der bei hohen Frequenzen gemessenen Daten erfolgte einmal durch eine Temperaturverschiebung ΔT zum Ausgleich der unterschiedlichen Temperaturmessfehler der bei niedrigen und hohen Frequenzen gemessenen Daten. Zweitens wurde der Realteil σ' der Leitfähigkeit und der Realteil ϵ' der dielektrischen Funktion mit einem gemeinsamen Korrekturfaktor c_{korrr} versehen, um auch hier unterschiedliche Messfehler zu kompensieren (z.B. Fehler in der zur Berechnung von $\tilde{\epsilon}(\omega)$ benutzte Leerkapazität). Als Letztes wurde in einigen Fällen zu $\tilde{\epsilon}'(\omega)$ ein (immer sehr kleiner) Beitrag $\delta\epsilon'$ addiert, um Fehler in der nur bei dieser Größe relevanten parasitären Kapazität auszugleichen.

Abbildung 3.6 zeigt blau und grün hinterlegt zwei Temperaturbereiche, die für die Korrektur des Datensatzes bei hohen Frequenzen von unterschiedlicher Bedeutung sind. Im blauen Bereich tieferer Temperaturen ändern sich die Daten nur wenig mit der Temperatur, so dass hier Messfehler der Temperatur nahezu irrelevant sind. Dieser Bereich wurde hauptsächlich zur Festlegung des Korrekturfaktors c_{korrr} und gegebenenfalls des additiven Beitrags $\delta\epsilon'$ benutzt. Mit diesen Beiträgen wurde dann im Wesentlichen im grün hinterlegten Bereich der Temperaturbereich, in dem Temperaturfehler wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Daten eine Rolle spielen, die Temperaturverschiebung ΔT bestimmt.

Bei niedrigen Frequenzen erfolgten die Messungen immer in 1 K-Schritten. Die bei hohen Frequenzen gemessenen Daten wurden überwiegend in 1 K-Schritten (bei starker Temperaturabhängigkeit), zum Teil aber auch in 5 K-Schritten (bei geringer Temperaturabhängigkeit) aufgenommen. Die Berechnung der um ΔT verschobenen Daten erfolgte dann durch Interpolation zwischen den beiden Messwerten, deren Temperatur der verschobenen benachbart waren. In Abbildung 3.6 sind mit blauen Linien die auf diese Weise korrigierten Werte der Daten bei hohen Frequenzen eingezeichnet. Verwendet wurde eine über den gesamten Bereich konstante Temperaturverschiebung $\Delta T = 0,5$ K und ein Korrekturfaktor $c_{\text{korrr}} = 0,98$. Der additive Beitrag $\delta\epsilon'$ war in diesem Fall Null. Die Abbildung zeigt, dass die Korrektur die bei niedrigen und hohen Frequenzen gemessenen Datensätze weitgehend in Deckung bringt und somit die Unstetigkeit bei 1 MHz deutlich verringert.

3.4 Probenpräparation

Die Mikroemulsionen dieser Arbeit sind Mischungen aus Wasser, dem Tensid AOT (Abschnitt 2.2.1) und dem Öl Decan. Den zunächst reinen Mikroemulsionen wurden dann die Polymere beigefügt, deren Einfluss auf die Dynamik der Mikroemulsionen untersucht werden sollte. Zusätzlich zu dem in Absatz 2.2.1 definierten Volumenteil ϕ und dem molaren Wasser-zu-Tensidverhältnis W mit

$$\phi = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{AOT}}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{AOT}} + V_{\text{Decan}}} \quad (2.25)$$

und

$$W = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AOT}]} \quad (2.26)$$

werden noch die Menge des zugeführten Polymers über das molare Verhältnis

$$Z_{\text{Polymer}} = \frac{[\text{Polymerketten}]}{[\text{Tröpfchen}]} \quad (3.8)$$

und der Volumenanteil des Wassers

$$\phi_W = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{AOT}} + V_{\text{Decan}}} = \frac{\phi}{1 + \frac{v_{\text{AOT}}}{W v_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (3.9)$$

definiert. Dabei sind $V_{\text{H}_2\text{O}}$, V_{AOT} und V_{Decan} das Volumen von Wasser, AOT und Decan in der Mikroemulsion, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{AOT}]$, $[\text{Polymerketten}]$ und $[\text{Tröpfchen}]$ die Molzahl von Wasser, AOT, Polymerketten und Tröpfchen in der Mikroemulsion sowie $v_{\text{AOT}} = 390 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ und $v_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ die molaren Volumina von AOT und Wasser. Z_{Polymer} gibt damit die Anzahl der Polymerketten je Tröpfchen an und wurde mit dem Volumenanteil des Wassers und dem Radius R_W des Wasserkerns unter Vernachlässigung der hydrophilen Köpfe des Tensids bestimmt. Da, wie auf Seite 19 diskutiert, der Radius mit $R = (1.4W + 2.3) \text{ \AA}$ und die Dicke des hydrophilen Kopfes mit 2.3 \AA angenommen werden kann, wird dabei für den Wasserkern

$$R_W = 1.4W \text{ \AA}. \quad (3.10)$$

angenommen.

3.4.1 Beschreibung der Komponenten der Mikroemulsionen

Die Mikroemulsionen dieser Arbeit sind Mischungen aus Wasser, dem Tensid AOT (Abschnitt 2.2.1) und dem Öl Decan. Als Wasser wurde Reinstwasser aus einem Direct-Q 5 Wasseraufbereitungssystem der Firma Millipore verwendet [166]. Die Leitfähigkeit des Wasser ist mit $\sim 5.5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben [166]. Decan wurde von der Firma Acros in der höchsten verfügbaren Reinheit ($\geq 99 \%$) bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. AOT wurde von Sigma-Aldrich in der höchsten verfügbaren Reinheit ($\geq 99 \%$) bezogen, vor der Verwendung jedoch mindestens 24 Stunden bei einer Temperatur von ca. $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet, um eventuell vorhandenes Restwasser zu minimieren. Die Dichten und Molmassen von Wasser, AOT und Decan sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Komponente	Dichte	Molmasse
Wasser	$1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
AOT	$1.14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$445 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Decan	$0.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$142 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der verwendeten Dichten (bei 25 °C) und Molmassen [27, 167].

Polymer	Molmasse
PEO	$6000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
NG ₇₄	$7500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
PEO-PI-PEO	$17680 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Molmassen für die Polymere so wie sie in dieser Arbeit benutzt wurden (siehe Text).

Die eingesetzten Polymere sind Polyethylenoxid⁶ (PEO), ein PPO-NG₇₄-Polymer und ein Polyethylenoxid-Polyisopren-Polyethylenoxid (PEO-PI-PEO)-Triblockcopolymer. Die Molmassen dieser Polymere sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Die Struktur des PEO ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Das Polymer PPO-NG₇₄ ist ein amphiphiles Diblockcopolymer aus einem hydrophoben Polypropylenoxid (PPO)-Block und einem hydrophilen Block aus hyperverzweigtem PEO. Dieses Polymer wurde von H. Frey⁷ zur Verfügung gestellt und direkt verwendet. Es wurde bereits mit verschiedenen Methoden charakterisiert und dabei wurde die Molmasse des hyperverzweigten Blocks zu $M_n \approx 5500 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und die des PPO zu $M_n \approx 2000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ bestimmt [168]. Der Index 74 in der Bezeichnung des Polymers gibt die Zahl der Verzweigungen im hydrophilen Block an. In Abbildung 3.9 ist der Aufbau der beiden Blöcke des Polymers dargestellt. Der Übersichtlichkeit wegen wurde der hyperverzweigte Teil nur mit 12, anstelle der verwendeten 74 Verzweigungen dargestellt⁸. Im Weiteren wird abkürzend nur die Bezeichnung NG₇₄ für dieses Polymer verwendet.

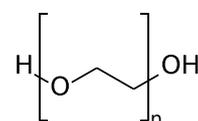


Abbildung 3.7: Strukturformel PEO.

Das Triblockcopolymer ist ebenfalls amphiphil, da PI lipophil und PEO wasserlöslich (und somit hydrophil) ist, wurde von R. Klein⁹ zur Verfügung gestellt und ebenfalls direkt benutzt. Die mittleren Massen der Blöcke sind $M_n \approx 200 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ im Falle des PEO und $M_n \approx 17280 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ für das PI. Die PEO-Blöcke bestehen also aus etwa vier Monomeren und könnten somit auch als Tetraethylenoxid (TEO) bezeichnet werden. Eine schematische Darstellung der Struktur des Triblockcopolymers ist in Abbildung 3.8 zu sehen.

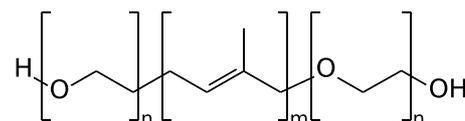


Abbildung 3.8: Struktur des verwendeten PEO-PI-PEO Triblockcopolymers.

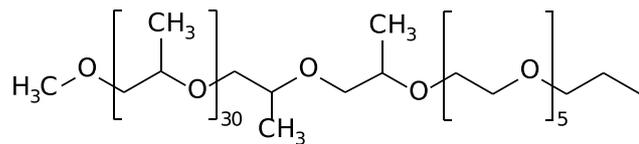
Werden die Polymere zu einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion hinzugegeben, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, ist davon auszugehen, dass das wasserlösliche PEO sich im Inneren der Tröpf-

⁶ Polyethylenglycol (PEG) ist ein anderer Name für Polyethylenoxid. Auch Polyoxyethylen (POE) findet sich gelegentlich als Name, ist jedoch ungeeignet, da die Abkürzung POE auch für Poly(ortho ester) verwendet wird. Noch seltener ist die Verwendung von Polyoxiethylenglycol (POEG)

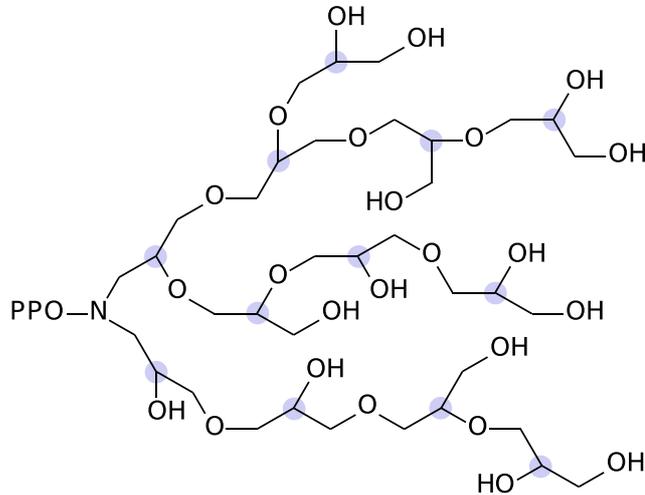
⁷ Arbeitskreis H. Frey, Institut für Organische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

⁸ Die weiteren Verzweigungen setzen sich analog fort, indem bei einer OH-Gruppe der Wasserstoff entfernt und eine weitere Verzweigung angefügt wird.

⁹ Arbeitskreis M. Rehahn, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt



(a) PPO-Teil



(b) Hyperverzweigter Teil

Abbildung 3.9: Struktur der PPO-Gruppe (a) und des hyperverzweigten Teils (b) des Polymers NG₇₄. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist hier die hydrophile Gruppe nur mit 12 Verzweigungen aufgezeigt, welche blau hinterlegt sind.

chen befindet und dort an der Tensidschicht adsorbiert [7,8] wie dies in Abbildung 3.10(a) schematisch dargestellt ist. Die amphiphilen Polymere sollten sich in die Tensidschicht einbauen, wie dies in den Abbildungen 3.10(b) und (c) schematisch dargestellt ist. Der hyperverzweigte Block sollte genau wie das PEO an der Tensidschicht adsorbieren, da die Monomere identisch sind. Aufgrund der hyperverzweigten Struktur kann jedoch nur ein kleiner Teil des hyperverzweigten Blocks adsorbieren. Beim Triblockcopolymer könnte sowohl Vernetzung als auch Dekoration der Tröpfchen auftreten. Was davon auftritt hängt von der Größe und dem mittleren Abstand der Tröpfchen ab (Abschnitt 2.3.3). Die lipophilen Blöcke sollten bei beiden amphiphilen Polymere nicht an der Tensidschicht adsorbieren.

3.4.2 Zusammensetzung der Proben

Die Stöchiometrien der polymerfreien Mikroemulsionen dieser Arbeit sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Entsprechend zeigt Tabelle 3.5 eine Übersicht der Mikroemulsionen mit dem Polymer

ϕ	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
W	0	5	10	15	20	25	30	35	40	40	40

Tabelle 3.4: Zusammenstellung der polymerfreien Mikroemulsionen mit ihren Volumenanteilen ϕ und molaren Wasser-zu-Tensidverhältnissen W .

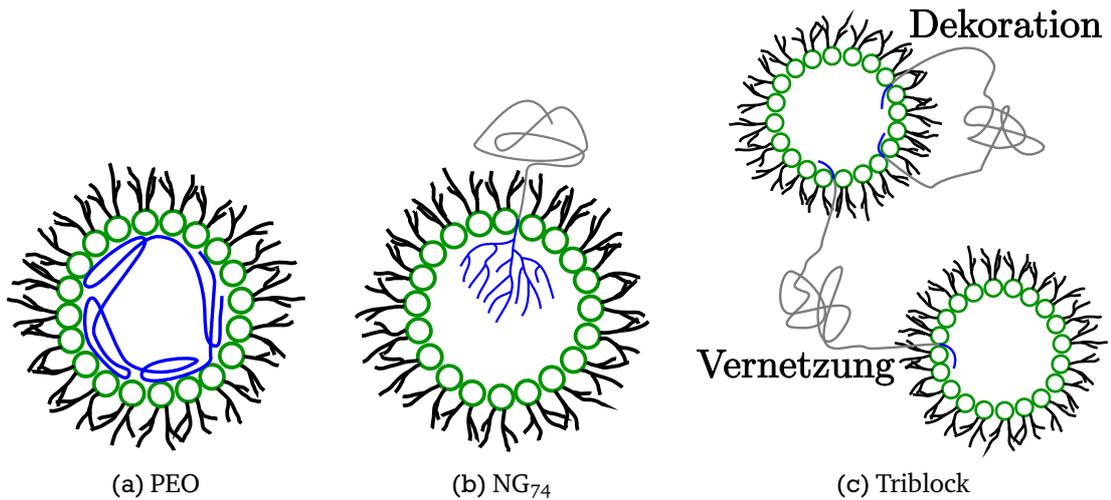


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der verwendeten Polymere PEO (a), dem Diblockcopolymer NG_{74} mit hyperverzweigtem hydrophilem Block (b) und dem amphiphilen Triblockcopolymer (c) in der Mikroemulsion. Die Verhältnisse der Blocklängen entsprechen dabei nicht den realen Längenverhältnissen.

PEO, wobei die Mikroemulsionen ohne Polymer mit denen in Tabelle 3.4 identisch sind. Die Mikroemulsionen mit dem Polymer NG_{74} sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Da diese Probenreihe zu einem anderen Zeitpunkt hergestellt wurde, ist die Mikroemulsion nicht mit der in Tabelle 3.4 identisch. Die Parameter der mit dem Triblockcopolymer versehenen Mikroemulsionen sind in Tabelle 3.7 wiedergegeben. Die reine Mikroemulsion mit Volumenanteil $\phi = 0,1$ und molarem Wasser-zu-Tensidverhältnis $W = 10$ ist die in Tabelle 3.4 angegebene. Die Reihe mit $\phi = 0,2$ und $W = 40$ ist zu einem anderen Zeitpunkt als die Anderen gemischt worden, weswegen auch hier eine eigene reine Mikroemulsion hergestellt wurde.

ϕ	W	Z_{PEO}				
0,1	40	0	1,99	3,93	7,88	11,84
0,2	40	0	1,90	3,80	7,64	12,25
0,3	40	0	1,91	3,85	7,63	11,46

Tabelle 3.5: Zusammenstellung der Mikroemulsionen mit PEO. Die Parameter sind Volumenanteil ϕ , molares Wasser-zu-Tensidverhältnis W und Anzahl Z_{PEO} Polymerketten PEO je Tröpfchen. Die drei Mikroemulsionen ohne Polymer sind mit denen in Tabelle 3.4 identisch.

ϕ	W	$Z_{NG_{74}}$			
0,2	40	0	1,16	4,32	6,44

Tabelle 3.6: Zusammenstellung der Mikroemulsionen mit dem Polymer NG_{74} . Die Parameter sind Volumenanteil ϕ , molares Wasser-zu-Tensidverhältnis W und Anzahl $Z_{NG_{74}}$ Polymerketten NG_{74} je Tröpfchen. Die polymerfreie Mikroemulsion wurde für diese Reihe neu gemischt.

Tabelle 3.7: Zusammenstellung der Mikroemulsionen mit PEO mit dem Triblockcopolymer. Die Parameter sind Volumenanteil ϕ , molares Wasser-zu-Tensidverhältnis W und Anzahl Z_{Triblock} Triblockcopolymerketten je Tröpfchen. Die polymerfreie Mikroemulsion mit $\phi = 0,2$ und $W = 40$ wurde für diese Reihe neu gemischt. Die polymerfreie Mikroemulsion mit $\phi = 0,1$ und $W = 10$ ist mit der in Tabelle 3.4 identisch.

ϕ	W	Z_{Triblock}				
0,2	40	0	1,40	2,79	5,63	8,42
0,1	10	0	0,59	1,17	1,76	

4 Messungen und Diskussion

In diesem Kapitel werden die gemessenen Ergebnisse analysiert. Dabei wird zunächst die Gleichstromleitfähigkeit untersucht und zur Bestimmung von Perkulations- und Phasenseparationstemperatur verwendet. Danach werden die dielektrischen Spektren untersucht. Als Gleichstromleitfähigkeit σ_0 dient dabei immer der Realteil $\sigma'(\omega)$ der komplexwertigen frequenzabhängigen Leitfähigkeit bei einer Frequenz f von $f = \frac{\omega}{2\pi} = 10$ kHz, da die Daten bei dieser Frequenz weder von Relaxationen noch von Elektrodenpolarisation beeinflusst werden. Die Analyse der dielektrischen Spektren nutzt immer die gesamte frequenzabhängige dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ mit Real- und negativem Imaginärteil $\epsilon'(\omega)$ und $\epsilon''(\omega)$.

4.1 Leitfähigkeit, Perkolation und Phasenseparation

Nahe der Perkolation findet Ladungstransport durch Bewegung von Ionen entlang Pfaden aus verbundenen Tröpfchen statt. Dadurch steigt die Leitfähigkeit stark an, wenn sich die Temperatur T bei konstantem Volumenanteil ϕ (oder ϕ bei konstantem T) der Perkolationsschwelle nähert. Perkolationstemperatur und Phasenseparationstemperatur werden aus der temperaturabhängigen Gleichstromleitfähigkeit σ_0 bestimmt. Abbildung 4.1 zeigt das typische Verhalten von σ_0 , also Funktion der Temperatur T am Beispiel gemessener Daten einer Mikroemulsion mit Volumenanteil $\phi = 0,3$ und molarem Wasser-zu-Tensidverhältnis $W = 40$. Häufig, so auch in dieser Arbeit, wird die Perkolationstemperatur T_p über den Wendepunkt der s-förmigen Kurve und die Phasenseparationstemperatur T_c über den Knick definiert, wie in der Abbildung angedeutet. T_p und T_c werden in dieser Arbeit immer so bestimmt.

Im Folgenden wird in getrennten Abschnitten die Leitfähigkeit von Mikroemulsionen weit unterhalb der Perkolationstemperatur, Perkulations- und Phasenseparationstemperatur selbst und die Leitfähigkeit nahe der Perkolation in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mikroemulsionen untersucht. Die Abschnitte werden dabei in Untersuchung ohne (polymerfrei) und mit Polymer unterteilt.

4.1.1 Leitfähigkeit fern der Perkolation

Fern der Perkolation kann die Gleichstromleitfähigkeit als Bewegung geladener Tröpfchen verstanden werden, wie im Ladungsfluktuationsmodell in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Beeinflusst werden kann die Gleichstromleitfähigkeit dabei durch Änderung des Volumenanteils ϕ oder des hydrodynamischen Radius R_d der Tröpfchen. Letzterer kann durch Änderung des geometrischen Radius R der Tröpfchen oder Einbau eines amphiphilen Polymers in die Tensidschicht beeinflusst werden. Bei einem solchen Polymer wird der lipophile Teil eine Corona um das Tröpfchen bilden, was zu einem erhöhten hydrodynamischen Radius führt. Ein Homopolymer kann die Form eines

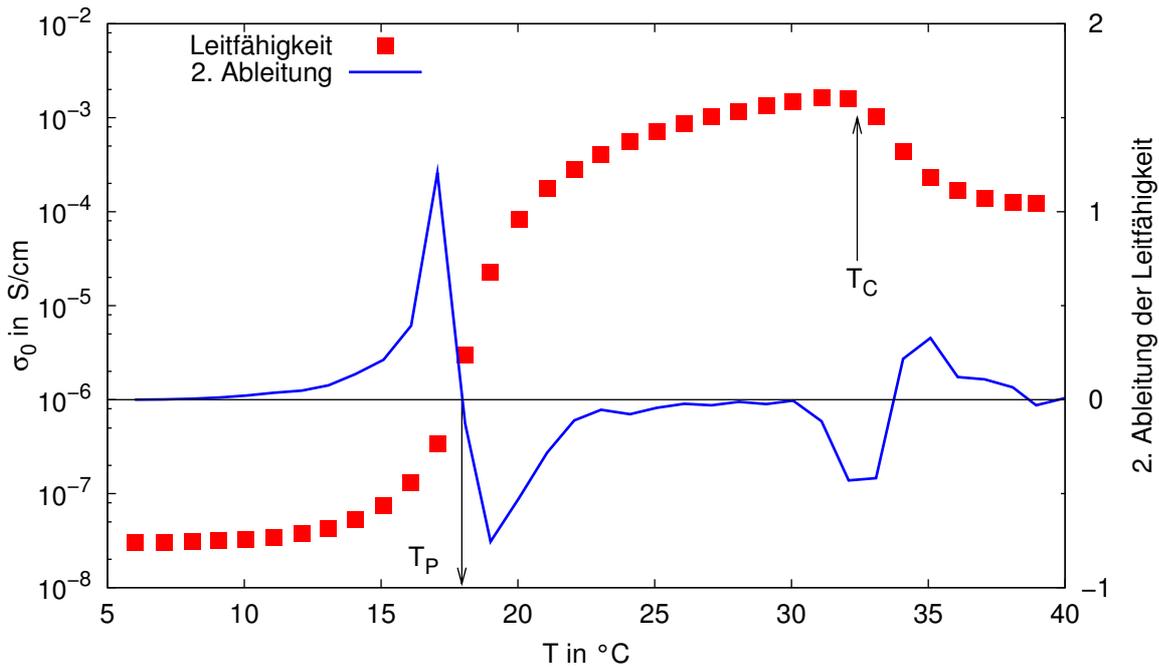


Abbildung 4.1: Leitfähigkeit σ_0 bei $f = 10$ kHz und 2. Ableitung der Leitfähigkeit einer polymerfreien Mikroemulsion mit $\phi = 0,3$ und $W = 40$ als Funktion der Temperatur. Zu sehen sind Perkolations-temperatur T_P als Wendepunkt und Phasenseparationstemperatur T_C beim Abknicken der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen.

Tröpfchens ändern und darüber den hydrodynamischen Radius R_d beeinflussen. Im Folgenden werden daher der Einfluss des Volumenanteils ϕ , des molaren Wasser-zu-Tensidverhältnisses W und der eingesetzten Polymere (Abschnitt 3.4.1) auf die Leitfähigkeit untersucht. Aus dem molaren Wasser-zu-Tensidverhältnis W kann mit Gleichung 2.27 auf Seite 19, also

$$R = (1,4W + 2,3) \text{ \AA}, \quad (4.1)$$

der Radius des Tröpfchens bestimmt werden.

4.1.1.1 Einfluss des Volumenanteils und der Tröpfchengröße auf die Leitfähigkeit fern der Perkolations

Fern der Perkolations sollte die Leitfähigkeit mit zunehmendem Radius R abnehmen. Die zum Laden eines Tröpfchens benötigte Energie nimmt ab, was die Leitfähigkeit erhöhen sollte [94]. Dem steht allerdings eine geringere Tröpfchenzahl und deutlich höhere Stokesreibung gegenüber, wodurch sich die Leitfähigkeit insgesamt verringert. Abbildung 4.2 zeigt gemessene Gleichstromleitfähigkeit σ_0 als Funktion des mit Gleichung (4.1) bestimmten Tröpfchenradius R für drei Tempera-

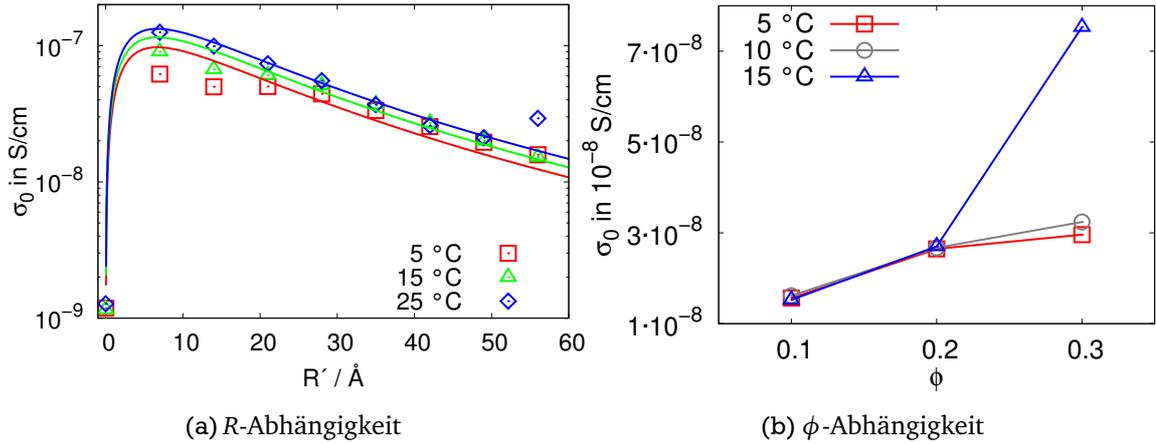


Abbildung 4.2: Gleichstromleitfähigkeit σ_0 als Funktion des Tröpfchenradius R' (bei $\phi = 0, 1$, links) und Volumenanteils ϕ (bei $W = 40$, rechts) für verschiedene Temperaturen. Die Linien links sind Anpassungen von Gleichung (2.30). Als Tröpfchenradius R' musste hier der Wasserkernradius mit $R' = R_W = 1,4 \cdot W \text{ Å}$ angenommen werden, um eine Beschreibung zu ermöglichen. Die Linien rechts dienen als Führung für das Auge. Zu beachten ist die lineare Skala für die Leitfähigkeit in der rechten Abbildung.

turen T . Die Linien sind Anpassungen von Gleichung (2.30) auf Seite 21, welche die Leitfähigkeit im Rahmen des Ladungsfluktuationsmodell mit

$$\frac{\sigma_0}{\phi} = \frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{2\pi\eta} \frac{R}{R_d^4} \quad (4.2)$$

angibt. Dabei ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ die statische Permittivität der Mischung, k_B die Boltzmannkonstante, η die Viskosität des Öls und R_d der hydrodynamische Radius. Die Gleichstromleitfähigkeit in Abbildung 4.2(a) zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei kleinen Radien. Bei der höchsten Temperatur und dem größten Radius weicht die gemessene Leitfähigkeit von der durch Gleichung (4.2) beschriebenen Linie ab, da Perkolation auftritt. Angepasst wurde der Vorfaktor $\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{2\pi\eta}$. Der Unterschied $R_d - R$ zwischen dem Radius R und dem hydrodynamischen Radius R_d wurde zunächst mit angepasst, für die gezeigten Kurven aber auf dem mittleren Wert 20 Å festgehalten.

Die aus den angepassten Vorfaktoren bestimmten Werte für den Quotienten $\frac{\epsilon T}{\eta}$ sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Wird $\epsilon = 2.8$ angenommen, so ergeben sich mit der jeweiligen Temperatur T für die Viskosität der Mikroemulsion Werte, die etwa 1,8-mal so groß sind wie die in der Literatur für reines Decan angegebenen Werte¹ [169]. Das bedeutet, dass entweder die Viskosität der Mikroemulsion größer als die reinen Dekans ist oder sich der hydrodynamische Radius nicht nur um einen Summanden vom geometrischen Radius unterscheidet. Die größere Viskosität der Mikroemulsion ist jedoch wahrscheinlicher, da in der Literatur immer von einer konstanten Differenz zwischen geometrischem und hydrodynamischem Radius ausgegangen wird [99, Referenzen dort].

¹ Zum Vergleich: Bei 15 °C wurde hier $\eta = 1,8 \text{ mPa s}$ bestimmt, während sich in der Literatur $\eta = 1,0 \text{ mPa s}$ findet.

Tabelle 4.1: Ergebnisse für den Quotienten $\frac{\epsilon T}{\eta}$ aus den Anpassungen von Gleichung 4.2. Dabei wurde $R_d - R = 20 \text{ \AA}$ festgehalten. Die angegebenen Genauigkeiten ergeben sich aus den vom Anpassungsverfahren angegebenen Fehlern.

T in $^{\circ}\text{C}$	$\frac{\epsilon T}{\eta}$
5	$(38,0 \pm 4,6) \cdot 10^4 \frac{\text{Kms}}{\text{kg}}$
15	$(44,7 \pm 3,6) \cdot 10^4 \frac{\text{Kms}}{\text{kg}}$
25	$(51,9 \pm 3,7) \cdot 10^4 \frac{\text{Kms}}{\text{kg}}$

Die Leitfähigkeit als Funktion des Volumenanteils ϕ für verschiedene Temperaturen ist in Abbildung 4.2(b) gezeigt. Wie zu erwarten, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmendem ϕ an. Die Leitfähigkeit ist aber nicht proportional zu ϕ , wie von Gleichung (4.2) vorhergesagt, sondern geringer. Dies liegt an der im zu Gleichung (4.2) gehörenden Ladungsfluktuationsmodell gemachten Annahme unabhängiger Tröpfchen, die möglicherweise bei $\phi = 0,3$ keine gute Näherung mehr darstellt. Dass die Leitfähigkeit bei $\phi = 0,3$ und $T = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ so stark von den anderen abweicht, liegt an der nahen Perkolationschwelle ($T_p = 18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für $\phi = 0,3$ und $W = 40$).

Eine weitere Möglichkeit, die Gültigkeit des Ladungsfluktuationsmodells zu prüfen, ist die mit Photonenkorrelationspektroskopie gemessene Diffusionskonstante D der Tröpfchen heranzuziehen, um die Leitfähigkeit mit Gleichung (4.2) abzuschätzen. Die abgeschätzte Leitfähigkeit kann dann mit der gemessenen verglichen werden. Mit der Stokes-Einstein-Relation $D = \frac{k_B T}{6\pi R_d \eta}$ kann Gleichung (4.2) zu

$$\frac{\sigma_0}{\phi} = D \frac{\epsilon_0 \epsilon R}{R_d^3} \quad (4.3)$$

umgeformt werden. Die Diffusionskonstante für eine AOT-Mikroemulsion mit $\phi = 0,1$ und $W = 40$ ist in der Literatur zu $D \approx 1,6 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ bei $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt worden [12]. Wird R mit Gleichung (4.1) und R_d mit dem äußeren Radius der Mizelle, also mit $R_d \approx R + 10,5 \text{ \AA}$ [24], abgeschätzt und $\epsilon \approx 3$ angenommen, findet sich für die Leitfähigkeit $\sigma_0 \approx 0,8 \cdot 10^{-8} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$. Der in Abbildung 4.2 gezeigte Messwert der $\phi = 0,1$ und $W = 40$ Mikroemulsion bei $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ist $\sigma_0 = 1,5 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$. Die Werte haben die gleiche Größenordnung, was zeigt, dass das Modell von Eicke [94] mit Kallays [95] Erweiterung zur Beschreibung der Daten realistisch ist.

4.1.1.2 Einfluss von Polymeren auf die Leitfähigkeit fern der Perkolaton

Im Folgenden wird der Einfluss der Polymere auf die Leitfähigkeit fern der Perkolaton untersucht.

Das Polymer Polyethylenoxid (PEO)

Der Einfluss von PEO auf die Gleichstromleitfähigkeit wurde mehrfach ausschließlich zur Bestimmung der Perkolatonstemperatur benutzt [8, 16, 20, 170]. Eine Studie untersuchte auch die Leitfähigkeit selbst, jedoch nur oberhalb der Perkolaton [171]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Leitfähigkeit unterhalb der Perkolatonstemperatur untersucht.

Abbildung 4.3 zeigt die Leitfähigkeit σ_0 als Funktion der Temperatur für die Mikroemulsionen mit $\phi = 0,3$ und $W = 40$ bei verschiedenen Polymerinhalten $Z_{\text{PEO}} = \frac{\text{Polymerketten}}{\text{Tröpfchen}}$. Zu erkennen ist dort Perkolaton und Phasenseparation. Die Mikroemulsionen konnten dabei nicht alle im gleichen

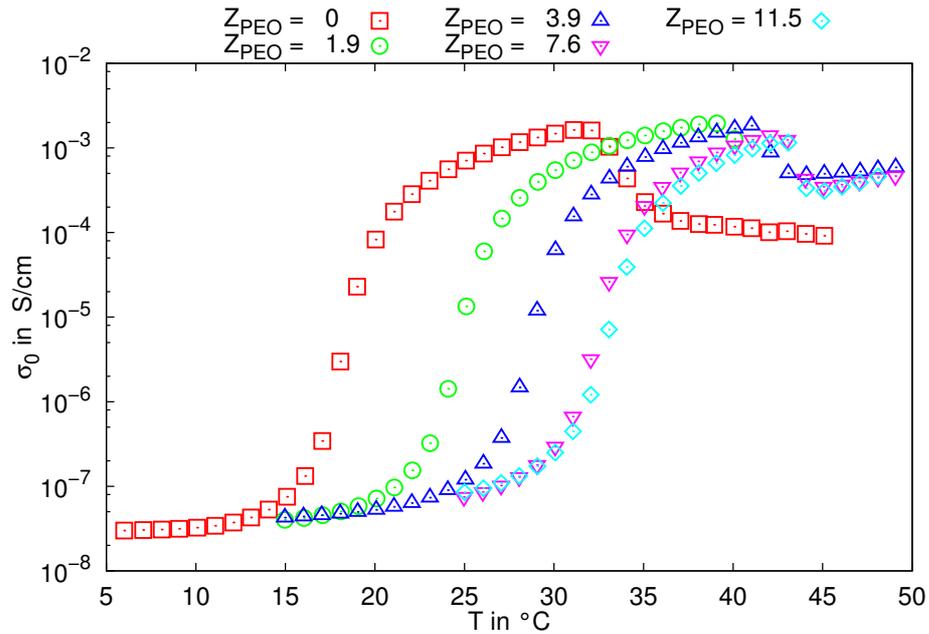


Abbildung 4.3: Leitfähigkeit σ_0 der Mikroemulsionen mit $\phi = 0,3$ und $W = 40$ für die verwendeten Polymerinhalte $Z_{\text{PEO}} = \frac{\text{Polymerketten}}{\text{Tröpfchen}}$. Zu erkennen ist jeweils neben dem Perkolationsübergang auch die Phasenseparation (vgl. Abbildung 4.1).

Temperaturbereich gemessen werden, da sich mit Zugabe von PEO eine untere Stabilitätsgrenze in der Temperatur ausbildet, unterhalb der das Polymer ausfällt. Die Temperatur dieser Stabilitätsgrenze steigt stark an mit zunehmendem Z_{PEO} wodurch Mikroemulsionen mit hohem Z_{PEO} nur oberhalb Raumtemperatur stabil waren. Eine mögliche Erklärung für die untere Stabilitätsgrenze ist, dass das Polymer mehr als ein Tröpfchen braucht, um sich in den Tröpfchen zu lösen, also bereits Cluster vorliegen müssen. Bei geringeren Temperaturen werden die Tröpfchen voneinander getrennt, wodurch dem Polymer keine Cluster zum Lösen zur Verfügung stehen [100, 101]. Schübel et al. haben auch mit Kleinwinkelneutronenstreuung beobachtet, dass PEO Aggregate von Tröpfchen braucht, um sich in der Mikroemulsion zu lösen [170].

Dass sich die PEO-Ketten nicht in einzelnen Tröpfchen lösen, ist überraschend, da der Gyrationradius R_G des verwendeten PEO² kleiner ist als der des Tröpfchens. Während R_G je nach Quelle aus dem Skalengesetz von Kawaguchi³ mit $R_G \approx 31 \text{ \AA}$ [172] oder von Mark und Flory⁴ mit $R_G \approx 25 \text{ \AA}$ [173] bestimmt werden kann, findet sich für den Radius des Tröpfchens $R \approx 56 \text{ \AA}$ (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Verstanden werden kann dies dadurch, dass Polymer und Tensidschicht miteinander wechselwirken, wodurch sich beide gegenseitig beeinflussen. Auf diese Wechselwirkung zwischen PEO und der AOT-Schicht wird in Abschnitt 4.1.2.2 auf Seite 66 näher eingegangen.

Eine Möglichkeit den Polymereinfluss auf die Leitfähigkeit fern der Perkolations zu bestimmen, obwohl die Mikroemulsionen nicht alle im gleichen Temperaturbereich gemessen werden konnten,

² Das Molekulargewicht des verwendeten PEO ist $M_W = 6000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, siehe Abschnitt 3.4.1.

³ Dort ist $\langle R_G^2 \rangle = 4,08 \cdot 10^{-2} M_W^{1,16} \frac{\text{\AA}^2}{\text{g/mol}}$ angegeben.

⁴ Dort ist der End-zu-End-Abstand mit $\langle R_{EE}^2 \rangle = 6 \cdot 10^{-1} \frac{M_W}{\text{g/mol}} \text{\AA}^2$ angegeben. Der Gyrationradius kann über $R_G = \sqrt{\frac{\langle R_{EE}^2 \rangle}{6}}$ daraus berechnet werden, siehe Abschnitt 2.3.1.

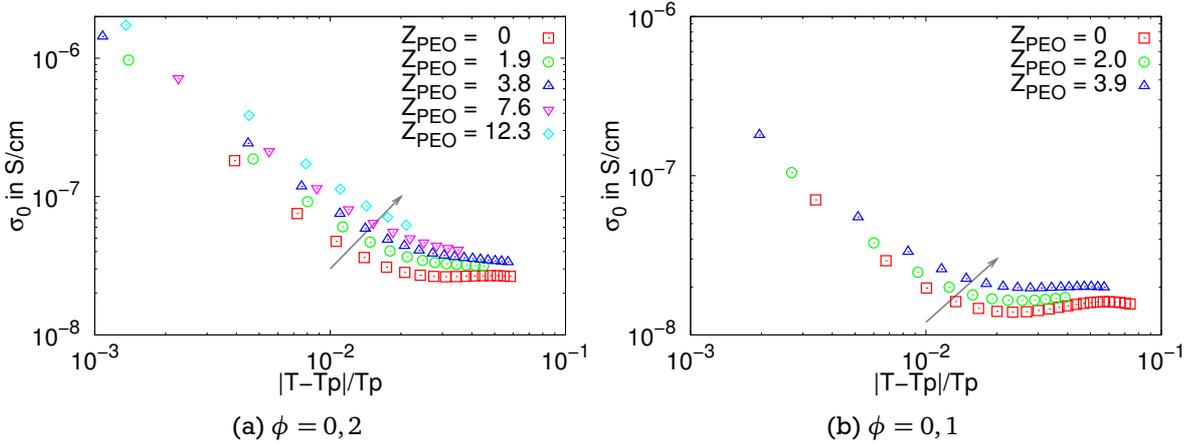


Abbildung 4.4: Leitfähigkeit σ_0 unterhalb der Perkolationsgrenze als Funktion des normierten Abstands $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ von der Perkolations-temperatur für die verschiedenen Polymerinhalte Z_{PEO} bei $\phi = 0,2$ (a) und $\phi = 0,1$ (b). Die grauen Pfeile verdeutlichen einen Anstieg der Leitfähigkeit unter Zugabe von PEO. Dasselbe Verhalten konnte auch für $\phi = 0,3$ beobachtet werden. In allen Fällen war $W = 40$.

ist die Leitfähigkeit unterhalb der Perkolationsgrenze gegen den normierten Abstand $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ von der Perkolations-temperatur T_p aufzutragen. Da die Leitfähigkeit nach Abschnitt 2.2.2.2 auf Seite 22 ein Skalenverhalten $\sigma_0 \propto \left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|^{-s}$ zeigt, kann so der Einfluss der Perkolations-temperatur ausgeglichen werden. Hierfür wird die in Abschnitt 4.1.2 auf Seite 63 diskutierte Perkolations-temperatur T_p verwendet. Abbildung 4.4 zeigt diese Auftragung für einige mit PEO gemessenen Proben.

Die Abbildungen zeigen einen Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmendem Polymerinhalt Z_{PEO} . Hierfür gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Zum einen zeigen Streuexperimente eine Abnahme des Radius der Tröpfchen mit zunehmendem Polymerinhalt [129, 170], was zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt (vgl. Abbildung 4.2). Zum anderen kann auch eine erhöhte Beweglichkeit der Ionen in der Mikroemulsion zu einer erhöhten Leitfähigkeit führen. Weiterhin kann das PEO auch Ionen einbringen, die ebenfalls zu einer erhöhten Leitfähigkeit führen. Insgesamt ist eine Kombination der Gründe am wahrscheinlichsten. Eine höhere Beweglichkeit der Ionen wird auch durch die Analyse der Clusterrelaxation bei den Mikroemulsionen mit PEO in Abschnitt 4.2.1.2 gestützt.

Das Polymer NG₇₄

Den Einfluss des Polymers NG₇₄ auf die Leitfähigkeit fern der Perkolationsgrenze zu bestimmen, ist im Vergleich zu den Messungen mit PEO einfach, da keine untere Stabilitätsgrenze in der Temperatur beobachtet wurde. Daher war bei allen Proben Messen bei geringen Temperaturen (fern der Perkolationsgrenze) möglich.

Abbildung 4.5 zeigt die Leitfähigkeit als Funktion des Polymerinhalts $Z_{NG_{74}}$ für vier Temperaturen. Zu erkennen ist ein Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur. Dies ist laut Ladungsfluktuationsmodell aus Abschnitt 2.2.2.1 auch zu erwarten.

Weiterhin ist zu beobachten, dass die Leitfähigkeit mit zunehmendem Polymerinhalt gleich bleibt oder leicht ansteigt. Zu erwarten wäre gewesen, dass die Leitfähigkeit sich eher verringert, da der

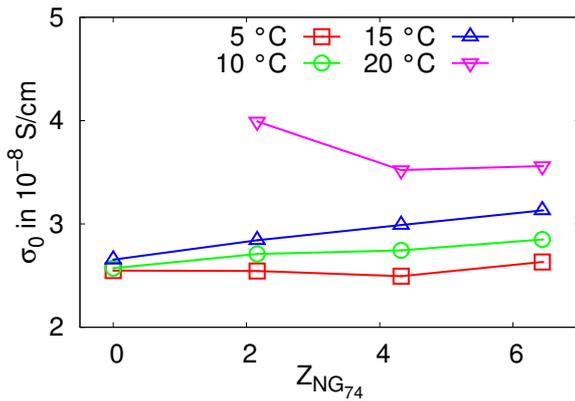


Abbildung 4.5: Leitfähigkeit σ_0 der Mikroemulsionen ($\phi = 0,2$ und $W = 40$) mit NG_{74} als Funktion des Polymerinhalts $Z_{NG_{74}}$ für vier Temperaturen. Die Leitfähigkeit der $Z_{NG_{74}} = 0$ Mikroemulsion ist bei 20 °C nicht gezeigt, da sie aufgrund der nahen Perkolation ($T_p = 21,6$ °C) viel größer und für den Vergleich nicht relevant ist.

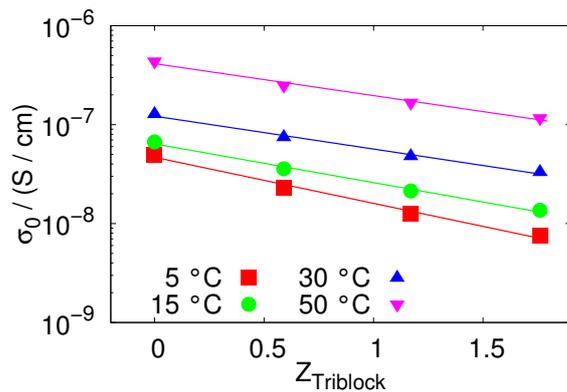


Abbildung 4.6: Leitfähigkeit σ_0 der Mikroemulsion mit $\phi = 0,1$ und $W = 10$ als Funktion des Polymerinhalts $Z_{Triblock}$ für vier Temperaturen. Die Linien sind Exponentialfunktionen und dienen als Führungslinien für das Auge.

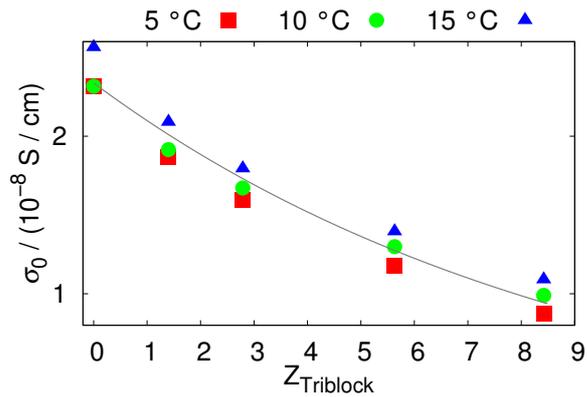
lipophile Teil eine Art Corona um das Tröpfchen bildet [174], und so den hydrodynamischen Radius erhöht, was wiederum die Beweglichkeit reduziert. Dies sollte die Leitfähigkeit nach Abschnitt 2.2.2.1 verringern, was aber nicht beobachtet wird.

Das Triblockcopolymer PEO-PI-PEO

Wie mit dem Polymer NG_{74} zeigen auch Mikroemulsionen mit dem PEO-PI-PEO-Triblockcopolymer keine untere Stabilitätsgrenze. Die Leitfähigkeit fern der Perkolation als Funktion des Polymerinhalts $Z_{Triblock}$ einer Mikroemulsion mit $\phi = 0,1$ und $W = 10$ ist in Abbildung 4.6 dargestellt und lässt eine Verringerung der Leitfähigkeit mit zunehmendem $Z_{Triblock}$ erkennen. Dies ist zu erwarten, da die Polymerketten die Beweglichkeit der Tröpfchen reduzieren. Dafür kann das Polymer die Tröpfchen zum einen dekorieren, und zum anderen können Tröpfchen durch den Triblock verbunden werden. Beides reduziert die Beweglichkeit der Tröpfchen [12] (Absatz 2.3.3).

Um einschätzen zu können, ob Dekoration oder Verbindung zu erwarten sind, sind Tröpfchendurchmesser D_T , mittlerer Tröpfchenabstand d_T und End-zu-End-Abstand R_{EE} des Mittelblocks wichtig (siehe Abschnitt 2.3.3). Nach Abschnitt 2.2.1 auf Seite 18 findet sich $D_T \approx 50$ Å. Mit Abschnitt 2.3.1 auf Seite 34 kann $R_{EE} \approx 100$ Å abgeschätzt werden [175]. Der mittlere Abstand zwischen den Tröpfchen kann mit Gleichung 2.28 auf Seite 20 mit $d_T \approx 75$ Å abgeschätzt werden. Aufgrund der Längen sollte in diesem Fall Vernetzung der Tröpfchen bevorzugt werden. Da die Endgruppen allerdings relativ kurz sind, sind die Polymere nur relativ schwach in den Tröpfchen verankert [156]. Zusammen mit der geringen Anzahl Polymerketten je Tröpfchen erklärt dies, warum nur ein geringer Einfluss beobachtet werden kann.

Abbildung 4.7: Leitfähigkeit σ_0 der $\phi = 0,2$ und $W = 40$ Mikroemulsion mit dem Triblockcopolymer als Funktion des Polymerinhalts Z_{Triblock} für verschiedene Temperaturen. Die graue Linie ist eine Exponentialfunktion und dient als Führungslinie für das Auge.



Die Leitfähigkeit fern der Perkolationsgrenze als Funktion von Z_{Triblock} der Mikroemulsionen mit $\phi = 0,2$ und $W = 40$ ist in Abbildung 4.7 zu sehen, und zeigt ebenfalls eine mit steigendem Polymerinhalt sinkende Leitfähigkeit. Wie zuvor können hier $D_T \approx 132 \text{ \AA}$ und $d_T \approx 190 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Da in diesem Fall Abstand und Durchmesser der Tröpfchen größer sind, als der End-zu-End-Abstand des Polyisoprens, wird das Polymer die Tröpfchen überwiegend dekorieren. Dies erhöht den hydrodynamischen Radius und reduziert damit die Leitfähigkeit.

Ein Vergleich der Absolutwerte von σ_0 in den Abbildungen 4.6 ($W = 10$) und 4.7 ($W = 40$) lässt einen deutlich größeren Einfluss des Polymers bei kleinen Tröpfchen erkennen. Zusätzlich ist dort die Anzahl an Polymerketten je Tröpfchen viel geringer. Dies stützt die Vermutung, dass bei kleinen Tröpfchen eher Vernetzung oder Verbindung der Tröpfchen vorliegt. Bei größeren Tröpfchen ist dann entsprechend von Dekoration oder Schlaufenbildung auszugehen.

Vergleich der Polymere

Ein Vergleich des Einflusses der Polymere auf die Gleichstromleitfähigkeit zeigt sehr unterschiedliche Einflüsse der Polymere. Während das PEO die Leitfähigkeit erhöht, beeinflusst der Diblock die Leitfähigkeit kaum, und der Triblock verringert sie. Beim Triblock ist der Einfluss am einfachsten zu erklären, wird doch die Beweglichkeit der Tröpfchen durch Dekoration (hydrodynamischer Radius) oder Vernetzung verringert. Bei PEO kommen mehrere Gründe für die höhere Leitfähigkeit in Betracht, wie durch das Polymer erhöhte Beweglichkeit der Ionen in der Schale oder zusätzlich eingebrachte Ionen. Beim Polymer NG₇₄ sollte eine verringerte Beweglichkeit durch höheren hydrodynamischen Radius die Leitfähigkeit zwar verringern, was aber durch einen zusätzlichen Effekt wie zusätzlich eingebrachte Ionen ausgeglichen wird.

4.1.2 Perkolationstemperatur und Phasenseparation

Die Perkolationstemperatur von AOT-Mikroemulsionen hängt von der Größe der Tröpfchen, der Stabilität der Tensidschicht und der Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen ab (Abschnitt 2.2.2). Die letzteren beiden Eigenschaften können durch Zugabe z.B. von Salzen oder Polymeren beeinflusst werden, wodurch die Perkolationstemperatur verschoben wird [19, 20, Referenzen dort].

Da die Perkolationstemperatur durch bereits geringe Verunreinigungen stark verschoben wird, werden im Folgenden immer nur Mikroemulsionen aus dem gleichen Ansatz verglichen (Abschnitt 3.4.2). Das bedeutet, dass alle Mikroemulsionen mit dem gleichen Polymer aus derselben polymerfreien Mikroemulsion gemischt wurden. Zur Verdeutlichung der Variation der Perkolationstemperatur T_p und Phasenseparationstemperatur T_C für verschiedene Ansätze sind diese für die polymerfreien Mikroemulsionen mit $\phi = 0,2$ und $W = 40$ in Tabelle 4.2 dargestellt.

Die Perkolationstemperaturen weichen um bis zu 1,9 K voneinander ab. Die Abweichung der Temperaturen für die Phasenseparation ist 3 K. Die Differenz zwischen T_p und T_C ist $T_C - T_p = (9,8 \pm 0,7)$ K und ist im Rahmen der Genauigkeit der einzelnen Temperaturen gleich.

Serie:	PEG	NG ₇₄	Triblock
$T_p =$	$(20,3 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$	$(21,6 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$	$(22,2 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$
$T_C =$	$(29,5 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$	$(31,5 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$	$(32,5 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 4.2: Perkolationstemperaturen T_p und Phasenseparationstemperaturen T_C für die polymerfreien Mikroemulsionen mit $\phi = 0,2$ und $W = 40$ aus den verschiedenen Serien.

4.1.2.1 Einfluss des Volumenanteils und der Tröpfchengröße auf Perkolationstemperatur und Phasenseparation polymerfreier Mikroemulsionen

Abbildung 4.8(a) zeigt Perkolationstemperatur T_p und Phasenseparationstemperatur T_C als Funktion des Volumenanteils ϕ bei $W = 40$. Während T_p mit zunehmendem ϕ kleiner wird, ändert sich T_C kaum.

Messungen zeigen, dass auch die Größe der Tröpfchen einen Einfluss auf das Perkulationsverhalten einer Mikroemulsion hat. Abbildung 4.8(b) zeigt T_p und T_C als Funktion des Tröpfchenradius R aus Gleichung (4.1) und lässt ein Kleinerwerden von T_p und T_C bei größer werdenden Tröpfchen erkennen. Auffällig dabei ist, dass die Mikroemulsion mit dem kleinsten Radius ($R \approx 16 \text{ \AA}$, $W = 10$) nicht in den systematischen Verlauf der anderen Messungen passt. Dies liegt vermutlich an einer stark attraktiven Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen, die bei kleinen R auftritt (Abschnitt 2.2.3.2) [99, 119, 176].

Die ϕ -Abhängigkeit der Perkulations- und Phasenseparationslinie in Abbildung 4.8(a) kann mit dem Modell der Yukawaflüssigkeit für Mikroemulsionen über Gleichung (2.35) mit

$$K(T)\phi = \begin{cases} C(\zeta, \phi) & : \text{ Phasenseparation} \\ C(\zeta, 0)/\lambda & : \text{ Perkolation} \end{cases} \quad (4.4)$$

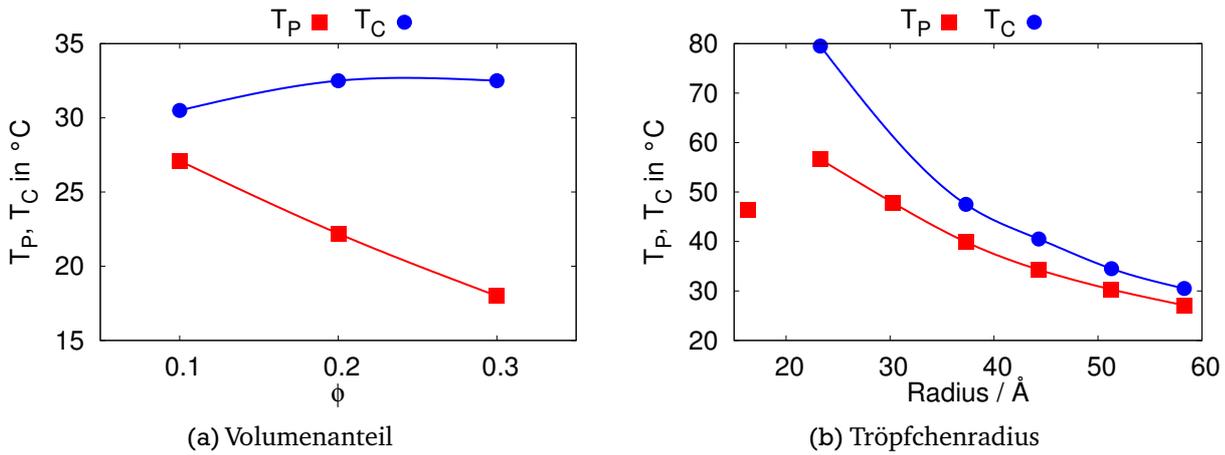


Abbildung 4.8: Perkolations- T_P und Phasenseparations- T_C polymerfreier Mikroemulsionen als Funktion von Volumenanteil ϕ bei konstantem $W = 40$ (a) und Radius R bei konstantem $\phi = 0,1$ (b) der Tröpfchen. Der Radius ist dabei mit Gleichung (4.1) bestimmt worden. Die Linien sind Führungslinien für das Auge. Die Fehler sind bei T_C ungefähr so groß wie die Symbole und bei T_P deutlich kleiner.

aus Abschnitt 2.2.2.3 beschrieben werden. Die Funktion $C(\zeta, \phi)$ ist auf Seite 25 beschrieben. Abbildung 4.9 zeigt T_P und T_C als Funktion von ϕ , wobei die Linien Anpassungen von Gleichung 4.4 sind und die Stärke $K(T)$ des Yukawapotentials wie in Gleichung (2.38) mit

$$K(T) = K_0 \frac{\zeta^2}{e^{\lambda T}} (1 + K_1 T + K_2 T^2 + K_3 T^3) \quad (4.5)$$

angenommen ist. Dabei sind K_0 , K_1 , K_2 und K_3 Koeffizienten und damit Anpassungsparameter, und ζ ist die auf die Tröpfchengröße normierte inverse Reichweite des Yukawapotentials. Die für Abbildung 4.9 verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Angepasst wurden K_0 , ζ , λ und K_3 an die Daten in Abbildung 4.9. Die Werte der Parameter K_1 und K_2 wurden aus der Literatur übernommen [33].

Der hier gefundene Wert für K_0 ist deutlich kleiner als der in der Literatur angegebene Wert⁵ $K_0 \approx -5300$ [33]. Da hier aber K_3 mit $K_3 \approx 3,762 \cdot 10^{-8} \text{K}^{-3}$ leicht größer ist als der dort mit $K_3 \approx 3,757 \cdot 10^{-8} \text{K}^{-3}$ ergeben sich bei Raumtemperatur vergleichbare Stärken des Yukawapotentials. Die Form von $K(T)$ ist mit den hier gefundenen Werten aber leicht von der in der Arbeit von Cametti et al. gefundenen verschieden. Die inverse normierte Reichweite ζ ist schwer mit Werten aus der Literatur zu vergleichen, da Cametti et al. das Ergebnis für diese in ihrem Bericht mit kubischer Näherung von $K(T)$ nicht angegeben haben [33]. In ihrem Bericht mit quadratischer Näherung geben sie $\zeta = 0,73$ an, was in der gleichen Größenordnung wie der hier bestimmte Wert ist. Der hier bestimmte Wert des Parameters λ weicht von dem in der Literatur mit $\lambda = 0,75$ angegebenen Wert nicht signifikant ab [33].

⁵ Beim Nachschlagen der Werte in den Arbeiten von Cametti et al. ist zu beachten, dass in den Arbeiten nicht die absolute Temperatur als Variable für die Näherung von $K(T)$ verwendet wurde [33,35].

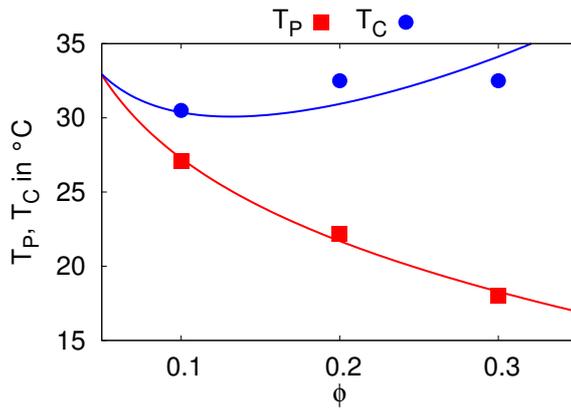


Abbildung 4.9: Perkolations- und Phasenseparationstemperatur als Funktion des Volumenanteils ϕ der Tröpfchen. Die Linien sind Anpassungen der nach T aufgelösten Gleichung (4.5) (Gleichung (2.39) auf Seite 26). Fehler siehe Abbildung 4.8

Parameter	Wert
K_0	$-1,0 \cdot 10^2$
K_1	$-1,005 \cdot 10^{-2} \text{K}^{-1}$
K_2	$3,365 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-2}$
K_3	$-3,762 \cdot 10^{-8} \text{K}^{-3}$
ζ	0,41
λ	0,6873

Tabelle 4.3: Parameter für das Phasendiagramm in Abbildung 4.9. K_1 und K_2 sind aus der Literatur übernommen [33]. K_0 und ζ sind stark korreliert, so dass die Fehler deutlich größer sind, als der Werte selbst groß ist.

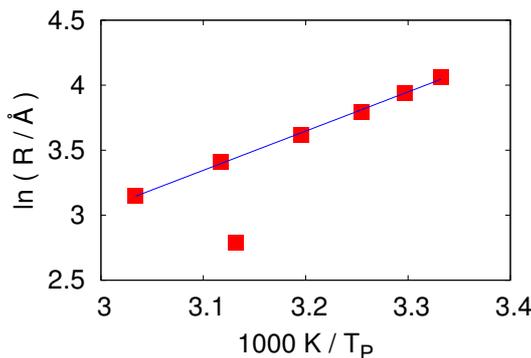


Abbildung 4.10: Logarithmus des Radius als Funktion der inversen Perkolationsstemperatur. Die Punkte liegen wie von Gleichung (4.6) vorhergesagt auf einer Geraden, außer dem zu $R \approx 16 \text{ \AA}$ gehörenden Punkt.

Die Verwendung der Persistenzlänge aus Abschnitt 2.2.2.4 auf Seite 26 erlaubt eine Beschreibung der Perkolationsstemperatur als Funktion des Radius. Zusätzlich erlaubt Gleichung 2.42 mit

$$\ln(R/a) = \frac{4\pi\kappa}{k_B T_P} \quad (4.6)$$

die Bestimmung der Biegesteifigkeit κ der Tensidmembran der Mizellen (Abschnitt 2.2.2.4). Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante und a eine molekulare Größe, welche ungefähr der Größe eines Tensidmoleküls entspricht ($\approx 10 \text{ \AA}$). Der logarithmische Radius sollte also proportional zur inversen Perkolationsstemperatur sein. Abbildung 4.10 zeigt den logarithmischen Radius R als Funktion der inversen Perkolationsstemperatur. Die eingezeichnete Linie ist eine Anpassung nach Gleichung (4.6) Der Radius wurde wieder mit Gleichung (4.1) bestimmt.

Die Biegesteifigkeit lässt sich mit der in Abbildung 4.10 gezeigten Anpassung zu $\kappa \approx 3,3 \cdot 10^{-21} \text{ J} \approx 0,8 k_B T$ abschätzen. Dafür wurde wie in der Literatur $a = 10 \text{ \AA}$ angenommen [83]. In

der Literatur werden verschiedene Methoden zur Bestimmung des Biegemoduls verwendet. So verglich Meier ebenfalls Perkolationstemperatur und Tröpfchengröße und bestimmte den Biegemodul mit Isooktan und Hexan als Öl zu $\kappa \approx 0,9 k_B T$ und $\kappa \approx 1,0 k_B T$ [8]. Van der Linden verwendete Kerreffekt-Messungen und fand $\kappa \approx 0,46 k_B T$ unter Verwendung von Isooktan als Öl [177]. Ellipsometrie wurde von Binks mit Heptan als Öl verwendet und als Biegemodul $\kappa \approx 1,1 k_B T$ gefunden [178].

Eine der direktesten, aber auch aufwendigsten Methoden zur Bestimmung des Biegemoduls ist die Messung der Membranfluktuationen mittels Neutronenspinchospektroskopie (neutron spin echo spectroscopy, NSE). Für Systeme mit Decan als Öl fanden Nagao $\kappa \approx 1,4 k_B T$ [179], Huang $\kappa \approx 5,0 k_B T$ [180], Farago $\kappa \approx 3,0 k_B T$ [181] und $\kappa \approx 3,8 k_B T$ [182], Kawabata $\kappa \approx 0,3 k_B T$ [183] und Kitchens $\kappa \approx 0,22 k_B T$ [184]. In einer der neuesten Arbeiten verwendete Spehr Toluol als Öl und fand $\kappa \approx 0,3 k_B T$ [3]. Insgesamt variieren die Werte zwischen $\kappa \approx 0,2 k_B T$ bis $\kappa \approx 1,4 k_B T$, oder auch bis $\kappa \approx 5,0 k_B T$, wenn man die Werte von Farago und Huang berücksichtigt.

Der in dieser Arbeit ermittelte Wert passt also gut zu den in der Literatur angegebenen. Das rechtfertigt nochmals Gleichung (4.6) zur Bestimmung der Biegesteifigkeit zu verwenden.

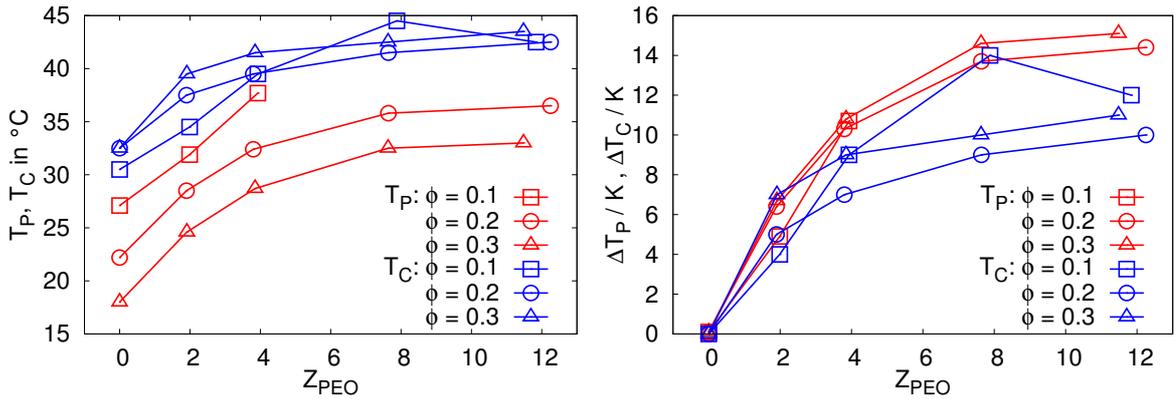
4.1.2.2 Einfluss von Polymeren auf Perkolationstemperatur und Phasenseparation

Polymere können die Perkolationschwelle und Phasenseparation in Mikroemulsionen auf mehrere Arten beeinflussen. Zum einen können Homopolymere an der Tensidschicht adsorbieren, zum anderen amphiphile Polymere in der Tensidschicht eingebaut werden. Beides kann die Stabilität der Tensidschicht, amphiphile Polymere zusätzlich die Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen beeinflussen (Abschnitt 2.3). Ein in der Ölphase gelöstes Polymer kann Verarmungswechselwirkung verursachen und so ebenfalls die Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen verändern. Diese Effekte wurden in Abschnitt 2.3 näher beschrieben.

Von den hier untersuchten Polymeren ist zu erwarten, dass sich das PEO in der Wasserphase löst und an der Wasser-AOT-Grenzschicht anlagert. Beim Polymer NG₇₄ und dem Triblockcopolymer handelt es sich um amphiphile Polymere. Daher ist zu erwarten, dass sie sich in die Tensidschicht einbauen. So sollten die beiden amphiphilen Polymere die Phasenübergänge grundsätzlich anders beeinflussen als das Homopolymer.

Polyethylenoxid (PEO)

Die Temperaturen T_p und T_c des Perkolationsübergangs und der Phasenseparation als Funktion des Polymerinhalts $Z_{\text{PEO}} = \frac{\text{Polymerketten}}{\text{Tröpfchen}}$ an PEO sind in Abbildung 4.11(a) zu sehen. Die Verschiebungen $\Delta T_p = T_p - T_{p,Z=0}$ und $\Delta T_c = T_c - T_{c,Z=0}$ dieser Größen sind in Abbildung 4.11(b) dargestellt, wobei $T_{p,Z=0}$ und $T_{c,Z=0}$ die Perkolations- und Phasenseparationstemperatur der entsprechenden polymerfreien Mikroemulsionen sind. Die Abbildungen zeigen eine Verschiebung von T_p und T_c zu höheren Temperaturen mit zunehmendem Polymerinhalt. Dabei zeigen beide Temperaturen zunächst einen starken Anstieg und gehen dann in ein Plateau über. Der Übergang in ein Plateau zeigt sich bei T_c bereits bei geringeren Z_{PEO} , und die Verschiebung ist auch absolut deutlich geringer. Weiterhin ist die Verschiebung der T_p und T_c kaum vom Volumenanteil ϕ abhängig.



(a) Absolute Temperaturen

(b) Verschiebung der Temperaturen

Abbildung 4.11: Links (a): Temperaturen T_P und T_C der Perkolation und Phasenseparation als Funktion des Polymerinhalts Z_{PEO} für die gemessenen ϕ . Rechts (b): Verschiebungen $\Delta T_P = T_P - T_{P,Z=0}$ und $\Delta T_C = T_C - T_{C,Z=0}$ der Perkulations- und Phasenseparationstemperatur als Funktion des Polymerinhalts Z_{PEO} für die gemessenen ϕ . Dabei sind $T_{P,Z=0}$ und $T_{C,Z=0}$ Perkulations- und Phasenseparationstemperatur der entsprechenden polymerfreien Mikroemulsionen. Bei der Reihe mit $\phi = 0,1$ konnte für $Z_{\text{PEO}} \gtrsim 4$ keine Perkolation mehr beobachtet werden.

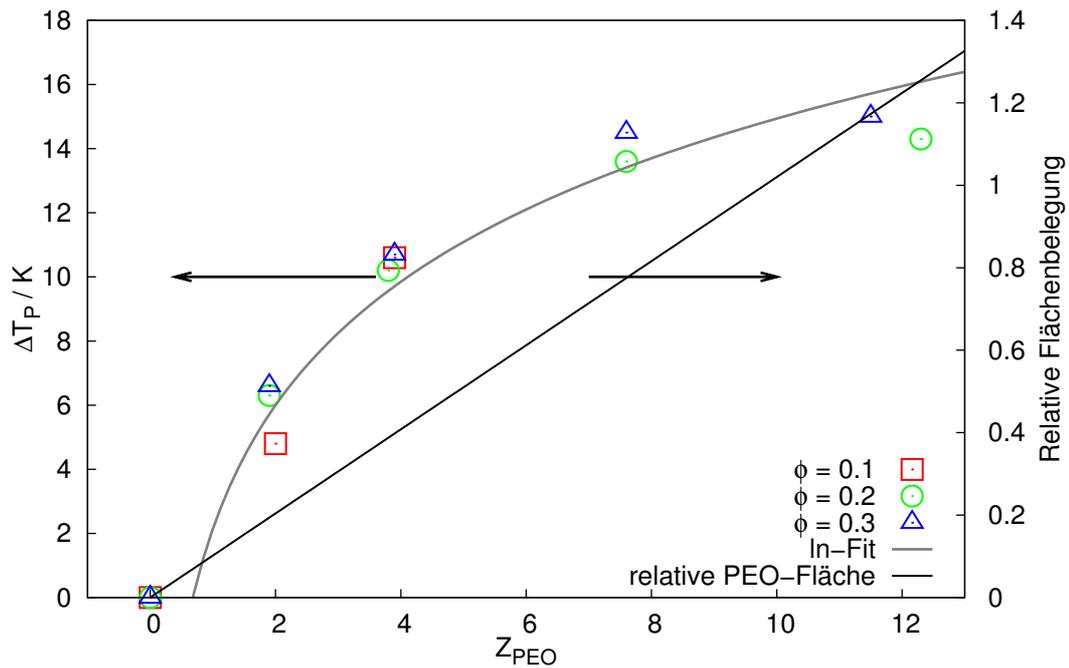


Abbildung 4.12: Verschiebung der Perkolationstemperatur gegen Anzahl PEO-Ketten je Tröpfchen. Die graue Linie ist eine angepasste Logarithmusfunktion nach Gleichung (4.7), die schwarze Linie gibt die abgeschätzte relative Flächenbelegung der Wasser-AOT-Grenzschicht mit PEO an.

Beschreibung über Biegesteifigkeit: Von PEO ist bekannt, dass es attraktiv mit ionischen Tensiden wechselwirkt, also an diesen Grenzschichten adsorbiert wird [185, 186]. In Abschnitt 2.3.2 wurde beschrieben, dass sich der Biegemodul der Tensidschicht durch die Adsorption eines Po-

lymers erhöht. Zusätzlich zeigt Gleichung (2.44) auf Seite 27, dass die Perkolations-temperatur proportional zum Biegemodul ist. Zusammen mit Gleichung (2.51) von Seite 37 gilt:

$$\Delta T_p \propto \Delta K \propto \beta_1 + \beta_2 \ln(c_{\text{Polymer}}) + \beta_3 \ln(N). \quad (4.7)$$

Dabei sind die β_1 , β_2 und β_3 nicht näher bestimmte Konstanten, N ist der Polymerisierungsgrad und c_{Polymer} die Konzentration des adsorbierten Polymers in der Mikroemulsion.

In den Messungen wurde der Polymerisierungsgrad des PEO nicht variiert, so dass der dritte Term in Gleichung (4.7) konstant bleibt. Die Gleichung vereinfacht sich dadurch zu

$$\Delta T_p \propto \Delta K \propto \beta_0 + \beta_2 \ln(Z_{\text{PEO}}). \quad (4.8)$$

Dabei ist hier die Konzentration c_{Polymer} durch Z_{PEO} ersetzt worden, und β_0 ist eine nicht näher bestimmte Konstante. Abbildung 4.12 zeigt nochmals die bereits in Abbildung 4.11(b) gezeigte Verschiebung ΔT_p der Perkolations-temperatur als Funktion des Polymerinhalts Z_{PEO} . Zusätzlich ist eine Anpassung von Gleichung 4.8 gezeigt, welche die Daten gut beschreibt. Die Werte der β_i einschließlich den vom Anpassungsverfahren angegebenen Genauigkeiten waren $\beta_0 = 2,1 \pm 0,7$ und $\beta_2 = 5,6 \pm 0,6$.

Da $T_p \propto K$ gilt, sollte auch $\frac{\Delta T_p}{T_p} \propto \frac{\Delta K}{K}$ gelten. So kann die relative Änderung des Biegemoduls abgeschätzt werden. Im Fall der größten gemessenen Polymerkonzentration erhöht sich die Biege-steifigkeit somit um $\frac{\Delta K}{K} \approx 0,05 = 5\%$.

Zusätzlich ist in Abbildung 4.12 eine Abschätzung der relativen Grenzflächenabdeckung durch PEO eingezeichnet. Dabei ist angenommen worden, dass PEO eine Fläche von $A \approx 30 \frac{\text{\AA}^2}{\text{Monomer}}$ einnimmt [187], und die Grenzfläche Wasser zu AOT wurde mit 4000\AA^2 abgeschätzt.

Die Änderung des Biegemoduls durch Polymerzugabe kann auch mit anderen Methoden bestimmt werden. Kerreffektmessungen bestätigen in der Literatur die logarithmische Abhängigkeit des Biegemoduls von der PEO-Konzentration [7]. Dies bestätigt die Interpretation, dass die Verschiebung der Perkolations-temperatur durch eine Versteifung der Tensidschicht verursacht wird. Die anschauliche Betrachtung der relativen Flächenbelegung der Wasser-AOT-Grenzfläche und die Beobachtung einer Sättigung bei hoher Grenzflächenabdeckung rundet das Bild ab.

Beschreibung als Yukawaflüssigkeit: Alternativ zur Interpretation des Einflusses von PEO auf die Phasenübergänge als Änderung der Steifigkeit der Tensidschicht, kann das Potential in der Beschreibung als Yukawaflüssigkeit untersucht werden. Der einfachste Ansatz dabei ist, dass die Zugabe des Polymers nur die Gesamtstärke des Potentials K_0 und die Wahrscheinlichkeit mit der Tröpfchen verbunden sind, welche proportional zu λ ist, verändert. Dieser Ansatz wird hier und auch für die anderen Polymere verwendet.

Perkolations- und Phasenseparationstemperatur als Funktion des Volumenanteils sind mit Anpassungen des Modells der Yukawaflüssigkeit für die verschiedenen Z_{PEO} in den Abbildungen 4.13 dargestellt. Zu erkennen ist in den Abbildungen zum einen, dass sich der Schnittpunkt der Perkolationslinie mit zunehmendem Polymerinhalt zu größeren ϕ hin verschiebt. Dadurch wird der

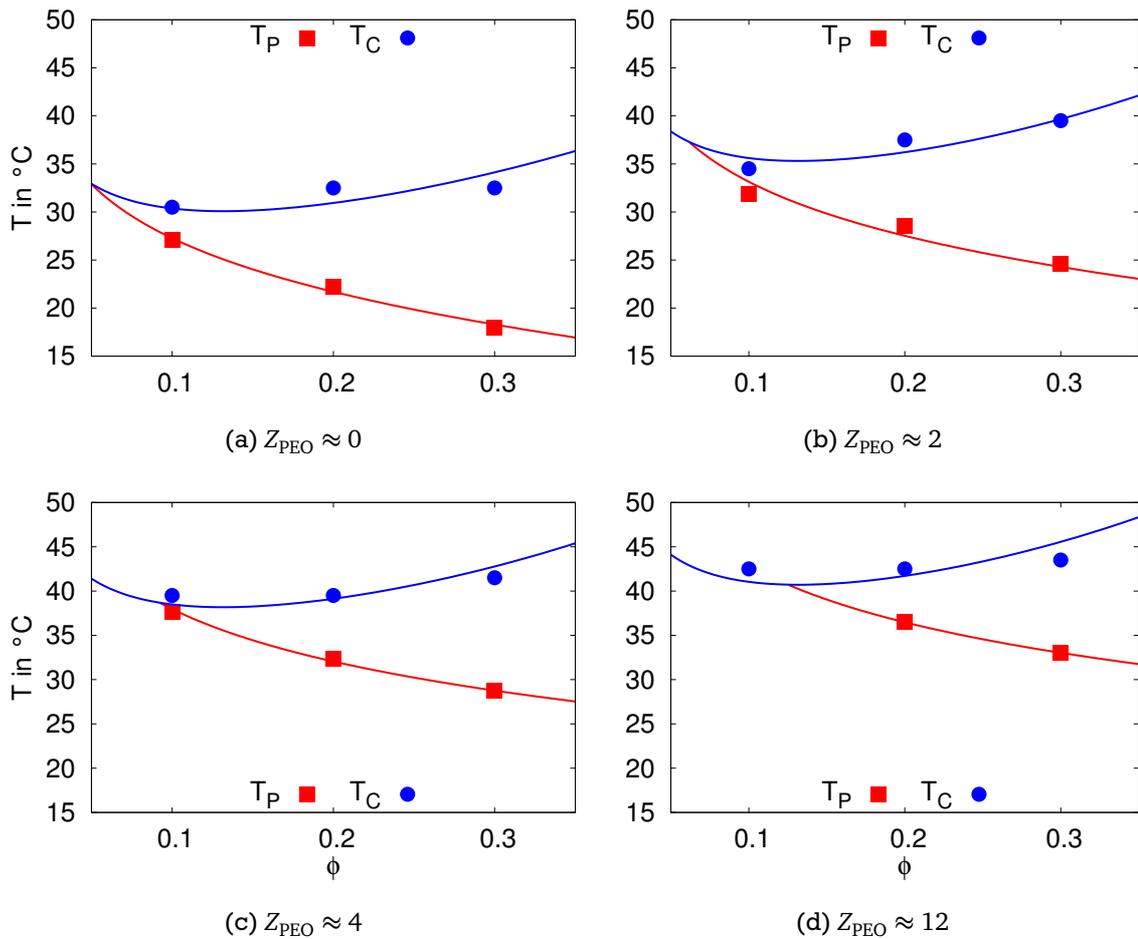


Abbildung 4.13: Perkolations- und Phasenübergangstemperaturen T_P und T_C für die Mikroemulsionen ohne und mit PEO als Funktion des Volumenanteils ϕ . Die angegebenen Werte für Z_{PEO} sind nominelle Werte. Die tatsächlichen Z_{PEO} wichen maximal 5 % ab. In allen Fällen war das molare Wasser-zu-Tensidverhältnis $W = 40$. Für $Z_{PEO} \approx 8$ ergeben sich nahezu identische Werte wie für $Z_{PEO} \approx 12$ und werden daher nicht gezeigt.

Abbildung 4.14: Parameter K_0 und λ der Beschreibung als Yukawafüssigkeit in Abhängigkeit von Z_{PEO} . Die Linien sind Führungslinien für das Auge.

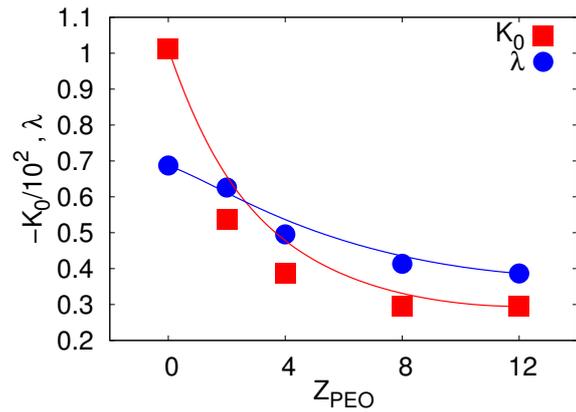
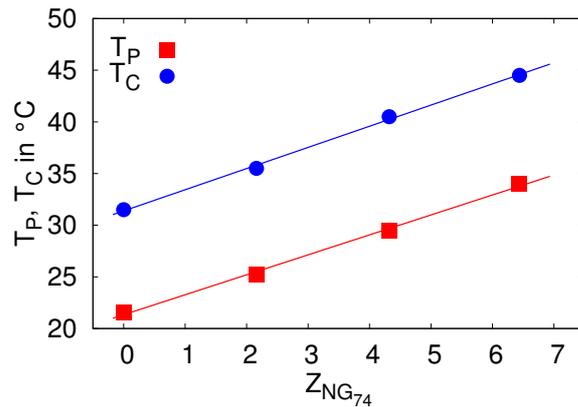


Abbildung 4.15: T_p und T_c als Funktion von $Z_{\text{NG}_{74}}$. Die Geraden verdeutlichen den linearen Zusammenhang. Der Volumenanteil war $\phi = 0,2$ und das molare Wasser-zu-Tensidverhältnis war $W = 40$.



perkolierte Bereich zwischen den beiden Linien kleiner, und bei $\phi = 0,1$ findet bei höheren Z_{PEO} keine Perkolation mehr statt. Zum anderen zeigt sich eine Verschiebung beider Linien zu höherer Temperatur mit zunehmendem Polymerinhalt. Abbildung 4.14 zeigt in Abbildung 4.13 Parameter K_0 und λ als Funktion des Polymerinhalts Z_{PEO} . Beide Parameter zeigen das gleiche Verhalten. Ihre Beträge fallen erst mit zunehmendem Z_{PEO} ab, was bedeutet, dass sich sowohl die Anziehung zwischen den Tröpfchen als auch die Verbindungswahrscheinlichkeit der Tröpfchen verringert. Ab $Z_{\text{PEO}} \approx 8$ bleiben K_0 und λ konstant. Weitere Polymerzugabe beeinflusst die Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen also nicht mehr.

Das Polymer NG₇₄

Der Einfluss des Polymers NG₇₄ auf die Übergangstemperaturen ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Sowohl T_p als auch T_c zeigen einen linearen Anstieg mit wachsendem $Z_{\text{NG}_{74}}$.

Beschreibung über Biegesteifigkeit: Das Polymer besteht aus einem hydrophilen hyperverzweigten PEO-Block und einem lipophilen linearen PPO-Block. Die genaue Struktur ist in Abschnitt 3.4.1 auf Seite 50 dargestellt. Der PEO-Block kann nur zu einem kleinen Teil an der Tensidschicht adsorbieren, da die hyperverzweigte Struktur eine starke Adsorption nicht zulässt. Der PPO-Block wird nicht an der Tensidschicht adsorbiert, sondern bildet eine Corona um das Tröpfchen [174]. Der Einfluss des Polymers auf die Tensidschicht sollte also der eines Polymerpilzes sein, wie in Abschnitt 2.3.3 auf Seite 38 dargestellt. Der Biegemodul sollte sich dann proportional zur Polymerkonzentration erhöhen. Da nach Gleichung (2.44) auf Seite 27 nun $T_p \propto K$ gilt, sollte auch die Änderung der Perkolationstemperatur proportional zur Polymerkonzentration sein, was Abbildung

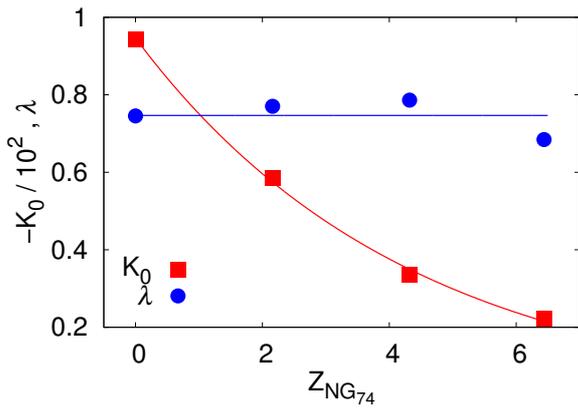


Abbildung 4.16: Stärke K_0 des Yukawapotentials und Anpassungsparameter λ als Funktion des Polymerinhalts Z_{NG74} . Die Linien sind Führungslinien für das Auge.

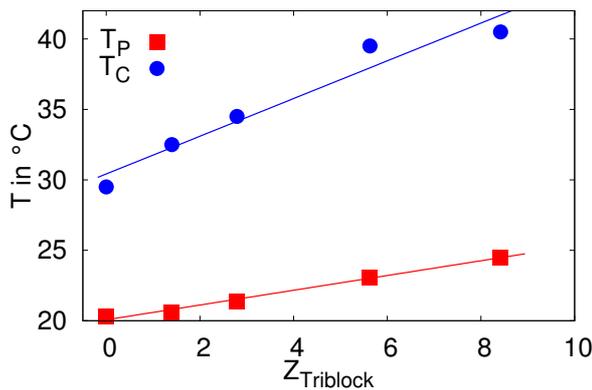


Abbildung 4.17: T_P und T_C als Funktion von $Z_{Triblock}$. Die Geraden verdeutlichen den linearen Zusammenhang. Der Volumenanteil war $\phi = 0,2$ und das molare Wasser-zu-Tensidverhältnis war $W = 40$.

4.15 zeigt. Somit kann der Einfluss des Polymers auf die Perkolations- und Phasentrennungstemperatur über den Einfluss des Polymers auf den Biegemodul der Tensidschicht verstanden werden.

Wird ähnlich wie beim Polymer PEO die maximale relative Änderung der Biegesteifigkeit abgeschätzt, findet sich eine Erhöhung um $\frac{\Delta K}{K} \approx 0,04 = 4\%$

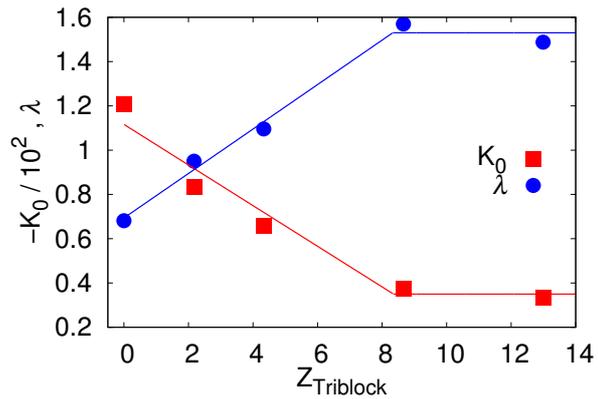
Beschreibung als Yukawafälligkeit: Um den Einfluss des Polymers NG_{74} auf das Phasenverhalten in der Beschreibung als Yukawafälligkeit zu untersuchen, könnten wieder Darstellungen ähnlich denen in Abbildung 4.13 gezeigt werden. Da jede dieser Abbildungen nur zwei Punkte zeigen würde, wird darauf verzichtet. Dennoch können ähnlich zur Betrachtung mit PEO die Parameter K_0 und λ bestimmt werden. Das Ergebnis dieser Betrachtung ist in Abbildung 4.16 graphisch dargestellt. Der Parameter λ wird kaum durch Polymerzugabe beeinflusst. Der Betrag der Stärke K_0 des Yukawapotentials fällt deutlich ab bei steigendem Z_{NG74} , die Anziehung zwischen den Tröpfchen sinkt also. Dass λ von der Polymerzugabe nicht beeinflusst wird, deutet auf eine unveränderte Verbindungswahrscheinlichkeit der Tröpfchen hin.

In Abschnitt 2.3.3 wurde beschrieben, dass auf ein Kolloidteilchen aufgepfropfte Polymere zu einer Verringerung des Wechselwirkungspotenzials $\Delta V \propto -\Gamma_{\text{Polymer}}^2$ führen, wobei Γ_{Polymer} die Konzentration des Polymers ist. Daher sollte auch $\Delta K_0 \propto -Z_{NG74}^2$ gelten. Dies ist in Abbildung 4.16 nicht der Fall. Daher ist entweder der Ansatz zu stark vereinfacht oder der Einfluss des Polymers NG_{74} auf die Biegesteifigkeit ist dominant.

Das Triblockcopolymer PEO-PI-PEO

Abbildung 4.17 zeigt den Einfluss des Triblockcopolymer auf die Perkolations- und Phasentrennungstemperatur der Mikroemulsion mit Volumenanteil $\phi = 0,2$ und molarem Wasser-zu-

Abbildung 4.18: Stärke K_0 des Yukawapotentials und Anpassungsparameter λ als Funktion des Polymerinhalts Z_{Triblock} . Die Linien sind Führungslinien für das Auge.



Tensidverhältnis $W = 40$. Beide steigen linear mit dem Polymerinhalt an, wobei der Anstieg in T_C deutlich ausgeprägter ist.

Die Mikroemulsionen mit $\phi = 0, 1$, $W = 10$ und Triblockcopolymer zeigten keine Phasenseparation und Perkolation nur im polymerfreien Fall, weswegen sie hier nicht diskutiert werden.

Beschreibung über Biegesteifigkeit: Der Mittelblock des Triblockcopolymer ist deutlich länger als die Endblöcke oder der lipophile Block des Polymers NG₇₄. Daher kann vernachlässigt werden, dass eine Polymerkette an zwei Punkten mit der Tensidschicht verbunden ist. Dann ist wie bei NG₇₄ ein linearer Verlauf der Perkolationstemperatur in Abhängigkeit vom Polymerinhalt zu erwarten, wie er in Abbildung 4.17 auch zu sehen ist.

Die maximale relative Änderung des Biegemodul, kann analog zu den anderen Polymeren mit einer Erhöhung um $\frac{\Delta K}{K} \approx 0,015 = 1,5 \%$ abgeschätzt werden.

Beschreibung als Yukawaflüssigkeit: Eine zum Polymer NG₇₄ identische Analyse des Einflusses des Polymers auf die Parameter K_0 und λ des Modells der Yukawaflüssigkeit liefern die in Abbildung 4.18 dargestellten Werte. Zu erkennen ist, dass die Parameter sich zunächst gegenläufig verhalten (wenn bei K_0 der Betrag betrachtet wird), und dann bei hohen Z_{Triblock} konstant bleiben. Die Anziehung zwischen den Tröpfchen wird also mit zunehmendem Polymerinhalt geringer (fallendes $|K_0|$), dafür nimmt im Vergleich die Wahrscheinlichkeit, dass die Tröpfchen sich verbinden, zu (steigendes λ).

Ähnlich wie beim Polymer NG₇₄ zeigt die Potentialstärke K_0 keine quadratische Abhängigkeit von Z_{Triblock} . Daher ist auch hier der Einfluss des Polymers auf die Biegesteifigkeit dominant. Dass sich hier λ in Abhängigkeit von Z_{Triblock} ändert, ist eine Folge des stärkeren Einflusses des Polymers auf T_C als auf T_p .

Vergleich der Polymere

Ein Vergleich des Einflusses auf Perkulations- und Phasenseparationstemperatur zeigt sehr deutliche Unterschiede zwischen den Polymeren auf. Bei PEO lässt sich der logarithmische Anstieg der Perkolationstemperatur mit zunehmendem Polymerinhalt auf Adsorption des Polymers an der Tensidschicht und daraus resultierender Versteifung erklären. Die lineare Änderung der Perkolationstemperatur mit Zugabe des Polymers NG₇₄ zeigt zum einen deutlich den Unterschied zwischen linearem PEO und dem hyperverzweigten Block auf. Letzterer kann aufgrund seiner hyperverzweigten Struktur nicht so viel Polymer an der Tensidschicht adsorbieren, gleichwohl seine

Molmasse ähnlich groß ist wie beim PEO. Daher kann kein logarithmischer Anstieg der Perkolations-temperatur bei Zugabe von NG₇₄ beobachtet werden. Genau wie der Diblock verursacht auch der Triblock einen linearen Anstieg in der Perkolations-temperatur. Dieser lässt sich mit einer erhöhten Biegesteifigkeit durch nicht adsorbierende, aber in der Tensidschicht verankerte Polymere erklären. Beim Diblock könnte, da die hyperverzweigte Struktur ein nennenswertes Adsorbieren verhindert, auch der hydrophile Block zu einem linearen Anstieg der Biegesteifigkeit beitragen. Beim Triblock besteht der hydrophile Teil aus linearem PEO, welches sehr kurz ist und daher die Perkolations-temperatur eher verringern sollte [16]. Dies kann auch erklären, warum die Erhöhung der Perkolations-temperatur bei Zugabe des Triblocks trotz größeren lipophilen Blocks viel geringer ist als der beim Diblock.

Wird das Phasenverhalten mit dem Modell der Yukawaflüssigkeit beschrieben, werden Verschiebungen in Perkolations- und Phasenseparationstemperatur als veränderte Anziehung und Verbindungswahrscheinlichkeit, ausgedrückt durch K_0 und λ , zwischen den Tröpfchen interpretiert. Hier zeigten alle Polymere eine reduzierte Anziehung zwischen den Tröpfchen. Die Verbindungswahrscheinlichkeit zeigte jedoch wieder sehr unterschiedliches Verhalten. Diese wurde von PEO reduziert, vom Triblock erhöht und vom Diblock gar nicht signifikant beeinflusst.

4.1.3 Leitfähigkeit nahe der Perkolations – Skalenverhalten

In Abschnitt 2.2.2 wurde beschrieben, dass nahe der Perkolations-temperatur in der Leitfähigkeit Potenzgesetze als Funktion des normierten Abstands $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ von der Perkolations-temperatur beobachtet werden können. Für die Exponenten s für oberhalb und μ für unterhalb der Perkolations-temperatur wurden, zum Teil mit zugegebenen Substanzen, Werte im Bereich $0,6 \leq s \leq 1,6$ und $0,6 \leq \mu \leq 2,1$ berichtet [19, 20, 25, 110, Referenzen dort]. Daher wird hier zunächst das Skalenverhalten der polymerfreien Mikroemulsionen und dann das der Mikroemulsionen mit Polymer untersucht.

4.1.3.1 Einfluss von Tröpfchengröße und Volumenanteil auf das Skalenverhalten der Leitfähigkeit bei polymerfreien Mikroemulsionen

Abbildung 4.19 zeigt für drei molare Wasser-zu-Tensidverhältnisse W mit Volumenanteil $\phi = 0,1$ den Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit σ_0 als Funktion des normierten Abstands $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ von der Perkolations-temperatur. Die gefüllten Symbole stehen dabei für die Leitfähigkeit unterhalb, die leeren Symbole für die Leitfähigkeit oberhalb der Perkolations-temperatur. Die Leitfähigkeit zeigte dabei sowohl unterhalb als auch oberhalb der Perkolations-temperatur Skalenverhalten, was auch bei den nicht gezeigten W und ϕ beobachtet wurde.

Die Exponenten s und μ der Potenzgesetze als Funktion von W bei $\phi = 0,1$ (a) und ϕ bei $W = 40$ (b) sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Der Volumenanteil ϕ zeigt keinen signifikanten Einfluss auf das Skalenverhalten. Der Perkolationsprozess als solcher wird also bei ϕ -Variation nicht beeinflusst, sondern T_p und T_c werden nur verschoben (vgl. Abbildung 4.8(a)).

Bei W hingegen werden die Exponenten s und μ kleiner, wenn W größer wird, abgesehen von μ bei $W = 40$. Dieses Verhalten unterhalb der Perkolations-temperatur deutet darauf hin, dass kleinere Tröpfchen

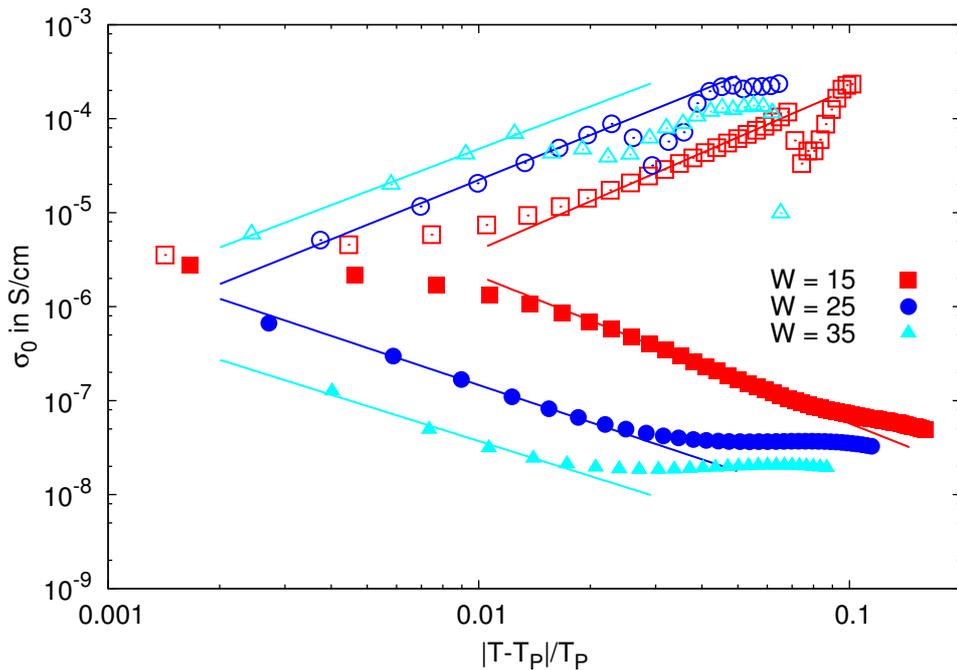


Abbildung 4.19: σ_0 als Funktion von $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ für drei W polymerfreier Mikroemulsionen mit $\phi = 0,1$. Die gefüllten Symbole stehen für Messwerte unterhalb, die leeren Symbole für Messwerte oberhalb der Perkolations-temperatur. Die Linien sind Potenzgesetzanpassungen.

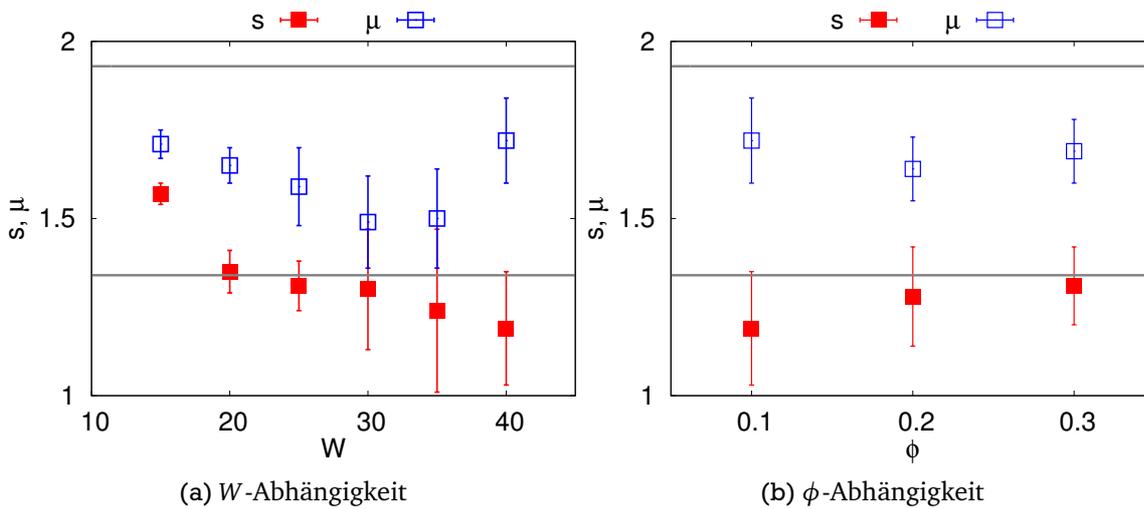


Abbildung 4.20: Exponenten s und μ der Potenzgesetze für das Verhalten unterhalb (s) und oberhalb (μ) der Perkolations-temperatur als Funktion von W bei festem $\phi = 0,1$ (a) und als Funktion von ϕ bei festem $W = 40$ (b). Die ausgefüllten Symbole stehen für die Messwerte unterhalb, die nicht ausgefüllten Symbole für die Messwerte oberhalb der Perkolations-temperatur. Die grauen Linien geben die theoretischen Werte $s = 1,34$ und $\mu = 1,93$ aus der Literatur an [40, 41].

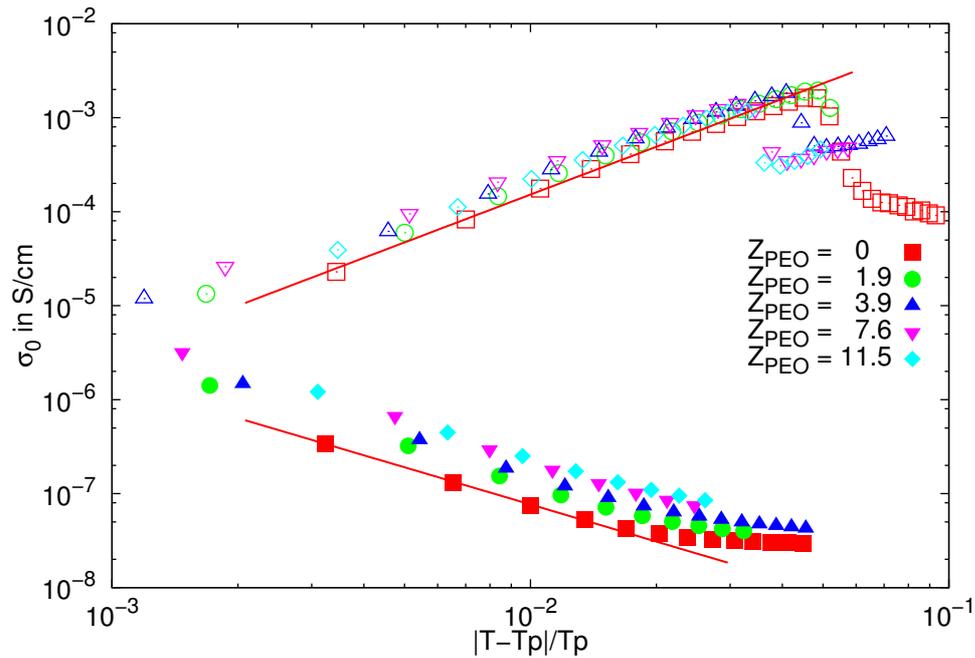


Abbildung 4.21: σ_0 als Funktion von $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ für Mikroemulsionen mit $\phi = 0,3$ und $W = 40$ für verschiedene Z_{PEO} . Neben dem Skalenverhalten ist eine Verschiebung der Phasenseparation oberhalb der Perkolationschwelle hin zu beobachten. Die Geraden sind als Beispiel Anpassungen von Potenzgesetzen an die Daten mit $Z_{PEO} = 0$.

zwar stabiler sind (höhere Perkolationstemperatur), der Clusterbildungsprozess dann aber schneller ist und somit die Leitfähigkeit schneller ansteigt. Unter Berücksichtigung der Fehler ist dieses Verhalten allerdings nicht sehr deutlich.

Zusätzlich eingezeichnet sind theoretische von Cametti et al. und Bordi et al. über allgemeine Skalenbeziehungen gewonnene Werte $s = 1,34$ und $\mu = 1,93$ [40, 41, Referenzen dort]. Die hier gemessenen Werte von μ liegen dabei immer unterhalb, die Werte für s fast immer in der Nähe des theoretischen Werts.

Das in Abbildung 4.19 zu sehende Skalenverhalten zeigt sich bei kleineren W (kleinere Tröpfchen) weiter entfernt von der Perkolationstemperatur. Der Perkolationsprozess spielt sich also über einen weiteren Temperaturbereich ab als bei größeren Tröpfchen. Zusammen mit Abbildung 4.20 deutet dies darauf hin, dass sich die Cluster und das bikontinuierliche Netzwerk schneller aufbauen bei größeren Tröpfchen (Ausnahme: $W = 40$).

4.1.3.2 Einfluss von Polymeren auf das Skalenverhalten der Leitfähigkeit

Im Folgenden wird nun der Einfluss der verwendeten Polymere auf das Skalenverhalten der Leitfähigkeit untersucht.

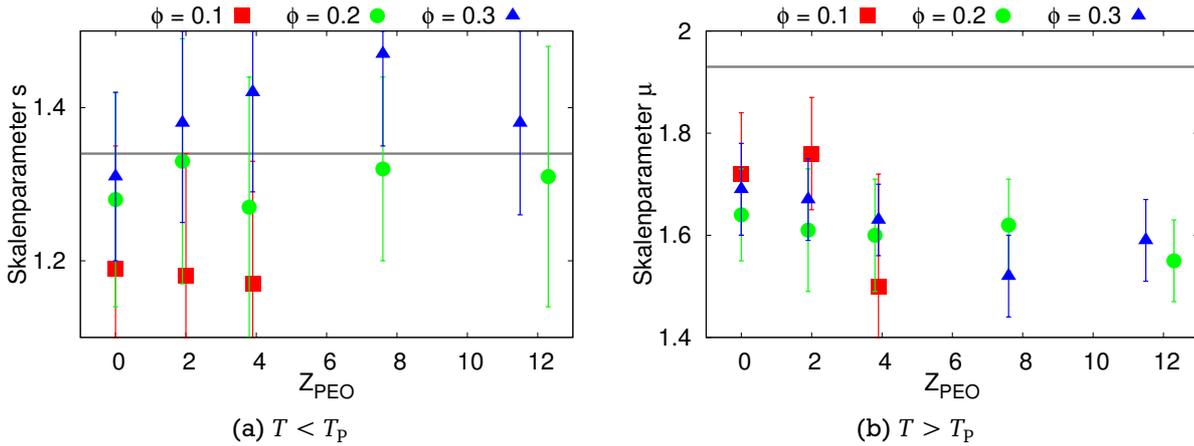
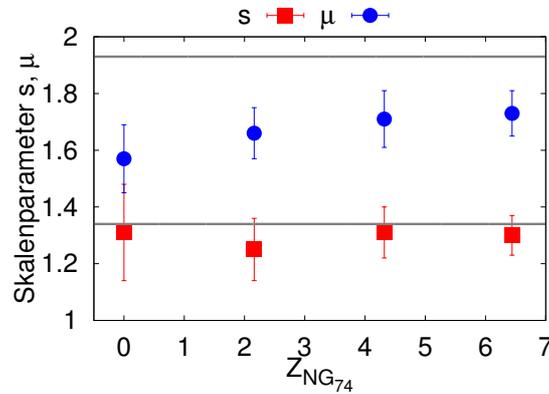


Abbildung 4.22: Exponenten s ($T < T_p$, (a)) und μ ($T > T_p$, (b)) der Potenzgesetze der Leitfähigkeit nahe der Perkolationschwelle als Funktion von Z_{PEO} . Die grauen Linien geben die theoretischen Werte $s = 1,34$ und $\mu = 1,93$ an [40, 41].

Abbildung 4.23: Exponenten s ($T < T_p$) und μ ($T > T_p$) der Potenzgesetze der Leitfähigkeit als Funktion von $Z_{\text{NG}_{74}}$. Die grauen Linien geben die theoretischen Werte $s = 1,34$ und $\mu = 1,93$ an [40, 41].



Das Polymer Polyethylenoxid (PEO)

Abbildung 4.21 zeigt σ_0 als Funktion von $\left| \frac{T - T_p}{T_p} \right|$ und Z_{PEO} für die Mikroemulsionen mit $\phi = 0,3$ und $W = 40$. Die Leitfähigkeit zeigt zur Perkolationschwelle hin wieder Skalengesetze. Die Linien sind Anpassungen eines Potenzgesetzes an die Daten bei $Z_{\text{PEO}} = 0$. Der Übersichtlichkeit wegen sind die anderen Anpassungen nicht eingezeichnet.

Die Exponenten s und μ der Potenzgesetze sind in Abbildung 4.22 zu sehen. Während für die Parameter unterhalb der Perkolationschwelle kein systematisches Verhalten zu erkennen ist, scheint der Parameter oberhalb der Perkolationschwelle mit zunehmendem Polymerinhalt abzufallen. Dass die Exponenten für Zusätze, die die Perkolationschwelle zu höheren Temperaturen oder Volumenanteilen verschieben, sich eher verringern, ist auch von Hait et al. [30] sowie Mehta et al. [19, 20] mit einer Vielzahl von Zusätzen beobachtet worden.

Beim Vergleich mit den theoretischen Werten [40, 41] sind die hier für μ bestimmten Werte alle kleiner. Die Werte für s streuen um den theoretischen Wert.

Das Polymer NG₇₄

Die Gleichstromleitfähigkeit σ_0 als Funktion von $\left| \frac{T - T_p}{T_p} \right|$ für die untersuchten $Z_{\text{NG}_{74}}$ zeigt ähnliches Skalengesetzverhalten wie die für Mikroemulsionen mit PEO in Abbildung 4.21. Die gefundenen Expo-

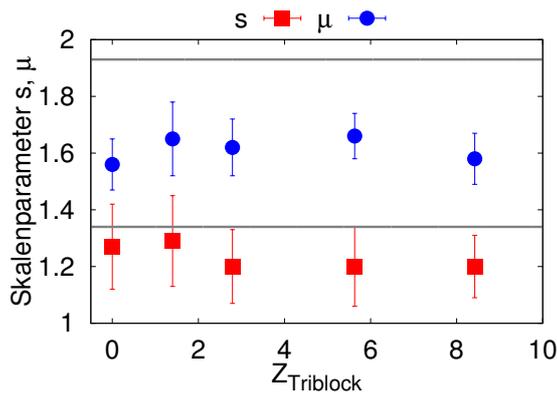


Abbildung 4.24: Skalparameter s unterhalb ($T < T_p$) und μ oberhalb ($T > T_p$) der Perkolationsgrenze als Funktion von Z_{Triblock} . Die grauen Linien geben die theoretischen Werte $s = 1,34$ und $\mu = 1,93$ an [40, 41].

menten sind in Abbildung 4.23 graphisch dargestellt. Der Exponent μ für das Verhalten oberhalb der Perkolationsgrenze scheint mit zunehmendem Polymerinhalt größer zu werden, was unter Berücksichtigung des Fehlers jedoch nicht signifikant ist.

Beim Vergleich mit den theoretischen Werten [40, 41] sind die hier bestimmten Werte für μ wieder alle kleiner als die in der Literatur angegebenen, während die Werte für s mit denen aus der Literatur im Rahmen der Genauigkeit übereinstimmen.

Das Triblockcopolymer PEO-PI-PEO

Die Leitfähigkeit der Mikroemulsionen mit dem Triblockcopolymer wurde genauso ausgewertet wie zuvor. Die Exponenten der Potenzgesetze in der Leitfähigkeit als Funktion von Z_{Triblock} sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Für beide Exponenten ist keine systematische Änderung durch Polymerzugabe zu erkennen. Wie zuvor ist μ kleiner als und s im Rahmen der Genauigkeit gleich dem theoretischen Wert [40, 41].

Vergleich der Polymere

Alle hier eingesetzten Polymere zeigten keinen Einfluss auf die Exponenten der beobachteten Potenzgesetze in der Leitfähigkeit, der Clusterbildungsprozess selbst wird also von den Polymeren nicht verändert.

4.2 Dielektrische Relaxationen

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Mikroemulsionen zeigen in der dielektrischen Funktion alle ein bis drei Relaxationen sowie Beiträge von Elektrodenpolarisation und Leitfähigkeit. Im Folgenden werden die gemessenen Spektren zunächst modellfrei untersucht, also unter Verwendung der in Abschnitt 2.1.1 vorgestellten Funktionen zur Beschreibung dielektrischer Relaxationen, zuzüglich Termen für Gleichstromleitfähigkeit (Gleichung 2.6) und Elektrodenpolarisation (Abschnitt 2.1.4). Im Rahmen der modellfreien Untersuchung wird auch auf das Pauly-Schwan-Modell (Abschnitt 2.1.3.3) Bezug genommen. Danach wird das Clusterrelaxationsmodell zur Analyse der Spektren verwendet.

4.2.1 Modellfreie Beschreibung

Die nicht wasserfreien⁶ Mikroemulsionen ($W \neq 0$) zeigen zwei dielektrische Relaxationen, welche sich gut mit Cole-Cole-Funktionen aus Gleichung (2.8b) auf Seite 11 beschreiben lassen. Zusammen mit den Beiträgen für Leitfähigkeit und Elektrodenpolarisation können die Spektren mit der komplexwertigen dielektrischen Funktion

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{\gamma_1}} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{\gamma_2}} + \frac{\sigma_0}{i\epsilon_0\omega} + \frac{u_{EP}}{\omega^{\nu_{EP}}} \quad (4.9)$$

beschrieben werden. Dabei ist $\omega = 2\pi f$ die zur Frequenz f gehörende Winkelgeschwindigkeit, ϵ_{∞} der instantane, für die verwendeten Spektrometer zu schnelle ($f > 1$ GHz) Beitrag zur dielektrischen Funktion, $\Delta\epsilon_1$, $\Delta\epsilon_2$, τ_1 , τ_2 , γ_1 und γ_2 sind Relaxationsstärke, -zeit und Breitenparameter der beiden Relaxationen, σ_0 ist die Gleichstromleitfähigkeit, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und die Größen u_{EP} und ν_{EP} sind Anpassungsparameter.

Abbildung 4.25 zeigt repräsentativ das Spektrum einer polymerfreien Mikroemulsion mit $\phi = 0,3$ und $W = 40$ bei 5°C . Dabei ist der Realteil ϵ' der dielektrischen Funktion rot und der Imaginärteil ϵ'' blau dargestellt. Bei 5°C befindet sich die Mikroemulsion fern der Perkolationsschwelle, welche bei 18°C liegt. Abbildung 4.26 zeigt entsprechend des Spektrum (ϵ' rot, ϵ'' blau) derselben Mikroemulsion bei 17°C , also nahe der Perkolation. Die Linien in beiden Abbildungen sind Anpassungen von Gleichung (4.9) und beschreiben die Spektren sehr gut.

Die schnellere Relaxation kann fern der Perkolation, entsprechend Abschnitt 2.2.3, der AOT-Schale zugeordnet werden. Diese Interpretation ist auch in der Literatur so erfolgt [116–125]. Bei Annäherung an die Perkolationsschwelle steigen Relaxationsstärke und -zeit dieser Relaxation stark an, auch zu erkennen in einem Vergleich der beiden Abbildungen 4.25 und 4.26. Dies kann als Resultat der Clusterbildung und somit als Clusterrelaxation, interpretiert werden, wie dies in Abschnitt 2.2.3.3 auf Seite 31 dargestellt ist. Auf die schnelle Relaxation wird daher im Weiteren als Schalen- oder Clusterrelaxation Bezug genommen, wobei $\Delta\epsilon_{\text{Schale}}$, τ_{Schale} und γ_{Schale} oder $\Delta\epsilon_{\text{Cluster}}$, τ_{Cluster} und γ_{Cluster} ihre Relaxationsstärke, -zeit und Breitenparameter sind.

⁶ Wasserfrei bedeutet, dass kein Wasser hinzugegeben wurde.

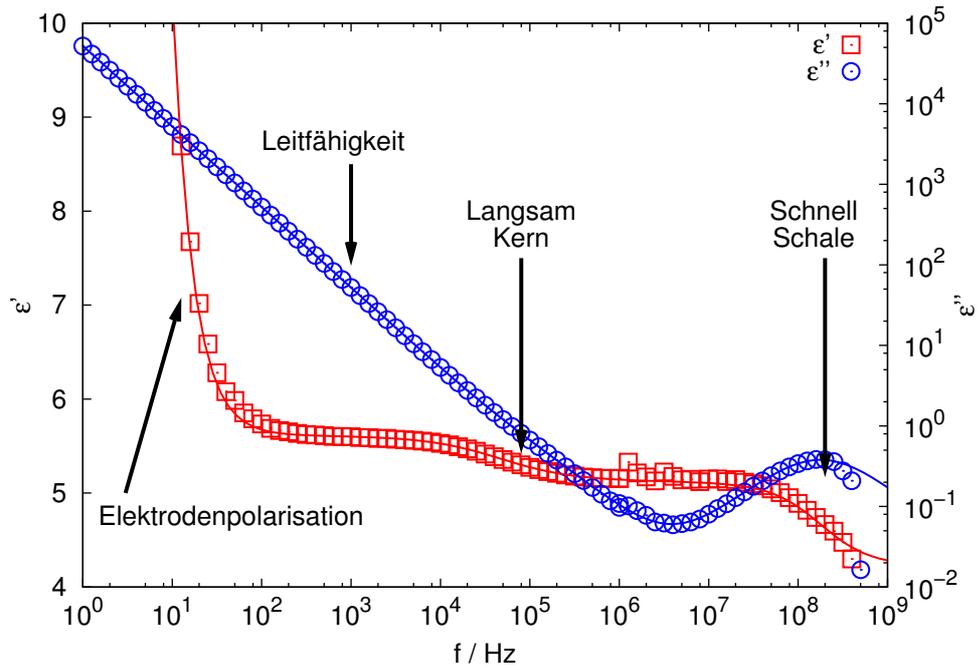


Abbildung 4.25: Realteil (ϵ' , rot) und Imaginärteil (ϵ'' , blau) der komplexen dielektrischen Funktion der polymerfreien Mikroemulsion mit $\phi = 0,3$ und $W = 40$ bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ (fern der Perkolations). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Gleichung (4.9) bzw (4.10). Die Messfehler in den Spektren sind in den Abschnitten 3.1 und 3.1 diskutiert. Daher wird im Weiteren nicht mehr darauf eingegangen.

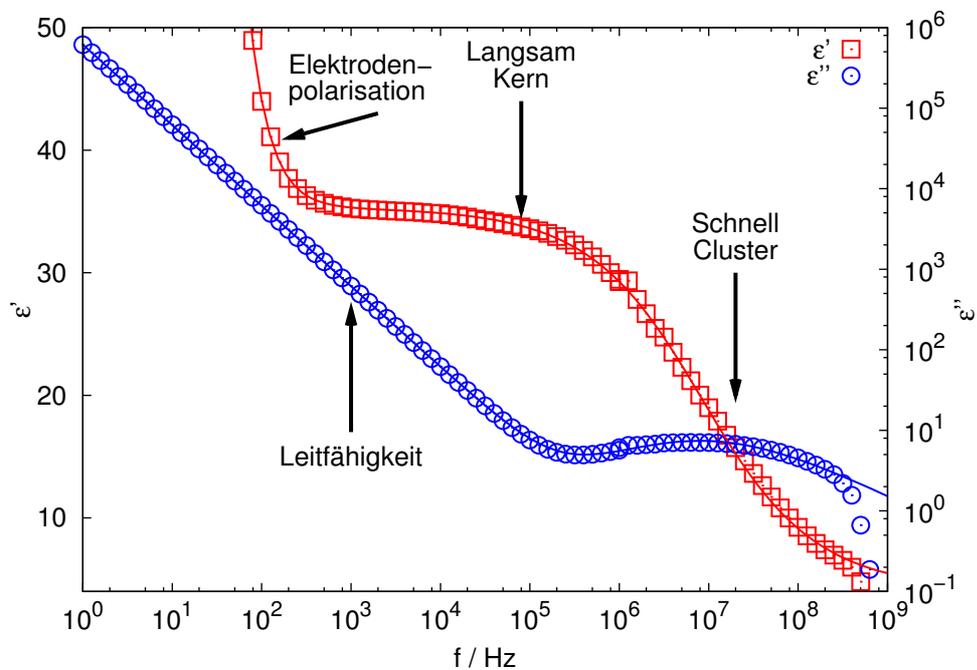


Abbildung 4.26: Realteil (ϵ' , rot) und Imaginärteil (ϵ'' , blau) der komplexen dielektrischen Funktion der polymerfreien Mikroemulsion mit $\phi = 0,3$ und $W = 40$ bei $17\text{ }^\circ\text{C}$ (nahe der Perkolations). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Gleichung (4.9) bzw (4.10).

Die langsamere Relaxation kann einer Grenzflächenrelaxation des Kerns zugeordnet werden. Wird die Schale vernachlässigt, kann mit Gleichung (2.17c) die Leitfähigkeit des Wasserkerns abgeschätzt werden. Werden $\epsilon_{\text{Kern}} \approx 80$ (für Wasser [161]), $\epsilon_{\text{Öl}} \approx 2$, $\sigma_{\text{Öl}} = 0$ (Dekan siehe Abschnitt 3.4.1) und kugelförmige Tröpfchen angenommen, so findet sich mit Gleichung (2.17c) eine Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{Kern}} \approx 10^{-4} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ für den Wasserkern. Diese Leitfähigkeit ist deutlich größer als die des verwendeten Wassers, die mit $\sim 5,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ angegeben wird [166].

Wird die Schale um den Kern nicht vernachlässigt, kann die Beweglichkeit der Ionen als effektive Leitfähigkeit einer Schale mit effektiver Permittivität interpretiert werden. Die Leitfähigkeit σ_k des Kerns ist dann nicht mehr die einzige relevante Größe für die Relaxationszeit, sondern ebenso die Leitfähigkeit σ_s der Schale und der Volumenanteil ν des Kerns am Tröpfchen. So hat die Leitfähigkeit des Kerns keinen Einfluss mehr auf die Relaxationszeit, wenn sie unter eine gewisse Schwelle fällt. Der Wert dieser Schwelle hängt dabei von ν und σ_s ab. Ob oder wie stark die Leitfähigkeit des Kerns von dem des verwendeten reinen Wassers abweicht, ist also in der Relaxation nicht zu erkennen, wenn sie einen gewissen Wert nicht übersteigt. Die Pauly-Schwan-Theorie verteilter Kugeln sagt aber dennoch eine Grenzflächenrelaxation des Kerns in dem Bereich voraus, in dem die langsamere Relaxation beobachtet wird, wenn die Parameter der Schale so gewählt werden, dass die schnellere Relaxation der Schale zugeordnet werden kann⁷. Im Weiteren wird die langsame Relaxation als Kernrelaxation bezeichnet mit Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{\text{Kern}}$, Relaxationszeit τ_{Kern} und Breitenparameter γ_{Kern} . Entsprechend wird im Weiteren die schnellere Relaxation als Schalenrelaxation (nahe der Perkolation als Clusterrelaxation) bezeichnet mit Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{\text{Schale}}$, Relaxationszeit τ_{Schale} und Breitenparameter γ_{Schale} (oder nahe der Perkolation entsprechend $\Delta\epsilon_{\text{Cluster}}$, τ_{Cluster} und γ_{Cluster}). Mit den vorgenommenen Zuordnungen der Parameter zu den Relaxationsprozessen wird Gleichung (4.9) zu⁸

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon_{\text{Kern}}}{1 + (i\omega\tau_{\text{Kern}})^{\gamma_{\text{Kern}}}} + \frac{\Delta\epsilon_{\text{Schale}}}{1 + (i\omega\tau_{\text{Schale}})^{\gamma_{\text{Schale}}}} + \frac{\sigma_0}{i\epsilon_0\omega} + \frac{u_{\text{EP}}}{\omega^{\nu_{\text{EP}}}}. \quad (4.10)$$

Anders als alle anderen in dieser Arbeit gemessenen Mikroemulsionen hat die polymer- und wasserfreie Mikroemulsion mit $\phi = 0,1$ und $W = 0$ keinen Wasserkern, weswegen nur eine Relaxation zu sehen sein dürfte. Abbildung 4.27 zeigt das Spektrum (Realteil rot und Imaginärteil blau) dieser Mikroemulsion bei 15 °C, und es ist nur eine Relaxation zu sehen. Dies bestätigt die Interpretation der langsameren Relaxation als vom Wasserkern verursacht. Die beobachtete Relaxation (Maximum bei ~ 10 MHz) kann als Reorientierung der Mizelle interpretiert werden [117].

Einige Mikroemulsionen können besser durch eine zusätzliche dritte Relaxation beschrieben werden, die langsamer ist als die Kern- oder Schalenrelaxation. Abbildung 4.28 zeigt als Beispiel das Spektrum der Mikroemulsion mit $\phi = 0,1$ und $W = 15$ bei 15 °C, welche eine dritte Relaxation im Anstieg von $\epsilon'(\omega)$ (rot) durch die Elektrodenpolarisation andeutet. Eingezeichnet sind eine Anpassung mit zwei (grau) und eine mit drei Relaxationen (grün). Diese kleine dritte Relaxation zeigt jedoch keine systematische Abhängigkeit von charakteristischen Probenparametern auf, wie

⁷ Siehe dazu auch die Abbildungen 2.11 und den zugehörigen Text.

⁸ In der Formel wird nahe der Perkolation das Wort Schale durch das Wort Cluster ersetzt.

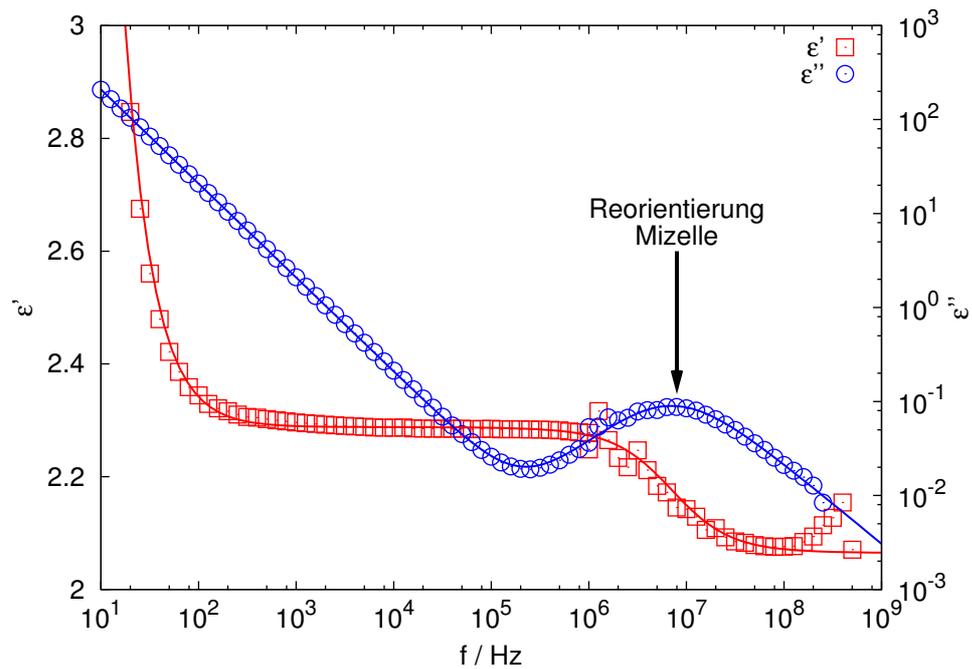


Abbildung 4.27: Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion der wasserfreien ($W = 0$) AOT-in-Decan-Mikroemulsion mit $\phi = 0.1$ bei 5°C . Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach Gleichung (4.10) ohne Term für die Kernrelaxation.

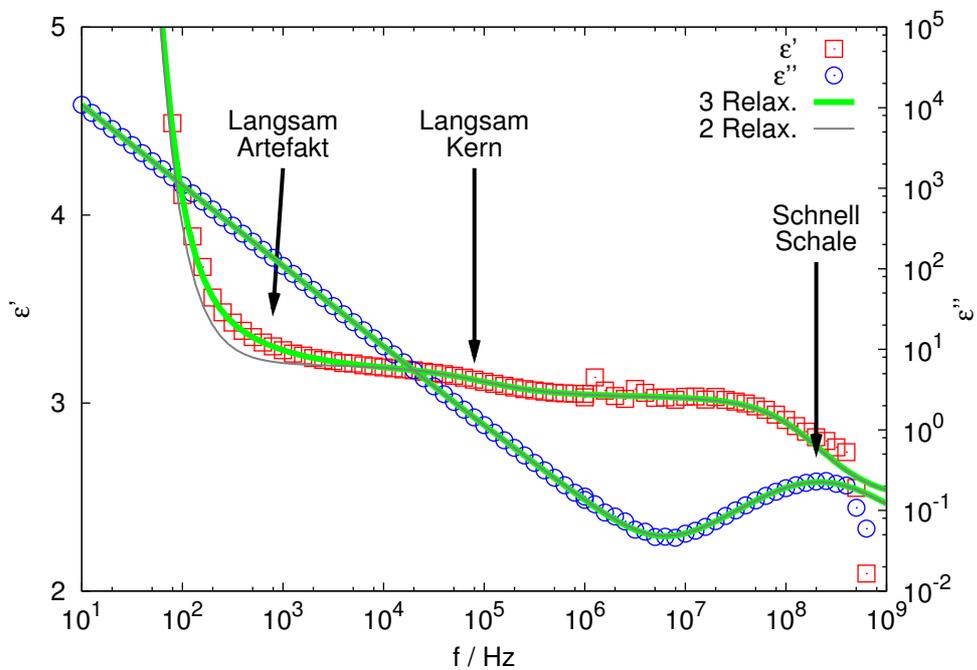
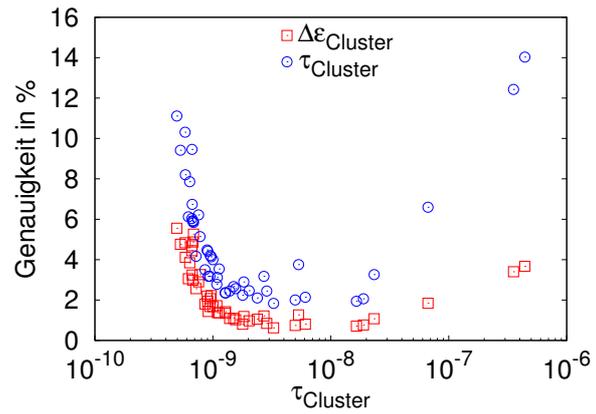


Abbildung 4.28: Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion der reinen Mikroemulsion mit $\phi = 0.1$ und $W = 15$ bei 15°C . Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Gleichung 4.10 ohne (grau) und mit (grün) zusätzlicher Cole-Cole-Funktion. (4.10)).

Abbildung 4.29: Vom Anpassungsverfahren angegebene relative Fehler für die Relaxationszeit τ_{Cluster} und -stärke $\Delta\epsilon_{\text{Cluster}}$ der Cluster- oder Schalenrelaxation als Funktion der Relaxationszeit, also der Lage, der Relaxation für die polymerfreien Mikroemulsionen mit $W = 40$.



zum Beispiel der Zusammensetzung. Daher wird sie als Artefakt interpretiert und in dieser Arbeit nicht weiter analysiert.

Eine Schwierigkeit in den Anpassungen ist, dass die schnelle Relaxation, vor allem fern der Perkolation, am Rand des verfügbaren Messbereichs der eingesetzten Spektrometer liegt, was zum Beispiel in Abbildung 4.25 zu sehen ist. Daher ist die Bestimmung von Relaxationsstärke und -zeit der Cluster- oder Schalenrelaxation, insbesondere bei Relaxationszeiten $\lesssim 10^{-9}$ s, recht ungenau. Während die vom Anpassungsverfahren angegebenen Fehler der Relaxationsstärke und -zeit der Kernrelaxation immer $\lesssim 2$ % waren, sind die entsprechenden Fehler für die Cluster-/Schalenrelaxation zum Teil bis zu etwa 14 % groß. Abbildung 4.29 zeigt die vom Anpassungsverfahren angegebenen relativen Fehler von Relaxationsstärke und -zeit der Cluster-/Schalenrelaxation als Funktion der Relaxationszeit, also der Lage der Relaxation für die polymerfreien Mikroemulsionen mit $W = 40$. Die Fehler für die Mikroemulsionen mit Polymer haben die gleichen Werte. Im Weiteren (Abschnitte 4.2.1.1 und 4.2.1.2) wird der Übersichtlichkeit wegen auf eine Angabe der Fehler verzichtet.

Die folgenden Untersuchungen werden jeweils in fern und nahe der Perkolation unterteilt. Dabei wird die dem Kern zugeordnete Relaxation nur fern der Perkolation ausgewertet, da die recht schwache Kernrelaxation nahe der Perkolation teilweise von der Schalen- oder Clusterrelaxation überlagert wird. Nahe der Perkolation geht die Schalenrelaxation in die Clusterrelaxation über und wird daher dort so bezeichnet.

4.2.1.1 Einfluss von Tröpfchengröße und Volumenanteil auf die dielektrischen Relaxationen polymerfreier Mikroemulsionen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des molaren Wasser-zu-Tensidverhältnisses W (der Radius R kann daraus über Gleichung (2.27) mit $R = (1.4W + 2.3)$ Å bestimmt werden) und des Volumenanteils ϕ auf die dielektrischen Relaxationen untersucht. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, werden die Untersuchungen dabei in fern und nahe der Perkolation eingeteilt.

Fern der Perkolation: Abbildung 4.30 zeigt Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{\text{Schale}}$ und Relaxationszeit τ_{Schale} der Schalenrelaxation als Funktion des molaren Wasser-zu-Tensidverhältnisses W für verschiedene Temperaturen polymerfreier Mikroemulsionen mit Volumenanteil $\phi = 0,1$. Die Breite der Relaxati-

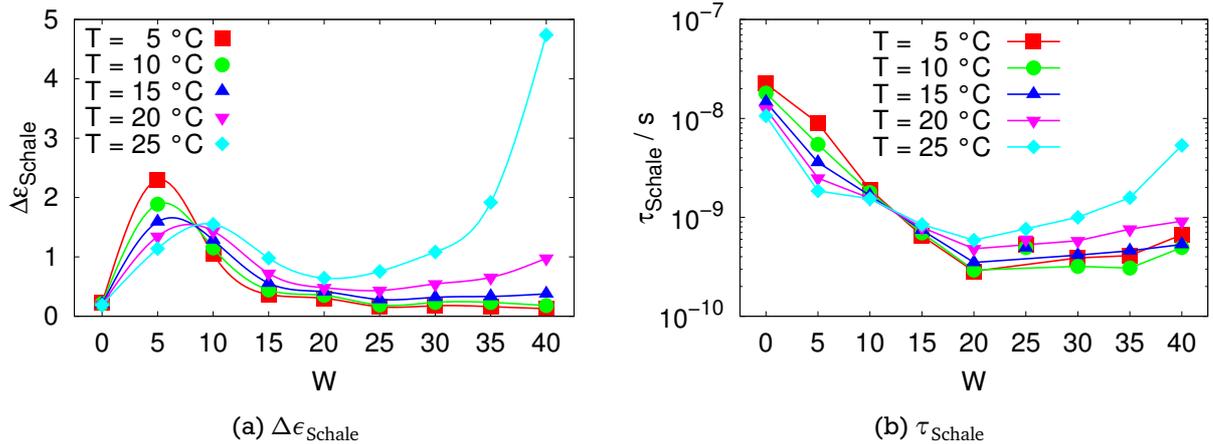


Abbildung 4.30: Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{\text{Schale}}$ und -zeit τ_{Schale} der Schalenrelaxation als Funktion des molaren Wasser-zu-Tensidverhältnisses W und der Temperatur T der polymerfreien Mikroemulsionen mit $\phi = 0,1$. Die Linien sind Führungslinien für das Auge. In (a) handelt es sich um Spline-Interpolationen, in (b) sind die Punkte einfach verbunden. (In (b) wurden die Punkte bei $W = 25$ nicht mitverbunden, da sie aus dem systematischen Verhalten herausfallen.)

on (nicht gezeigt) zu den dargestellten Parametern war in allen Fällen $0,7 \lesssim \gamma_{\text{Schale}} \lesssim 0,9$. Nur die Relaxation der Mikroemulsion mit $W = 40$ war bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wegen der Nähe zu Perkolation breiter.

Die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{\text{Schale}}$ in Abbildung 4.30(a) zeigt ein Maximum bei kleinen W , wie dies auch D'Angelo et al. bei Verwendung von n-Heptan als Öl beobachteten [116, 118, 119]. Meiner Kenntnis nach gibt es in der Literatur keine Berichte über die Temperaturabhängigkeit dieser Relaxation. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum zu größeren W , da die Relaxationsstärke für $W = 5$ kleiner und für $W \geq 10$ größer wird. Die Änderung der Relaxationsstärke mit der Temperatur wechselt also zwischen $W = 5$ und $W = 10$ ihr Vorzeichen. Eine weitere Beobachtung in Abbildung 4.30(a) ist ein starker Anstieg der Relaxationsstärke bei höheren Temperaturen und größeren W . Dies liegt am geringeren Abstand von der Perkolationsschwelle.

Der Relaxationszeit τ_{Schale} (Abbildung 4.30(b)) wird mit steigendem W kleiner. Dies entspricht ebenfalls den Beobachtungen von D'Angelo und kann als Übergang von Reorientierung der Mizelle hin zu relativ freier Bewegung der Ionen in der Schale interpretiert werden [116, 118, 119] (Abschnitt 2.2.3.2). Die zum Teil recht starke Abweichung bei höheren Temperaturen und größeren W liegt wieder an der Nähe zur Perkolationsschwelle. In der Relaxationszeit zeigt sich ebenfalls eine Umkehrung der Temperaturabhängigkeit zwischen der $W = 5$ und $W > 10$. Die Mikroemulsion mit $W = 10$ zeigt in τ_{Schale} nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Dabei wird die Relaxation für $W = 5$ mit steigender Temperatur schneller. Für $W > 10$ hingegen wird sie bei steigender Temperatur langsamer.

Durch diese Beobachtungen kann die Interpretation von D'Angelo et al., wie sie in Abschnitt 2.2.3 dargestellt ist, noch erweitert werden. Eine höhere Anziehung zwischen den Tröpfchen verursacht einen Anstieg sowohl in der Relaxationsstärke als auch in der Relaxationszeit [119]. Daher kann mit steigender Temperatur bei $W = 5$ von einer Verringerung der Anziehung und bei $W \geq 10$ von einer Erhöhung der Anziehung ausgegangen werden.

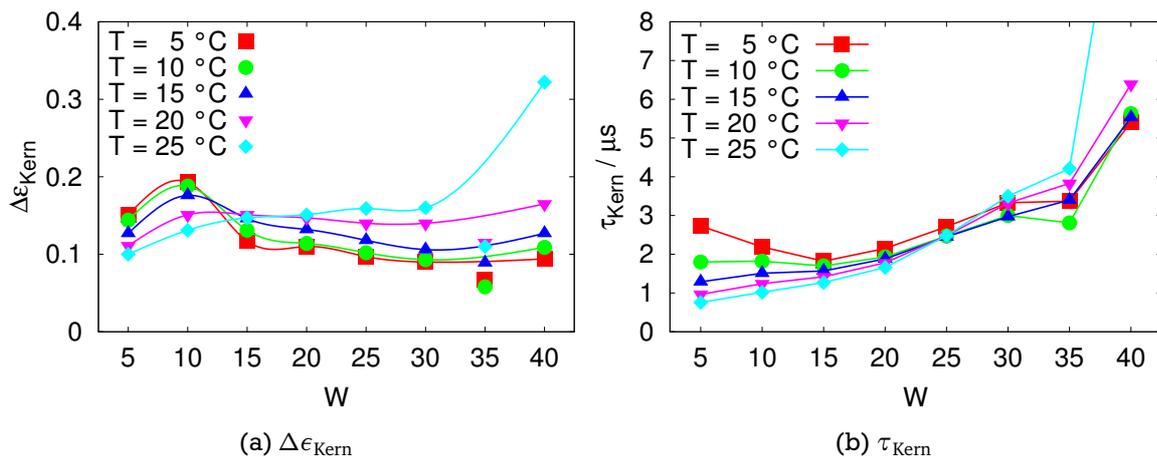


Abbildung 4.31: Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{\text{Kern}}$ und -zeit τ_{Kern} der Kernrelaxation als Funktion von W und T der polymerfreien Mikroemulsion mit $\phi = 0,1$. Die Linien sind Führungslinien für das Auge. In (a) handelt es sich um Spline-Interpolationen, in (b) sind die Punkte einfach verbunden.

Die Anziehung zwischen den Tröpfchen für die Mikroemulsionen mit $W \geq 10$ ist also ein entropischer Effekt, für $W = 5$ ist das nicht der Fall [100]. Bei $W = 5$ führt also Erwärmung eher zu Separation der Tröpfchen, während bei $W \geq 10$ Erwärmen zu Clusterbildung führt. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die Mikroemulsion mit $W = 5$, zumindest im gemessenen Temperaturbereich, keinen Perkolationsübergang zeigt. Die Mikroemulsion mit $W = 10$ passt auch bei der Bestimmung von T_p nicht in das systematische Verhalten der W -Abhängigkeit, was auch die Sonderrolle im Übergang des $W < 10$ zum $W > 10$ -Verhalten zeigt.

Die zur Kernrelaxation gehörende Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{\text{Kern}}$ und Relaxationszeit τ_{Kern} als Funktion von W bei konstantem $\phi = 0,1$ sind in Abbildung 4.31 zu sehen. Die Breite der Relaxation (nicht gezeigt) war immer $0,8 \lesssim \gamma_{\text{Kern}} \lesssim 1,0$. Die Relaxationsstärke zeigt in guter Näherung das gleiche Verhalten wie die der Schalenrelaxation, abgesehen von der aus der Datensystematik herausfallenden Mikroemulsion mit $W = 35$ und dem geringer ausgeprägten Maximum. Die Relaxationszeit hingegen verhält sich deutlich anders als die der Schale. Hier zeigt die Relaxationszeit zwar auch eine Umkehrung der Temperaturabhängigkeit, diese findet aber zum einen erst bei viel größeren W und zum anderen viel weniger ausgeprägt statt. Alles in allem ist die Kernrelaxation deutlich weniger vom Grad der Hydratation und der Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen abhängig.

Der Einfluss des Volumenanteils ϕ auf Relaxationsstärke und -zeit von Schalen- und Kernrelaxation für drei Temperaturen T ist in Abbildung 4.32 zu sehen. Wie zu erwarten, steigen die Relaxationsstärken in beiden Fällen mit steigendem ϕ an, da mehr Dipole gebildet werden. Die durchgezogenen Linien sind Ursprungsgeraden und verdeutlichen fern der Perkolation den in guter Näherung linearen Zusammenhang zwischen Relaxationsstärke und ϕ . Die Relaxationszeit der Schalenrelaxation ist nur bei der höchsten gezeigten Temperatur von ϕ abhängig. Dort steigt sie wegen der Nähe zur Perkolation mit ϕ stark an. Der Einfluss auf die Relaxationszeit der Kernrelaxation ist im Vergleich eher vernachlässigbar.

Fern der Perkolation: Pauly-Schwan-Modell: Das einfachste Modell zur Beschreibung der Relaxationen ist das Pauly-Schwan-Modell in Abschnitt 2.1.3.3, welches Kugeln mit einer Schale in

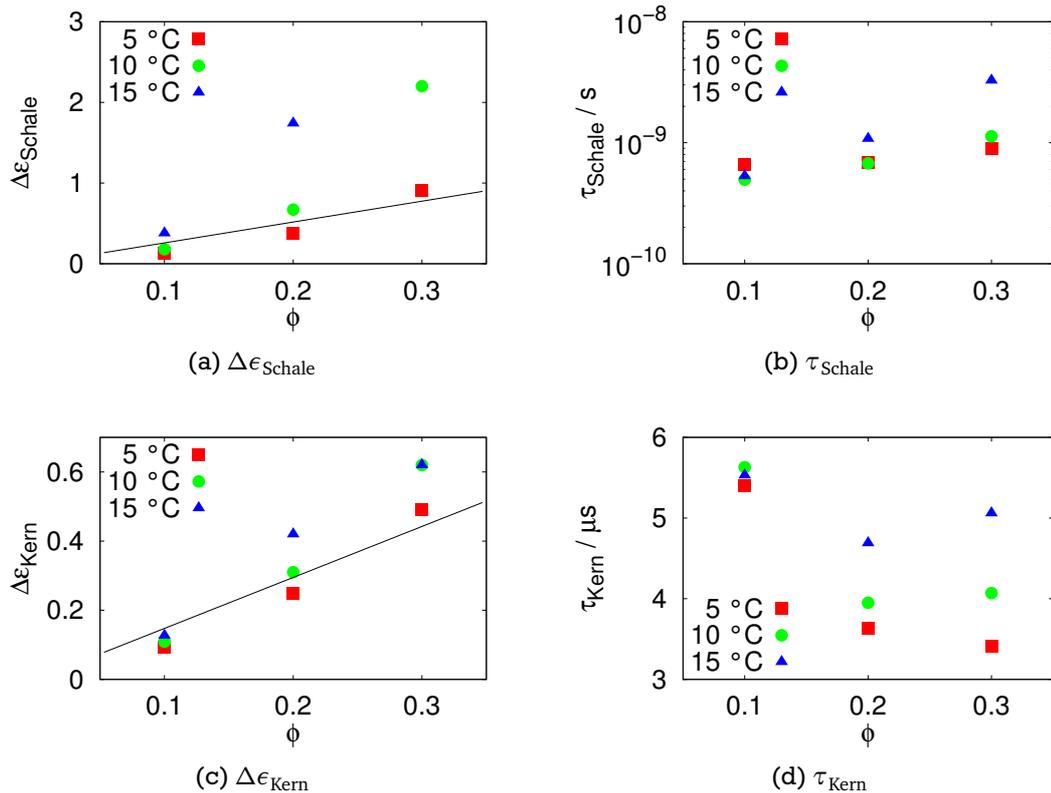


Abbildung 4.32: Relaxationsstärke und -zeit der Schalen- und Kernrelaxation als Funktion des Volumenanteils ϕ und der Temperatur T für die polymerfreien Mikroemulsionen mit $W = 40$. In (a) fehlt der Punkt für 15 °C bei $\phi = 0.3$, der bei $\Delta\epsilon_{\text{Schale}} \approx 10$ liegt. Die durchgezogenen Linien sind Ursprungsgeraden, die den linearen Zusammenhang zwischen $\Delta\epsilon$ und ϕ verdeutlichen.

einer kontinuierlichen Matrix beschreibt (Abbildung 2.5 auf Seite 15). Der Wasserkern der Tröpfchen kann in diesem Modell mit der Kugel und die AOT-Schicht mit der Schale identifiziert werden. Die Beweglichkeit der Ionen in der Tensidschicht wird dann als effektive Gleichstromleitfähigkeit der Schale mit einer effektiven statischen Permittivität verstanden. Diese Schale umschließt den Wasserkern, der ebenfalls durch Gleichstromleitfähigkeit und statische Permittivität beschrieben wird. Die Bedeutung der im Folgenden verwendeten Größen ist in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Symbol	Größe
ϵ_k	Statische Permittivität des Kerns
σ_k	Gleichstromleitfähigkeit des Kerns
ϵ_s	Statische Permittivität der Schale
σ_s	Gleichstromleitfähigkeit der Schale
ϵ_m	Statische Permittivität der Matrix
σ_m	Gleichstromleitfähigkeit der Matrix
ν	Volumenanteil des Kerns am Tröpfchen

Tabelle 4.4: Für die Beschreibung im Pauly-Schwan-Modell verwendete Größen.

Tabelle 4.5: Werte der in Tabelle 4.4 erklärten Größen des Pauly-Schwan-Modells für die polymerfreien Mikroemulsionen mit $W = 40$ und den untersuchten ϕ . Konstant gehalten wurden $\sigma_k = 10^{-7} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$, $\sigma_m = 0 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ und ϕ auf den in der Tabelle angegebenen Werten. Die vom Anpassungsverfahren angegebenen Genauigkeiten sind $\sim 2\%$.

ϕ	ν	ϵ_s	$\sigma_s \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}$	ϵ_k	ϵ_m
0,1	0,97	0,26	4,1	46	2,1
0,2	0,96	0,30	4,8	48	2,2
0,3	0,95	0,38	5,0	61	2,5

Das Pauly-Schwan-Modell sagt zwei Relaxationen voraus, die den Grenzflächen Kern/Schale und Schale/Matrix zugeordnet werden können. Um die gemessenen Spektren der polymerfreien Mikroemulsionen mit dem Pauly-Schwan-Modell zu beschreiben wurde Gleichung (2.19) zu

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{\gamma_1}} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{\gamma_2}} \quad (4.11)$$

modifiziert, also den Relaxationen die Form einer Cole-Cole-Relaxation gegeben. Die Abkürzungen aus den Gleichungen (2.20) wurden beibehalten (siehe Seite 15). Die Größen $\Delta\epsilon_1$, τ_1 und γ_1 beschreiben dann die Kernrelaxation und $\Delta\epsilon_2$, τ_2 und γ_2 die Schalenrelaxation. γ_1 und γ_2 wurden auf den im vorherigen Abschnitt bestimmten Werten der entsprechenden Parameter festgehalten.

Abbildung 4.33 zeigt Realteil (Kreise) und Imaginärteil (Quadrate) der gemessenen dielektrischen Spektren der polymerfreien Mikroemulsionen mit $W = 40$ und den drei untersuchten ϕ . Der im vorherigen Abschnitt bestimmte Beitrag ist dabei abgezogen worden, um die Kernrelaxation auch im Imaginärteil sichtbar zu machen. Die roten Linien sind Anpassungen von Gleichung (4.11) mit den in Tabelle 4.5 angegebenen Werten. Die Leitfähigkeiten von Kern und Matrix wurden in einem Wertebereich angenommen, in dem kleine Änderungen keinen Einfluss auf die Relaxationsstärken oder -zeiten haben, und daher festgehalten. Die anderen Größen haben nicht alle physikalisch sinnvolle Werte. So ist $\epsilon_s \approx 0,3$ und daher bestenfalls ein *effektiver* Wert.

Die blauen Linien sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion, wie sie sich aus Gleichung (4.11) ergeben, wenn alle Parameter (Tabelle 4.4) auf den für $\phi = 0,2$ bestimmten Werten festgehalten werden und nur ϕ selbst auf die jeweiligen Proben angepasst wird. Die blauen Kurven in den Abbildungen 4.33 stimmen insbesondere im Imaginärteil sehr gut mit den gemessenen Daten überein. Dass die Realteile im Absolutwert voneinander abweichen zeigt, dass die Tröpfchen bei größeren ϕ nicht mehr als unabhängig voneinander betrachtet werden können, was im Pauly-Schwan-Modell aber angenommen wird.

Besonders auffällig wird die fehlende Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen bei der W -abhängigen Beschreibung der Relaxationen mit dem Pauly-Schwan-Modell. Die Parameter für die Mikroemulsionen mit $\phi = 0,1$ bei 5°C als Funktion von W sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Bei $W = 10$ gewinnt Anziehung zwischen den Tröpfchen an Bedeutung und die Parameter weichen stark von denen bei größerem W ab. Besonders auffällig ist dabei ϵ_s mit einem bei $W = 10$ fast verschwindenden Wert. Das Spektrum der Mikroemulsion mit $W = 5$ konnte mit positiven Parametern gar nicht beschrieben werden.

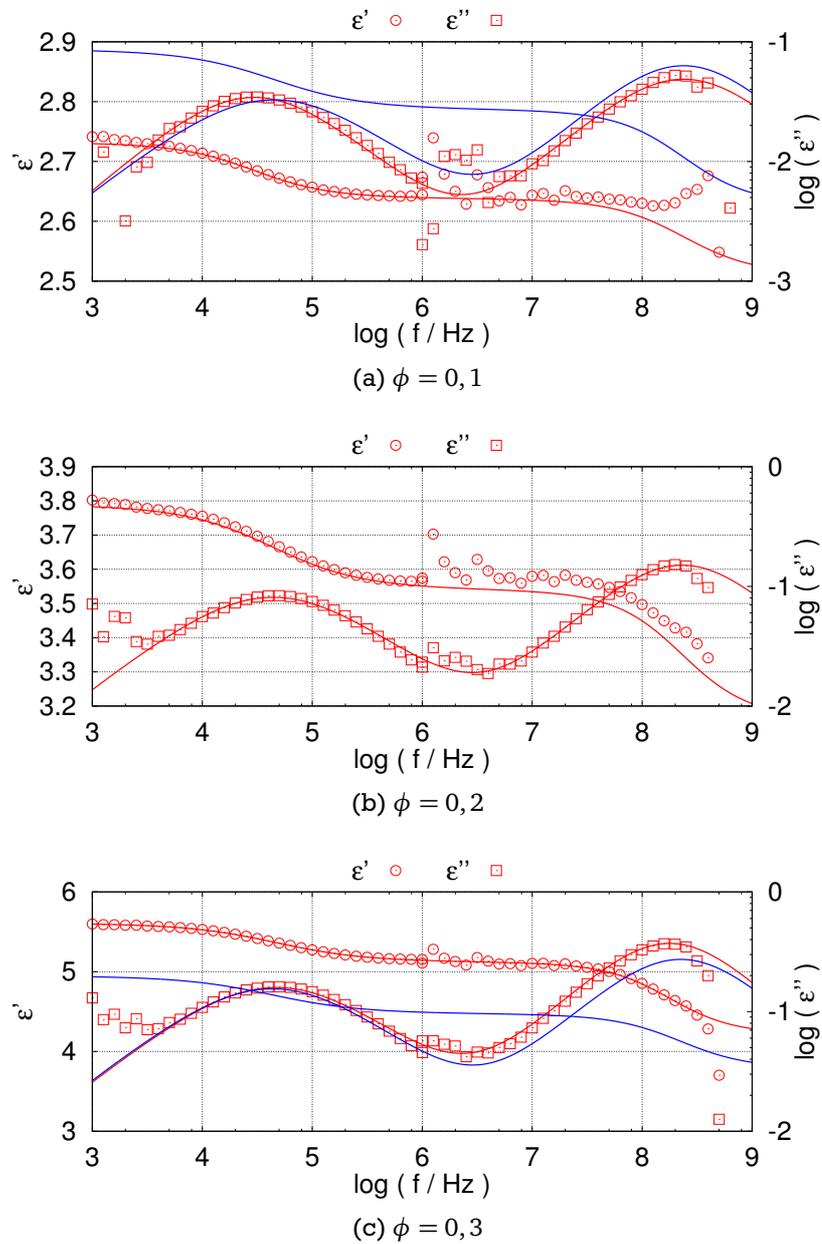


Abbildung 4.33: Rot: Realteil $\epsilon'(\omega)$ (Kreise) und Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$ der dielektrischen Funktion aus Gleichung (4.10) mit den im vorherigen Abschnitt bei 5 °C bestimmten Parametern der Mikroemulsionen mit $W = 40$ und den drei untersuchten ϕ . Blau: Real- und Imaginärteil berechnet mit Gleichung (2.19) aus dem Pauly-Schwan-Modell. Dabei wurden die Debye-Funktionen in Gleichung (2.19) durch Cole-Cole-Funktionen ersetzt und die für $\phi = 0,2$ gefundenen Werte für die Parameter eingesetzt und nur ϕ auf den Wert der jeweiligen Mikroemulsion gesetzt (siehe Text).

Tabelle 4.6: Parameter der Anpassungen an die reinen Mikroemulsionen mit variablem W . Konstant gehalten wurden $\sigma_k = 10^{-7} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$, $\sigma_m = 0 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ und $\phi = 0.1$. Für $W = 5$ war keine Anpassung mit physikalisch sinnvollen (positiven) Werten möglich. Die vom Anpassungsverfahren angegebenen Genauigkeiten sind $\sim 2\%$.

W	ν	ϵ_s	$\sigma_s \cdot 10^3 \Omega \text{cm}$	ϵ_k	ϵ_m
40	0,97	0,26	4,1	46	2,1
35	0,96	0,27	7,1	66	2,0
30	0,97	0,21	5,9	48	2,1
25	0,96	0,27	5,5	44	2,0
20	0,96	0,12	5,8	39	2,1
15	0,91	0,22	4,9	41	2,2
10	0,95	0,0031	4,6	36	2,7
5	Keine Beschreibung mit positiven Werten möglich!				

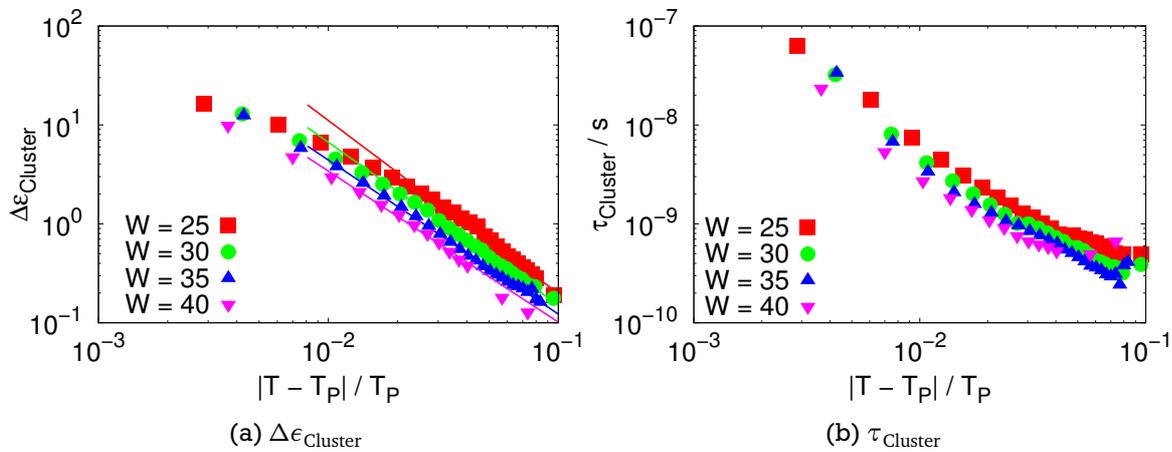


Abbildung 4.34: Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{\text{Cluster}}$ und -zeit τ_{Cluster} der Clusterrelaxation der polymerfreien Mikroemulsionen als Funktion des normierten Abstands $\left| \frac{T - T_p}{T_p} \right|$ von der Perkolations-temperatur für die verschiedenen W bei $\phi = 0,1$. Die Linien sind Anpassungen von Potenzgesetzen für das Verhalten bei nicht zu kleinen Abständen von der Perkolations-temperatur.

Zusammenfassend können die beobachteten Relaxationen also qualitativ mit der Pauly-Schwan-Theorie erklärt, aber nicht vollständig quantitativ beschrieben werden, da die zum Teil recht starke Anziehung zwischen den Tröpfchen vernachlässigt wird. Dies zeigt sich in physikalisch nicht sinnvollen Parametern bei einigen Anpassungen. Im Weiteren wird die Pauly-Schwan-Theorie daher zur qualitativen Interpretation der beobachteten Änderungen der Relaxationen bei Polymerzugabe herangezogen.

Nahe der Perkolations-temperatur: Wie auf Seite 82 bereits beschrieben, wird hier die Kernrelaxation nicht nochmals diskutiert, da sie nahe der Perkolations-temperatur fast immer von der deutlich stärkeren Schalen- oder Clusterrelaxation überdeckt wird. Da nahe der Perkolations-temperatur die Schalenrelaxation in die Clusterrelaxation übergeht, werden hier entsprechend die Relaxationsstärke mit $\Delta\epsilon_{\text{Cluster}}$, die Relaxationszeit mit τ_{Cluster} und der Breitenparameter mit γ_{Cluster} bezeichnet.

Das dielektrische Verhalten ist nur für die Mikroemulsionen mit $W \geq 25$ in 1 K-Schritten unterhalb und nahe der Perkolations-temperatur gemessen worden. Daher werden nur diese Proben an dieser Stelle genauer untersucht. Abbildung 4.34 zeigt $\Delta\epsilon_{\text{Cluster}}$ und τ_{Cluster} als Funktion des normierten

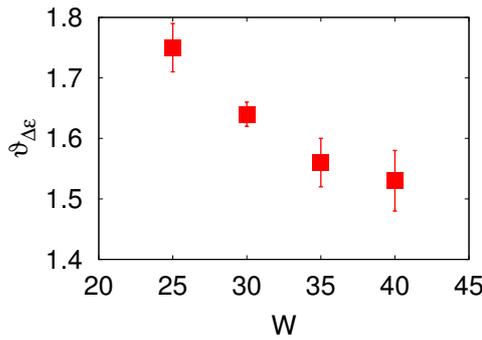


Abbildung 4.35: Exponent $\vartheta_{\Delta\epsilon}$ des möglichen Potenzgesetzes der Relaxationsstärke der Clusterrelaxation der polymerfreien Mikroemulsionen als Funktion von W bei $\phi = 0, 1$.

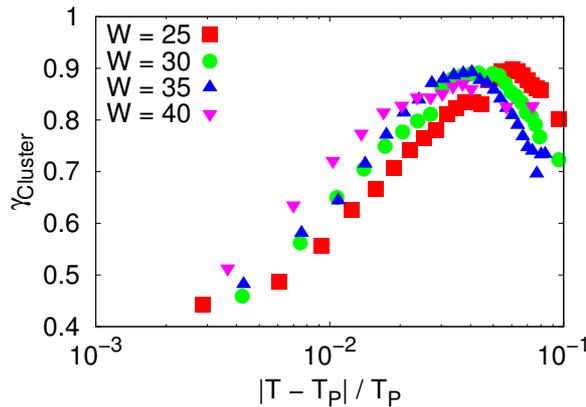


Abbildung 4.36: Breiteparameter $\gamma_{Cluster}$ der Clusterrelaxation als Funktion von $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ für verschiedene W bei $\phi = 0, 1$.

Abstands $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ von der Perkolationsstemperatur für vier W bei $\phi = 0, 1$. Beide Größen steigen zur Perkolations hin stark an, wie dies auch von der Theorie her zu erwarten ist (Abschnitt 2.2.3.3). Die Geraden deuten ein mögliches Potenzgesetz der Relaxationsstärke für nicht zu kleine Abstände von der Perkolationschwelle an.

Der aus den in Abbildung 4.34(a) eingezeichneten Geraden bestimmte Exponent $\vartheta_{\Delta\epsilon}$ des möglichen Potenzgesetzes $\Delta\epsilon \propto \left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|^{\vartheta_{\Delta\epsilon}}$ der Relaxationsstärke der Clusterrelaxation als Funktion von W ist in Abbildung 4.35 als Funktion von W dargestellt. $\vartheta_{\Delta\epsilon}$ nimmt dabei mit zunehmendem W ab.

Abbildung 4.36 zeigt den Breiteparameter $\gamma_{Cluster}$ der Clusterrelaxation als Funktion des Abstandes von der Perkolationschwelle. Zu erkennen ist eine deutliche Verbreiterung der Relaxation bei Annäherung an die Perkolationschwelle. Dies liegt daran, dass die Relaxationszeitenverteilung durch die Verteilung der Clustergrößen gegeben ist, welche zur Perkolations hin immer breiter wird, da sich immer größere Cluster bilden (Abschnitt 2.2.3.3).

Die Relaxation verbreitert sich zu tieferen Temperaturen ebenfalls wieder und bildet so ein Minimum in der Breite (entspricht einem Maximum in $\gamma_{Cluster}$) aus. Dies liegt vermutlich daran, dass die Relaxation fern der Perkolations zu schnell und zu schwach ist, um sie vollständig im verfügbaren Messbereich zu beobachten, wodurch die Relaxationsbreite nicht mehr sehr zuverlässig bestimmt werden kann. Dass die Relaxation fern der Perkolations zu tieferen Temperaturen hin wieder breiter wird, kann also als Artefakt betrachtet werden.

Relaxationsstärke und -zeit für verschiedene ϕ bei $W = 40$ als Funktion von $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ sind in Abbildung 4.37 gezeigt. Mit zunehmendem ϕ nehmen Relaxationsstärke und fern der Perkolations auch die Relaxationszeit zu. Zur Perkolations hin geht die Relaxationszeit für alle ϕ jedoch gegen denselben Wert. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.37a deuten wieder mögliche Potenzgesetze an. Als Exponent findet sich dabei $\vartheta_{\Delta\epsilon} \approx 1.80 \pm 0.06$ für alle ϕ . Abbildung 4.38 zeigt die auf ϕ

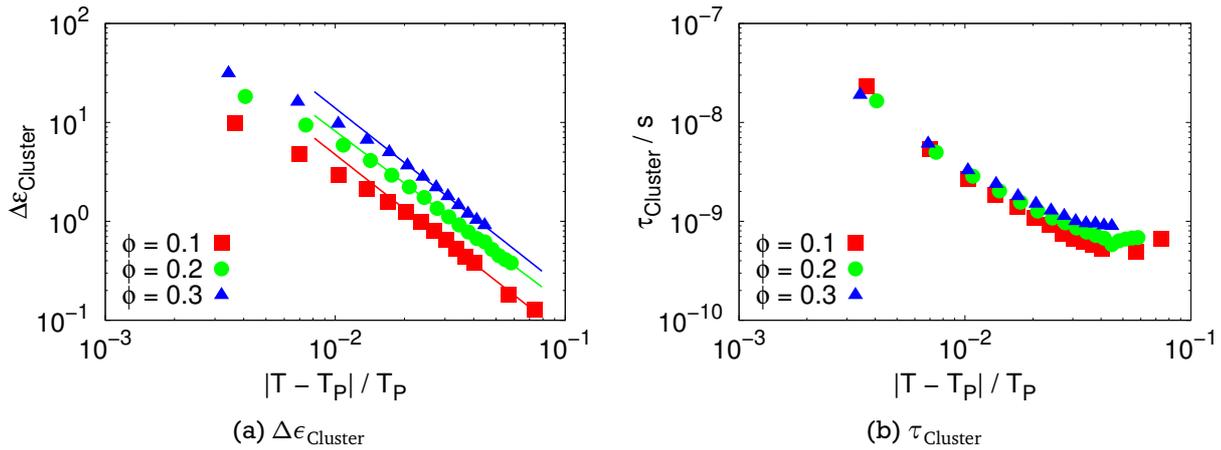


Abbildung 4.37: Relaxationsstärke und -zeit der Clusterrelaxation als Funktion von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$ für die gemessenen ϕ bei $W = 40$.

Abbildung 4.38: Auf ϕ normierte Relaxationsstärke der Clusterrelaxation aus Abbildung 4.37(a) als Funktion von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$.

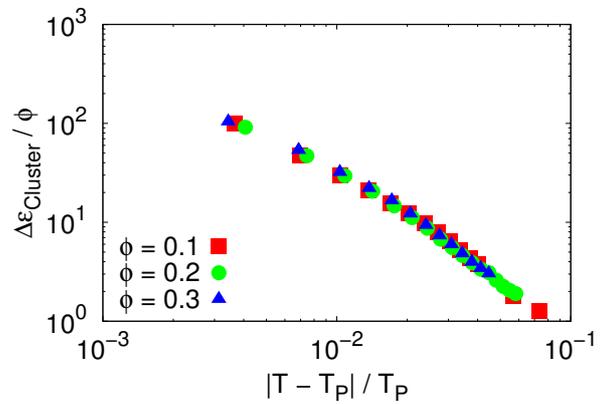
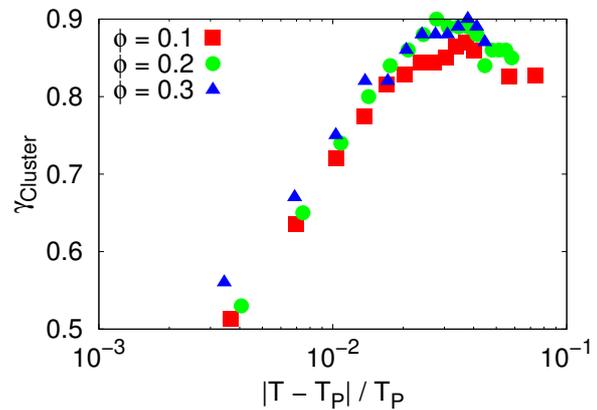


Abbildung 4.39: Breiteparameter der Clusterrelaxation als Funktion von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$ für die gemessenen ϕ bei $W = 40$.



normierte Relaxationsstärke $\frac{\Delta \epsilon_{\text{Cluster}}}{\phi}$ aus Abbildung 4.37(a) als Funktion von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$ und verdeutlicht die lineare Abhängigkeit der Relaxationsstärke von ϕ , da die normierten Größen ungefähr die gleichen Werte haben.

Die Breite der Clusterrelaxation für die verschiedenen ϕ als Funktion des normierten Abstandes von der Perkolationschwelle ist in Abbildung 4.39 dargestellt und zeigt wieder das erwartete Verhalten. Zur Perkolation hin werden die γ_{Cluster} immer kleiner und die Relaxation somit breiter. Auch hier zeigt sich wieder ein Maximum fern der Perkolation, was ähnlich wie im Fall der W -abhängigen Betrachtungen als Artefakt betrachtet werden kann.

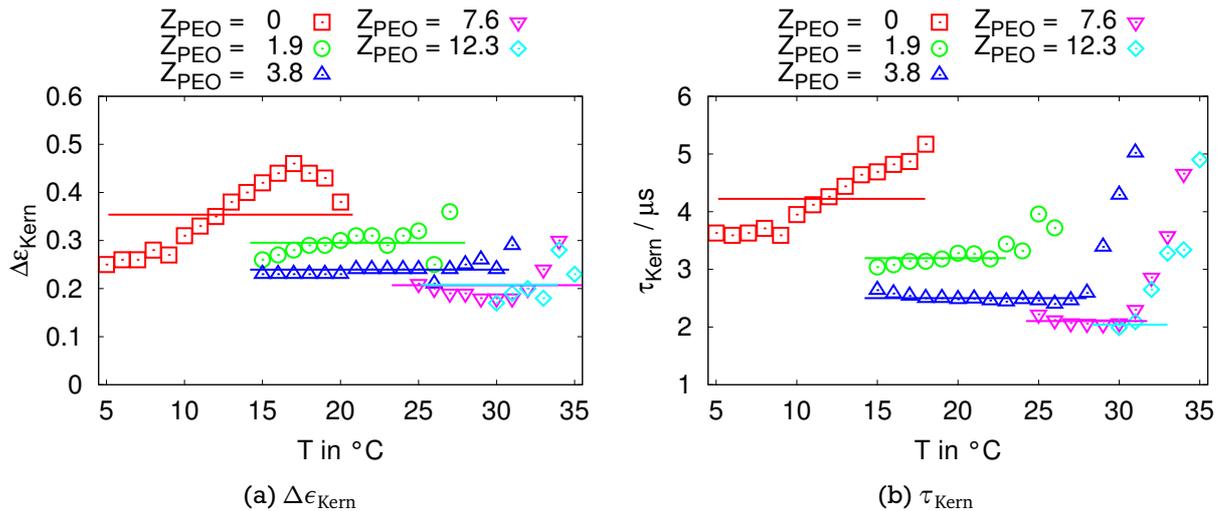


Abbildung 4.40: Relaxationsstärke (a) und -zeit (b) der Kernrelaxation als Funktion der Temperatur für die Mikroemulsion mit $\phi = 0,2$ ($W = 40$) für die verschiedenen Z_{PEO} . Die Linien deuten die mittleren Werte fern der Perkolations an.

4.2.1.2 Einfluss von Polymeren auf die dielektrischen Relaxationen

In diesem Abschnitt wird die Frage behandelt, wie die dielektrischen Relaxationen von den Polymeren beeinflusst werden.

Das Polymer PEO

In Abschnitt 4.1.1.2 war es nicht möglich, den Einfluss von PEO auf die Leitfähigkeit fern der Perkolationsgrenze zu analysieren, da durch das Polymer die Mikroemulsion nur relativ nahe zur Perkolationsgrenze stabil ist. Daher können die Relaxationen nicht bei der gleichen Temperatur fern der Perkolationsgrenze untersucht werden, sondern es muss die Temperaturabhängigkeit betrachtet werden. Daher wird die Kernrelaxation temperaturabhängig untersucht, und die Clusterrelaxation als Funktion des normierten Abstandes von der Perkolationsgrenze analysiert.

Kernrelaxation: Abbildung 4.40 zeigt die Relaxationsstärke und -zeit der Kernrelaxation unterhalb der Perkolationsgrenze als Funktion der Temperatur für die gemessenen Z_{PEO} bei $\phi = 0,2$ ($W = 40$). Beide Größen ändern sich fern der Perkolationsgrenze kaum, nur ohne Polymer werden sie größer bei steigender Temperatur. Im Rahmen des Pauly-Schwan-Modells kann dies mit einer statischen Permittivität des Kerns erklärt werden, welche mit steigender Temperatur sinkt. Durch Polymerzugabe wird diese Temperaturabhängigkeit dann unterdrückt.

Die Abhängigkeit vom Polymerinhalt wird deutlicher, wenn die mit Linien angedeuteten mittleren Werte betrachtet werden. Abbildung 4.41 zeigt die mittlere Relaxationsstärke $\langle \Delta\epsilon_{\text{Kern}} \rangle$ und -zeit $\langle \tau_{\text{Kern}} \rangle$ der Kernrelaxation als Funktion des Polymerinhalts Z_{PEO} für die gemessenen ϕ . Sowohl Relaxationsstärke als auch Relaxationszeit werden kleiner, wenn Z_{PEO} ansteigt.

Die Verringerung der Relaxationsstärke der Kernrelaxation kann im Rahmen des Pauly-Schwan-Modells als Folge höherer effektiver Polarisierbarkeit des Kerns interpretiert werden. Die kleinere Relaxationszeit mit steigendem Polymerinhalt kann dann durch Verkleinerung des Volumenanteils

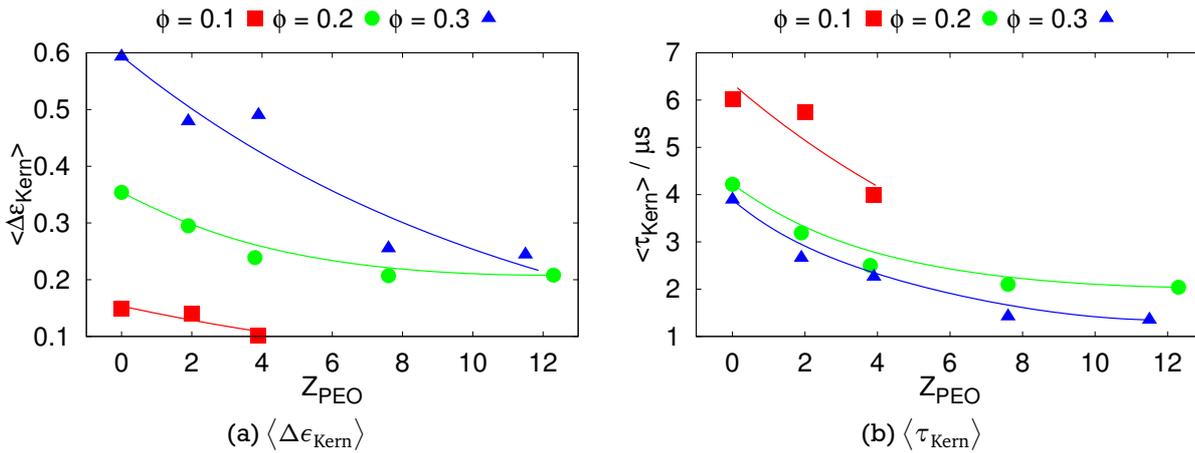


Abbildung 4.41: Mittlere Relaxationsstärke und -zeit der Kernrelaxation als Funktion von Z_{PEO} ($W = 40$). Die Linien sind Führungslinien für das Auge. Für $\phi = 0, 1$ in beiden und $\phi = 0, 3$ in (a) handelt es sich um Exponentialfunktionen, die anderen Linien sind Bezier-Linien.

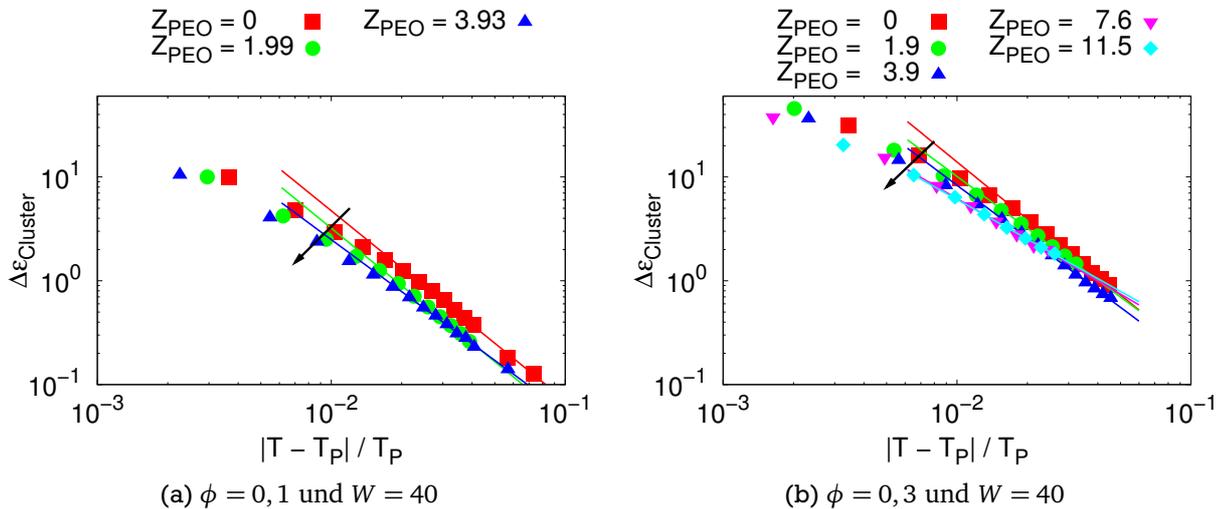


Abbildung 4.42: Relaxationsstärken der Clusterrelaxation als Funktion von $\frac{|T - T_p|}{T_p}$ für die verschiedenen Z_{PEO} zweier ϕ . Die Pfeile verdeutlichen ein Kleinerwerden der Relaxationsstärke mit zunehmendem Z_{PEO} . Die Geraden deuten mögliche Potenzgesetze an.

des Kerns am Tröpfchen oder Erhöhung der Leitfähigkeit der Schale liegen. Beides sollte sich in der Clusterrelaxation sehr unterschiedlich zeigen. Änderungen in der Leitfähigkeit des Kerns sollten keinen Einfluss auf die Relaxationen haben, da sie dafür sehr hoch sein müsste. Siehe dazu auch Abbildung 2.11 auf Seite 29 und den zugehörigen Text.

Clusterrelaxation: Abbildung 4.42 zeigt Relaxationsstärke der Clusterrelaxation für zwei ϕ bei $W = 40$ als Funktion von $\frac{|T - T_p|}{T_p}$ für die gemessenen Polymerinhalte Z_{PEO} . Die Relaxationsstärke wird dabei kleiner mit zunehmendem Polymerinhalt, und die Linien deuten wie bei den polymerfreien Mikroemulsionen mögliche Potenzgesetze an.

Abbildung 4.43 zeigt die Exponenten $\vartheta_{\Delta \epsilon}$ dieser Potenzgesetze als Funktion von Z_{PEO} für alle drei gemessenen ϕ mit $W = 40$. Mit zunehmendem Polymerinhalt werden die Exponenten dabei kleiner, der Anstieg der Relaxationsstärke zu Perkolation hin durch das Polymer also flacher. Durch

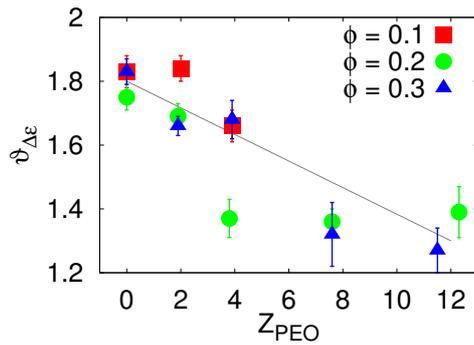


Abbildung 4.43: Exponenten $\vartheta_{\Delta\epsilon}$ des möglichen Skalenverhaltens der Relaxationsstärke der Clusterrelaxation als Funktion des Polymerinhalts und der gemessenen ϕ bei $W = 40$.

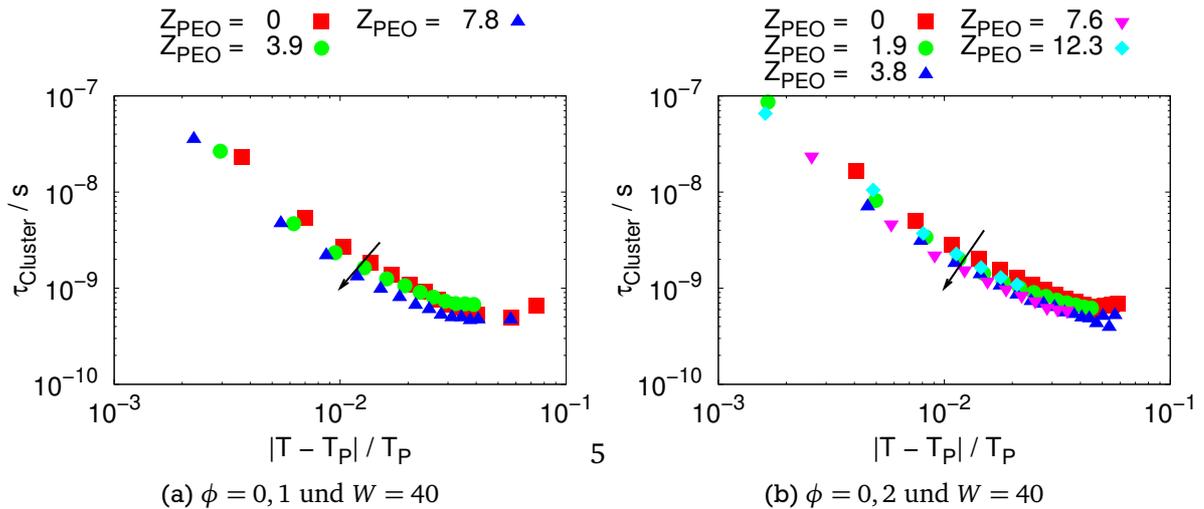


Abbildung 4.44: Relaxationszeit der Clusterrelaxation als Funktion von $\frac{|T - T_p|}{T_p}$. Die Pfeile verdeutlichen die mit zunehmendem Polymerinhalt sinkende Relaxationszeit.

PEO-Zugabe scheint sich also die Effektivität der Polarisierbarkeitsverstärkung durch Clusterbildung zu reduzieren (Abschnitt 2.2.3).

Die Relaxationszeit τ_{Cluster} der Clusterrelaxation ist in Abbildung 4.44 für zwei ϕ dargestellt und nimmt ebenfalls mit zunehmendem Polymerinhalt ab. Ursache hierfür kann eine erhöhte Beweglichkeit oder Menge von Ionen in und somit erhöhte Leitfähigkeit der Tensidschicht sein. Dies würde auch die erhöhte gesamte Leitfähigkeit erklären, wie sie in Abschnitt 4.1.1.2 beobachtet wurde, und die kleiner werdende Relaxationszeit der Kernrelaxation, wie sie in Abbildung 4.41(b) gezeigt ist. Eine Verminderung der statischen Permittivität der Schale führt zwar auch zu kleineren Relaxationszeiten, führte aber zu einer erhöhten Relaxationsstärke, was hier nicht beobachtet wird. Die Verringerung der Relaxationsstärke alleine könnte auch durch Vergrößerung des Volumenanteils des Kerns am Tröpfchen erklärt werden, widerspräche aber den Beobachtungen bei der Kernrelaxation.

Die Breite der Clusterrelaxation ist in Abbildung 4.45 für zwei ϕ dargestellt und zeigt keinen systematischen Einfluss des Polymers auf die Breite der Clusterrelaxation.

In den Abbildungen 4.40, 4.42, 4.44 und 4.45 sind die Ergebnisse für jeweils nur zwei ϕ (in Abbildung 4.40 nur ein ϕ) gezeigt. Die Ergebnisse zu den jeweils nicht gezeigten ϕ -Werten sind qualitativ identisch und deshalb nicht gesondert dargestellt.

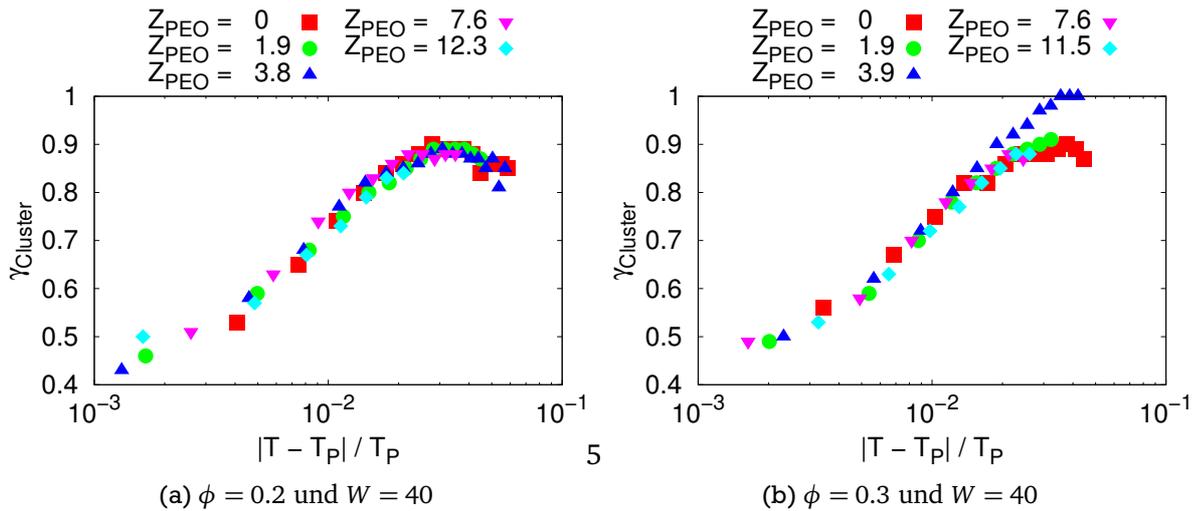


Abbildung 4.45: Breite der Clusterrelaxation als Funktion von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$ für die verschiedenen Z_{PEO} zweier ϕ .

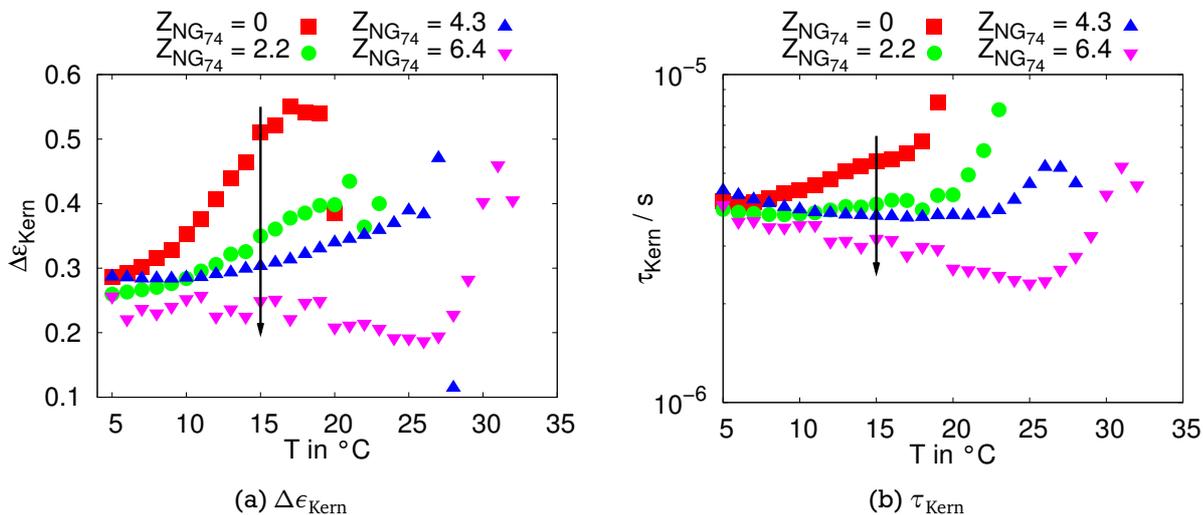


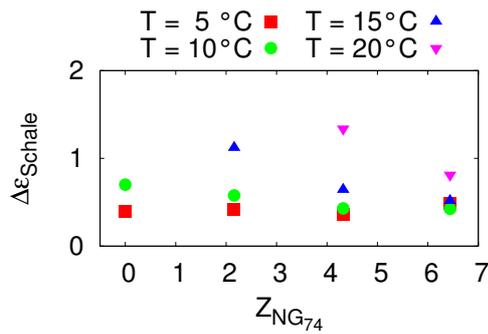
Abbildung 4.46: Relaxationsstärke und -zeit der Kernrelaxation als Funktion von T für die verschiedenen $Z_{\text{NG}_{74}}$ bei $\phi = 0,2$ und $W = 40$. Die Pfeile deuten an, dass Relaxationsstärke und -zeit mit zunehmendem Polymerinhalt kleiner werden.

Das Polymer NG₇₄

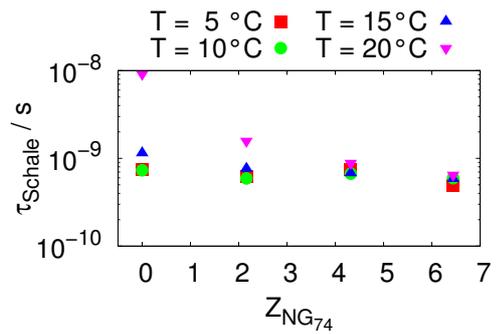
Hier wird der Einfluss des Polymers wie bei den polymerfreien Mikroemulsionen wieder in nahe und fern der Perkolation unterteilt.

Fern der Perkolation: Relaxationsstärke und -zeit der Kernrelaxation als Funktion der Temperatur für die verschiedenen $Z_{\text{NG}_{74}}$ sind in Abbildung 4.46 zu sehen, wobei die Mikroemulsion $\phi = 0,2$ und $W = 40$ hatte. Der Anstieg der Relaxationsstärke und -zeit mit zunehmender Temperatur wird dabei durch Polymerzugabe verringert. Beim größten gemessenen $Z_{\text{NG}_{74}}$ fallen beide Größen dann sogar mit zunehmender Temperatur ab. Insgesamt führt das auch dazu, dass im Mittel Relaxationsstärke und -zeit mit zunehmendem Polymerinhalt kleiner werden.

Abbildung 4.47 zeigt die Relaxationsstärke und -zeit der Schalenrelaxation als Funktion des Polymerinhalts $Z_{\text{NG}_{74}}$ für verschiedene Temperaturen. Abgesehen von den Abweichungen bei kleinen

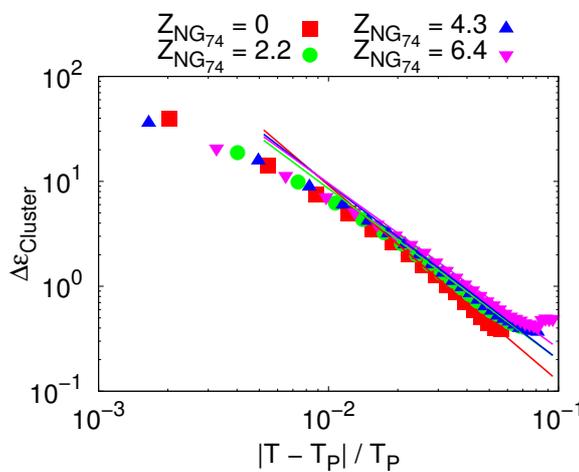


(a) $\Delta\epsilon_{\text{Schale}}$

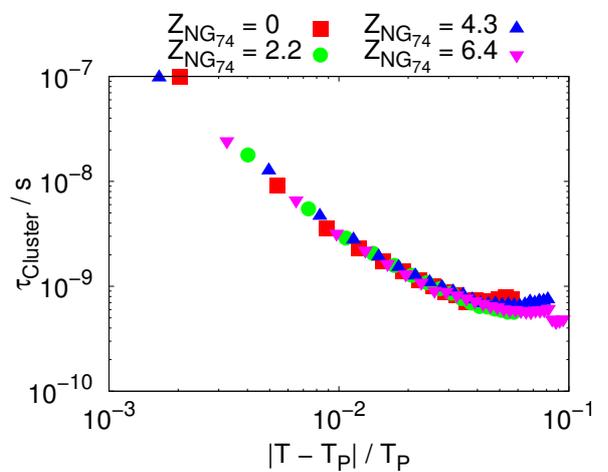


(b) τ_{Schale}

Abbildung 4.47: Relaxationsstärke und -zeit der Schalenrelaxation als Funktion des Polymerinhalts $Z_{\text{NG}_{74}}$ bei $\phi = 0,2$ und $W = 40$.



(a) $\Delta\epsilon_{\text{Cluster}}$



(b) τ_{Cluster}

Abbildung 4.48: Relaxationsstärke (a) und -zeit (b) der Clusterrelaxation als Funktion von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$ für die verschiedenen $Z_{\text{NG}_{74}}$.

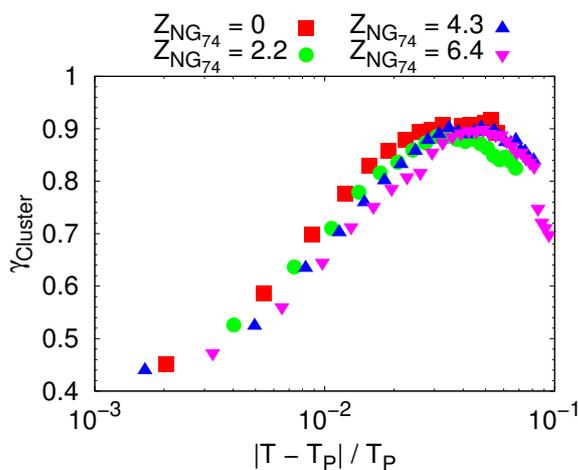


Abbildung 4.49: Breite der Clusterrelaxation als Funktion von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$ für die verschiedenen $Z_{\text{NG}_{74}}$.

$Z_{\text{NG}_{74}}$ und höheren T , welche durch die Nähe zur Perkolation bedingt sind, zeigt das Polymer keinen signifikanten systematischen Einfluss auf die Schalenrelaxation.

Nahe der Perkolation: Genau wie bei den polymerfreien Mikroemulsionen wird auch hier die Kernrelaxation nahe der Perkolation nicht diskutiert. Relaxationsstärke und -zeit der Clusterrelaxation als Funktion von $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ für die verschiedenen $Z_{NG_{74}}$ sind in Abbildung 4.48 zu sehen. Die Absolutwerte werden kaum durch das Polymer beeinflusst. Die Geraden in Abbildung 4.48(a) deuten wieder mögliche Potenzgesetze an, deren Exponent mit Polymer von dem der polymerfreien Mikroemulsion abweicht, dann aber unabhängig von der Polymermenge sind. Die eingezeichneten Geraden haben für die polymerfreie Mikroemulsion einen Exponenten von $\vartheta_{\Delta\epsilon} \approx 1.87 \pm 0.07$ und für die Mikroemulsionen mit Polymer $\vartheta_{\Delta\epsilon} \approx 1.6 \pm 0.1$.

Der zur Clusterrelaxation gehörende Streckungsparameter ist in Abbildung 4.49 zu sehen und zeigt mit zunehmendem Polymerinhalt ebenfalls eine zunehmende Breite der Relaxation.

Insgesamt ist der Einfluss des Polymers auf die beobachteten dielektrischen Relaxationen zu gering, um zusammenfassende Rückschlüsse auf eine der Größen in Tabelle 4.4 auf Seite 85 zu ziehen.

Das Triblockcopolymer PEO-PI-PEO

Bei der Betrachtung des Einflusses des Triblockcopolymer auf die dielektrischen Relaxationen ist besonders auch der Einfluss auf die Mikroemulsionen mit $\phi = 0,1$ und $W = 10$ interessant. Diese Mikroemulsion kann allerdings nur fern der Perkolation betrachtet werden, da diese Mikroemulsionen mit Polymer keinen Perkolationsübergang aufweisen.

Die Mikroemulsionen mit $\phi = 0,2$, $W = 40$ und Triblockcopolymer zeigen Perkolation, weswegen die Analyse dieser Mikroemulsionen wieder in fern und nahe der Perkolation getrennt wird.

$\phi = 0,1$ und $W = 10$: Abbildung 4.50 zeigt Relaxationsstärke und -zeit der Schalen- und Kernrelaxation der Mikroemulsion mit $\phi = 0,1$ und $W = 10$ als Funktion der Temperatur für die gemessenen Z_{Triblock} . Zu erkennen ist dort, dass die Relaxationsstärke im gesamten gemessenen Temperaturbereich mit zunehmendem Z_{Triblock} abnimmt.

Die hohe Relaxationsstärke der polymerfreien Mikroemulsion mit $\phi = 0,1$ und $W = 10$ in Abschnitt 4.2.1.1 kann als Folge einer Anziehung zwischen den Tröpfchen interpretiert werden. Der starke Abfall der Relaxationsstärke ist dann Resultat einer Verringerung dieser Anziehung [119]. Das bedeutet, dass die Anziehung zwischen den Tröpfchen durch die Polymerzugabe verringert wird.

D'Angelo et al. berichteten eine ähnliche Beobachtung der Abnahme der Relaxationsstärke unter Zugabe von Kochsalz und interpretierten diese ebenfalls als Abnahme einer Anziehung und Annäherung an das Verhalten harter Kugeln [119, 188, 189]. Die Zugabe des Triblockcopolymer zur Mikroemulsion reduziert also die Anziehung zwischen den Tröpfchen, wodurch deren Verhalten dem harter Kugeln ähnlicher wird.

$\phi = 0,2$ und $W = 40$ – Fern der Perkolation: Die Temperaturabhängigkeit der Parameter der Kernrelaxation der Mikroemulsionen mit $W = 40$ und $\phi = 0,2$ für die gemessenen Z_{Triblock} sind in Abbildung 4.51 aufgetragen. Bei der Relaxationszeit ändert sich durch Polymerzugabe zwar die Stärke der Temperaturabhängigkeit, die Relaxationsstärke ändert sich jedoch kaum. Die Relaxationszeit wird jedoch leicht größer mit zunehmendem Polymerinhalt, wie es durch den Pfeil in Abbildung 4.51(b) verdeutlicht wird. Dies kann mit einer abnehmenden Leitfähigkeit des Was-

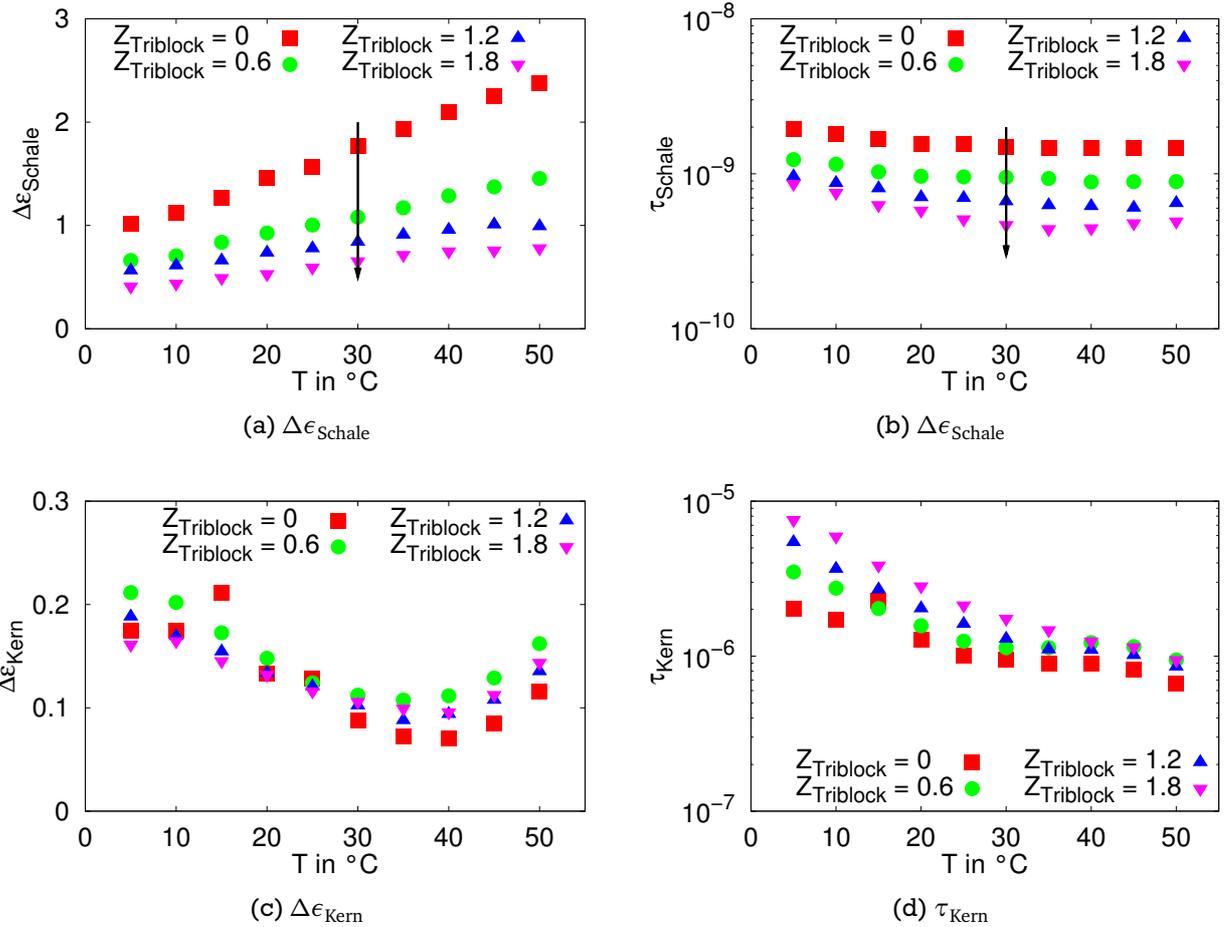


Abbildung 4.50: Relaxationsstärke und -zeit der Schalen- und Kernrelaxation für die Mikroemulsion mit $\phi = 0.1$ und $W = 10$ als Funktion der Temperatur T und des Polymerinhalts Z_{Triblock} . Die Pfeile symbolisieren die abnehmende Relaxationsstärke und -zeit mit zunehmendem Polymerinhalt.

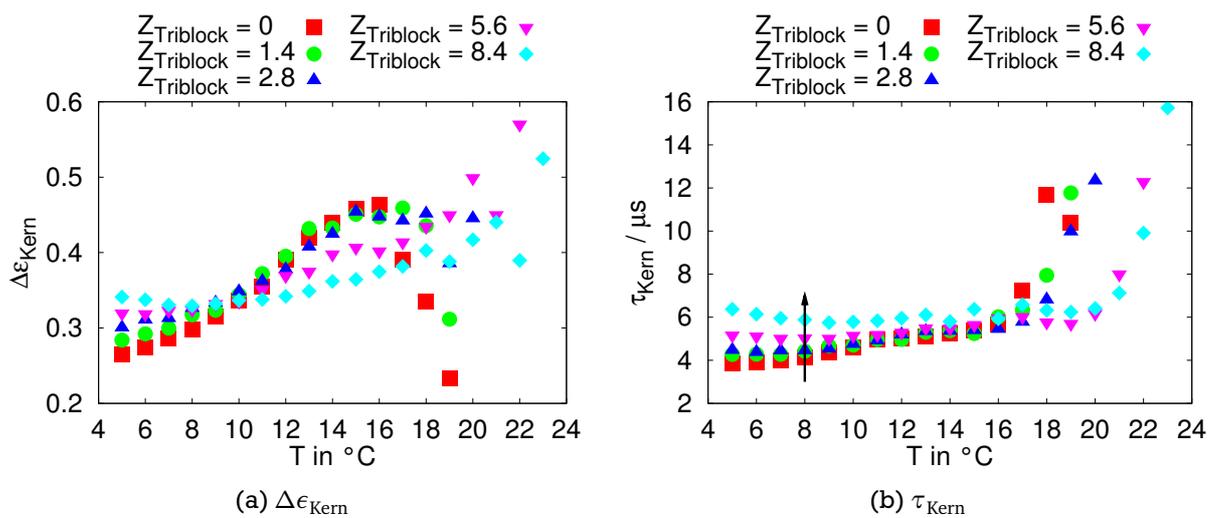


Abbildung 4.51: Relaxationsstärke und -zeit der Kernrelaxation als Funktion der Temperatur für die verschiedenen Z_{Triblock} bei $\phi = 0,2$ und $W = 40$. Der Pfeil in (b) deutet eine Zunahme der Relaxationszeit mit zunehmendem Polymerinhalt an.

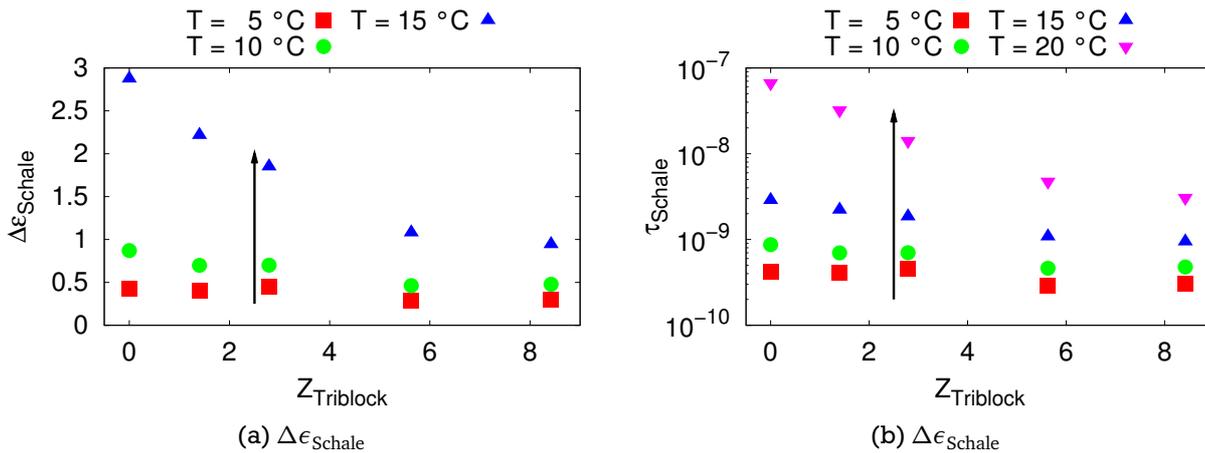


Abbildung 4.52: Relaxationsstärke und -zeit der Schalenrelaxation für die $\phi = 0.2$ und $W = 40$ Mikroemulsion als Funktion der Temperatur T und des Polymerinhalts Z_{Triblock} bei $\phi = 0,2$ und $W = 40$. Die Pfeile verdeutlichen ein Größerwerden beider Parameter mit zunehmender Temperatur.

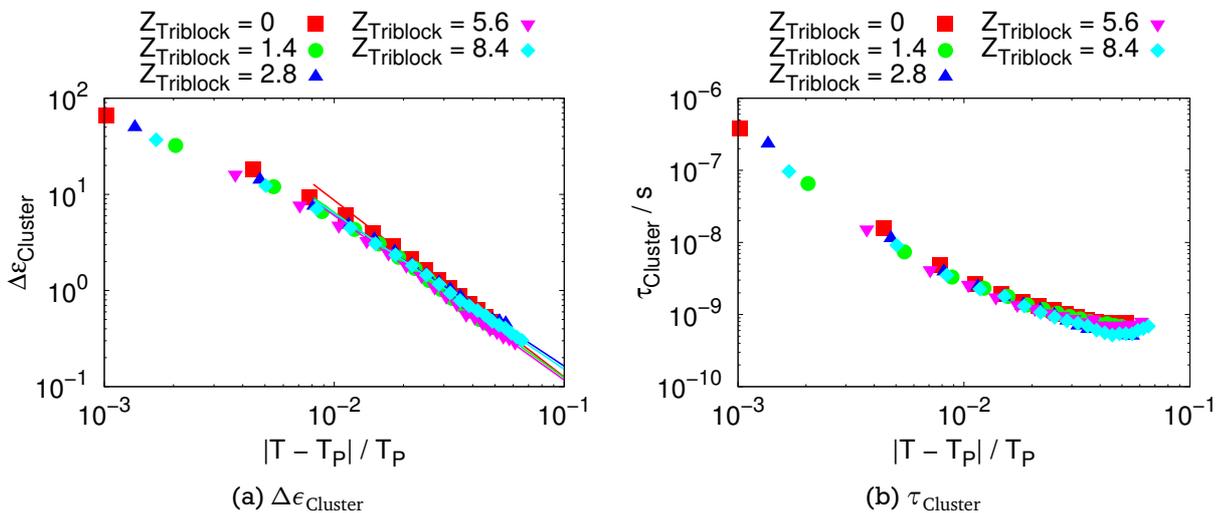


Abbildung 4.53: Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{\text{Cluster}}$ und -zeit τ_{Cluster} der Clusterrelaxation als Funktion von $\left| \frac{T - T_p}{T_p} \right|$ für die verschiedenen Z_{Triblock} bei $\phi = 0,2$ und $W = 40$. Die Linien in (a) deuten mögliche Potenzgesetze an.

serkerns oder einer Vergrößerung des Volumenanteils des Kerns am Tröpfchen erklärt werden⁹. Da für ersteren Grund die Leitfähigkeit des Kerns relativ hoch sein müsste, ist der letztere Grund wahrscheinlicher.

Abbildung 4.52 zeigt Relaxationsstärke und -zeit der Schalenrelaxation der $W = 40$ und $\phi = 0.2$ Mikroemulsionen als Funktion des Polymerinhalts für verschiedene Temperaturen. Die Pfeile in den Abbildungen verdeutlichen, dass beide Parameter mit zunehmender Temperatur größer werden. Dies liegt daran, dass sich die Temperatur der Perkolationschwelle nähert. Die Schalenrelaxation zeigt nur bei der höchsten gezeigten Temperatur eine deutliche Abhängigkeit von Z_{Triblock} . Da dieser Zusammenhang sich bei niedrigeren T jedoch nicht zeigt, wird diese Z_{Triblock} -Abhängigkeit vermutlich durch die unterschiedliche Nähe zur Perkolationschwelle verursacht.

⁹ Siehe Abschnitt 2.11 auf Seite 29

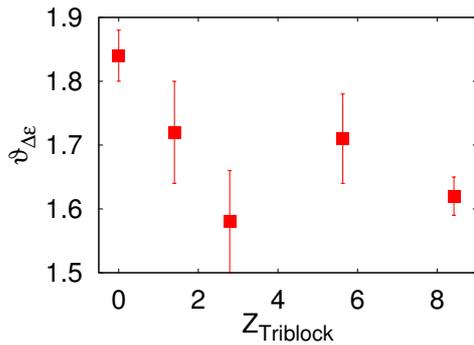


Abbildung 4.54: Exponent $\vartheta_{\Delta\epsilon}$ der möglichen Potenzgesetze der Relaxationsstärke der Clusterrelaxation als Funktion des Polymerinhalts $Z_{Triblock}$.

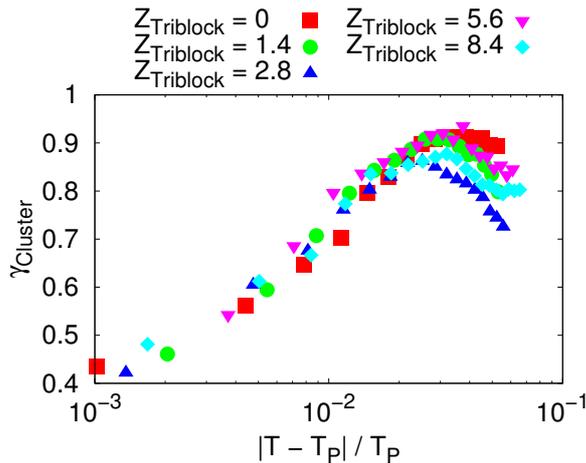


Abbildung 4.55: Breiteparameter der Clusterrelaxation als Funktion von $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ für die verschiedenen $Z_{Triblock}$.

$\phi = 0,2$ und $W = 40$ – **Nahe der Perkolation:** Relaxationsstärke und -zeit der Clusterrelaxation als Funktion von $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ sind in Abbildung 4.53 aufgetragen. Das Polymer hat dabei keinen signifikanten Einfluss auf die Absolutwerte. Die Linien in Abbildung 4.53(a) deuten wieder mögliche Potenz an, deren Exponenten $\vartheta_{\Delta\epsilon}$ in Abbildung 4.54 dargestellt sind. Aufgrund des großen Rauschens und der Fehler ist kein signifikanter Einfluss der Polymers zu beobachten.

Die Breite der Clusterrelaxation ist in Abbildung 4.55 dargestellt. Das Polymer hat allerdings keinen systematischen Einfluss auf die Breite der Relaxation.

Insgesamt ist der Einfluss auch des Triblockcopolymer auf die beobachteten dielektrischen Relaxationen zu gering, um zusammenfassende Rückschlüsse auf eine der Größen in Tabelle 4.4 auf Seite 85 zu ziehen.

Vergleich der Polymere

Den größten Einfluss auf die dielektrischen Relaxationen insgesamt zeigt das PEO. Sowohl Kern- als auch Schalenrelaxation werden durch Polymerzugabe schwächer und schneller. Die geringere Relaxationsstärke lässt sich im Rahmen des Pauly-Schwan-Modells durch höhere effektive statische Permittivität von Kern und Schale erklären. Eine höhere Leitfähigkeit der Schale kann die kleineren Relaxationszeiten erklären.

Die beiden amphiphilen Polymere haben auf die Schalenrelaxation (bei $W = 40$ und $\phi = 0,2$) keinen signifikanten Einfluss. Beim Diblock lässt sich dies mit der hyperverzweigten Struktur des hydrophilen Blocks erklären, die ähnlich wie bei der in Abschnitt 4.1.2.2 beobachteten linearen Verschiebung der Perkolationstemperatur einen mit PEO vergleichbaren Einfluss verhindert. Beim

Triblock sind die Endblöcke wiederum zu kurz, um die dielektrischen Eigenschaften der Schale signifikant zu beeinflussen.

Die Kernrelaxation wird von beiden Polymeren unterschiedlich beeinflusst. Bei NG₇₄ wird sie im Mittel schneller und schwächer. Hier ist eine Interpretation mit dem Pauly-Schwan-Modell schwierig, da alle Änderungen dielektrischer Eigenschaften der Tröpfchenkomponenten, die ein solches Verhalten einfach erklären könnten, auch einen Einfluss auf die Schalenrelaxation hätten. Daher müssen sich alle in Tabelle 4.4 genannten Größen ändern, um die beobachtete Änderung der Kernrelaxation bei gleichzeitig unbeeinflusster Schalenrelaxation zu erklären. Bei Triblockzugabe ist abweichend von den anderen Polymeren ein Anstieg der Relaxationszeit des Kerns zu beobachten. Da die Änderung im Mittel allerdings recht gering ist und die Relaxationsstärke des Kerns sich im Mittel nicht ändert, ist es nicht möglich, zuverlässig Rückschlüsse auf die dielektrischen Eigenschaften der Tröpfchenkomponenten zu ziehen.

Bei kleinen Tröpfchen ($W = 10$ bei $\phi = 0,1$) wurde nur der Einfluss des Triblocks auf die Relaxationen untersucht. Während die Kernrelaxation sich nicht ändert, wird die Schalenrelaxation durch Zugabe des Triblocks schneller und schwächer, was Folge einer geringeren Anziehung zwischen den Tröpfchen ist.

4.2.2 Beschreibung mit dem Clusterrelaxationsmodell

In Abschnitt 2.2.3.3 auf Seite 31 wurde das Clusterrelaxationsmodell von Cametti et al. und Bordi et al. [40, 41] vorgestellt, welches die von der zur Frequenz f gehörenden Winkelgeschwindigkeit $\omega = 2\pi f$ abhängige komplexwertige Leitfähigkeit $\hat{\sigma}_{\text{Cluster}}(\omega)$ durch die Tröpfchencluster nahe, aber unterhalb der Perkolationschwelle beschreibt. Der Vorteil gegenüber der modellfreien Beschreibung ist der direkte Bezug zum physikalischen Prozess der Clusterbildung und die Möglichkeit Rückschlüsse auf die Größe des größten Clusters zu ziehen. Die komplexwertige Leitfähigkeit ist in diesem Modell durch Gleichung (2.45) mit

$$\hat{\sigma}_{\text{Cluster}}(\omega) = \sigma_u \left(1 + \frac{i\omega}{\omega_B} \right) k_c^{-\theta/D\nu} \zeta \int_{k_c^{-1}}^{\infty} dz \frac{e^{-z} z^{-1/D}}{1 + \zeta z^{2/\tilde{d}}}, \quad (4.12)$$

und Gleichung (2.46) mit

$$\zeta = \left(\frac{\omega_B \tau_1 - 1}{1 - \omega_A \tau_1} \right) \left(\frac{\omega_A + i\omega}{\omega_B + i\omega} k_c^{2/\tilde{d}} \right) \quad (4.13a)$$

$$\theta = \left(\frac{2}{\tilde{d}} + \frac{1}{D} - 1 \right) D\nu \quad (4.13b)$$

gegeben. Die Anpassungsparameter sind σ_u , τ_1 , ω_A , ω_B und k_c . σ_u ist ein Vorfaktor, der die Leitfähigkeit skaliert, $\omega_B = \frac{\sigma_B}{\epsilon_0 \epsilon_B}$ ist das Verhältnis von Gleichstromleitfähigkeit σ_B und statischer Permittivität ϵ_B des Tröpfchens, $\omega_A = \frac{\sigma_A}{\epsilon_0 \epsilon_A}$ beschreibt analog Gleichstromleitfähigkeit σ_A und statische Permittivität ϵ_A der Matrix, τ_1 ist die Relaxationszeit der einzelnen Tröpfchen, $\nu = 0.88$, $D = 2.52$ und $\tilde{d} = 1.36$ sind Konstanten aus der Perkolationsstheorie mit ihren in der Literatur akzeptierten Werten [108], und k_c gibt die Anzahl der Tröpfchen im größten vorhandenen Cluster an. Aus Gleichung (4.12) kann mit Gleichung (2.5) die dielektrische Funktion

$$\hat{\epsilon}_{\text{Cluster}}(\omega) = \frac{\hat{\sigma}_{\text{Cluster}}(\omega)}{i\omega\epsilon_0} \quad (4.14)$$

durch die Cluster bestimmt werden.

Für eine vollständige Beschreibung der dielektrischen Spektren wurde zusätzlich die Relaxation des Wasserkerns durch eine Cole-Cole-Relaxation (Gleichung (2.8b)) berücksichtigt. Die Spektren wurden nur für höhere Frequenzen ab 1 kHz angepasst, wodurch Elektrodenpolarisation in der Anpassungsfunktion vernachlässigt werden konnte. Die für die Anpassungen herangezogene dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}(\omega)$ ist somit

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \hat{\epsilon}_{\text{Cluster}}(\omega) + \frac{\Delta\epsilon_{\text{Kern}}}{1 + (i\omega\tau_{\text{Kern}})^{\gamma_{\text{Kern}}}}, \quad (4.15)$$

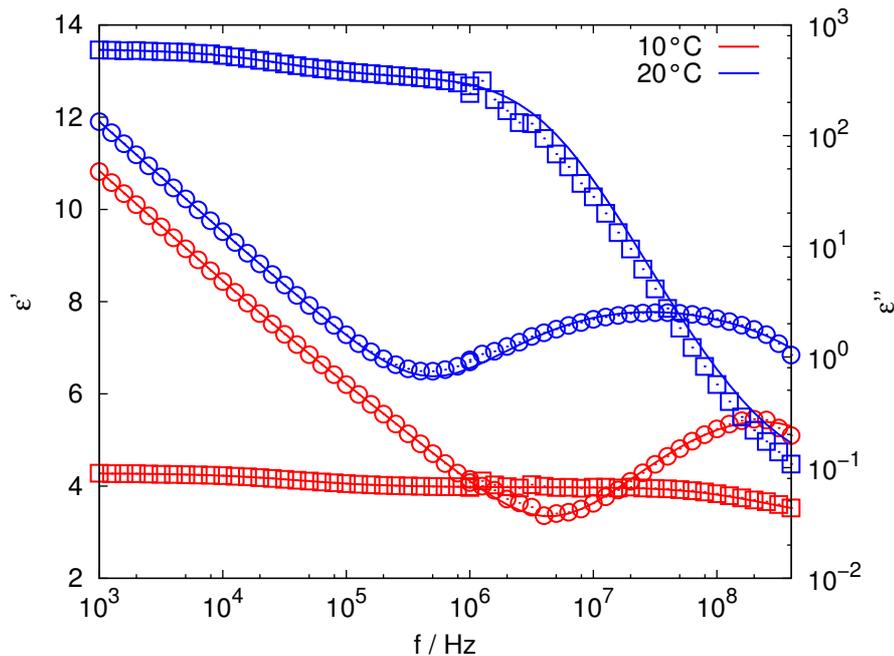


Abbildung 4.56: Repräsentativer Real- ($\epsilon'(\omega)$, Quadrate) und Imaginärteil ($\epsilon''(\omega)$, Kreise) der dielektrischen Funktion einer polymerfreien Mikroemulsion mit $\phi = 0,2$ und $W = 40$ bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ (rot) und $20\text{ }^\circ\text{C}$ (blau). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen mit Gleichung (4.15).

wobei $\Delta\epsilon_{\text{Kern}}$, τ_{Kern} und γ_{Kern} Relaxationsstärke, Relaxationszeit und Breitenparameter der Kernrelaxation sind.

Abbildung 4.56 zeigt repräsentativ zwei Spektren einer polymerfreien Mikroemulsion mit $\phi = 0,2$ und $W = 40$ bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ und $20\text{ }^\circ\text{C}$. Die Daten lassen sich gut mit den eingezeichneten Anpassungen von Gleichung (4.15) beschreiben. Die Werte der Parameter $\Delta\epsilon_{\text{Kern}}$, τ_{Kern} und γ_{Kern} werden bei den Anpassungen mit Funktion (4.15) nicht mehr ausgewertet, da die Kernrelaxation bereits im vorherigen Abschnitt 4.2.1 besprochen wurde.

Der Parameter ω_B des Clusterrelaxationsmodells beeinflusst die Modellfunktion hauptsächlich im Frequenzbereich oberhalb des nutzbaren Messbereichs der verwendeten Spektrometer und konnte daher auch in Anpassungen nicht ermittelt werden. Daher wurde er für alle für diesen Abschnitt durchgeführten Anpassungen auf $\omega_B = 4 \cdot 10^9\text{ s}^{-1}$ festgehalten, wie von Cametti et al. und Bordi et al. für einige Mikroemulsionen aus Wasser, AOT und Decan bestimmt [40, 41].

Der Parameter τ_1 beeinflusst die Modellfunktion ebenfalls nur wenig im Frequenzbereich der gemessenen Daten und wurde daher ebenfalls konstant gehalten. Diese konstanten Werte wurden aus dem mittleren Wert aus ersten Anpassungen mit freiem τ_1 bestimmt und werden im folgenden Abschnitt jeweils angegeben. In den meisten Fällen lag der Wert um $\tau \approx 2,6 \cdot 10^{-10}\text{ s}$.

Für die beiden Parameter ω_B und τ_1 wurde auch ihr Einfluss in den Anpassungen auf die freien Anpassungsparameter geprüft. Dabei zeigte sich, dass eine andere Wahl von ω_B oder τ_1 die Absolutwerte von σ_u , ω_A und k_c verschiebt, sich ihre Temperaturabhängigkeit aber nicht signifikant ändert. Daher werden im Folgenden weniger die Absolutwerte, sondern vielmehr die Temperaturabhängigkeit¹⁰ betrachtet.

¹⁰ Genauer: Die Abhängigkeit vom normierten Abstand $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ von der Perkolationstemperatur T_p

W	τ_1
25	$2,53 \cdot 10^{-10}$ s
30	$2,53 \cdot 10^{-10}$ s
35	$2,51 \cdot 10^{-10}$ s
40	$2,56 \cdot 10^{-10}$ s

(a) W -Abhängig bei $\phi = 0,1$

ϕ	τ_1
0,1	$2,56 \cdot 10^{-10}$ s
0,2	$2,53 \cdot 10^{-10}$ s
0,3	$3,75 \cdot 10^{-10}$ s

(b) ϕ -Abhängig bei $W = 40$

Tabelle 4.7: Mittlere Werte, auf denen τ_1 für die polymerfreien Mikroemulsionen festgehalten wurde.

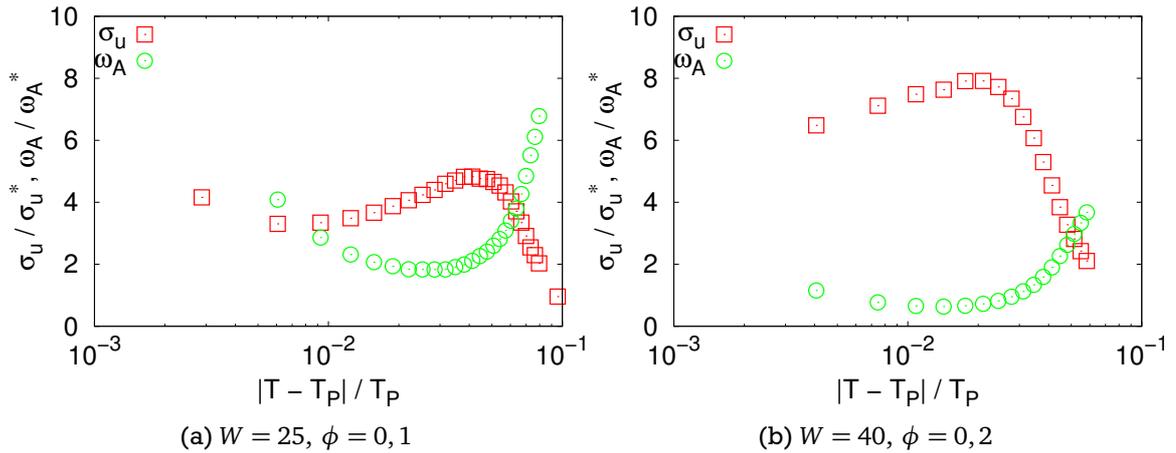


Abbildung 4.57: Anpassungsparameter σ_u und ω_A als Funktion von $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ für zwei polymerfreie Mikroemulsionen mit $W = 25$, $\phi = 0,1$ (links) und mit $W = 40$, $\phi = 0,2$ (rechts). Die verwendeten Abkürzungen sind $\sigma_u^* = 0,1 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ und $\omega_A^* = 10^5 \text{ s}^{-1}$. Die vom Anpassungsverfahren angegebenen Fehler sind kleiner, als die Symbole zeigen. Für die nicht gezeigten Mikroemulsionen ($W = 30$, $W = 35$ und $W = 40$ bei $\phi = 0,1$ sowie $W = 40$ bei $\phi = 0,3$) ergeben sich qualitativ identische Graphen.

4.2.2.1 Einfluss von Tröpfchengröße und Volumenanteil auf die Clusterbildung polymerfreier Mikroemulsionen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des molaren Wasser-zu-Tensidverhältnisses W (der Radius R kann daraus über Gleichung (2.27) mit $R = (1.4W + 2.3) \text{ \AA}$ bestimmt werden) und des Volumenanteils ϕ auf die Clusterbildung der untersuchten Mikroemulsionen mittels Clusterrelaxationsmodell untersucht. Die Werte, auf denen τ_1 bei den polymerfreien Mikroemulsionen festgehalten wurde, sind in den Tabellen 4.7 zusammengestellt.

Die Anpassungsparameter σ_u und ω_A für zwei polymerfreie Mikroemulsionen ($W = 25$, $\phi = 0,1$ und $W = 40$, $\phi = 0,2$) sind in Abbildung 4.57 dargestellt und zeigen qualitativ dasselbe Verhalten. Für die nicht gezeigten polymerfreien Mikroemulsionen (siehe Bildunterschrift) haben von σ_u und ω_B ähnliche Werte mit vergleichbaren Abhängigkeiten von $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$. Die Werte ändern sich, insbesondere im Vergleich zur kritischen Clustergröße k_c (Abbildung 4.58), nur wenig. Das sollte auch so sein, da σ_u und ω_A nur wenig oder gar nicht temperaturabhängig sein sollten [40, 41].

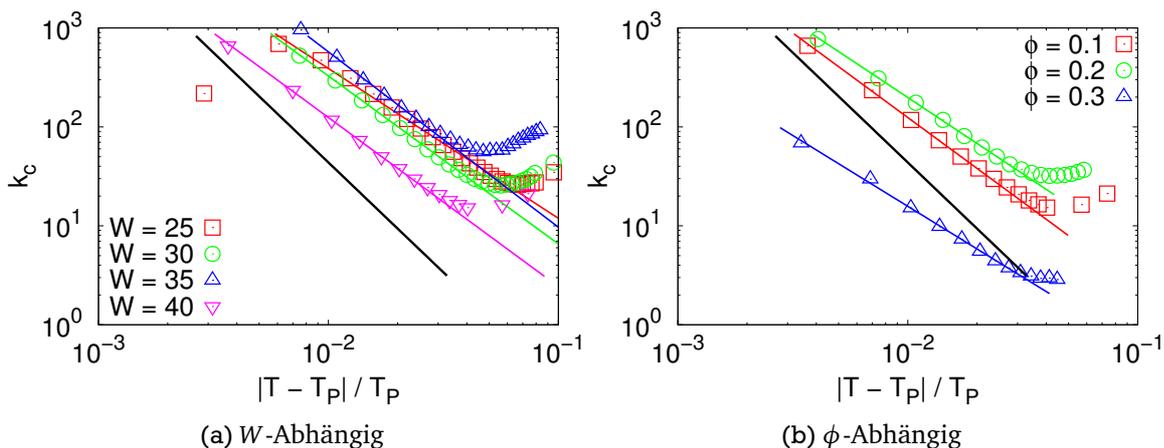


Abbildung 4.58: Kritische Clustergröße k_c als Funktion von $\left| \frac{T - T_p}{T_p} \right|$ für die verschiedenen W bei $\phi = 0, 1$ (links) und die verschiedenen ϕ bei $W = 40$ (rechts). Die farbigen Linien sind Anpassungen von Potenzgesetzen, die schwarzen Linien haben zum Vergleich eine Steigung von 2,22. Die vom Anpassungsverfahren angegebenen Fehler sind kleiner, als die Symbole zeigen.

Die kritische Clustergröße k_c als Funktion von $\left| \frac{T - T_p}{T_p} \right|$ für die gemessenen W bei $\phi = 0, 1$ (a) und die gemessenen ϕ bei $W = 40$ (b) ist in den Abbildungen 4.58 zu sehen. Die farbigen Geraden deuten in beiden Abbildungen ein Skalenverhalten mit $k_c \propto \left| \frac{T - T_p}{T_p} \right|^{\vartheta_{k_c}}$ an. Die schwarze Gerade stellt ein Potenzgesetz mit einem von Cametti et al. aus allgemeinen Skalenbeziehungen berechneten theoretischen Exponenten von $\vartheta_{k_c} = 2,22$ dar¹¹ [40]. Die gemessenen Potenzgesetze verlaufen alle deutlich flacher. Dies kann mehrere Gründe haben. Einer ist, dass in dieser Arbeit die Perkolationstemperatur als Wendepunkt der temperaturabhängigen Leitfähigkeit definiert wurde. In der Literatur wurde zum Teil die Perkolationstemperatur über festgelegte Exponenten der Potenzgesetze (der Leitfähigkeit) bestimmt [93]. Auch wurde in der Leitfähigkeit ein sehr breiter Bereich an Exponenten in den Potenzgesetzen beobachtet, so dass auch hier abweichende Werte nicht unerwartet sind.

Die aus den Abbildungen 4.58 bestimmten ϑ_{k_c} sind in Abbildung 4.59 dargestellt. Während W außer dem Ausreißer bei $W = 25$ keinen Einfluss auf den Exponenten hat, scheint der Exponent bei steigendem ϕ kleiner zu werden. Die schwarze Linie markiert in beiden Abbildungen den theoretischen Wert [40] und verdeutlicht nochmals das Abweichen der in dieser Arbeit gewonnenen Exponenten.

4.2.2.2 Einfluss von Polymeren auf die Clusterbildung

In Abschnitt 4.2.1.2 auf Seite 91 wurde bereits der Einfluss von Polymeren auf die dielektrischen Relaxationen untersucht. Hier wird nun der Einfluss der verwendeten Polymere auf die Clusterbildung analysiert.

¹¹ Cametti et al. geben in ihrer Arbeit einen Wert von 2,21 an. Korrekte Rundung bei der Berechnung aus den dort gegebenen Skalenbeziehungen und Werten ergibt den hier verwendeten Wert von 2,22. Siehe dazu auch das Clusterrelaxationsmodell ab Seite 31.

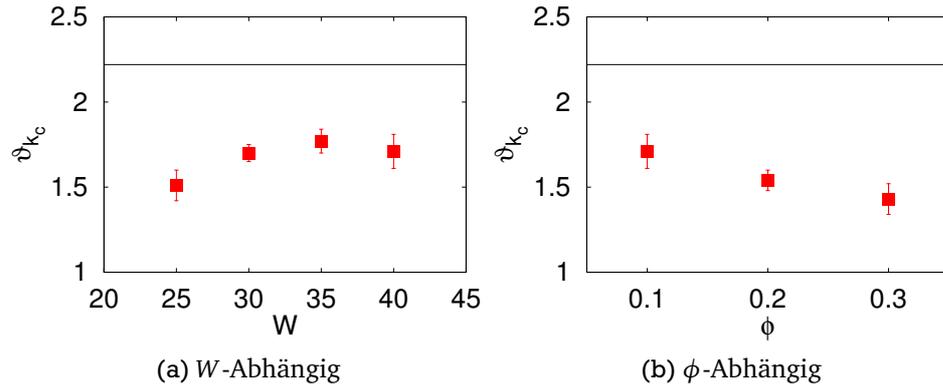


Abbildung 4.59: Exponent ϑ_{k_c} der Potenzgesetze in k_c als Funktion von W bei $\phi = 0,1$ (links) und als Funktion von ϕ bei $W = 40$ (rechts). Die schwarzen Linien markieren den theoretischen Wert [40].

Z_{PEO}	$\tau_1 / (10^{-10} \text{ s})$	Z_{PEO}	$\tau_1 / (10^{-10} \text{ s})$	Z_{PEO}	$\tau_1 / (10^{-10} \text{ s})$
0	2,56	0	2,53	0	3,75
2,0	2,52	1,9	2,53	1,9	2,53
3,9	2,51	3,8	2,53	3,9	2,70
		7,6	2,53	7,6	2,53
		12,3	2,53	11,5	2,53

(a) $\phi = 0,1$

(b) $\phi = 0,2$

(c) $\phi = 0,3$

Tabelle 4.8: Mittlere Werte, auf denen τ_1 festgehalten wurde, für die verschiedenen ϕ bei den Messungen mit PEO.

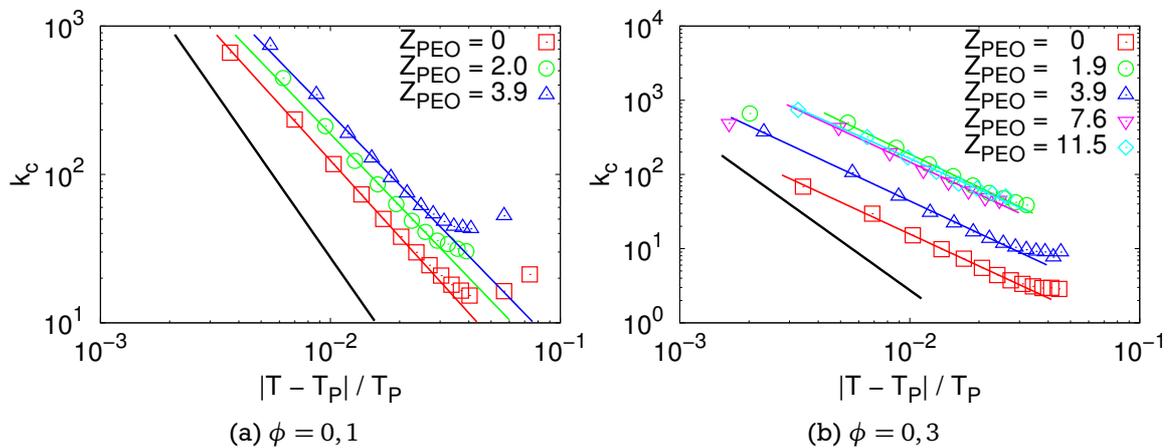


Abbildung 4.60: Kritische Clustergröße k_c als Funktion von $\left| \frac{T - T_p}{T_p} \right|$ für zwei ϕ bei $W = 40$. Die Linien sind Anpassungen von Potenzgesetzen, und die schwarzen Linien sind Potenzgesetze, bei denen der Exponent den theoretischen Wert hat [40]. Fehler siehe Abbildung 4.58.

Das Polymer Polyethylenoxid (PEO)

Genau wie bei den polymerfreien Mikroemulsionen wurde auch bei den Mikroemulsionen mit dem Polymer PEO der Parameter τ_1 für jede Probe festgehalten. Die Werte, auf die τ_1 dabei fixiert wurde, sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Die Parameter ω_A und σ_u als Funktion von $\left| \frac{T - T_p}{T_p} \right|$ verhalten sich ähnlich wie bei polymerfreien Mikroemulsionen und sind daher nicht gezeigt.

Abbildung 4.61: Exponenten ϑ_{k_c} des Skalenverhaltens der kritischen Clustergröße k_c als Funktion von Z_{PEO} bei $W = 40$. Die schwarze Linie markiert den theoretischen Wert [40].

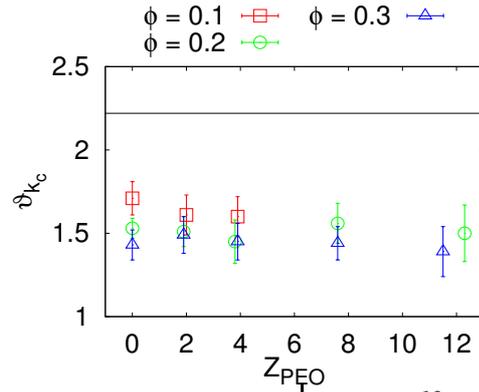


Tabelle 4.9: Werte auf denen τ_1 bei den Anpassungen an die Daten der Mikroemulsionen mit NG_{74} ($\phi = 0,2, W = 40$) festgehalten wurden.

$Z_{\text{NG}_{74}}$	$\tau_1 / (10^{-10} \text{ s})$
0	3.00
2,2	3.00
4.3	3.75
6.4	4.00

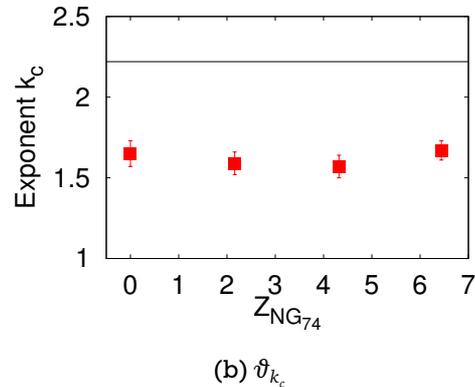
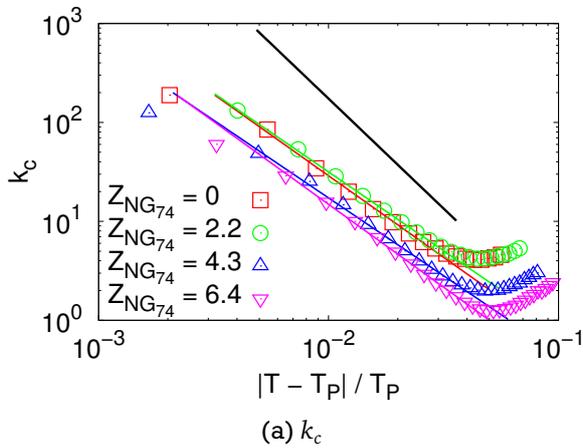


Abbildung 4.62: (a): Kritische Clustergröße k_c als Funktion von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$ für die untersuchten $Z_{\text{NG}_{74}}$. Die Mikroemulsionen hatten $\phi = 0,2$ und $W = 40$. Die Linien sind Anpassungen von Potenzgesetzen und die schwarze Linie ist ein Potenzgesetz dessen Exponent den theoretischen Wert hat [40]. Fehler siehe Abbildung 4.58. (b): Exponenten der Potenzgesetze aus (a). Die schwarze Linie markiert den Wert 2,22.

Die Werte von k_c in Abhängigkeit von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$ sind in Abbildung 4.60 dargestellt. Ein Skalenverhalten ist durch die farbigen Geraden angedeutet, welches auch hier wieder deutlich flacher verläuft als mit der schwarzen Geraden für den theoretischen Wert des Exponenten angedeutet [40]. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 4.61, wo die Exponenten ϑ_{k_c} des Skalenverhaltens als Funktion des Polymerinhalts Z_{PEO} gezeigt sind und die schwarze Linie den theoretischen Wert markiert [40].

Das Polymer NG_{74}

Wie beim Polymer PEO wird hier der Einfluss des NG_{74} auf das Clusterverhalten der Mikroemulsion analysiert.

Auch mit dem Polymer NG_{74} verhalten sich ω_A und σ_u wie bei den polymerfreien Mikroemulsionen und sind daher hier nicht dargestellt. Die Werte, auf die τ_1 für die Mikroemulsionen mit dem

Z_{Triblock}	$\tau_1 / (10^{-10} \text{ s})$
0	2,53
1,4	2,53
2,8	2,53
5,6	2,62
8,4	2,53

Tabelle 4.10: Werte für τ_1 für die Anpassungen an die gemessenen Spektren mit dem Triblockcopolymer ($\phi = 0,2$, $W = 40$).

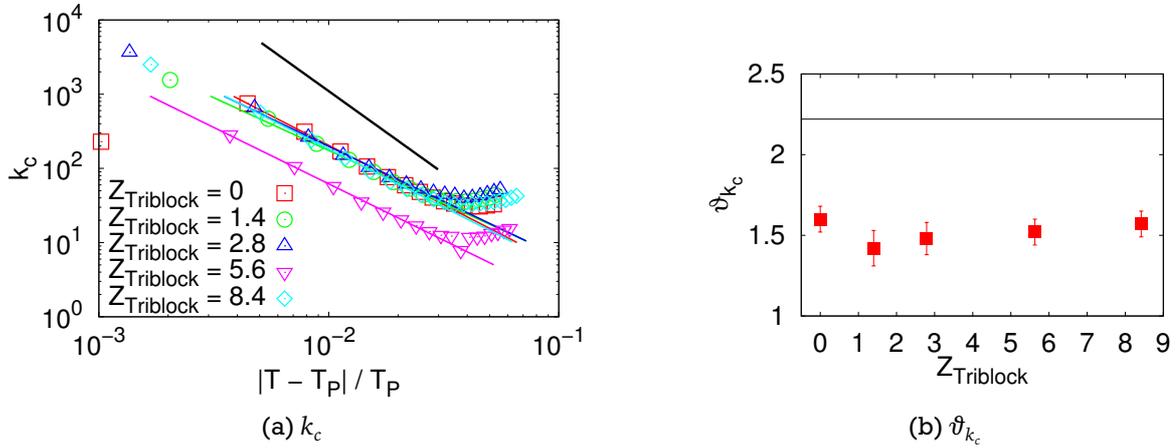


Abbildung 4.63: (a): Kritische Clustergröße k_c als Funktion von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$ für die gemessenen Z_{Triblock} bei festem τ_1 . Die Mikroemulsion hatte $\phi = 0,2$ und $W = 40$. Die Linien sind Anpassungen von Potenzgesetzen, und die schwarze Linie zeigt ein Potenzgesetz, dessen Exponent den theoretischen Wert hat [40]. Fehler siehe Abbildung 4.58. (b): Exponenten der Potenzgesetze aus (a). Die schwarze Linie markiert den Wert 2,22.

Polymer NG₇₄ festgehalten wurde, sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Die kritische Clustergröße k_c als Funktion von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$ ist in Abbildung 4.62(a) für die Mikroemulsionen mit $\phi = 0,2$ und $W = 40$ gezeigt. Wie in den vorherigen Analysen haben auch die auch hier mit den farbigen Gerade angedeuteten Potenzgesetze einen geringeren Exponenten als den durch die schwarze Gerade angedeuteten theoretischen [40]. Verdeutlicht wird dies durch die in Abbildung 4.62(b) dargestellten Exponenten ϑ_{k_c} als Funktion von $Z_{\text{NG}_{74}}$. Die schwarze Linie markiert dort den theoretischen Wert [40]. Das Polymer hat offensichtlich keinen signifikanten Einfluss auf die Exponenten. Die Werte liegen allerdings nahe bei den Werten für ϑ_{k_c} wie sie für die polymerfreien Mikroemulsionen (Abbildung 4.59) und die Mikroemulsionen mit PEO (Abbildung 4.61) bestimmt wurden.

Das Triblockcopolymer PEO-PI-PEO

Im Folgenden wird der Einfluss des Triblockcopolymer auf die Clusterbildung untersucht. Da die Mikroemulsionen mit Triblock bei $\phi = 0,1$ und $W = 10$ keine Perkolation zeigen, werden hier nur die Mikroemulsionen mit Triblock bei $\phi = 0,2$ und $W = 40$ untersucht.

Für die Mikroemulsionen mit dem Triblockcopolymer wurde τ_1 auf den in Tabelle 4.10 angegebenen Werten festgehalten. ω_A und σ_u zeigen auch mit dem Triblock das gleiche Verhalten wie bei den polymerfreien Mikroemulsionen und sind deshalb nicht gezeigt. k_c ist in Abbildung 4.63(a) als Funktion von $\left| \frac{T - T_P}{T_P} \right|$ für die untersuchten Z_{Triblock} der Mikroemulsionen mit $\phi = 0,2$ und $W = 40$ gezeigt. Wie zuvor deuten auch hier die farbigen Linien Potenzgesetze an, deren Verlauf flacher als der durch die schwarze Gerade für den theoretischen Exponenten beschriebene ist [40]. Die mit

Abbildung 4.63(a) gefundenen Exponenten sind in Abbildung 4.63(b) als Funktion von Z_{Triblock} dargestellt und wie bei allen Proben kleiner als der mit der schwarzen Linie markierte theoretische Wert [40]. Sie passen allerdings gut zu den anderen in dieser Arbeit bestimmten Werten.

Vergleich der Polymere

Wird der Einfluss der drei Polymere auf die kritische Clustergröße verglichen, so findet sich bei keinem ein signifikanter Einfluss auf den Exponenten der beobachteten Potenzgesetze. Dies bestätigt den aus den Analysen der Skalengesetze der Leitfähigkeit gezogenen Schluss nochmals, dass die Polymere den Clusterbildungsprozess als solchen nicht beeinflussen, sondern nur die Perkolationsschwelle verschieben.

4.3 Diskussion – Vergleich des Polymereinfluss

Im Folgenden werden die Ergebnisse, genauer der unterschiedliche Einfluss der verschiedenen Polymere auf die in den Messungen beobachteten Eigenschaften der verwendeten Mikroemulsion, diskutiert und verglichen.

4.3.1 Leitfähigkeit fern der Perkolation

Die Leitfähigkeit fern der Perkolation ändert sich mit den verschiedenen Polymeren sehr unterschiedlich. Während PEO die Leitfähigkeit erhöht (Abbildung 4.4 auf Seite 60) und der Triblock die Leitfähigkeit reduziert (Abbildungen 4.6 und 4.7 auf Seite 62), beeinflusst NG₇₄ die Leitfähigkeit nicht signifikant (Abbildung 4.5 auf Seite 61).

Die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Zugabe von PEO kann mit einem geringeren mittleren Radius der Tröpfchen [170] und einer höheren Beweglichkeit der Ionen in der Schale oder zusätzlich eingebrachter Ionen erklärt werden. Die Annahme einer höheren Ionenbeweglichkeit in der Schale und daraus folgenden größeren Schalenleitfähigkeit wird auch durch die mit Polymerzugabe kleiner werdende Relaxationszeit der Clusterrelaxation gestützt.

Für die beiden anderen Polymeren ist in Streuexperimenten kein Einfluss auf den Radius der Tröpfchen gefunden worden [12, 174]. Die Polymere können jedoch die Beweglichkeit der Tröpfchen reduzieren, entweder weil die Tröpfchen durch Polymer verknüpft werden (Triblock) oder weil die Polymere den hydrodynamischen Radius erhöhen (Triblock und NG₇₄), was beides die Leitfähigkeit verringert. Eine mit zugegebenem Polymer kleinere Leitfähigkeit konnte jedoch nur mit dem Triblock beobachtet werden. Dabei ist zu bemerken, dass bei $W = 10$ und $\phi = 0,1$ die Verringerung der Leitfähigkeit gravierender war als bei $W = 40$ und $\phi = 0,2$. Das liegt vermutlich daran, dass bei den kleineren Tröpfchen ($W = 10$) Vernetzung der Tröpfchen stattfinden kann, was die Beweglichkeit deutlich effektiver verringern kann als Dekoration (Abschnitt 4.1.1.2).

Das Polymer NG₇₄ zeigt keinen systematischen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Mikroemulsion. Die geringere Beweglichkeit der Tröpfchen könnte durch zusätzliche Ionen, welche die Leitfähigkeit wieder erhöhen, ausgeglichen werden.

Insgesamt scheint also das Homopolymer PEO den Tröpfchenradius zu verringern und zusätzliche Ionen einzubringen und/oder die Mobilität der Ionen in der Tensidschicht zu erhöhen. Das Triblockcopolymer verringert die Beweglichkeit der Tröpfchen durch Vernetzung oder Dekoration. Der Diblock sollte ähnlich dem Triblock die Leitfähigkeit verringern. Der hydrophile Block scheint aber zusätzlich Ionen einzubringen, was die verringerte Beweglichkeit kompensiert. Die Mobilität der Ionen in der Tensidschicht kann aufgrund der hyperverzweigten Struktur nicht signifikant erhöht werden, was auch durch die unbeeinflusste Schalenrelaxation gestützt wird. Darin unterscheiden sich das lineare Homopolymer PEO und der hyperverzweigte hydrophile Block des Diblocks.

4.3.2 Perkolationstemperatur und Phasenseparation

Die beobachtete Erhöhung der Perkolationstemperatur T_p durch Polymerzugabe kann mit größerer Biegesteifigkeit (und somit Persistenzlänge) der Tensidschicht erklärt werden. Die gemeinsame Änderung von T_p und der Phasenseparationstemperatur T_C kann im Modell der Yukawaflüssigkeit als veränderte Wechselwirkung und Verbindungswahrscheinlichkeit der Tröpfchen interpretiert werden. Im Folgenden wird zunächst der Einfluss der Polymere in den beiden Interpretationen getrennt diskutiert und dann gegenübergestellt.

Biegesteifigkeit und Persistenzlänge

Wird die Persistenzlänge zur Erklärung des Perkolationsübergangs verwendet (Abschnitt 2.2.2.4), kann damit der Einfluss der Tröpfchengröße auf T_p erklärt werden (Abbildung 4.8b auf Seite 64). Die Verschiebung von T_p durch Polymerzugabe liegt dann an einer Änderung der Biegesteifigkeit und somit der Persistenzlänge. So wird PEO an der Tensidschicht adsorbiert, wodurch die Biegesteifigkeit κ ansteigt. Die Biegesteifigkeit, und somit T_p , sollte dabei eine logarithmische Abhängigkeit von der Polymerkonzentration zeigen (Abschnitt 2.2.2.4), wie es auch beobachtet wird (Abbildungen 4.11 und 4.12).

Hier zeigt sich am deutlichsten der Unterschied zwischen dem linearen PEO und dem hyperverzweigten hydrophilen Block des Diblocks, da Letzterer wegen seiner Struktur nicht an der Tensidschicht adsorbieren kann und daher auch keinen logarithmischen Beitrag zur Erhöhung der Perkolationstemperatur zeigt. Vielmehr zeigt sich bei NG₇₄ genau wie beim Triblock ein linearer Anstieg der Perkolationstemperatur. Dies lässt sich mit Polymerpilzen erklären, wie sie von nicht adsorbierenden an der Tensidschicht verankerten Polymeren gebildet werden (Abschnitt 2.3.3). Diese verursachen mit steigender Menge zugefügten Polymers einen linearen Anstieg der Biegesteifigkeit der Tensidschicht und entsprechend der Perkolationstemperatur, wie er bei den beiden amphiphilen Polymeren beobachtet wird (Abbildungen 4.15 und 4.17).

Zusätzlich kann aus den Messungen bestimmt werden, wie stark sich die Biegesteifigkeit durch Polymerzugabe ändert. Dabei zeigt sich bei PEO die höchste, relative Änderung mit $\approx 5\%$, bei NG₇₄ die höchste je Polymerkette mit $\approx 0.6\%$ je Polymerkette. Da die Änderung bei PEO jedoch nicht linear ist, ist ein Vergleich der relativen Änderung je Polymerkette zwischen PEO und den anderen Polymeren nicht sinnvoll. Im Vergleich zu den anderen Polymeren ist aber auf jeden Fall die so berechnete Änderung der Biegesteifigkeit von $\approx 0.2\%$ je Polymerkette beim Triblock sehr gering.

Was mit der Persistenzlänge nicht erklärt werden kann, ist die Phasenseparation und wie diese durch Tröpfchengröße oder Polymerzugabe beeinflusst wird.

Yukawaflüssigkeit

Die Abhängigkeit der Temperaturen T_p und T_C vom Volumenanteil ϕ kann mit dem Modell der Yukawaflüssigkeit verstanden werden (Abschnitt 2.2.2.3 auf Seite 25). Sie wird korrekt beschrieben, wenn die Stärke $K(T)$ des Yukawapotentials (Gleichung (2.34)) durch ein Polynom dritter Ordnung in der Temperatur beschrieben wird (Gleichung (2.38) und Abbildung 4.9).

Der einfachste Ansatz, den Einfluss der Polymere in diesem Modell zu beschreiben, ist nur die Gesamtstärke K_0 des Yukawapotentials und die zu λ proportionale Wahrscheinlichkeit, mit der Tröpfchen verbunden sind, nicht aber die Temperaturabhängigkeit des Potentials anzupassen.

Bei PEO nehmen sowohl Anziehung zwischen den Tröpfchen ($|K_0|$) als auch Verbindungswahrscheinlichkeit (λ) ab, wenn PEO zugegeben wird (Abbildung 4.14 auf Seite 70). Dabei ist die verminderte Anziehung ein indirekter Effekt der steiferen Tensidschicht, denn die erhöhte Biegesteifigkeit ist auch in Kerreffektmessungen beobachtet worden [7]. Bei den anderen beiden Polymeren könnte die Verringerung des Betrags der Stärke $|K_0|$ des Yukawapotentials durch Polymerzugabe auch als Resultat einer osmotischen Abstoßung interpretiert werden, wie sie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben wird.

Interessant in diesem Modell ist die Beobachtung, dass NG₇₄ nur K_0 , also die Anziehung zwischen den Tröpfchen, beeinflusst (Abbildung 4.16 auf Seite 71). Beim Triblock hingegen erhöht sich hingegen λ durch Polymerzugabe, die Verbindungswahrscheinlichkeit der Tröpfchen nimmt also zu. Beim Triblockcopolymer wird also der perkolierte Bereich größer, während er bei NG₇₄ gleich bleibt.

Dass sich bei PEO die Verbindungswahrscheinlichkeit ändert, während sie bei NG₇₄ unverändert bleibt, zeigt, dass der bei PEO beobachtete Effekt durch die Adsorption an der Tensidschicht verursacht wird. Die Zunahme der Verbindungswahrscheinlichkeit beim Triblock ist dann vermutlich der geringen Länge der Endblöcke des Polymers geschuldet, die einen dem langen PEO entgegengesetzten Effekt auf die Mikroemulsion hat [16].

Gegenüberstellung der beiden Interpretationen

Eine Beurteilung, welche der beiden Interpretationen den tatsächlichen Einfluss des Polymers besser widerspiegelt, kann mit den hier durchgeführten Messungen nicht abschließend geklärt werden. Vielmehr sollten sie als sich ergänzend betrachtet werden. Sie zeigen, dass eine Erhöhung der Biegesteifigkeit der Tensidschicht auch eine Änderung der Anziehung und Wahrscheinlichkeit einer Verbindung zwischen den Tröpfchen hervorruft.

Insgesamt scheint aber die Zugabe aller Polymere eine Versteifung der Tensidschicht zu verursachen, da die Übereinstimmung der daraus folgenden Abhängigkeit der Perkolationstemperatur vom Polymerinhalt sehr gut ist. Im Fall des PEO stützen zusätzlich Kerreffektmessungen eine solche Interpretation [7]. Bei den anderen Polymeren gibt es noch keine direkteren Messungen ihres Einflusses auf die Biegesteifigkeit der Tensidschicht.

Durch den in das Öl reichenden lipophilen Teil der amphiphilen Polymere sollte zusätzlich eine osmotische Abstoßung zwischen den Tröpfchen entstehen. In den durchgeführten Messungen kann zwischen einer Änderung der Steifigkeit der Tensidschicht und einer Änderung der Anziehung (und Wahrscheinlichkeit einer Verbindung) zwischen den Tröpfchen nicht unterschieden werden, weswegen eine solche zusätzliche Abstoßung nicht von einer durch erhöhte Biegesteifigkeit verursachten Abstoßung unterschieden werden kann.

4.3.3 Leitfähigkeit nahe der Perkolation

Nahe der Perkolation lässt sich die Leitfähigkeit immer als Potenzgesetz mit den Exponenten s für unterhalb und μ für oberhalb der Perkolation beschreiben (Abbildung 4.19 auf Seite 74). Die Exponenten der Potenzgesetze scheinen dabei mit zunehmender Tröpfchengröße abzunehmen, bis auf μ (oberhalb der Perkolation) für die größten gemessenen Tröpfchen ($W = 40$ in Abbildung 4.20a auf Seite 74). Allerdings müssen dabei die recht großen Fehler berücksichtigt werden.

Der Volumenanteil ϕ der Tröpfchen und der Polymerinhalt Z_{polymer} haben keinen signifikanten Einfluss auf die Exponenten (Abbildungen 4.20b, 4.22, 4.23 und 4.24). Zwischen den Polymeren zeigt sich hier also kein Unterschied, da keines die Exponenten signifikant beeinflusst.

4.3.4 Dielektrische Relaxationen

Zunächst werden die unterschiedlichen Einflüsse der Polymere auf die Relaxationen, dann auf die mit dem Clusterrelaxationsmodell bestimmten Clustergrößen diskutiert.

4.3.4.1 Modellfrei

Die beiden beobachteten dielektrischen Relaxationen können dem Kern und der Schale der Tröpfchen zugeordnet werden, wobei die Schalenrelaxation bei Annäherung an die Perkolationschwelle in die Clusterrelaxation übergeht (Abschnitt 4.2.1). Qualitativ lässt sich das Vorhandensein dieser beiden Relaxationen gut mit der Pauly-Schwan-Modell verstehen (Abschnitt 2.1.3.3 und 4.2.1.1). Eine quantitative Untersuchung zeigt jedoch, dass dieses Modell die beiden Relaxationen nicht in vollem Umfang erfassen kann. Insbesondere der Einfluss der Tröpfchengröße auf die dielektrischen Relaxationen kann mit dieser Theorie nicht beschrieben werden, da bei kleinen Tröpfchen eine anziehende Wechselwirkung großen Einfluss gewinnt (Abschnitt 4.2.1.1 und Abbildung 4.30) und da Wechselwirkungen zwischen den Tröpfchen im Pauly-Schwan-Modell nicht berücksichtigt werden. In der Abhängigkeit der Relaxationen vom Volumenanteil ϕ spielt die Anziehung der Tröpfchen zwar eine geringere Rolle, führt aber dennoch zu einer kleinen quantitativen Abweichung (Abbildung 4.33 auf Seite 87).

Den größten beobachteten Einfluss auf die Relaxationen hat das lineare PEO, welches Relaxationsstärke und -zeit beider Relaxationen verringert (Abbildungen 4.41, 4.42 und 4.44). Bei einer Interpretation im Rahmen des Pauly-Schwan-Modells lässt sich dies mit höherer effektiver statischer Permittivität von Kern und Schale sowie höherer Leitfähigkeit der Schale erklären.

Die beiden amphiphilen Polymere beeinflussen die Schalenrelaxation (bei $W = 40$ und $\phi = 0,2$) nicht signifikant, außer über die Verschiebung der Perkolationstemperatur (Abbildungen 4.48 und 4.53). Bei NG_{74} liegt dies teilweise auch wieder an der hyperverzweigten Struktur des hydrophilen Blocks, die einen mit dem PEO vergleichbaren Einfluss auf die Tensidschicht verhindert. Die Kernrelaxation wird von beiden amphiphilen Polymeren beeinflusst, wobei der Effekt des Diblocks deutlich ausgeprägter ist (Abbildungen 4.46 und 4.51). So werden Relaxationsstärke und -zeit der Kernrelaxation kleiner, wenn NG_{74} zugegeben wird. Im Rahmen des Pauly-Schwan-Modells

müssen sich nahezu alle dielektrischen Größen der Komponenten des Tröpfchens ändern, um den beobachteten Effekt auf die Kernrelaxation zu erklären, ohne dass sich gleichzeitig die Schalenrelaxation ändert. Das Triblockcopolymer führt im Mittel nur zu einer höheren Relaxationszeit der Kernrelaxation, was aus ähnlichen Gründen wie bei NG₇₄ keine zuverlässigen Rückschlüsse auf die dielektrischen Eigenschaften der Komponenten des Tröpfchens zulässt.

Gesondert betrachtet werden muss der Einfluss des Triblockcopolymers auf die Schalenrelaxation bei kleinen Tröpfchen ($W = 10$ und $\phi = 0, 1$). Dort wird die Relaxation deutlich schwächer und schneller mit steigendem Polymerinhalt. Die hohe Relaxationsstärke und -zeit im Vergleich zu den Mikroemulsionen mit größeren Tröpfchen ($W > 10$) liegt an einer stark anziehenden Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen, welche zu einer erhöhten Polarisierbarkeit der Tröpfchen führt [116, 119]. Die beobachtete starke Verringerung der Relaxationsstärke der Schalenrelaxation kann somit als Folge einer mit zunehmendem Polymerinhalt geringer werdenden Anziehung zwischen den Tröpfchen interpretiert werden.

Bei einigen Messungen konnte bei der Relaxationsstärke der Clusterrelaxation für nicht zu kleine Abstände von der Perkolationstemperatur ein möglicherweise auftretendes Potenzgesetz beobachtet werden, dessen Exponent mit Polymer kleiner wird (Abbildungen 4.43 und 4.54 sowie der Text auf Seite 95).

4.3.4.2 Clusterrelaxationsmodell

Die Analyse der Daten mit dem Clusterrelaxationsmodell nach Cametti et al. und Bordi et al. [40, 41] ermöglicht Einblicke in den Clusterbildungsprozess bei Annäherung an die Perkolationstemperatur. Bei der Analyse wurden zwei Parameter¹² festgehalten, da sie im verfügbaren Messbereich keinen signifikanten Einfluss auf die Anpassungsfunktion haben. Aus den Anpassungen wurde dann die kritische Clustergröße k_c , welche die Größe des größten auftretenden Clusters angibt, bestimmt und als Funktion des normierten Abstands $\left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|$ von der Perkolationstemperatur ausgewertet (Abschnitt 4.2.2). Die kritische Clustergröße zeigt dabei in allen Messungen ein Potenzgesetz $k_c \propto \left| \frac{T-T_p}{T_p} \right|^{\vartheta_{k_c}}$. Der Exponent ϑ_{k_c} hatte immer einen Wert zwischen 1,5 und 1,7, welcher nicht signifikant von ϕ , W oder Z_{polymer} abhing. Dies deutet auf eine in allen Fällen gleich verlaufende Clustergrößenentwicklung hin, wie es auch zu erwarten war. Dies passt auch gut zu der Beobachtung, dass die Exponenten s und μ der in der Leitfähigkeit beobachteten Potenzgesetze nicht signifikant von den Polymeren beeinflusst werden. Dass die hier gefundenen Werte für ϑ_{k_c} nicht mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 2,22 [40] übereinstimmen, kann unter anderem an der möglicherweise unterschiedlichen Wahl der Bestimmung der Perkolationstemperatur liegen. Da aber in der Literatur auch für die Exponenten der Potenzgesetze in der Leitfähigkeit Werte gefunden werden, die deutlich von den von Cametti et al. und Bordi et al. vorhergesagten abweichen [40, 41], war es nicht überraschend, auch hier abweichende Werte zu finden.

¹² ω_B aus der Literatur und τ_1 aus ersten Anpassungen

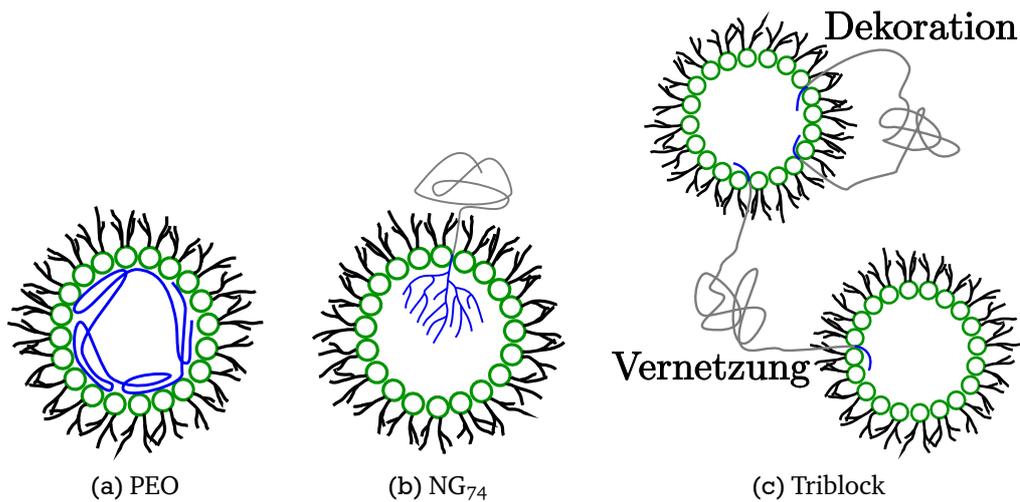


Abbildung 4.64: Schematische Darstellung der verwendeten Polymere (a) PEO, (b) dem Diblockcopolymer NG₇₄ mit hyperverzweigtem hydrophilem Block und (c) dem amphiphilen Triblockcopolymer in der Mikroemulsion. Die Verhältnisse der Blocklängen entsprechen dabei nicht den realen Längenverhältnissen.

4.3.4.3 Zusammenfassung der Diskussion

Wie beeinflussen die verschiedenen Polymere nun die Mikroemulsion? Wo sie sich in der Mikroemulsion einbauen, zeigt schematisch Abbildung 4.64. Am auffälligsten ist der Einfluss auf das Phasenverhalten: Sowohl Perkolationstemperatur als auch Phasenseparationstemperatur verschieben sich bei Zugabe eines der Polymere zu höheren Werten.

Die höhere Perkolationstemperatur lässt sich mit einer vom Polymer verursachten größeren Biegesteifigkeit der Tensidschicht erklären. Adsorbierende und nicht adsorbierende, aber an der Tensidschicht verankerte Polymere zeigen dabei unterschiedliche Änderungen der Steifigkeit als Funktion der Menge zugegebenen Polymers. Zusätzlich zeigt sich beim Vergleich des Einflusses von PEO und NG₇₄ auf das Phasenverhalten der Mikroemulsion, dass die hyperverzweigte Struktur des hydrophilen Blocks bei NG₇₄ nennenswerte Adsorption an der Tensidschicht verhindert. Daher zeigt die Perkolationstemperatur für Mikroemulsionen mit NG₇₄ die gleiche Abhängigkeit vom Polymerinhalt wie mit Triblockcopolymer, aber nicht wie mit PEO. Zur Bestätigung dieser Interpretation der höheren Biegesteifigkeit sind zukünftige direktere Messungen der Biegesteifigkeit interessant, wie dies mit quasielastischer Neutronenstreuung oder auch Kerreffektmessungen möglich ist.

Die Lage von Perkolation und Phasenseparation lassen sich in der von der Temperatur T und dem Volumenanteil ϕ aufgespannten Ebene mit dem Modell der Yukawaflüssigkeit beschreiben. Der Einfluss der Polymere auf das Phasenverhalten kann dann mit einer veränderten Anziehungskraft K_0 und Verbindungswahrscheinlichkeit ($\propto \lambda$) ausgedrückt werden. Leider zeigt ein Vergleich mit der Literatur, dass die Koeffizienten der Stärke des Yukawapotentials nicht universell sind. Weitere Untersuchungen, um zu zeigen, ob der Einfluss der Polymere auf Anziehungskraft und Verbindungswahrscheinlichkeit universell ist, sind für die Zukunft von Interesse.

Ein Vergleich der von den Polymeren verursachten Änderung der Tensidschichtsteifigkeit und der Anziehung im Modell der Yukawaflüssigkeit zeigt, dass eine höhere Steifigkeit eine geringere effektive Anziehung zwischen den Tröpfchen verursacht.

Auch in der inneren Dynamik der Tröpfchen, die sich in den dielektrischen Relaxationen von Kern und Schale widerspiegelt, zeigen die Polymere unterschiedlichen Einfluss. Den größten Effekt hat dabei die Zugabe von PEO, welches beide Relaxationen beeinflusst. Das Polymer NG₇₄ führt nur bei der Kernrelaxation zu signifikanten Änderungen. Dass die Schalenrelaxation unverändert bleibt, liegt vermutlich wieder an der hyperverzweigten Struktur des hydrophilen Blocks, die signifikanten Einfluss auf die Tensidschicht durch Adsorption unterbindet. Das Triblockcopolymer hat kaum Einfluss auf die Relaxationen.

Wird der Prozess der Clusterbildung zur Perkolationsschwelle hin betrachtet, deutet alles darauf hin, dass die Polymere dort keinen Einfluss haben. Weder bei der Leitfähigkeit noch bei der kritischen Clustergröße, welche aus der Beschreibung der dielektrischen Spektren mit dem Clusterrelaxationsmodell gewonnen wurde, zeigt Polymerzugabe signifikanten Einfluss auf die Exponenten der auftretenden Potenzgesetze.



5 Zusammenfassung

In dieser experimentellen Arbeit wurde der Einfluss dreier verschiedener Polymere auf eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion aus Wasser, dem Tensid AOT und dem Öl Decan untersucht. Die Polymere waren ein wasserlösliches, lineares Polyethylenoxid (PEO)-Homopolymer, das amphiphile Diblockcopolymer NG₇₄ mit Polypropylenoxid als lipophilem Block und einem hypervverzweigten hydrophilen Block sowie ein amphiphiles PEO-PI-PEO-Triblockcopolymer mit lipophilem Polyisopren (PI) als Mittelblock und zwei Endblöcken aus wasserlöslichem PEO. Zur Untersuchung der Mikroemulsion wurden temperaturabhängig die komplexwertige dielektrische Funktion und die Gleichstromleitfähigkeit gemessen. Dabei wurde zunächst die polymerfreie Mikroemulsion charakterisiert und dann analysiert, wie die Polymere die Eigenschaften der Mikroemulsion manipulieren.

Die vorgestellten Messungen zeigten, dass die Gleichstromleitfähigkeit der untersuchten Mikroemulsionen mit dem Ladungsfluktuationsmodell von Eicke und Kallay [94, 95] gut beschrieben werden kann. Der Einfluss der Polymere auf die Leitfähigkeit fern der Perkolation konnte damit als Änderung der Beweglichkeit der einzelnen Tröpfchen in der Mikroemulsion interpretiert werden. So konnten die gemachten Beobachtungen dadurch erklärt werden, dass PEO den hydrodynamischen Radius der Tröpfchen verringert und damit deren Beweglichkeit erhöht und möglicherweise zusätzliche Ionen einbringt, welche die Leitfähigkeit ebenfalls erhöhen. Beim Triblockcopolymer kann, je nach Tröpfchengröße und -abstand, durch Dekoration der hydrodynamische Radius größer oder durch Vernetzung die Beweglichkeit direkt kleiner werden. Beim Diblockcopolymer tritt ebenfalls Dekoration der Tröpfchen auf, welche den hydrodynamischen Radius erhöht, was aber aus Sicht der Leitfähigkeit durch eine vom hydrophilen Block verursachte Verringerung des hydrodynamischen Radius oder zusätzlich eingebrachte Ionen kompensiert wird, wodurch die Leitfähigkeit in guter Näherung unbeeinflusst blieb.

Bei fast allen untersuchten Mikroemulsionen wurde dynamische Perkolation und Phasenseparation in der Leitfähigkeit der Mikroemulsionen beobachtet. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Messung der Perkolationstemperatur in Abhängigkeit vom Tröpfchenradius eine Bestimmung der Biegesteifigkeit κ der Tensidschicht zu $\kappa \approx 3,3 \cdot 10^{-21} \text{ J} \approx 0,8 k_B T$ erlaubt. Dieser Wert passt sehr gut zum Bereich der in der Literatur angegebenen, experimentell bestimmten Werte $0,2 k_B T \leq \kappa \leq 5,0 k_B T$ [3, 8, 177–184]. Zusätzlich war es möglich, aus den Messungen auf Proportionalität zwischen Perkolationstemperatur und Biegesteifigkeit der Tensidschicht zu schließen. Weiterhin wurde dargestellt, dass Perkolation und Phasenseparation im Modell einer Yukawaflüssigkeit verstanden werden können. Die Phasenseparations- und Perkolationstemperaturen hängen dann von der temperaturabhängigen Stärke der Anziehung und Wahrscheinlichkeit, mit der zwei Tröpfchen miteinander verbunden sind, ab.

Es wurde gezeigt, wie die eingesetzten Polymere die Biegesteifigkeit der Tensidschicht der Mikroemulsionströpfchen erhöhen können und wie damit die mit zugegebenem Polymer beobachteten höheren Perkolationstemperaturen erklärt werden können. So stieg die Perkolationstemperatur

bei Zugabe von PEO, welches an der Tensidschicht adsorbiert wird, logarithmisch und bei den beiden amphiphilen Polymeren, welche nicht adsorbiert werden, aber an der Tensidschicht verankert sind, linear mit zunehmendem Polymerinhalt an. Die alternative Beschreibung mit dem Modell der Yukawaflüssigkeit ermöglichte, den Einfluss der Polymere auf Perkolation und Phasenseparation auch als Änderungen in Wechselwirkung und Wahrscheinlichkeit einer Verbindung zwischen den Tröpfchen zu verstehen. So nahm die Anziehung zwischen den Tröpfchen mit zunehmendem Polymerinhalt ab, während die Verbindungswahrscheinlichkeit je nach Polymer abnahm (PEO), zunahm (Triblockcopolymer) oder konstant blieb (Diblockcopolymer). Die beiden Interpretationen ergänzen sich und zeigen, dass Änderungen der Biegesteifigkeit und Änderungen von Anziehung und Verbindungswahrscheinlichkeit aus Sicht des Perkolationsübergangs nicht zu unterscheiden sind.

Oberhalb und unterhalb der Perkolation zeigte die Leitfähigkeit als Funktion des normierten Abstands von der Perkolationstemperatur Potenzgesetze. Es wurde beobachtet, dass die Exponenten s für unterhalb und μ für oberhalb der Perkolation nur von der Tröpfchengröße beeinflusst zu werden scheinen. Die Zugabe von Polymeren hatte keinen Einfluss auf die Exponenten. Daraus wurde geschlossen, dass Polymerzugabe den Clusterbildungsprozess als solchen nicht ändert. Die in den Messungen gefundenen Werte für s und μ lagen in den Bereichen $1,2 \lesssim s \lesssim 1,6$ und $1,5 \lesssim \mu \lesssim 1,8$, womit sie zu den in der Literatur angegebenen, experimentell bestimmten Wertebereichen $0,6 \leq s \leq 1,6$ und $0,6 \leq \mu \leq 2,1$ passen [19, 20, 25, 110, Referenzen dort].

In den Messungen konnte gezeigt werden, dass zwei dielektrische Relaxationen in Wasser-AOT-Dekan-Mikroemulsionen beobachtbar sind, welche dem Wasserkern und der eine Schale bildende Tensidschicht zugeordnet werden können. Das Auftreten dieser Relaxationen ließ sich qualitativ gut mit dem Pauly-Schwan-Modell verteilter Kugeln mit einer Schale in einem kontinuierlichen Medium erklären. Der Einfluss der Polymere auf die dielektrischen Relaxationen konnte damit auf Änderungen der statischen Permittivitäten und Gleichstromleitfähigkeiten von Kern und Schale der Tröpfchen zurückgeführt werden. Bei Betrachtung der dielektrischen Relaxationen als Funktion der Tröpfchengröße wurden die Grenzen des Pauly-Schwan-Modells erkennbar, da es Wechselwirkungen zwischen den Tröpfchen nicht berücksichtigen kann. Der Einfluss einer anziehenden Wechselwirkung auf die dielektrischen Relaxationen konnte bei kleinen Tröpfchen beobachtet werden. Damit war es aber möglich, eine Verringerung der Anziehung zwischen den Tröpfchen bei Zugabe des Triblockcopolymers aufzuzeigen.

Bei Annäherung an die Perkolation wurde die Schalenrelaxation aufgrund der sich bildenden Tröpfchencluster immer langsamer, stärker und breiter und wird dann als Clusterrelaxation bezeichnet. Diese Relaxation wurde mit dem Clusterrelaxationsmodell von Cametti et al. und Bordi et al. beschrieben [40, 41], welches die Bestimmung der kritischen Clustergröße, welche die Anzahl der Tröpfchen im größten Cluster angibt, ermöglicht. Es konnte gezeigt werden, dass diese in allen Fällen an der Perkolationsschwelle divergiert und dabei Skalenverhalten zeigt. Der Exponent dieser Potenzgesetze lag immer zwischen 1,5 und 1,7 und war nicht von Tröpfchengröße, Volumenanteil oder Polymerinhalt abhängig. Dies bestätigt den aus den Exponenten für das Skalenverhalten der Leitfähigkeit gezogenen Schluss, dass die Polymere den Clusterbildungsprozess nicht beeinflussen.

Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse ist auch in *Colloid & Polymer Science* Band 288 auf den Seiten 589-601 veröffentlicht worden [44].

5.1 Summary

In this experimental work the influence of three different polymers on a water-in-oil-microemulsion, consisting of water, the surfactant AOT, and the oil decane was investigated. The polymers were a water soluble, linear polyethylene oxide (PEO), the amphiphilic diblock copolymer NG₇₄ consisting of a lipophilic polypropylene oxide and a hyperbranched hydrophilic block plus an amphiphilic PEO-PI-PEO triblock copolymer having a lipophilic polyisoprene (PI) middle block and water soluble PEO endblocks. For investigating the microemulsions, the temperature-dependent complex-valued dielectric function and dc-conductivity were measured. In the evaluations of the data, first the polymer-free microemulsion was characterized, then the effect of the polymers on the microemulsion were analyzed.

The presented measurements show that the dc-conductivity of the investigated microemulsions can be described well by the charge fluctuation model of Eicke and Kallay [94, 95]. Far from percolation this model allowed to interpret the influence of the polymers on the conductivity as a result of changes in the droplet mobility. Hence, it was possible to explain the observed effects as PEO reducing the hydrodynamic radius, thus increasing the droplet mobility and bringing in additional ions, which also increase the conductivity. The triblock copolymer can increase the hydrodynamic radius by decorating the droplet and more directly decrease the droplet mobility by interconnecting them, depending on droplet size and distance. The diblock copolymer also decorates the droplets increasing their hydrodynamic radius. However, since the conductivity remains constant if NG₇₄ added, this effect has to be compensated by a reduction of the hydrodynamic radius or additionally inserted ions by the hydrophilic block.

Most of the investigated microemulsions showed dynamic percolation and phase separation, observable in their conductivity. Measuring the droplet size-dependent percolation temperature allowed to determine the bending rigidity κ of the surfactant membrane to be $\kappa \approx 3,3 \cdot 10^{-21} \text{ J} \approx 0,8 k_B T$. This corresponds very well to the experimentally determined values of $0,2 k_B T \leq \kappa \leq 5,0 k_B T$ reported in literature [3, 8, 177–184]. Additionally, these measurements showed that the percolation temperature is proportional to the bending rigidity of the surfactant membrane. Furthermore it was illustrated that percolation and phase separation can also be explained by the model of yukawa fluids. In that model the values for percolation and phase separation temperature depend on the temperature-dependent strength of the attraction and the probability of a connection between two droplets.

It was pointed out how the used polymers can increase the rigidity of the surfactant membrane. This was used to explain the elevated percolation temperatures observed with polymer. While percolation temperature increased logarithmically with content of PEO, which is adsorbed at the water-surfactant interface, it increased linear with content of the amphiphilic polymers, that are not adsorbed but are incorporated into the surfactant membrane. The alternative analysis using the model of yukawa fluids allowed to interpret the influence of the polymers on the percolation

and phase separation temperature as changes in the droplet interaction and connection probability. In that picture on addition of polymer the attraction between the droplets was reduced, while, depending on the polymer, the connection probability was either reduced (PEO), increased (triblock copolymer), or remained constant (diblock copolymer). Both interpretations are complementary to each other and show that changes in bending rigidity of the surfactant membrane and changes in attraction and connection probability of the droplets cannot be distinguished from each other by only measuring the percolation temperature.

Above and below percolation the conductivity as a function of the normalized distance from the percolation temperature showed power laws. The exponents of the power laws s below and μ above the percolation seemed to be dependent only on droplet size. Addition of polymer had no effect on them. Hence, it was concluded that the clustering process is not changed on polymer addition. The values found for s and μ were in the regions of $1,2 \lesssim s \lesssim 1,6$ and $1,5 \lesssim \mu \lesssim 1,8$ and agreed perfectly well with the values of $0,6 \leq s \leq 1,6$ and $0,6 \leq \mu \leq 2,1$ experimentally determined in published studies [19, 20, 25, 110, references therein].

The dielectric spectra of the microemulsions showed that two relaxations can be observed in water-AOT-decane microemulsions, which can be related to the water core and the surfactant membrane, that forms a shell. The occurrence of these relaxations can be qualitatively explained by the Pauly-Schwan-model of dispersed spheres with a shell in a continuous matrix. In that model the influence of the polymers on the dielectric relaxations can be attributed to effective changes in static permittivity and conductivity of core and shell of the droplets. Looking at the droplet size dependence of the dielectric relaxations the limitations of the Pauly-Schwan-model become visible, since it cannot take interactions between droplets into account. The influence of such an attractive interaction was observed with small droplets. This effect allowed to identify a reduced attraction between the droplet on addition of triblock copolymer.

On approaching the percolation threshold the shell relaxation became slower, stronger and broader due to the formation of droplet clusters and was thus referred to as cluster relaxation. This relaxation was analyzed with the cluster relaxation model by Cametti et al. and Bordi et al., that permits the determination of a critical cluster size, giving the number of droplets in the biggest cluster in the system. This critical cluster size diverged at the percolation threshold showing scaling behavior. The exponent of these power laws was in between 1,5 and 1,7 and did not depend significantly on droplet size, volume fraction or polymer content. This supports the interpretation of the power laws in the conductivity, that the polymers do have no effect on the droplet accumulation process.

Parts of the results in this work have also been published in in *Colloid & Polymer Science* volume 288, pages 589-601 [44].

Abbildungsverzeichnis

2.1	Modellfunktionen für dielektrische Relaxationen	11
2.2	Ursachen dielektrischer Polarisierung	12
2.3	Heterogenes System - Maxwell	13
2.4	Heterogenes System - Maxwell-Wagner	14
2.5	Heterogenes System - Pauly-Schwan	15
2.6	Struktur AOT	19
2.7	Phasendiagramm einer AOT-Mikroemulsion	20
2.8	Wasser-in-Öl-Tröpfchen	20
2.9	Perkolation im statischen Gitter	22
2.10	Schematische Darstellung dynamischer Perkolation in Mikroemulsionen	24
2.11	Spektren im Pauly-Schwan-Modell	29
2.12	Homopolymer in Mikroemulsionströpfchen	36
2.13	Homopolymere und Vernetzung von Mikroemulsionströpfchen	36
2.14	Amphiphile Polymere und Mikroemulsionströpfchen	38
2.15	Multiblockcopolymere und Mikroemulsionströpfchen	39
3.1	Schematischer Aufbau Niederfrequenz	42
3.2	Messzelle Niederfrequenz	43
3.3	Kalibrierung der Messzelle	43
3.4	Schematischer Aufbau Hochfrequenz	46
3.5	Messzelle Hochfrequenz	47
3.6	Beispielgraph für Datenzusammenführung von Hoch- und Niederfrequenz	48
3.7	Strukturformel PEO	51
3.8	Strukturformel PEO-PI-PEO	51
3.9	Struktur NG ₇₄	52
3.10	Polymere in den Tröpfchen	53
4.1	Beispielgraph: Gleichstromleitfähigkeit gegen Temperatur	56
4.2	Gleichstromleitfähigkeit der polymerfreien Mikroemulsionen	57
4.3	Gleichstromleitfähigkeit gegen Temperatur und Polymerinhalt PEO	59
4.4	Gleichstromleitfähigkeit gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur mit PEO	60
4.5	Gleichstromleitfähigkeit gegen Polymerinhalt NG ₇₄	61
4.6	Gleichstromleitfähigkeit gegen Polymerinhalt Triblock (kleine Tröpfchen)	61
4.7	Gleichstromleitfähigkeit gegen Polymerinhalt Triblock (große Tröpfchen)	62
4.8	Perkulations- und Phasenseparationstemperaturen der polymerfreien Mikroemulsionen	64
4.9	Perkolation und Phasenseparation der polymerfreien Mikroemulsionen als Yukawaflüssigkeit	65
4.10	Logarithmus des Tröpfchenradius gegen inverse Perkolationstemperatur	65
4.11	Verschiebung von Perkulations- und Phasenseparationstemperatur durch Zugabe von PEO	67
4.12	Verschiebung der Perkolationstemperatur durch Zugabe von PEO - Biegesteifigkeit	67
4.13	Verschiebung Perkulations- und Phasenseparationstemperatur durch Zugabe von PEO - Yukawaflüssigkeit	69
4.14	Parameter der Beschreibung als Yukawaflüssigkeit - Mikroemulsion mit PEO	70
4.15	Perkulations- und Phasenseparationstemperaturen gegen Polymerinhalt NG ₇₄	70
4.16	Parameter der Beschreibung als Yukawaflüssigkeit - Mikroemulsionen mit NG ₇₄	71
4.17	Perkulations- und Phasenseparationstemperaturen gegen Polymerinhalt Triblock	71
4.18	Parameter der Beschreibung als Yukawaflüssigkeit - Mikroemulsionen mit Triblockcopolymer	72
4.19	Beispielgraph: Gleichstromleitfähigkeit gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur	74
4.20	Exponenten der Potenzgesetze der Leitfähigkeit der polymerfreien Mikroemulsionen	74
4.21	Gleichstromleitfähigkeit gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur mit PEO	75
4.22	Exponenten der Potenzgesetze der Gleichstromleitfähigkeit gegen Polymerinhalt PEO	76
4.23	Exponenten der Potenzgesetze der Gleichstromleitfähigkeit gegen Polymerinhalt NG ₇₄	76
4.24	Exponenten der Potenzgesetze der Gleichstromleitfähigkeit gegen Polymerinhalt Triblockcopolymer	77
4.25	Beispielgraph: Dielektrische Funktion fern der Perkolation und modellfreie Anpassung	79
4.26	Beispielgraph: Dielektrische Funktion nahe der Perkolation und modellfreie Anpassung	79
4.27	Beispielgraph: Dielektrische Funktion der Mikroemulsion ohne zusätzliches Wasser und modellfreie Anpassung	81

4.28	Beispielgraph: Dielektrische Funktion mit dritter Relaxation und modellfreie Anpassung	81
4.29	Genauigkeit Relaxationszeit und -stärke der Schalen-/Clusterrelaxation	82
4.30	Schalenrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen molares-Wasser-zu-Tensidverhältnis der polymerfreien Mikroemulsionen	83
4.31	Kernrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen molares Wasser-zu-Tensidverhältnis der polymerfreien Mikroemulsionen	84
4.32	Kernrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen Volumenanteil der polymerfreien Mikroemulsionen	85
4.33	Vergleich: Pauly-Schwan-Modell mit gemessenen Spektren	87
4.34	Clusterrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen molares Wasser-zu-Tensidverhältnis der polymerfreien Mikroemulsionen	88
4.35	Clusterrelaxation: Exponent des möglicherweise auftretenden Potenzgesetzes in der Relaxationsstärke gegen molares Wasser-zu-Tensidverhältnis der polymerfreien Mikroemulsionen	89
4.36	Clusterrelaxation: Breite gegen molares Wasser-zu-Tensidverhältnis der polymerfreien Mikroemulsionen	89
4.37	Clusterrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen Volumenanteil der polymerfreien Mikroemulsionen	90
4.38	Clusterrelaxation: Normierte Relaxationsstärke gegen Volumenanteil der polymerfreien Mikroemulsionen	90
4.39	Clusterrelaxation: Breite gegen Volumenanteil der polymerfreien Mikroemulsionen	90
4.40	Kernrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen Temperatur der Mikroemulsionen mit PEO	91
4.41	Kernrelaxation: Mittlere Relaxationsstärke und -zeit gegen Polymerinhalt PEO	92
4.42	Clusterrelaxation: Relaxationsstärke gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur der Mikroemulsionen mit PEO	92
4.43	Clusterrelaxation: Exponent des möglicherweise auftretenden Potenzgesetzes in der Relaxationsstärke gegen Polymerinhalt PEO	93
4.44	Clusterrelaxation: Relaxationszeit gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur der Mikroemulsionen mit PEO	93
4.45	Clusterrelaxation: Breite gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur der Mikroemulsionen mit PEO	94
4.46	Kernrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen Temperatur für die Mikroemulsionen mit NG ₇₄	94
4.47	Schalenrelaxation: Relaxationsstärke und Zeit gegen Polymerinhalt NG ₇₄	95
4.48	Clusterrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur für die Mikroemulsionen mit NG ₇₄	95
4.49	Clusterrelaxation: Breite gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur für die Mikroemulsionen mit NG ₇₄	95
4.50	Schalen- und Kernrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen Temperatur für die Mikroemulsion mit Triblockcopolymer (kleine Tröpfchen)	97
4.51	Kernrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen Temperatur für die Mikroemulsionen mit Triblockcopolymer (große Tröpfchen)	97
4.52	Schalenrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen Temperatur für die Mikroemulsionen mit Triblockcopolymer (große Tröpfchen)	98
4.53	Clusterrelaxation: Relaxationsstärke und -zeit gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur für die Mikroemulsionen mit Triblockcopolymer	98
4.54	Clusterrelaxation: Exponent des möglicherweise auftretenden Potenzgesetzes in der Relaxationsstärke gegen Polymerinhalt Triblockcopolymer	99
4.55	Clusterrelaxation: Breite gegen normierten Abstand von der Perkolationsschwelle für die Mikroemulsionen mit Triblockcopolymer	99
4.56	Beispielgraph: Dielektrische Funktion und Anpassung des Clusterrelaxationsmodells	102
4.57	Parameter σ_u und ω_A des Clusterrelaxationsmodells gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur polymerfreier Mikroemulsionen	103
4.58	Kritische Clustergröße gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur für die polymerfreien Mikroemulsionen	104
4.59	Exponenten der Potenzgesetzes der kritische Clustergröße gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur für die polymerfreien Mikroemulsionen	105
4.60	Kritische Clustergröße gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur für die Mikroemulsion mit PEO	105
4.61	Exponenten der Potenzgesetzes der kritische Clustergröße gegen normierten Abstand von der Perkolationstemperatur für die Mikroemulsionen mit PEO	106
4.62	Kritische Clustergröße und Exponenten der zugehörigen Potenzgesetze für die Mikroemulsionen mit NG ₇₄	106
4.63	Kritische Clustergröße und Exponenten der zugehörigen Potenzgesetze für die Mikroemulsionen mit Triblockcopolymer	107
4.64	Schematische Darstellung der verwendeten Polymere in der Mikroemulsion	114

Tabellenverzeichnis

3.1	Kalibrierung Messzelle - Permittivität und Ergebnisse	43
3.2	Dichten und Molmassen der verwendeten Komponenten	51
3.3	Molmassen der verwendeten Polymere	51
3.4	Liste der Polymerfreien Mikroemulsionen	52
3.5	Liste der Mikroemulsionen mit PEO	53
3.6	Liste der Mikroemulsionen mit NG ₇₄	53
3.7	Liste der Mikroemulsionen mit dem Triblockcopolymer	54
4.1	Ergebnisse der Anpassungen des Ladungsfluktuationsmodells	58
4.2	Vergleich: Perkolationstemperatur bei gleicher Stöchiometrie	63
4.3	Parameter des Modells der Yukawaflüssigkeit für die polymerfreien Mikroemulsionen	65
4.4	Größen im Pauly-Schwan-Modell	85
4.5	Werte zur Beschreibung mit Pauly-Schwan-Modell gegen Volumenanteil	86
4.6	Werte zur Beschreibung mit Pauly-Schwan-Modell gegen molares Wasser-zu-Tensidverhältnis	88
4.7	Mittlere Relaxationszeiten des einzelnen Tröpfchens im Clusterrelaxationsmodell für die polymerfreien Mikroemulsionen	103
4.8	Mittlere Relaxationszeiten des einzelnen Tröpfchens im Clusterrelaxationsmodells für die Mikroemulsionen mit PEO	105
4.9	Mittlere Relaxationszeiten des einzelnen Tröpfchens im Clusterrelaxationsmodells für die Mikroemulsionen mit NG ₇₄	106
4.10	Mittlere Relaxationszeiten des einzelnen Tröpfchens im Clusterrelaxationsmodells für die Mikroemulsionen mit Triblockcopolymer	107



Literaturverzeichnis

- [1] STUBENRAUCH, Cosima: *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*. Wiley, 2009
- [2] SPEHR, Tinka ; FRICK, Bernhard ; GRILLO, Isabelle ; STÜHN, Bernd: Supercooling of water confined in reverse micelles. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), Nr. 10, S. 104204 (6pp)
- [3] SPEHR, Tinka ; FRICK, Bernhard ; GRILLO, Isabelle ; FALUS, Peter ; MÜLLER, Martin ; STÜHN, Bernd: Structure and dynamics of reverse micelles containing supercooled water investigated by neutron scattering. In: *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 79 (2009), Nr. 3, S. 031404
- [4] MUTCH, Kevin J. ; DUIJNEVELDT, Jeroen S. ; EASTOE, Julian ; GRILLO, Isabelle ; HEENAN, Richard K.: Small-Angle Neutron Scattering Study of Microemulsion-Polymer Mixtures in the Protein Limit. In: *Langmuir* 24 (2008), Feb, Nr. 7, S. 3053–3060
- [5] MUTCH, Kevin J. ; DUIJNEVELDT, Jeroen S. ; EASTOE, Julian ; GRILLO, Isabelle ; HEENAN, Richard K.: Testing the Scaling Behavior of Microemulsion-Polymer Mixtures. In: *Langmuir* 25 (2008), Nov, Nr. 7, S. 3944–3952
- [6] MUTCH, Kevin J. ; DUIJNEVELDT, Jeroen S. ; EASTOE, Julian ; GRILLO, Isabelle ; HEENAN, Richard K.: Scaling the Structure Factors of Protein Limit Colloid-Polymer Mixtures. In: *Langmuir* 26 (2009), Sep, Nr. 3, S. 1630–1634
- [7] MEIER, Wolfgang: Kerr Effect Measurements on a Poly(oxyethylene) Containing Water-in-Oil Microemulsion. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), Nr. 6, S. 919–921
- [8] MEIER, Wolfgang: Poly(oxyethylene) Adsorption in Water/Oil Microemulsions: A Conductivity Study. In: *Langmuir* 12 (1996), Nr. 5, S. 1188–1192
- [9] MÜLLER, Martin ; STÜHN, Bernd ; BUSSE, Karsten ; KRESSLER, Jörg: Modification of a reverse microemulsion with a fluorinated triblock copolymer. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 335 (2009), Nr. 2, S. 228 – 233
- [10] GOMPPER, G. ; RICHTER, D. ; STREY, R.: Amphiphilic block copolymers in oil-water-surfactant mixtures: efficiency boosting, structure, phase behaviour and mechanism. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (2001), Nr. 41, S. 9055
- [11] FRANK, Christian ; FRIELINGHAUS, Henrich ; ALLGAIER, Jürgen ; RICHTER, Dieter: Hydrophilic Alcohol Ethoxylates as Efficiency Boosters for Microemulsions. In: *Langmuir* 24 (2008), May, Nr. 12, S. 6036–6043
- [12] BLOCHOWICZ, Thomas ; GÖGELEIN, Christoph ; SPEHR, Tinka ; MÜLLER, Martin ; STÜHN, Bernd: Polymer-induced transient networks in water-in-oil microemulsions studied by small-angle x-ray and dynamic light scattering. In: *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 76 (2007), Nr. 4, S. 041505
- [13] HAMDAN, S. ; AHMAD, F. B. H. ; DAI, Y. Y. ; DZULKEFLY, K. ; BULAT, K. H. K.: EFFECT OF HUMIDITY ON EVAPORATION FROM AQUEOUS AND NONAQUEOUS MICROEMULSION WITH PERFUME. In: *Journal of Dispersion Science and Technology* 20 (1999), Nr. 1, S. 415–423
- [14] CHANGEZ, Mohammed ; VARSHNEY, Manoj: Aerosol-OT Microemulsions as Transdermal Carriers of Tetracaine Hydrochloride. In: *Drug Development & Industrial Pharmacy* 26 (2000), Nr. 5, S. 507
- [15] PEYRELASSE, J. ; BONED, C.: Conductivity, dielectric relaxation, and viscosity of ternary microemulsions: The role of the experimental path and the point of view of percolation theory. In: *Phys. Rev. A* 41 (1990), Jan, Nr. 2, S. 938–953
- [16] SCHÜBEL, Dirk ; ILGENFRITZ, Georg: Influence of Polyethylene Glycols on the Percolation Behavior of Anionic and Nonionic Water-in-Oil Microemulsions. In: *Langmuir* 13 (1997), Nr. 16, S. 4246–4250
- [17] MEHTA, S. K. ; BALA, Kiran: Volumetric and transport properties in microemulsions and the point of view of percolation theory. In: *Phys. Rev. E* 51 (1995), Jun, Nr. 6, S. 5732–5737
- [18] PONTON, A. ; BOSE, T. K. ; DELBOS, G.: Dielectric study of percolation in an oil–continuous microemulsion. In: *The Journal of Chemical Physics* 94 (1991), Nr. 10, S. 6879–6886

- [19] MEHTA, S. K. ; SHARMA, Shweta ; BHASIN, K. K.: On the Temperature Percolation in a w/o Microemulsion in the Presence of Organic Derivatives of Chalcogens. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 19, S. 9751–9759
- [20] MEHTA, S.K. ; SHARMA, Shweta: Temperature-induced percolation behavior of AOT reverse micelles affected by poly(ethylene glycol)s. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 296 (2006), Nr. 2, S. 690–699
- [21] SAFRAN, S. A. ; WEBMAN, Itzhak ; GREST, Gary S.: Percolation in interacting colloids. In: *Phys. Rev. A* 32 (1985), Jul, Nr. 1, S. 506–511
- [22] SAFRAN, S. A. ; TURKEVICH, L. A.: Phase Diagrams for Microemulsions. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), Jun, Nr. 24, S. 1930–1933
- [23] XU, Jiasai ; STELL, George: An analytic treatment of percolation in simple fluids. In: *The Journal of Chemical Physics* 89 (1988), Nr. 2, S. 1101–1111
- [24] VAN DIJK, M. A. ; JOOSTEN, J. G. H. ; LEVINE, Y. K. ; BEDEAUX, D.: Dielectric study of temperature-dependent aerosol OT/water/isooctane microemulsion structure. In: *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989), Nr. 6, S. 2506–2512
- [25] MEHTA, S. K. ; KAWALJIT: Phase diagram and physical properties of a waterless sodium bis(2-ethylhexylsulfosuccinate)- ethylbenzene-ethyleneglycol microemulsion: An insight into percolation. In: *Phys. Rev. E* 65 (2002), Jan, Nr. 2, S. 021502
- [26] VAN DIJK, Menno A.: Dielectric Study of Percolation Phenomena in a Microemulsion. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), Aug, Nr. 9, S. 1003–1005
- [27] VAN DIJK, M. A. ; CASTEELJN, G. ; JOOSTEN, J. G. H. ; LEVINE, Y. K.: Percolation in oil-continuous microemulsions. A dielectric study of aerosol OT/water/isooctane. In: *The Journal of Chemical Physics* 85 (1986), Nr. 1, S. 626–631
- [28] BELLOCQ, A. M.: Phase Equilibria of Polymer-Containing Microemulsions. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 14, S. 3730–3739
- [29] ALEXANDRIDIS, Paschalis ; HOLZWARTH, Josef F. ; HATTON, T. A.: Thermodynamics of Droplet Clustering in Percolating AOT Water-in-Oil Microemulsions. In: *The Journal of Physical Chemistry* 99 (1995), Nr. 20, S. 8222–8232
- [30] HAIT, S. K. ; SANYAL, A. ; MOULIK, S. P.: Physicochemical Studies on Microemulsions. 8. The Effects of Aromatic Methoxy Hydrotropes on Droplet Clustering and Understanding of the Dynamics of Conductance Percolation in Water/Oil Microemulsion Systems. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), Nr. 48, S. 12642–12650
- [31] GREST, Gary S. ; WEBMAN, Itzhak ; SAFRAN, S. A. ; BUG, A. L. R.: Dynamic percolation in microemulsions. In: *Phys. Rev. A* 33 (1986), Apr, Nr. 4, S. 2842–2845
- [32] BHATTACHARYA, S. ; STOKES, J. P. ; KIM, M. W. ; HUANG, J. S.: Percolation in an Oil-Continuous Microemulsion. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), Oct, Nr. 18, S. 1884–1887
- [33] CAMETTI, C. ; CODASTEFANO, P. ; TARTAGLIA, P. ; CHEN, Sow-Hsin ; ROUCH, J.: Electrical conductivity and percolation phenomena in water-in-oil microemulsions. In: *Phys. Rev. A* 45 (1992), Apr, Nr. 8, S. R5358–R5361
- [34] BUG, A. L. R. ; SAFRAN, S. A. ; GREST, Gray S. ; WEBMAN, Itzhak: Do Interactions Raise or Lower a Percolation Threshold? In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), Oct, Nr. 18, S. 1896–1899
- [35] CAMETTI, C. ; CODASTEFANO, P. ; TARTAGLIA, P. ; ROUCH, J. ; CHEN, Sow-Hsin: Theory and experiment of electrical conductivity and percolation locus in water-in-oil microemulsions. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), Mar, Nr. 12, S. 1461–1464
- [36] CAMETTI, C. ; CODASTEFANO, P. ; DI BIASIO, A. ; TARTAGLIA, P. ; CHEN, Sow-Hsin: Dynamic scaling of dielectric relaxation in sodium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-water-decane microemulsions near the percolation threshold. In: *Phys. Rev. A* 40 (1989), Aug, Nr. 4, S. 1962–1966
- [37] KU, C. Y. ; CHEN, Sow-Hsin ; ROUCH, J. ; TARTAGLIA, P.: Structure and dynamics of water-in-oil microemulsions near the critical and percolation points. In: *International Journal of Thermophysics* 16 (1995), Nr. 5, S. 1119–1134

- [38] CHEN, Sow-Hsin ; CHANG, S. ; STREY, R.: Structural Evolution within the One-Phase Region of a Three-Component Microemulsion System: Water-n-decane-AOT. In: *The Journal of Chemical Physics* 93 (1990), Nr. 3, S. 1907–1918
- [39] CHEN, Sow-Hsin ; ROUGH, J. ; SCIORTINO, F. ; TARTAGLIA, P.: Static and dynamic properties of water-in-oil microemulsions near the critical and percolation points. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 6 (1994), Nr. 50, S. 10855–10883
- [40] CAMETTI, C. ; SCIORTINO, F. ; TARTAGLIA, P. ; ROUGH, J. ; CHEN, Sow-Hsin: Complex Electrical Conductivity of Water-in-Oil Microemulsions. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), Jul, Nr. 3, S. 569–572
- [41] BORDI, F. ; CAMETTI, C. ; ROUGH, J. ; SCIORTINO, F. ; TARTAGLIA, P.: Cluster formation in water-in-oil microemulsions at percolation: evaluation of the electrical properties. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 8 (1996), S. A19–A37
- [42] FELDMAN, Yuri ; KOZLOVICH, Nick ; ALEXANDROV, Yuriy ; NIGMATULLIN, Raoul ; RYABOV, Yaroslav: Mechanism of the cooperative relaxation in microemulsions near the percolation threshold. In: *Phys. Rev. E* 54 (1996), Nov, Nr. 5, S. 5420–5427
- [43] LAGUÈS, M. ; SAUTEREY, C.: Percolation transition in water in oil microemulsions. Electrical conductivity measurements. In: *The Journal of Physical Chemistry* 84 (1980), May, Nr. 26, S. 3503–3508
- [44] WIPF, Robert ; JAKSCH, Sebastian ; STÜHN, Bernd: Dynamics in water-AOT-n-decane microemulsions with poly(ethylene glycol) probed by dielectric spectroscopy. In: *Colloid & Polymer Science* 288 (2010), Mar, Nr. 5, S. 589–601
- [45] JACKSON, John D.: *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, 1983
- [46] LANDAU, L. D. ; LIFSHITZ, E. M.: *Lehrbuch der Theoretischen Physik V - Statistische Physik Teil I*. Akademie-Verlag Berlin, 1978
- [47] SCAIFE, B. K. P.: *Principles of Dielectrics*. Clarendon Press, Oxford, 1989
- [48] KREMER, F. ; SCHÖNHALS, A.: *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag, 2003
- [49] REICHL, L. E.: *A Modern Course in Statistical Physics*. Wiley-VCH Verlag, 2004
- [50] KOHLRAUSCH, Rudolph: Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. In: *Annalen der Physik und Chemie* 167 (1854), Nr. 1, S. 56–82
- [51] KOHLRAUSCH, Rudolph: Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. In: *Annalen der Physik und Chemie* 167 (1854), Nr. 2, S. 179–214
- [52] WILLIAMS, Graham ; WATTS, David C.: Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. In: *Transactions of the Faraday Society* 66 (1970), S. 80–85
- [53] JÄNICH, K.: *Funktionentheorie: Eine Einführung*. Springer-Verlag, 1996
- [54] DAVIDSON, D. W. ; COLE, R. H.: Dielectric Relaxation in Glycerine. In: *The Journal of Chemical Physics* 18 (1950), Nr. 10, S. 1417–1417
- [55] DAVIDSON, D. W. ; COLE, R. H.: Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. In: *The Journal of Chemical Physics* 19 (1951), Nr. 12, S. 1484–1490
- [56] COLE, Kenneth S. ; COLE, Robert H.: Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. In: *The Journal of Chemical Physics* 9 (1941), Nr. 4, S. 341–351
- [57] HAVRILIAK, S. ; NEGAMI, S.: A complex plane analysis of alpha-dispersions in some polymer systems. In: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 14 (1966), Nr. 1, S. 99–117
- [58] HAVRILIAK, S. ; NEGAMI, S.: A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. In: *Polymer* 8 (1967), S. 161–210
- [59] MAXWELL, J. C.: *Electricity and Magnetism*. Bd. 1. Clarendon Press, Oxford, 1892

- [60] ASAMI, Koji: Simulation of dielectric relaxation in periodic binary systems of complex geometry. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 292 (2005), Nr. 1, S. 228–235
- [61] WAGNER, Karl W.: Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwell'scher Vorstellungen. In: *Electrical Engineering (Archiv für Elektrotechnik)* 2 (1914), Nr. 9, S. 371–387
- [62] SILLARS, R. W.: Properties of a Dielectric Containing Semiconducting Particles of Various Shapes. In: *J. Inst. electr. Eng.* 80 (1937), S. 378–394
- [63] LANDAU, L. D. ; LIFSCHITZ, E. M.: *Lehrbuch der Theoretischen Physik VIII - Elektrodynamik der Kontinua*. Akademie-Verlag Berlin, 1967
- [64] *Kapitel Dielectric Behaviour of Heterogeneous Systems*. In: VAN BEEK ; BIRKS, J. B.: *Progress in Dielectrics*. Bd. 7. Heywood London, 1963, S. 69–114
- [65] PAULY, H. ; SCHWAN, H. P.: Über die Impedanz einer Suspension von kugelförmigen Teilchen mit einer Schale - Ein Modell für das dielektrische Verhalten von Zellsuspensionen und von Proteinlösungen. In: *Zeitschrift für Naturforschung B - Chemie, Biochemie, Biophysik, Biologie und verwandte Gebiete* 14 (1959), Nr. 2, S. 125–131
- [66] TINGA, W. R. ; VOSS, W. A. G. ; BLOSSEY, D. F.: Generalized approach to multiphase dielectric mixture theory. In: *Journal of Applied Physics* 44 (1973), Nr. 9, S. 3897–3902
- [67] STEEMAN, P. A. M. ; MAURER, F. H. J.: An interlayer model for the complex dielectric constant of composites. In: *Colloid & Polymer Science* 268 (1990), Nr. 4, S. 315–325
- [68] STEEMAN, P. A. M. ; MAURER, F. H. J.: An interlayer model for the complex dielectric constant of composites: An extension to ellipsoidally shaped particles. In: *Colloid & Polymer Science* 270 (1992), Nr. 11, S. 1069–1079
- [69] HANAI, Tetsuya: Theory of the dielectric dispersion due to the interfacial polarization and its application to emulsions. In: *Colloid & Polymer Science* 171 (1960), Nr. 1, S. 23–31
- [70] BRUGGEMAN, D. A. G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. In: *Annalen der Physik* 416 (1935), Nr. 7, S. 636–664
- [71] BÁNHEGYI, G.: Comparison of electrical mixture rules for composites. In: *Colloid & Polymer Science* 264 (1986), Nr. 12, S. 1030–1050
- [72] *Kapitel Electrical Properties of Emulsions*. In: HANAI, Tetsuya: *Emulsion Science*. Academic Press London and New York, 1968, S. 353
- [73] KUNDU, Shyamal K. ; YAGIHARA, Shin ; YOSHIDA, Masaru ; SHIBAYAMA, Mitsuhiro: Microwave Dielectric Study of an Oligomeric Electrolyte Gelator by Time Domain Reflectometry. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009), Jul, Nr. 30, S. 10112–10116
- [74] MITCHELL, D. J. ; NINHAM, Barry W.: Micelles, vesicles and microemulsions. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 77 (1981), Nr. 4, S. 601–629
- [75] SHILOACH, Anat ; BLANKSCHTEIN, Daniel: Predicting Micellar Solution Properties of Binary Surfactant Mixtures. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 7, S. 1618–1636
- [76] ROSEN, Milton J. ; WANG, Hongzhuang ; SHEN, Pingping ; ZHU, Youyi: Ultralow Interfacial Tension for Enhanced Oil Recovery at Very Low Surfactant Concentrations. In: *Langmuir* 21 (2005), Nr. 9, S. 3749–3756
- [77] BECHER, Paol: Hydrophile-Lipophile Balance: History and Recent Developments Langmuir Lecture – 1983. In: *Journal of Dispersion Science and Technology* 5 (1984), Nr. 1, S. 81–96
- [78] KUNIEDA, Hironobu ; YAMAGATA, Motoo: Mixing of nonionic surfactants at water-oil interfaces in microemulsions. In: *Langmuir* 9 (1993), Nr. 12, S. 3345–3351
- [79] YAMAGUCHI, Shigehiro ; KUNIEDA, Hironobu: Determination of a Three-Phase Tie Triangle (the Hydrophile-Lipophile Balance Plane) in a Composition Tetrahedron: Evaluation of the Composition of Adsorbed Mixed-Surfactant and the Monomeric Solubilities of Short-Chain Surfactant. In: *Langmuir* 13 (1997), Nr. 26, S. 6995–7002

- [80] SALAGER, Jean-Louis ; MARQUEZ, Nelson ; GRACIAA, Alain ; LACHAISE, Jean: Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion-Oil-Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 13, S. 5534–5539
- [81] ACOSTA, Edgar ; YUAN, Jessica ; BHAKTA, Arti: The Characteristic Curvature of Ionic Surfactants. In: *Journal of Surfactants and Detergents* 11 (2008), Nr. 2, S. 145–158
- [82] HELFRICH, W.: In: *Zeitschrift für Naturforschung* 28c (1971), 693 S.
- [83] DE GENNES, P. G. ; TAUPIN, C.: Microemulsions and the flexibility of oil-water interfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry* 86 (1982), Nr. 13, S. 2294–2304
- [84] PECK, Douglas G. ; JOHNSTON, Keith P: Prediction of interfacial properties of microemulsions: the lattice fluid self-consistent field theory. In: *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993), Nr. 21, S. 5661–5667
- [85] ACOSTA, Edgar ; SZEKERES, Erika ; SABATINI, David A. ; HARWELL, Jeffrey H.: Net-Average Curvature Model for Solubilization and Supersolubilization in Surfactant Microemulsions. In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 1, S. 186–195
- [86] KOTLARCHYK, Michael ; CHEN, Sow-Hsin ; HUANG, John S. ; KIM, Mahn W.: Structure of three-component microemulsions in the critical region determined by small-angle neutron scattering. In: *Phys. Rev. A* 29 (1984), Apr, Nr. 4, S. 2054–2069
- [87] ZULAUF, Martin ; EICKE, Hans F: Inverted micelles and microemulsions in the ternary system water/aerosol-OT/isooctane as studied by photon correlation spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry* 83 (1979), Nr. 4, S. 480–486
- [88] KOTLARCHYK, Michael ; CHEN, Sow-Hsin ; HUANG, John S.: Temperature dependence of size and polydispersity in a three-component microemulsion by small-angle neutron scattering. In: *The Journal of Physical Chemistry* 86 (1982), Nr. 17, S. 3273–3276
- [89] KOTLARCHYK, Michael ; CHEN, Sow-Hsin ; HUANG, John S. ; KIM, Mahn W.: Structure of Dense Sodium Di-2-Ethylsulfosuccinate/D₂O/Decane Microemulsions. In: *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), Aug, Nr. 9, S. 941–944
- [90] ROUCH, J. ; SAFOUANE, A. ; TARTAGLIA, P. ; CHEN, Sow-Hsin: Static and dynamic light scattering studies of water-in-oil microemulsions in the critical region. Evidence of a crossover effect. In: *The Journal of Chemical Physics* 90 (1989), Nr. 7, S. 3756–3764
- [91] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, N. D.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München Wien, 2001
- [92] SCOTT, G. D. ; KILGOUR, D. M.: The density of random close packing of spheres. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 2 (1969), Nr. 6, S. 863–866
- [93] BORDI, F. ; CAMETTI, C. ; CODASTEFANO, P. ; SCIORTINO, F. ; TARTAGLIA, P. ; ROUCH, J.: Effects of salinity on the electrical conductivity of a water-in-oil microemulsion. In: *Progress in Colloid and Interface Science* 100 (1996), S. 170–176
- [94] EICKE, Hans F. ; BORKOVEC, Michal ; DAS-GUPTA, Bikram: Conductivity of water-in-oil microemulsions: a quantitative charge fluctuation model. In: *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989), Nr. 1, S. 314–317
- [95] KALLAY, Nikola ; CHITTOFRATI, Alba: Conductivity of microemulsions: refinement of charge fluctuation model. In: *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), May, Nr. 11, S. 4755–4756
- [96] HALL, Denver G.: Conductivity of microemulsions: an improved charge fluctuation model. In: *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), Nr. 1, S. 429–430
- [97] HALLE, B.: Charge fluctuations and microemulsion conductivity. In: *Surfactants and Macromolecules: Self-Assembly at Interfaces and in Bulk* (1990), S. 211–217
- [98] HALLE, B. ; BJORLING, M.: Microemulsions as macroelectrolytes. In: *The Journal of Chemical Physics* 103 (1995), Nr. 4, S. 1655–1668
- [99] BORDI, F. ; CAMETTI, C. ; DI BIASIO, A. ; ONORI, Giuseppe: Effect of different solvents on the low-frequency electrical conductivity of water-in-oil microemulsions. In: *Progress in Colloid and Interface Science* 110 (1998), S. 208–213

- [100] LEMAIRE, B. ; BOTHOREL, P. ; ROUX, D.: Micellar interactions in water-in-oil microemulsions. 1. Calculated interaction potential. In: *The Journal of Physical Chemistry* 87 (1983), Nr. 6, S. 1023–1028
- [101] HUANG, J. S. ; SAFRAN, S. A. ; KIM, M. W. ; GREST, G. S. ; KOTLARCHYK, Michael ; QUIRKE, N.: Attractive Interactions in Micelles and Microemulsions. In: *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), Aug, Nr. 6, S. 592–595
- [102] BAXTER, R. J.: Percus–Yevick Equation for Hard Spheres with Surface Adhesion. In: *The Journal of Chemical Physics* 49 (1968), Nr. 6, S. 2770–2774
- [103] CHIEW, Y C. ; GLANDT, E D.: Percolation behaviour of permeable and of adhesive spheres. In: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 16 (1983), Nr. 11, S. 2599–2608
- [104] LAGUÈS, M. ; OBER, R. ; TAUPIN, C.: STUDY OF STRUCTURE AND ELECTRICAL-CONDUCTIVITY IN MICROEMULSIONS - EVIDENCE FOR PERCOLATION MECHANISM AND PHASE INVERSION. In: *JOURNAL DE PHYSIQUE LETTRES* 39 (1978), Nr. 24, S. L487–L491. – ISSN 0302–072X
- [105] LAGUÈS, M.: ELECTRICAL-CONDUCTIVITY OF MICROEMULSIONS - CASE OF STIRRED PERCOLATION. In: *JOURNAL DE PHYSIQUE LETTRES* 40 (1979), Nr. 14, S. L331–L333. – ISSN 0302–072X
- [106] LAGUÈS, M.: ELECTRIC-CONDUCTIVITY OF MICROEMULSIONS - STIRRED PERCOLATION SITUATION. In: *COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L ACADEMIE DES SCIENCES SERIE B* 288 (1979), Nr. 20, S. 339–342
- [107] STAUFFER, Dietrich: Scaling theory of percolation clusters. In: *Physics Reports* 54 (1979), Nr. 1, S. 1–74
- [108] STAUFFER, Dietrich ; AHARONY, Ammon: *Introduction To Percolation Theory*. Crc Pr Inc, 1994
- [109] FELDMAN, Yuri ; PUZENKO, Alexander ; RYABOV, Yaroslav: Non-Debye dielectric relaxation in complex materials. In: *Chemical Physics* 284 (2002), S. 139–168
- [110] KATAOKA, Hiroshi ; EGUCHI, Taro ; MASUI, Hirotsugu ; MIYAKUBO, Keisuke ; NAKAYAMA, Hirokazu ; NAKAMURA, Nobuo: Scaling Relation between Electrical Conductivity Percolation and Water Diffusion Coefficient in Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate-Based Microemulsion. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), Oct, Nr. 45, S. 12542–12548
- [111] KIM, Mahn W. ; HUANG, John S.: Percolationlike phenomena in oil-continuous microemulsions. In: *Phys. Rev. A* 34 (1986), Jul, Nr. 1, S. 719–722
- [112] ANDELMAN, David ; CATES, M. E. ; ROUX, D. ; SAFRAN, S. A.: Structure and phase equilibria of microemulsions. In: *The Journal of Chemical Physics* 87 (1987), Nr. 12, S. 7229–7241
- [113] HELFRICH, W.: Effect of thermal undulations on the rigidity of fluid membranes and interfaces. In: *J. Phys. France* 46 (1985), Nr. 7, S. 1263–1268
- [114] PELITI, L. ; LEIBLER, S.: Effects of Thermal Fluctuations on Systems with Small Surface Tension. In: *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985), Apr, Nr. 15, S. 1690–1693
- [115] FÖRSTER, D.: On the scale dependence, due to thermal fluctuations, of the elastic properties of membranes. In: *Physics Letters A* 114 (1986), Nr. 3, S. 115 – 120
- [116] D'ANGELO, M. ; FIORETTO, Daniele ; ONORI, Giuseppe ; SANTUCCI, Aldo: Micellar interactions in water-in-oil microemulsions. In: *Journal of Molecular Structure* 383 (1996), S. 157–163
- [117] D'ANGELO, M. ; FIORETTO, Daniele ; ONORI, Giuseppe ; PALMIERI, L. ; SANTUCCI, Aldo: High-frequency dielectric properties of aerosol sodium bis-2-ethyl-hexylsulfosuccinate (AOT)-H₂O-CCl₄ systems in the reversed micellar phase. In: *Phys. Rev. E* 52 (1995), Nov, Nr. 5, S. R4620–R4623
- [118] D'ANGELO, M. ; FIORETTO, Daniele ; ONORI, Giuseppe ; PALMIERI, L. ; SANTUCCI, Aldo: Dynamics of water-containing sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) reverse micelles: A high-frequency dielectric study. In: *Phys. Rev. E* 54 (1996), Jul, Nr. 1, S. 993–996
- [119] D'ANGELO, M. ; FIORETTO, Daniele ; ONORI, Giuseppe ; SANTUCCI, Aldo: Interparticle interactions in water-in-oil microemulsions: Dielectric and ir investigations. In: *Phys. Rev. E* 58 (1998), Dec, Nr. 6, S. 7657–7663

- [120] BORDI, F ; CAMETTI, C. ; DI BIASIO, A.: High-frequency dielectric polarization mechanism in water-in-oil microemulsions below percolation. In: *Progress in Colloid and Interface Science* 100 (2000), S. 44–49
- [121] CAMARDO, M. ; D'ANGELO, M. ; FIORETTO, Daniele ; ONORI, Giuseppe ; PALMIERI, L. ; SANTUCCI, Aldo: Dielectric relaxation of microemulsions. In: *Progress in Colloid and Interface Science* 100 (1996), S. 177–181
- [122] FIORETTO, Daniele ; FREDA, Mariangela ; MANNAIOLI, S. ; ONORI, Giuseppe ; SANTUCCI, Aldo: Infrared and Dielectric Study of Ca(AOT)₂ Reverse Micelles. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), Nr. 14, S. 2631–2635
- [123] FIORETTO, Daniele ; FREDA, Mariangela ; ONORI, Giuseppe ; SANTUCCI, Aldo: Effect of Counterion Substitution on AOT-Based Micellar Systems: Dielectric Study of Cu(AOT)₂ Reverse Micelles in CCl₄. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), Nr. 39, S. 8216–8220
- [124] FREDA, M. ; ONORI, Giuseppe ; PACIARONI, A. ; SANTUCCI, Aldo: Hydration and dynamics of aerosol OT reverse micelles. In: *Journal of Molecular Liquids* 101 (2002), Nr. 1-3, S. 55–68
- [125] BORDI, F ; CAMETTI, C.: Occurrence of an Intermediate Relaxation Process in Water-in-Oil Microemulsions below Percolation: The Electrical Modulus Formalism. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 237 (2001), Nr. 2, S. 224–229
- [126] BHATTACHARYA, S. ; SOWA, J. ; HUANG, J. S.: Anomalous dielectric relaxation in inverted micelles. In: *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990), Jul, Nr. 1, S. 131–134
- [127] HUANG, J. S. ; SOWA, J. ; BHATTACHARYA, S.: A study of dielectric relaxation in micellar solutions. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 131-133 (1991), Nr. Part 1, S. 335–340
- [128] ONORI, Giuseppe ; SANTUCCI, Aldo: IR investigations of water structure in Aerosol OT reverse micellar aggregates. In: *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993), Nr. 20, S. 5430–5434
- [129] SPEHR, Tinka: *Water Dynamics in Soft Confinement - Neutron Scattering Investigations on Reverse Micelles*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2010
- [130] BEDEAUX, D. ; WIND, M. M. ; VAN DIJK, M. A.: The effective dielectric constant of a dispersion of clustering spheres. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 68 (1987), Nr. 2, S. 343–354
- [131] PEYRELASSE, J. ; MOHA-OUCHANE, M. ; BONED, C.: Dielectric relaxation and percolation phenomena in ternary microemulsions. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), Jul, Nr. 2, S. 904–917
- [132] GEFEN, Yuval ; AHARONY, Amnon ; ALEXANDER, Shlomo: Anomalous Diffusion on Percolating Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), Jan, Nr. 1, S. 77–80
- [133] SPERLING, L.H. ; SPERLING, L.H. (Hrsg.): *Introduction to Physical Polymer Science*. 4. John Wiley & Sons, Inc., 2003
- [134] BOWER, David I.: *An Introduction to Polymer Physics*. In: *Cambridge University Press* (2002)
- [135] GROSBERG, Alexander Y. ; KHOKHLOV, Alexei R.: *Giant Molecules*. Academic Press London and New York, 1997
- [136] LAL, Jyotsana ; AUVRAY, Loïc: Perturbations of microemulsion droplets by confinement and adsorption of polymer. In: *J. Phys. II France* 4 (1994), dec, Nr. 12, S. 2119–2125
- [137] NAKAYA, K. ; IMAI, M. ; KOMURA, S. ; KAWAKATSU, T. ; URAKAMI, N.: Polymer-confinement-induced nematic transition of microemulsion droplets. In: *EPL (Europhysics Letters)* 71 (2005), Nr. 3, S. 494–500
- [138] HANKE, A. ; EISENRIEGLER, E. ; DIETRICH, S.: Polymer depletion effects near mesoscopic particles. In: *Phys. Rev. E* 59 (1999), Jun, Nr. 6, S. 6853–6878
- [139] JONES, Richard A. L.: *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press, 2002 (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics)
- [140] HERRING, A. R. ; HENDERSON, J. R.: Hard-sphere fluid adsorbed in an annular wedge: The depletion force of hard-body colloidal physics. In: *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 75 (2007), Nr. 1, S. 011402

- [141] DE GENNES, P. G.: Interactions between polymers and surfactants. In: *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), Nr. 22, S. 8407–8413
- [142] BROOKS, J. T. ; MARQUES, C. M. ; CATES, M. E.: The effect of adsorbed polymer on the elastic moduli of surfactant bilayers. In: *J. Phys. II France* 1 (1991), June, Nr. 6, S. 673–690
- [143] NOTE, Carine ; KOETZ, Joachim ; KOSMELLA, Sabine: Structural changes in poly(ethyleneimine) modified microemulsion. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 302 (2006), Nr. 2, 662 - 668. [http://dx.doi.org/DOI: 10.1016/j.jcis.2006.06.071](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.jcis.2006.06.071). – DOI DOI: 10.1016/j.jcis.2006.06.071
- [144] DE GENNES, P. G.: Conformations of Polymers Attached to an Interface. In: *Macromolecules* 13 (1980), May, Nr. 5, S. 1069–1075
- [145] HIERGEIST, Christin ; LIPOWSKY, Reinhard: Elastic Properties of Polymer-Decorated Membranes. In: *J. Phys. II France* 6 (1996), Oct., Nr. 10, S. 1465–1481
- [146] APPELL, Jacqueline ; LIGOURE, Christian ; PORTE, Gregoire: Bending elasticity of a curved amphiphilic film decorated with anchored copolymers: a small angle neutron scattering study. In: *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* 2004 (2004), Nr. 8, S. P08002
- [147] FRITZ, Gerhard ; SCHADLER, Volker ; WILLENBACHER, Norbert ; WAGNER, Norman J.: Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions. In: *Langmuir* 18 (2002), July, Nr. 16, S. 6381–6390. – ISSN 0743–7463
- [148] VOLLMER, D. ; HOFMEIER, U. ; EICKE, H.-F.: Mesoscopic structure of polymer mediated microemulsion networks. In: *J. Phys. II France* 2 (1992), sep, Nr. 9, S. 1677–1681
- [149] VOLLMER, D. ; VOLLMER, J. ; STÜHN, B. ; WEHRLI, E. ; EICKE, H.-F.: Polymer-induced ordering in water-oil-surfactant mixtures. In: *Phys. Rev. E* 52 (1995), Nov, Nr. 5, S. 5146–5155
- [150] STIEBER, F. ; EICKE, H. F.: Solution of telechelic ionomers in water/AOT/oil (w/o) microemulsions: a static and dynamic light scattering study. In: *Colloid & Polymer Science* 274 (1996), Sep, Nr. 9, S. 826–835
- [151] MEIER, Wolfgang: Structured Polymer Networks from O/W-Microemulsions and Liquid Crystalline Phases. In: *Langmuir* 12 (1996), Dec, Nr. 26, S. 6341–6345. – ISSN 0743–7463
- [152] FILALI, Mohammed ; AZNAR, Raymond ; SVENSON, Mattias ; PORTE, Gregoire ; APPELL, Jacqueline: Swollen Micelles Plus Hydrophobically Modified Hydrosoluble Polymers in Aqueous Solutions: Decoration versus Bridging. A Small Angle Neutron Scattering Study. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), Aug, Nr. 34, S. 7293–7301
- [153] SCHWAB, Mario ; STUHN, Bernd: Relaxation phenomena and development of structure in a physically crosslinked nonionic microemulsion studied by photon correlation spectroscopy and small angle x-ray scattering. In: *The Journal of Chemical Physics* 112 (2000), Nr. 14, S. 6461–6471
- [154] FILALI, Mohammed ; OUAZZANI, Mohamed J. ; MICHEL, Eric ; AZNAR, Raymond ; PORTE, Gregoire ; APPELL, Jacqueline: Robust Phase Behavior of Model Transient Networks. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Oct, Nr. 43, S. 10528–10535
- [155] FLEISCHER, G. ; STIEBER, F. ; HOFMEIER, U. ; EICKE, H. F.: On the Dynamics of Equilibrium Networks: POE-b-PI-b-POE Copolymers in H₂O/AOT/Isooctane Water in Oil Microemulsions. In: *Langmuir* 10 (2002), May, Nr. 6, S. 1780–1785
- [156] LYNCH, Iseult ; PICULELL, Lennart: Size, Concentration, and Solvency Effects on the Viscosifying Behavior of PEO-PS-PEO Triblock Copolymers in AOT Oil-Continuous Microemulsions. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), May, Nr. 22, S. 7515–7522
- [157] www.novocontrol.com
- [158] WAGNER, Hermann ; RICHERT, Ranko: Equilibrium and Non-Equilibrium Type β -Relaxations: d-Sorbitol versus o-Terphenyl. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), Nr. 20, S. 4071–4077
- [159] WOHLFARTH, Ch. ; MADELUNG, O. (Hrsg.): *Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures Ch. Wohlfarth*. Springer-Verlag, 1991 (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)

- [160] HEINZLER, Max ; KILGUS, Roland ; NÄHER, Friedrich ; OESTERLE, Stefan ; PAETZOLD, Heinz ; RÖHRER, Werner ; STEPHAN, Andreas ; WINKOW, Ralf ; FISCHER, Ulrich (Hrsg.): *Tabellenbuch Metall*. Verlag Europa-Lerhmittel, Haan-Gruiten, 2002
- [161] TIPLER, Paul A.: *Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000
- [162] *Alpha and Beta Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Analyzers - User Manual*. : *Alpha and Beta Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Analyzers - User Manual*
- [163] www.agilent.com
- [164] BÖHMER, R. ; MAGLIONE, M. ; LUNKENHEIMER, P ; LOIDL, A.: Radio-frequency dielectric measurements at temperatures from 10 to 450 K. In: *Journal of Applied Physics* 65 (1989), Nr. 3, S. 901–904
- [165] *MODEL 4191A RF IMPEDANCE ANALYZER - Operation and Service Manual*. : *MODEL 4191A RF IMPEDANCE ANALYZER - Operation and Service Manual*
- [166] www.millipore.com
- [167] www.sigmaaldrich.com
- [168] ISTRATOV, Vladislav ; KAUTZ, Holger ; KIM, Yong-Keun ; SCHUBERT, Rolf ; FREY, Holger: Linear-dendritic nonionic poly(propylene oxide)-polyglycerol surfactants. In: *Tetrahedron* 59 (2003), Nr. 22, S. 4017–4024
- [169] LIDE, David R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition (Crc Handbook of Chemistry and Physics)*. CRC, 2007
- [170] SCHÜBEL, Dirk ; BEDFORD, OD ; ILGENFRITZ, Georg ; EASTOE, J ; HEENAN, RK: Oligo- and polyethylene glycols in water-in-oil microemulsions. A SANS study. In: *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS* 1 (1999), MAY 15, Nr. 10, S. 2521–2525
- [171] PAPOUTSI, Despina ; LIANOS, Panagiotis ; BROWN, Wyn: Interaction of Polyethylene Glycol with Water-in-Oil Microemulsions. 3. Effect of Polymer Size and Polymer Concentration. In: *Langmuir* 10 (1994), Nr. 10, S. 3402–3405
- [172] KAWAGUCHI, Seigou ; IMAI, Genji ; SUZUKI, Junto ; MIYAHARA, Akira ; KITANO, Toshiaki ; ITO, Koichi: Aqueous solution properties of oligo- and poly(ethylene oxide) by static light scattering and intrinsic viscosity. In: *Polymer* 38 (1997), Nr. 12, S. 2885–2891
- [173] MARK, J. E. ; FLORY, P. J.: The Configuration of the Polyoxyethylene Chain. In: *Journal of the American Chemical Society* 87 (1965), Nr. 7, S. 1415–1423
- [174] MÜLLER, Martin: *Phasenverhalten einer w/o-Mikroemulsion in Mischung mit amphiphilen Diblock- und Triblock-copolymeren*, Technische Universität Darmstadt, Diplomarbeit, 2007
- [175] FETTERS, L. J. ; HADJICHRISTIDIS, N. ; LINDNER, J. S. ; MAYS, J. W.: Molecular Weight Dependence of Hydrodynamic and Thermodynamic Properties for Well-Defined Linear Polymers in Solution. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 23 (1994), Nr. 4, S. 619–640
- [176] BONED, C. ; PEYRELASSE, J.: In: *J. Surf. Sci. Technol.* 79 (1991), 1 S.
- [177] VAN DER LINDEN, E. ; GEIGER, S. ; BEDEAUX, D.: The Kerr constant of a microemulsion for a low volume fraction of water. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 156 (1989), Nr. 1, S. 130–143
- [178] BINKS, B. P. ; MEUNIER, J. ; ABILLON, O. ; LANGEVIN, D.: Measurement of film rigidity and interfacial tensions in several ionic surfactant-oil-water microemulsion systems. In: *Langmuir* 5 (1989), Mar., Nr. 2, S. 415–421
- [179] NAGAO, Michihiro ; SETO, Hideki ; TAKEDA, Takayoshi ; KAWABATA, Youhei: Effects of temperature and pressure on phase transitions in a ternary microemulsion system. In: *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001), Nr. 21, S. 10036–10044
- [180] HUANG, J. S. ; MILNER, S. T. ; FARAGO, B. ; RICHTER, D.: Study of Dynamics of Microemulsion Droplets by Neutron Spin-Echo Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), Nov, Nr. 22, S. 2600–2603
- [181] FARAGO, B. ; HUANG, J. ; RICHTER, D. ; SAFRAN, S. A. ; MILNER, S. T.: Microemulsion shape fluctuation measured by neutron spin echo. In: *Progress in Colloid and Interface Science* 81 (1990), S. 60–63

-
-
- [182] FARAGO, B. ; RICHTER, D. ; HUANG, J. S. ; SAFRAN, S. A. ; MILNER, S. T.: Shape and size fluctuations of microemulsion droplets: The role of cosurfactant. In: *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990), Dec, Nr. 26, S. 3348–3351
- [183] KAWABATA, Youhei ; SETO, Hideki ; NAGAO, Michihiro ; TAKEDA, Takayoshi: Temperature- and Pressure-dependences of Shape Fluctuations in a Ternary Microemulsion System. In: *Journal of Neutron Research* 10 (2002), Nr. 3, S. 131–136
- [184] KITCHENS, Christopher L. ; BOSSEV, Dobrin P. ; ROBERTS, Christopher B.: Solvent Effects on AOT Reverse Micelles in Liquid and Compressed Alkanes Investigated by Neutron Spin Echo Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), Nr. 41, S. 20392–20400
- [185] NAGARAJAN, R.: Association of nonionic polymers with micelles, bilayers, and microemulsions. In: *The Journal of Chemical Physics* 90 (1989), Nr. 3, S. 1980–1994
- [186] GODDARD, E. D. ; ANATHAPADMANABHAN, K. P.: *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*. Crc Pr Inc, 1993
- [187] BARENTIN, C. ; MULLER, P. ; JOANNY, J. F.: Polymer Brushes Formed by End-Capped Poly(ethylene oxide) (PEO) at the Air-Water Interface. In: *Macromolecules* 31 (1998), Nr. 7, S. 2198–2211
- [188] BEDWELL, Brian ; GULARI, Erdogan: Electrolyte-moderated interactions in water/oil microemulsions. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 102 (1984), Nr. 1, S. 88 – 100
- [189] OBER, R. ; TAUPIN, C.: Interactions and aggregation in microemulsions. A small-angle neutron scattering study. In: *The Journal of Physical Chemistry* 84 (1980), May, Nr. 19, S. 2418–2422

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Wipf
Vornamen	<u>Robert</u> Alexander
Geburtsdatum	17.01.1979
Geburtsort	München
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

1985-1989	Grundschule in Alsbach-Hähnlein
1989-1998	Altes Kurfürstliches Gymnasium Bensheim Abschluss: Abitur

Studium

1999-2005	Studium der Physik an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main Abschluss: Dipl. Phys.
Seit 2005	Promotionsstudium der Physik an der Technischen Universität Darmstadt

Praktische Tätigkeit

1998-1999	Zivildienst bei der Diakoniestation Bensheim-Zwingenberg
-----------	--

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die auf die eine oder andere Art zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich Professor Bernd Stühn danken, der mich nicht nur in seiner Arbeitsgruppe aufnahm, sondern mir auch zeigte, wie faszinierend die Physik weicher Materie, insbesondere von Mikroemulsionen und Polymeren, ist. Er war immer ansprechbar um Probleme zu lösen, die bei einer solchen experimentellen Arbeit unvermeidbar sind.

Einen besonderen Dank will ich an dieser Stelle auch den Werkstätten unter der Leitung (der Herren R und W) von Herrn X Rutscher und Herrn X Weber aussprechen. Die konstruktive Zusammenarbeit und der gute persönliche Kontakt haben vieles möglich gemacht.

Dank will ich auch meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe aussprechen. Sie halfen nicht nur mit Rat und Tat, sondern sind auch an der guten Atmosphäre in unserer Gruppe *schuld*. Auf eine vollständige Liste möchte ich an dieser Stelle verzichten, sie wäre nur endlos lang, und ich würde doch nur jemanden vergessen. Jedoch will ich Tinka und Martin erwähnen, die wissen, wieviel *Spaß* man manchmal mit Mikroemulsionen haben kann und mit denen ich viele fruchtbare Diskussionen geführt habe. Dann will ich mich auch bei meinem *WG-Mitbewohner* Andreas für das gute *Zusammenleben* bedanken.

Natürlich möchte ich auch meiner Familie danken, die mir immer *den Rücken frei gehalten* hat. Meinem Vater möchte ich besonders danken: Zwar hatten wir es in unseren Diskussionen über Physik nicht immer leicht miteinander, letztlich hat er mich damals aber überzeugt doch Physik zu studieren, und diese meine Entscheidung hat ihn, glaube ich, nicht wirklich traurig gestimmt. Vielen Dank auch an meine Freundin Irene! Sie hat mich immer unterstützt und mich ertragen und mir Mut gemacht, wenn es mal nicht so gut lief.

Zu guter Letzt möchte ich noch meinem Schwager Timo Dick danken, der für die Minimierung orthographischer Fehler in dieser finalen Version verantwortlich zeichnet.

Danke euch allen!