

Lehrveranstaltung

Grenzflächenphänomene

Folien zur Vorlesung

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. April 2025

3. Grenzflächenaktive Substanzen

Lernziele zu Kapitel 3

- Wissen:
 - Einteilung und Strukturklassifizierung von grenzflächenaktiver Substanzen
 - Eigenschaften von Tensidlösungen
 - Mizellen, Vesikel, Mikroemulsionen
- Fähigkeiten:
 - Ermittlung der Grenzflächenkonzentration aus dem Konzentrationsverlauf der Grenzflächenspannung
 - Zuordnung grenzflächenrelevanter Eigenschaften anhand des HLB-Wertes
 - Abschätzung des Tensidbedarfs zur Stabilisierung von Emulsionströpfchen

3.1 Grenzflächenaktive Substanzen

– Überblick und GF-Adsorption –

Grenzflächenaktive Substanzen

- Grenzflächenaktive Substanz
 - = Substanz / Moleküle mit hoher Affinität zu Grenzflächen
 - Synonyme: Tensid, Surfactant, Emulgator, Detergens, Netzmittel
- GF-Aktivität:
 - Moleküle mit einem polaren und einem unpolaren Teil
- Typen:
 - nichtionisch = elektrisch neutral (Polyoxyethylen, Triton®, Tween®, Span®)
 - anionisch = negativ geladen (SO_4^- -Gruppe; SDS, Seifen)
 - kationisch = positiv geladen (TMA^+ -Gruppe)
 - zwitterionisch = negative und permanente positive Gruppe (Betaine, Lecithin)
 - amphoter = an-, kat- oder zwitterionisch in Abh. vom pH-Wert
- Wirkung:
 - Absenkung der GF-Spannung
 - elektrostatische und/oder sterische Abstoßung
 - stabile GF-Filme mit viskoelastischen Eigenschaften

Besonderheit der Tensidklassen

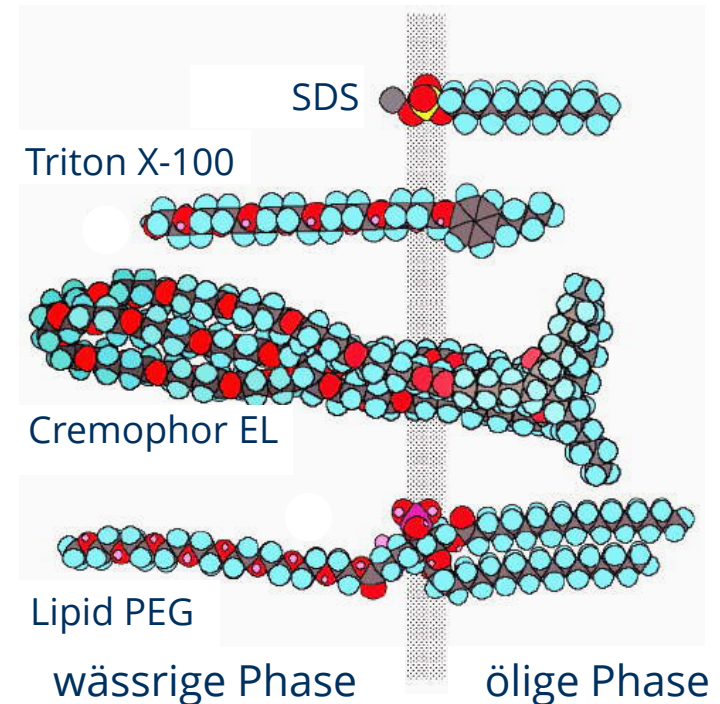
- anionisch
 - Wirkung beeinflusst von Wasserhärte bzw. gelösten Elektrolyten
 - sehr stabil, mit Ausnahme von Sulfaten (Hydrolyse in saurem Milieu)
- kationisch
 - ausgeprägte Adsorption an meisten Oberflächen (die oft negativ geladen)
 - höhere aquatische Toxizität als bei anderen Tensidklassen
- nichtionisch
 - Wirkung nicht beeinflusst von Wasserhärte, kaum beeinflusst von Elektrolyten
 - ausgeprägte Temperaturabhängigkeit
- nichtionisch mit Polyolen
 - gute Hautverträglichkeit, bioabbaubar, geringe aquat. Toxizität
 - Kopfgruppe sehr lipophil, Kette oft sehr lipophil → verbleiben an GF
- zwitterionisch
 - unbeeinflusst von Wasserhärte
 - stabil in sauren und basischen Milieus, gute Hautverträglichkeit

Technische Relevanz grenzflächenaktiver Substanzen

- Benetzung von (Hydrophilisierung) von Feststoffoberflächen
- Hydrophobisierung von Oberflächen (z.B. für wasserabweisende Textilien, Flotation von Erzen)
- Solubilisierung nichtlöslicher Moleküle oder kolloidaler Teilchen im Inneren von Mizellen (in Waschprozessen)
- Stabilisierung von Emulsionen und Schäumen (u.a. Vermeidung von Koaleszenz)
- Stabilisierung von Suspensionen (Vermeidung von Agglomeration)

Struktur von Tensidmolekülen

- hydrophile „Kopf“-Gruppen
 - Sulfonate ($R-SO_3^-$), Sulfate ($R-OSO_3^-$)
 - Carboxylate ($R-COO^-$)
 - Phosphate ($R-OPO_3^-$)
 - Quartäre Ammonium (R_4-N^+)
 - Betaine ($R-N^+(CH_3)_2-CH_2-COO^-$) ,
 - Polyoxyethylen (POE)
 - Polyole (Sorbitan, Ethylenglykol, ...)
 - Polypeptide
- hydrophobe Gruppen
 - Fettsäuren
 - Olefine
 - Alkylbenzole, Alkylphenole
 - Perfluorcarbone
 - Silikone

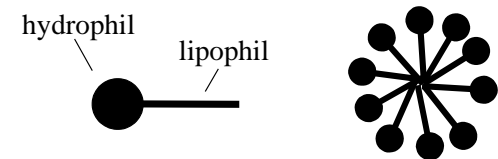
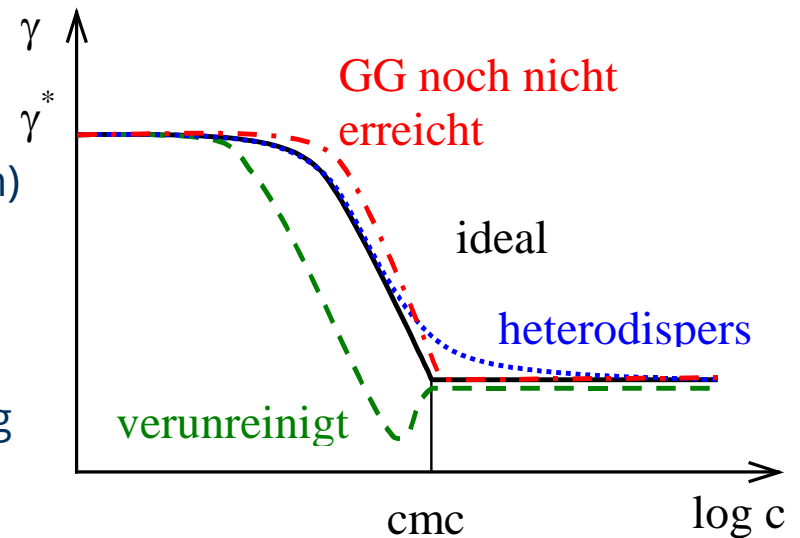


Priev et al. *Langmuir*, 18:612–617, 2002.

3.2 Grenzflächenaktive Substanzen – *Adsorption an Grenzflächen* –

Adsorption an Fluid-Fluid-Grenzflächen

- Grenzflächenisotherme:
 - Sättigungskonzentration Γ^∞
 - cmc = Mizellbildungskonzentration, (Mizelle = Aggregat aus Tensidmolekülen)
- Abweichungen von Ideallinie
 - Verunreinigungen: Adsorption an GF \rightarrow zusätzliche Senkung von γ , oberhalb der CMC Solubisierung in Mizellen (falls solubisierbar)
 - Heterodispersität der Moleküle
 - Gleichgewicht noch nicht erreicht
- Beeinflussung der GF-Aktivität über Molekülstruktur
 - Kettenlänge des unpolaren Teils
 - Größe / Dipolcharakter oder Ladung des polaren Teils



Einfluss der Molekülstruktur auf die GF-Aktivität

- Traube'sche Regel:
für jede CH_2 -Gruppe verschiebt sich GFS-Kurve um ca. Faktor 3 entlang der Abszisse

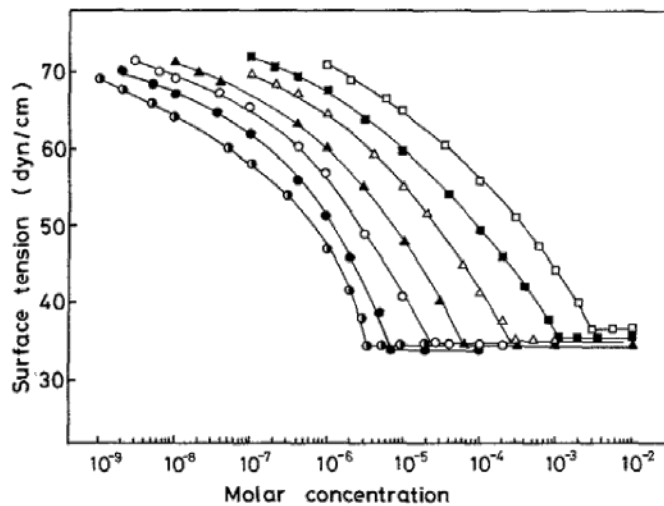
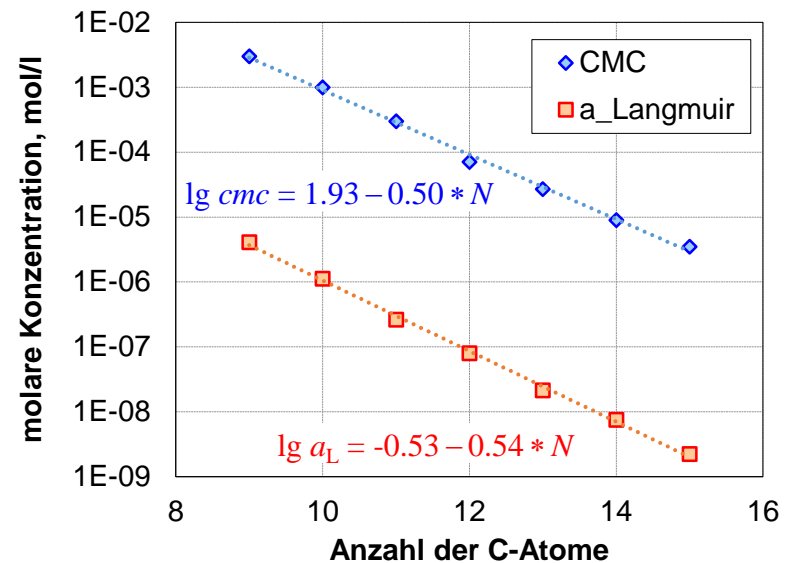


Fig. 1. Plots of surface tension against the logarithm of the solute concentration at 25.0 °C for octaethyleneglycol-*n*-alkyl ethers. —□— C_9E_8 , —■— C_{10}E_8 , —△— C_{11}E_8 , —▲— C_{12}E_8 , —○— C_{13}E_8 , —●— C_{14}E_8 , —●— C_{15}E_8

Ueno, et al., *Colloid Sci.*, 259:761-766, **1981**;
doi: 10.1007/BF01419322



- anwendbar für moderate Kettenlängen
- Kettenlänge beeinflusst außerdem:
 - Platzbedarf und GF-Druck
 - attraktive hydrophobe Wechselwirkung zw. den unpolaren Alkylketten

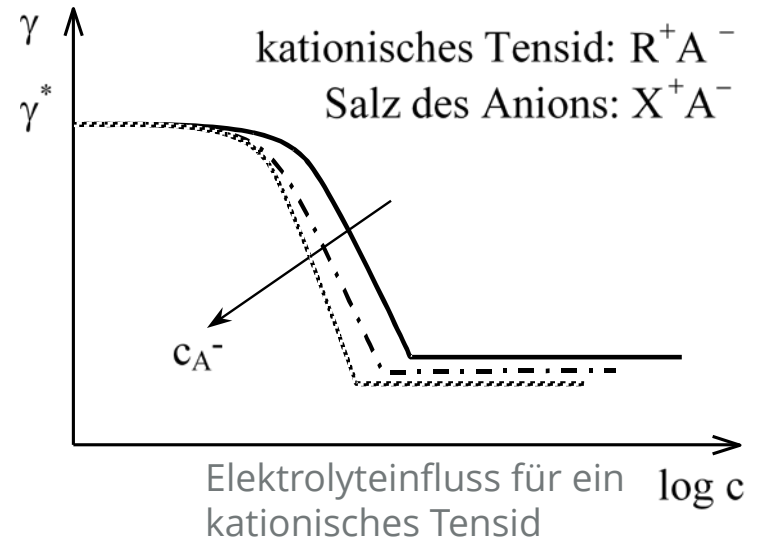
Besonderheiten ionischer Tenside

- Adsorption an GF und CMC werden von Hintergrundelektrolyten beeinflusst
- Struktur der Monoschicht beeinflusst durch Ladungseffekte und Doppelschicht
- relativ große cmc
- relativ langsame Adsorption
- Gibbs'sche Fundamentalgleichung:

- Elektrolyt im Überschuss:
$$\Gamma_{\text{Tensid}} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c_{\text{Tensid}}}$$

- elektrolytfreie Lösung:
$$\Gamma_{\text{Tensid}} = -\frac{1}{2RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c_{\text{Tensid}}}$$

- i. allg.:
$$\Gamma_{\text{Tensid}} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{1 + 2 \frac{c_{\text{Elektrolyt}}}{c_{\text{Tensid}}}}{1 + \frac{c_{\text{Elektrolyt}}}{c_{\text{Tensid}}}} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c_{\text{Tensid}}} - \frac{1}{1 + \frac{c_{\text{Elektrolyt}}}{c_{\text{Tensid}}}} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c_{\text{Elektrolyt}}} \right)$$



Gegenion des Tensids reichert sich auch an GF an \rightarrow Änderung im chem. Potenzial wie für Tensid

Elektrolyteinfluss für ionischer Tenside

Beispiel: Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in NaBr-Lösung

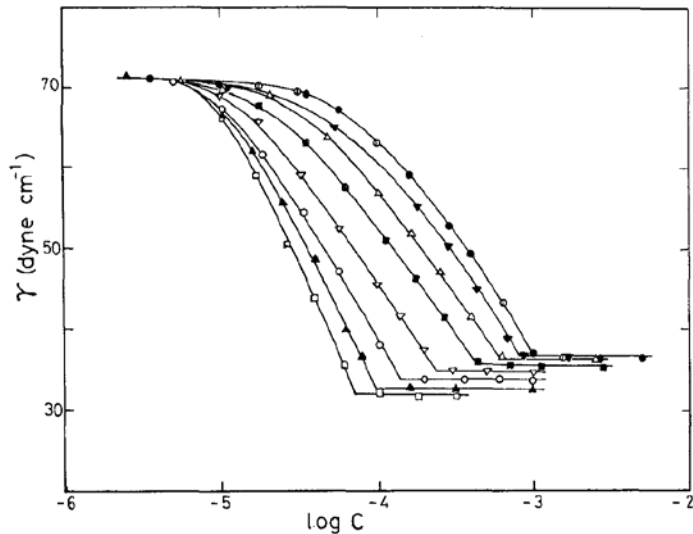
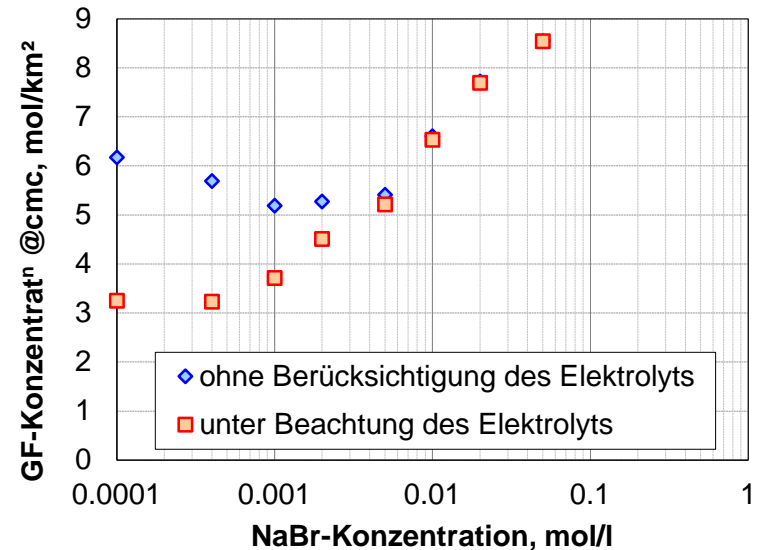


Fig. 1. Surface tension of aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide at different NaBr concentrations. C_s (M): (●) 0; (⊙) 0.0001; (▼) 0.0004; (△) 0.001; (■) 0.002; (▽) 0.005; (○) 0.01; (▲) 0.02; (□) 0.05.

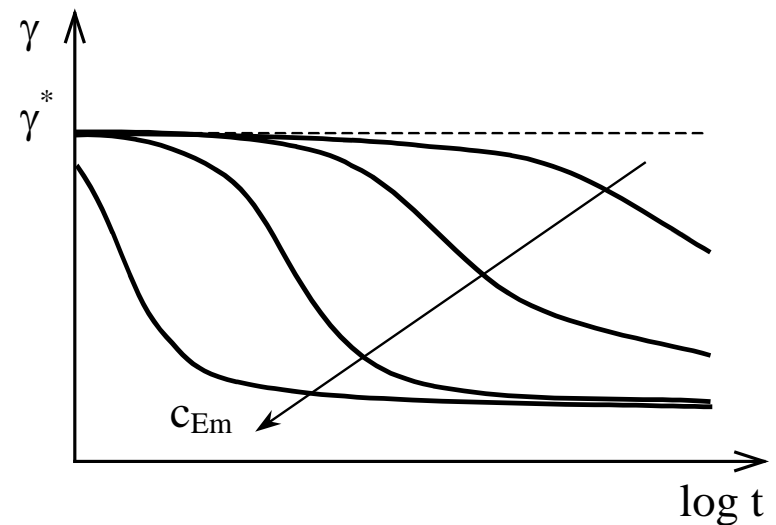


H. Okuda et al., *Colloids Surfaces*, 27:187-200, 1987.

- Gegenionen des Hintergrundelektrolyts beeinflussen GF-Konzentration des Tensids
 - je höher die Elektrolytkonzentration, desto dichter gepackt die Monoschicht
- Gegenionen werden auch in der GF angereichert, die Ko-Ionen hingegen abgereichert

Adsorptionskinetik

- Kinetik der Adsorption
 - niedrige / hohe Konzentration
→ große / kurze Relaxationszeiten
 - langkettige Tenside
→ langsame Adsorption
z. B. Lacprodan 60, Salzeigelb
 - kurzkettige Tenside
→ schnelle Adsorption
z. B. Laurylethylenoxid (LEO) 10, Tween 80



3.3 Grenzflächenaktive Substanzen

– Strukturbeschreibung und Klassifizierung –

HLB-System

Definition und Interpretation

- HLB = *Hydrophilic-Lipophilic-Balance* = Verhältnis hydrophiler zu lipophiler Gruppen
- ursprünglicher Berechnungsansatz (Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1: 311–26, **1949**)
 - $HLB = 20 \cdot M_{\text{hphil}} / M_{\text{ges}}$ → variiert zw. 0 und 20 ($M_{\text{hphil}} / M_{\text{ges}}$ Molmassen)
- moderner Berechnungsansatz:
 - $HLB = 7 + \sum hlb_j$ → „neutral“ bei HLB=7 (hlb_j Beitrag der funktionellen Gruppen)
 - lipophile Gruppen: $-\text{CH}_2-$ ($hlb = -0.475$), $-\text{CH}_3$ ($hlb = -0.475$), $-\text{CF}_2-$ ($hlb = -0.87$)
 - hydrophile Gruppen: $-\text{SO}_4\text{Na}$ ($hlb = 38.7$), $-\text{N}$ (9.4), $-\text{COOH}$ (2.1), $-\text{O}-$ (1.3)

- Relevanz:

HLB	Eigenschaft	Anwendung
< 3	kaum GF-aktiv, kaum löslich in Wasser	Antischaumbildner
3...6	überwiegend hydrophob, Mizellen in Öl	W-O-Emulgator
6...8	völlig amphiphil, niedrigste GF-Spannung	Netzmittel
8...18	überwiegend hydrophil, Mizellen in Wasser	O-W-Emulgator, Detergens (HLB 13-15)
> 18	kaum GF-aktiv, kaum löslich in Öl	Solubilisierungsmittel

HLB-System

Beispiele

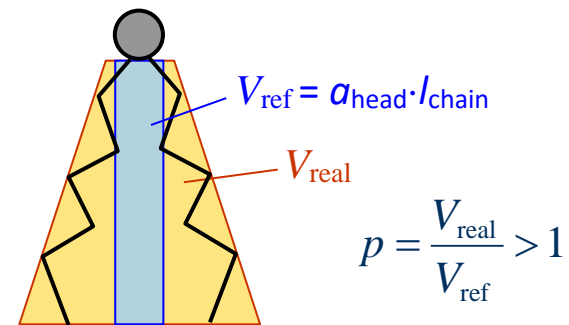
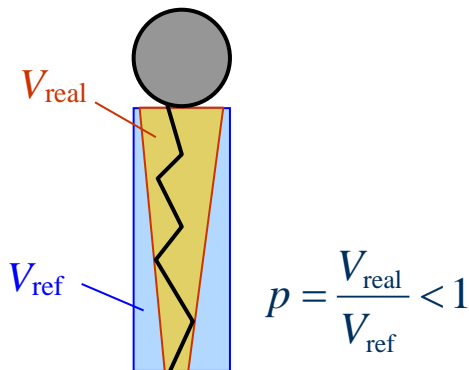
Hinweis: Der HLB-Wert sinkt bei Temperaturanstieg. Besonders deutlich bei nichtionischen Tensiden.

Substanz	Handelsname	HLB-Wert
Ölsäure		1,0
Sorbitantrioleat	Span [®] 85	1,8
Sorbitan-monoleoleat	Span [®] 80	4,3
Sojalecithin		8,0
Sorbitan-monolaurat	Span [®] 20	8,6
Macrogol-1500- glycerolricinoleat	Cremophor [®] EL	13,1
Octoxinol 9	Triton X-100	13,5
POE(80)-sorbitan-monooleat	Tween [®] 80	15,0
POE(20)-sorbitan-sonolaurat	Tween [®] 20	16,9
Natriumoleat	(Natronseife)	18,0
Ammoniumlaurylsulfat		31,0
Natriumdodecylsulfat (SDS)		40

Packungsparameter

Definition

- Packungsparameter p = Verhältnis aus Volumen des hydrophoben Teils zum Produkt aus seiner Länge und dem Querschnitt des hydrophilen Teils



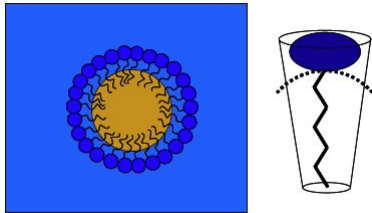
- Packungsparameter ermöglicht aus rein geometrischer Betrachtung eine Abschätzung zur Anordnung von Tensidmoleküle an Grenzflächen oder in Mizellen
- Beispiel: Natriumdodecylsulfat (SDS)
 - Kopfgruppe mit $a_{\text{head}} = 0.62 \text{ nm}^2$
 - hydrophober Teil (Alkylkette) mit $V_{\text{h-phob}} = 0.35 \text{ nm}^3$, $l_{\text{chain}} = 1.72 \text{ nm}$
 - Packungsparameter: $p = 0.33 \rightarrow$ eher sphärische Mizellen & O/W-Emulsionen

Packungsparameter

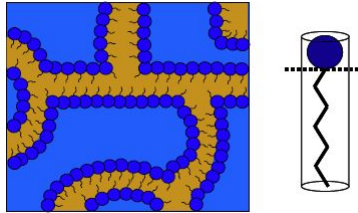
Interpretation

- Korrelation mit Mizellgeometrie:
 - $p < \frac{1}{3}$: sphärische oder ellipsoide Mizellen
 - $p \frac{1}{3} \dots \frac{1}{2}$: zylindrische, nadel-förmige Mizellen
 - $p \frac{1}{2} \dots 1$: Bilayers bzw. Vesikeln
 - $p = 1$: planare Phasengrenzen, bikontinuierliche Systeme
 - $p > 1$: inverse Mizellen

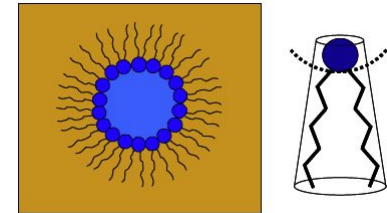
$p < 1 \rightarrow$ u.a. sphär. Mizellen,
O/W-Emulsion



$p = 1 \rightarrow$ planare Bilayer,
bikontinuierliche Systeme



$p > 1 \rightarrow$ inverse Mizellen,
W/O-Emulsion



• Beeinflussung

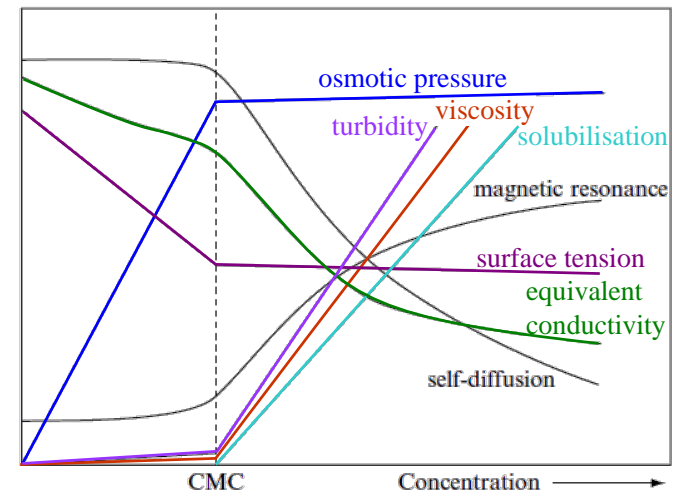
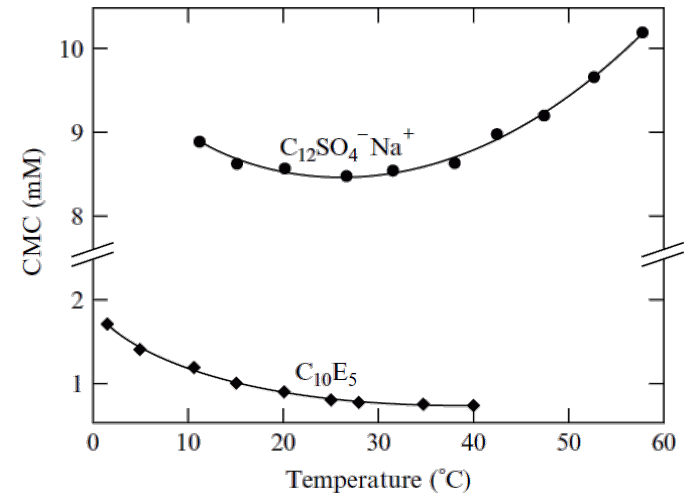
- *ion. Tenside*: eff. Fläche der Kopfgruppe kann durch Salzzugabe oder pH-Änderung gesenkt oder durch Komplexbildner vergrößert werden
- *lange Alkylketten*: Temperatur $\uparrow \rightarrow$ Wechselwirkung $\uparrow \rightarrow$ eff. Länge \downarrow

3.4 Grenzflächenaktive Substanzen

– physikalische Eigenschaften von Tensidlösungen –

Kritische Mizellbildungskonzentration (CMC)

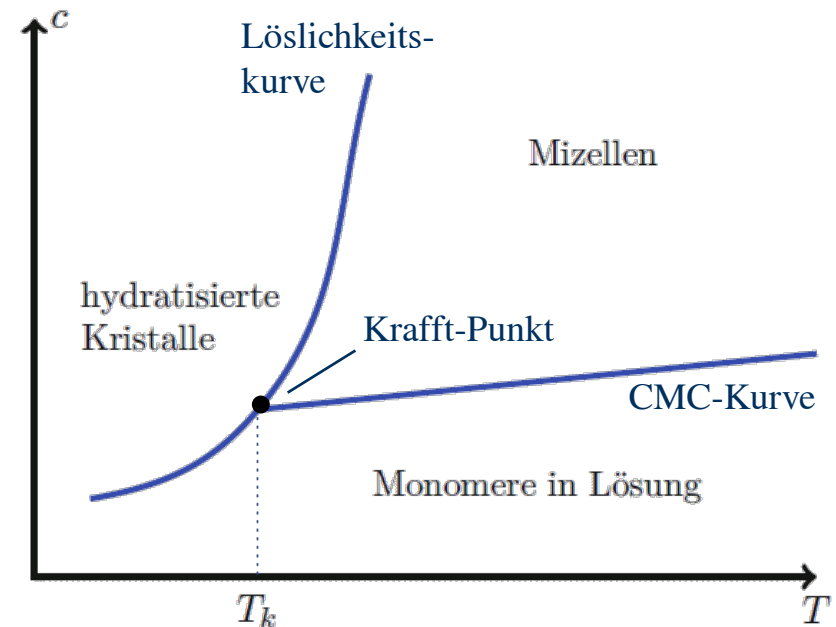
- CMC = Bulkkonzentration der Tensidmoleküle oberhalb der die Mizellbildung einsetzt (Konzentration gelöster Tensidmoleküle zwischen den Mizellen bleibt konstant)
- typische Werte
 - ionisch: 0.1 mM ... 0.1 M
 - nicht-ionisch: 1 μ M ... 1 mM
- Temperatureinfluss
 - ionisch: Minimum bei Raumtemperatur
 - nichtionisch: CMC sinkt bei Erwärmung
- experimentelle Bestimmung des CMC
 - Tensiometrie (γ -logc),
 - Leitfähigkeitsmessungen
 - Lichtstreuung und Lichtschwächung
 - Solubilisierung von Farbmolekülen
 - osmotischer Druck



Krafft-Punkt und Krafft-Temperatur

nach Friedrich Krafft (1852-1923)

- Phasendiagramm ionischer Tenside
 - c - T -Diagramm
 - Löslichkeitskurve des Tensids $c_S(T)$ & Temperaturabhängigkeit der CMC
- *Krafft-Punkt*
= Schnittpunkt beider Kurven
- *Krafft-Temperatur* T_K :
 - Temperatur an der $c_S = c_{CMC}$
 - unterhalb von T_K keine Mizellen
- T-Absenkung einer mizellaren Lösung
→ Ausfällung des ionischen Tensids
- Krafft-Punkt beeinflusst von ...
 - Gegenionen
 - Kettenlänge und -struktur
- Beispiele
 - SDS: 19°C, CTAB: 27°C

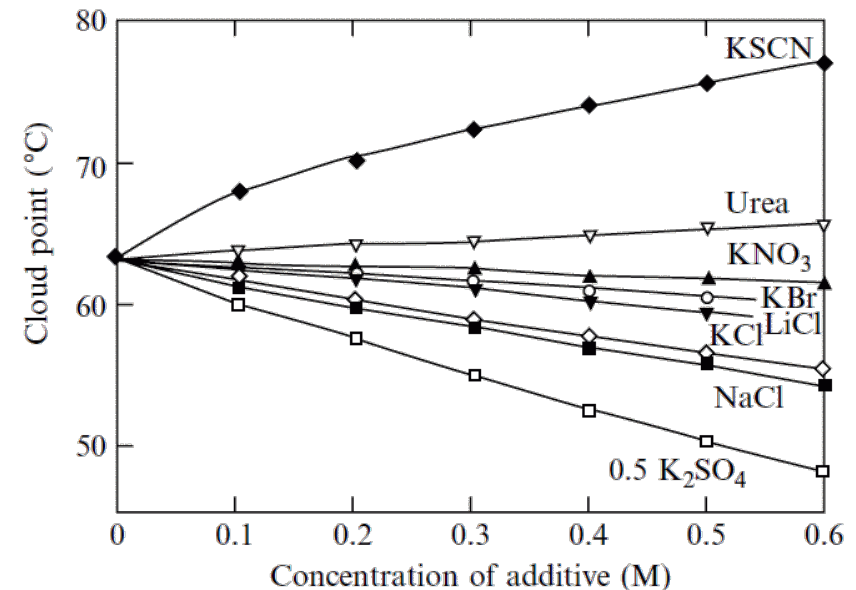


Oberhalb der Krafft-Temperatur steigt die Löslichkeitskurve i.d.R. steil an.

Trübungspunkt

für Lösungen nicht-ionische Tenside

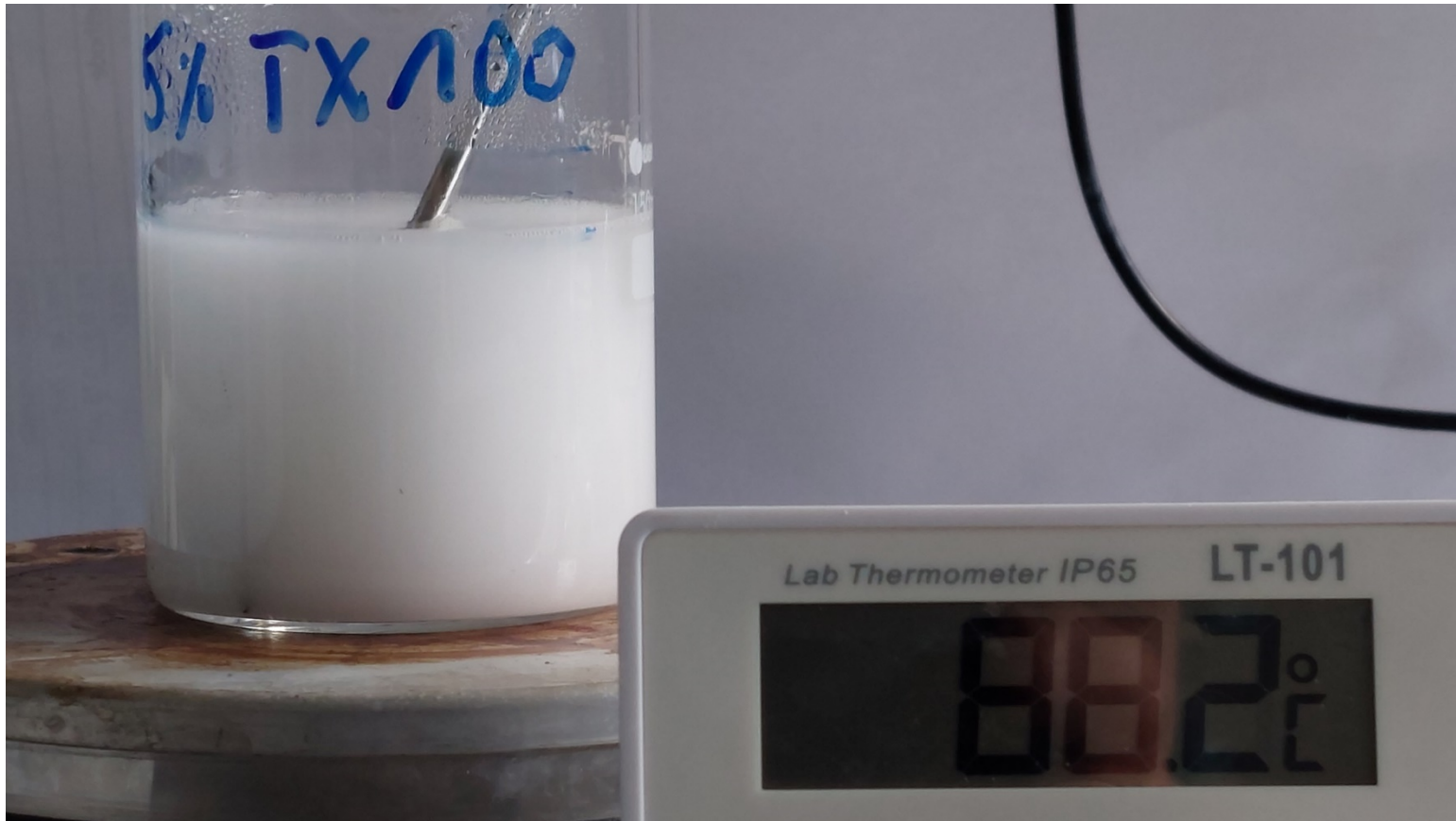
- Trübungspunkt (engl.: *cloud point*) = kritische Temperatur (T_C), bei der Trübung einsetzt
- für polyethoxylierte nicht-ionische Tenside
- Löslichkeitsgrenze
- Erwärmung der Tensidlösung:
 - Wachstum der Mizellen & Abnahme der intermizellaren Abstoßung
 - oberhalb von T_C
→ **Entmischung** in angereicherte mizellare Phase und mizellarme Phase
 - T_C abhängig von Emulgatorkonzentratⁿ und Elektrolytgehalt
- Beispiele
 - Triton X-100: ca. 64°C



Deguchi & Meguro, *J. Colloid Interface Sci.*, 50:223-7, 1975;
[doi:10.1016/0021-9797\(75\)90224-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90224-6)
5mM hepta-ethylene glycol dodecyl ether (C₁₂E₇)

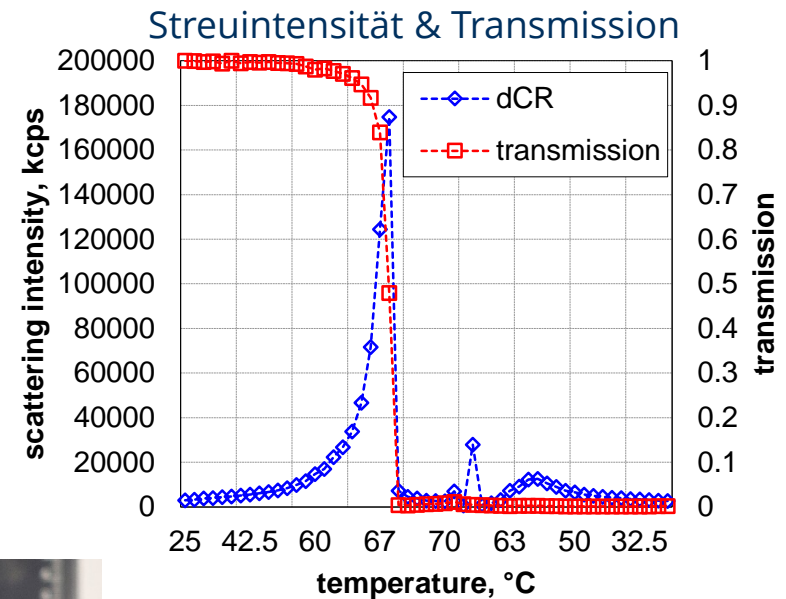
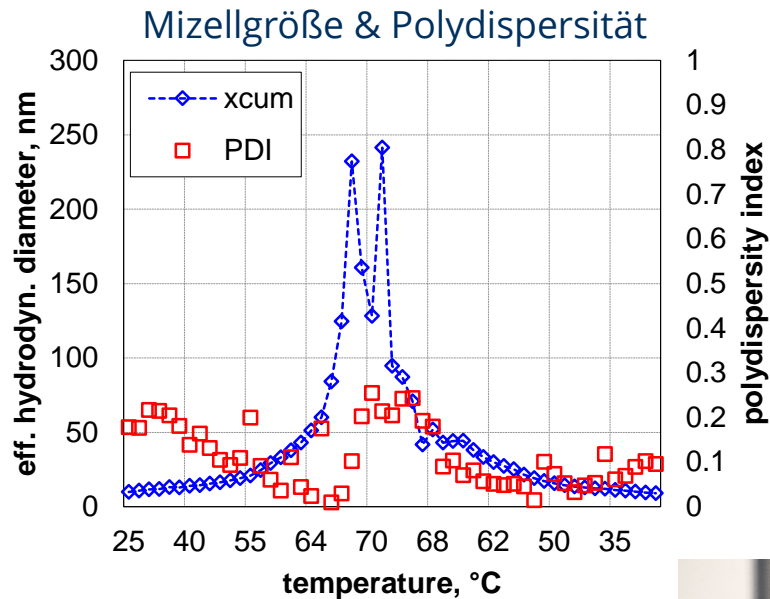
Trübungspunkt

Beispiel Triton X-100

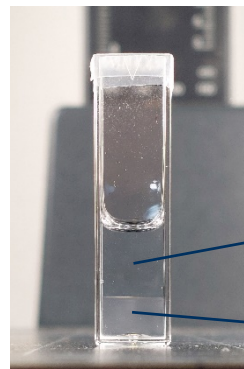


Trübungspunkt

Beispiel Triton X-100



*mizellare Lösung
kurz nach Abkühlung:*
durch Erwärmen
verursachte Entmischung
noch nicht überwunden



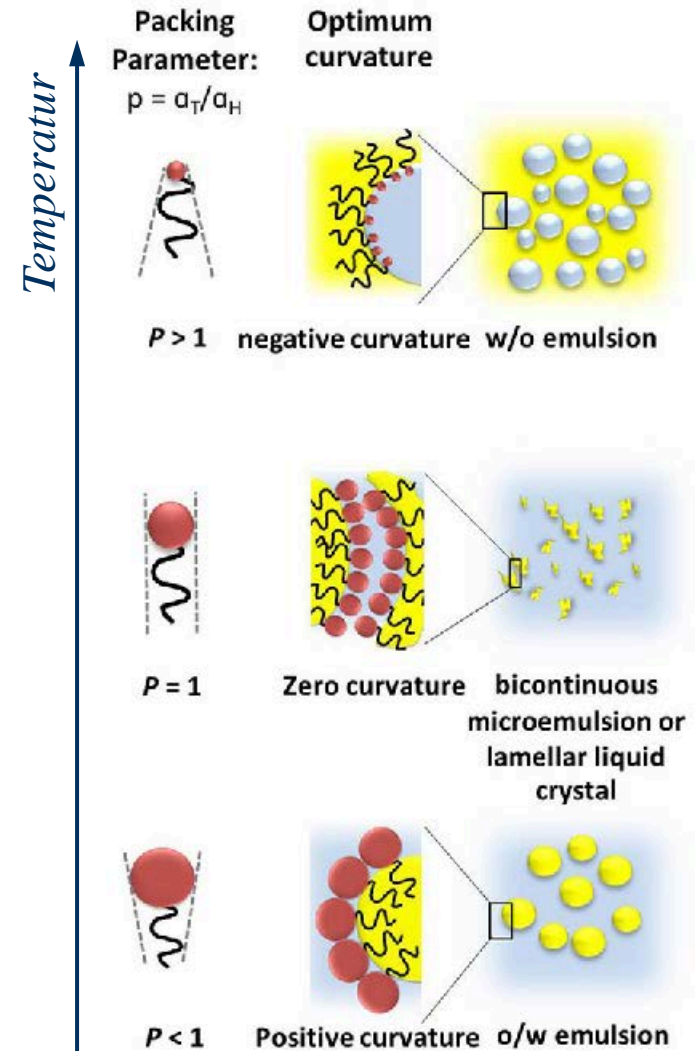
mizellarme Phase

mizellreiche Phase

Phaseninversionstemperatur (PIT)

von Emulsionen

- Phaseninversionstemperatur (PIT)
= Temperatur, bei der ein spontaner Umschlag einer Öl-Wasser- in eine Wasser-Öl-Emulsion erfolgt
- *Ursache*: Temperatur beeinflusst ...
 - die Hydratisierung der Kopfgruppen und deren Wechselwirkung
 - die Tensidlöslichkeit in Öl und Wasser
 - den Packungsparameter
 - den HLB-Wert
- obwohl eine Emulsionseigenschaft, wird die PIT wesentlich vom Tensid beeinflusst
 - Ähnlichkeit zw. PIT & Trübungspunkt
 - *Tendenz*: je höher HLB, desto höher PIT
- technische Relevanz für Emulsionslagerung
Emulsionsherstellung



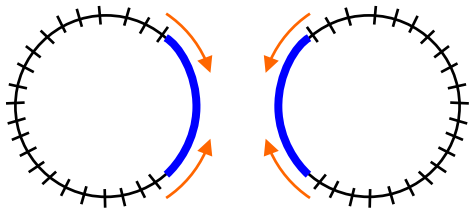
3.5 Grenzflächenaktive Substanzen

– *Relevanz für Emulsionen* –

Bancroftsche Regel zur Emulsionsstruktur

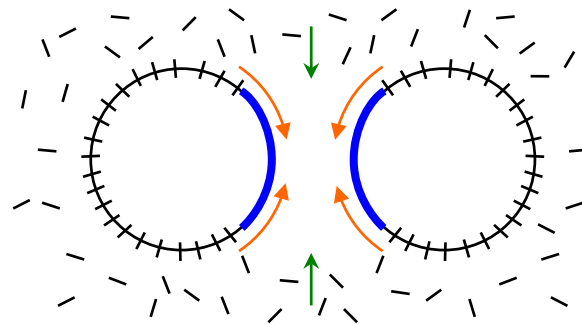
- Bancroft (1911):
kontinuierliche Phase wird vermutlich diejenige Phase, in der sich der Emulgator besser löst
- Erläuterung für Tropfenzerfall:

Tropfenaufbruch grundsätzlich



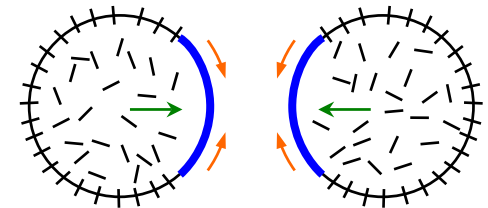
$\gamma_{\text{neu}} > \gamma_{\text{alt}} \rightarrow$ Filmbewegung
 \rightarrow Ansaugen von kont. Phase
(Marangoni-Strömung)
 \rightarrow erschwert erneute
Kollision und Koaleszenz

Emulgator in kontinuierlicher Phase



langsameres Nachbesetzen
der GF mit Emulgator
(lange Transportwege)
 \rightarrow Marangoni-Strömung
bleibt längere Zeit erhalten

Emulgator in dispenser Phase



schnelles Nachbesetzen der
GF mit Emulgator
(kurze Transportwege)
 \rightarrow schwache & kurze
Marangoni-Strömung

Emulsionsherstellung

- Begriff: *Tensid* → *Emulgator*
- Wirkung:
 - Absenkung der GF-Spannung, d.h. der Arbeit zur Tropfenzerkleinerung
 - Stabilisierung der GF (Koaleszenzhindernis, repulsive Wechselwirkungen)
- technische Kriterien für Wahl des Emulgators
 - Emulsionstyp (O/W oder W/O → Bancroftsche Regel)
 - HLB (optimaler HLB-Wert hängt ab von ölicher Phase)
 - Temperaturbereich
 - Adsorptionskinetik und Grenzflächenviskosität
 - Lebensmittelverträglichkeit / Toxizität

- Emulgatorbedarf

- flüssige Emulgatoren:
$$\varphi_{V,Em} = \varphi_{V,disp} \cdot S_V \cdot \frac{M_{Em} \Gamma_{Em}^{\infty}}{\rho_{Em}} = \varphi_{V,disp} \cdot S_V \cdot \frac{M_{Em}}{\rho_{Em} a_m^{\infty} N_A}$$

- gelöste Emulgatoren:
$$c_{m,Em} = \frac{\varphi_{V,disp}}{1 - \varphi_{V,disp}} \cdot S_V \cdot M_{Em} \Gamma_{Em}^{\infty} = \frac{\varphi_{V,disp}}{1 - \varphi_{V,disp}} \cdot S_V \cdot \frac{M_{Em}}{a_m^{\infty} N_A}$$

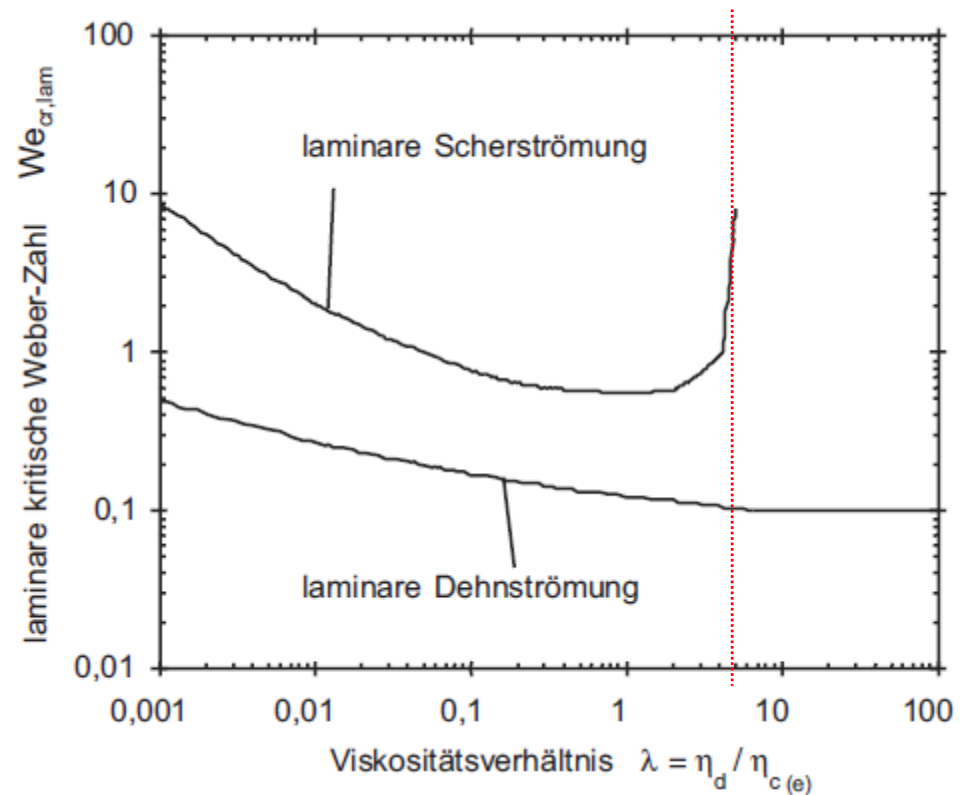
- Flächenbedarf: Tensidmoleküle 100 ... 200 Å²/Mol., Proteine: ca. 200 m²/g

Emulgieren in Scherströmungen

- Einflussfaktoren
 - HLB der Emulgatoren / Bancroft-
 - Viskositätsverhältnis
 - Art der Strömung (Scherströmung, Dehnströmung)
 - Kapillarzahl

$$Ca = \frac{\text{Reibungskraft}}{\text{OF-Kraft}} = \frac{\eta u}{\sigma} = \frac{\eta \dot{\gamma} L}{\sigma}$$

kein Tropfenzerfall unterhalb einer kritischen Kapillarzahl

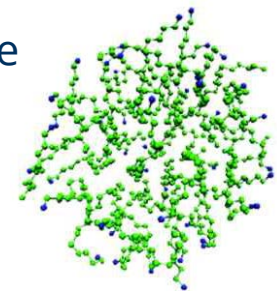
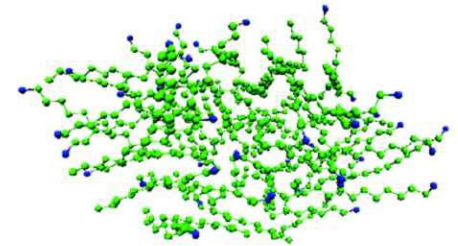
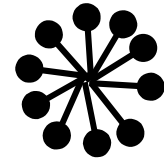


3.5 Grenzflächenaktive Substanzen

– Mizellen –

Mizellen

- Mizelle = Aggregat aus grenzflächenaktiven Molekülen
- spontane Aggregation oberhalb der CMC
- Ursache:
 - Abstoßung zw. hydrophobem Teil und polarem Lösungsmittel bzw. hydrophilen Teil und apolarem Lösungsmittel
→ Lösemittelmoleküle in Tensidnähe geordnet
 - Mizellbildung → Freisetzung der mit Tensidmolekülen assoziierten Wassermoleküle → erhöhter Freiheitsgrad
→ erhöhte Entropie (=Unordnung)
 - außerdem: Reduktion der Wechselwirkungsenergie
- Größe und Struktur
 - idealisiert: sphärische Form, Kopfgruppen auf einer Kugeloberfläche
← energetisch & entropisch ungünstig
 - „verknäuelte“ Moleküle, oft auch ellipsoide Formen
(z.B. für SDS: \varnothing 4 nm mit ca. 65 Molekülen, Triton X-100: 12.6 nm \times 3.9 nm mit 261 Molekülen)
 - Form auch abh. von Molekülstruktur und Tensidkonzentration



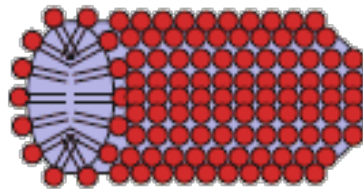
Mizellenformen

Mizellform

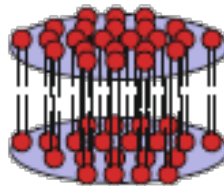
kugelförmig



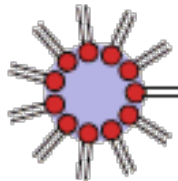
stäbchenförmig



diskförmig



inverse Kugelmizelle



Tensidstruktur

kegelförmig



keilförmig



zylinderförmig



Lauth & Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen & Kolloide*, Springer, **2016**; Abb. 12.7

Kinetische Effekte

- Bildungskinetik von Mizellen
- Zeitstabilität
 - Mizellen sind dynamische, in sich bewegliche Strukturen
 - dynamisches GG mit Molekülen in Lösung (Austausch eines Monomers im μs -Bereich), Lebensdauer einer Mizelle im ms-Bereich
- außerdem
 - Mizellbildung als Gleichgewichtsreaktion
 - d.h. Gleichgewichtskonstante und Bildungsenthalpie

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = -RT^2 \cdot \frac{d \ln(CMC)}{dT}$$

3.6 Grenzflächenaktive Substanzen

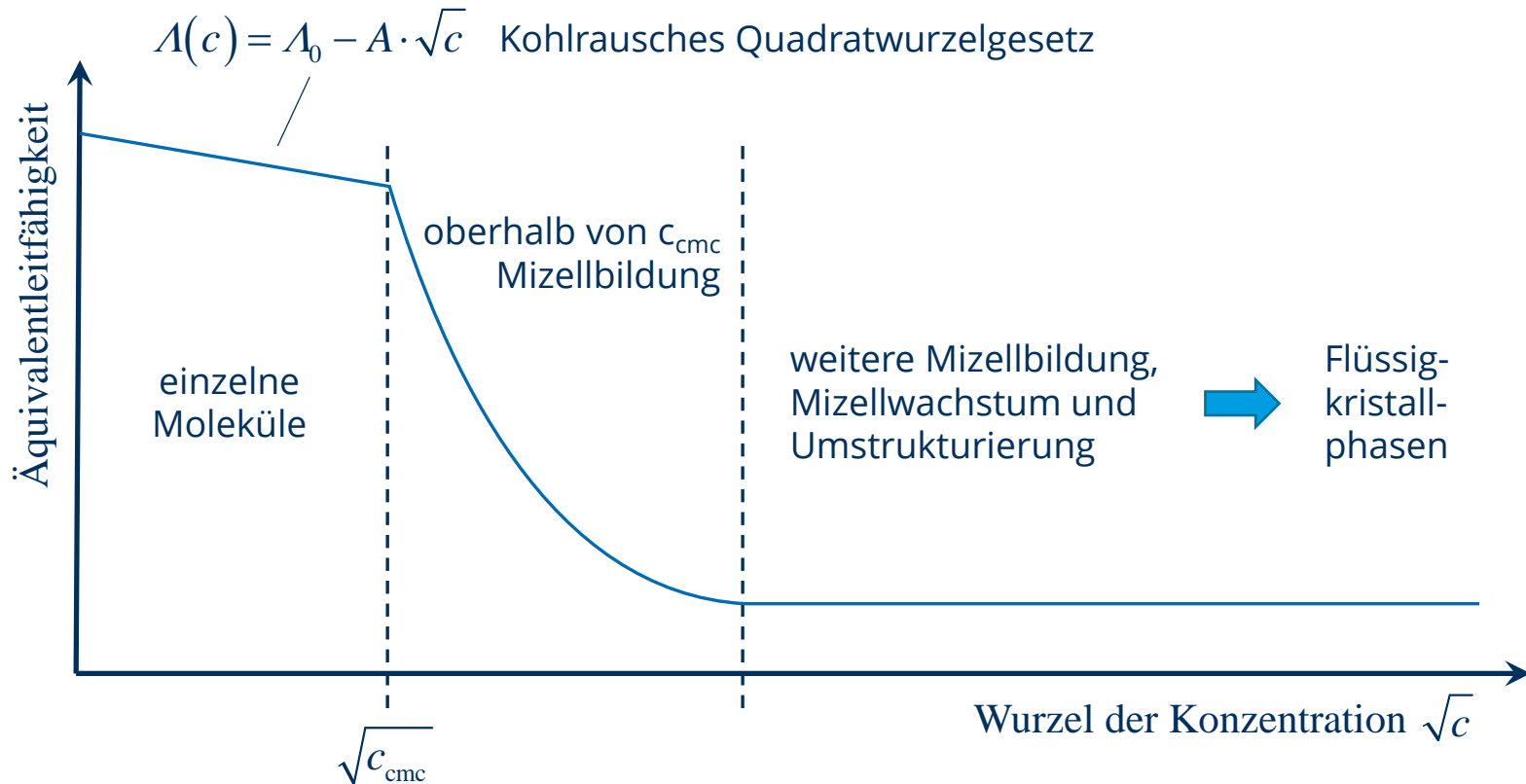
– *mizellare Kolloide* –

Assoziationskolloide, mizellare Kolloide

- mizellare Kolloide (auch: Assoziationskolloide)
 - thermodynamisch stabile Assoziate aus amphiphilen Molekülen, die sich in einem Dispersionsmedium spontan zusammenlagern → Selbstassemblierung
 - Zusammenlagerung bedeutet Entropieverlust, aber auch Energiegewinn
- Formen:
 - **Mizelle** = Assoziation von grenzflächenaktiven Molekülen mit nur einer Grenzfläche
 - **Liposom** = Assoziation von grenzflächenaktiven Molekülen mit zwei Grenzflächen, basierend auf einer (mehrlagigen) Bilayer-Anordnung (auch: Vesikel)
 - **lyotrope Flüssigkristallphasen** = hoch konzentrierte mizellare Lösungen mit anisometrischen Mizellen und hohem Ordnungsgrad (→ Doppelbrechung)
 - **Mikroemulsion** = thermodynamisch stabiles System aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten und grenzflächenaktiven Substanzen mit Strukturabmaßen im Bereich < 100 nm

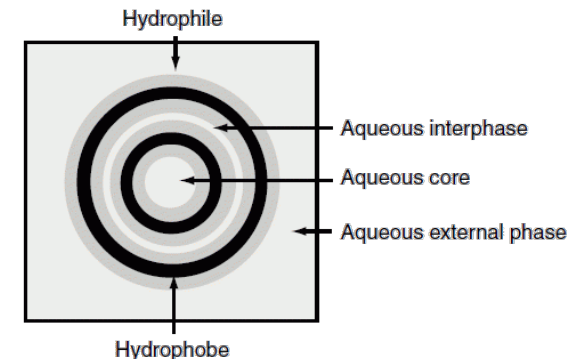
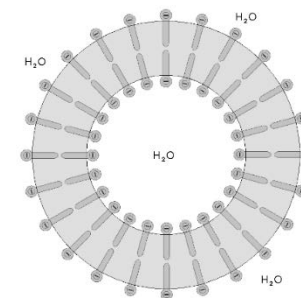
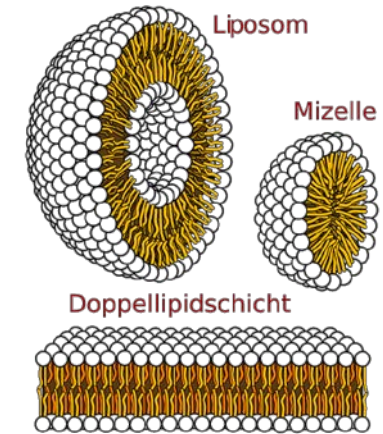
Mizellbildung

Äquivalentleitfähigkeit ionischer Tenside



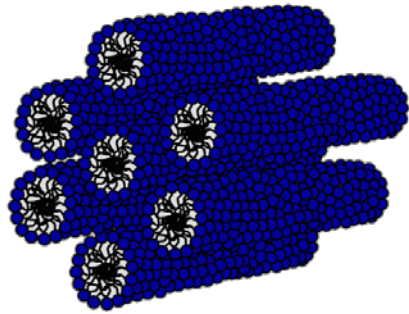
Liposome / Vesikel

- griech.: *λίπος* „Fett“ und *σῶμα* „Körper“
auch *Vesikel* (lat. *vesicula* = Bläschen)
- für manche grenzflächenaktive Moleküle ist eine Mizellbildung in Form „verknäuelter“ Moleküle nicht möglich
- stattdessen Partikel basierend auf ein- oder mehrlagigen Bilayers
- insbesondere für Lipide, Moleküle kaum löslich in H₂O (z.B. Fettsäuren oder Phospholipide)
- Eigenschaften:
 - ca. 30nm ... 100nm
 - hohe Stabilität
 - lange Lebensdauer (Tage bis Monate)
- Verwendung:
 - Mikroverkapselung von Wirkstoffen
 - Modelle für organische Zellen

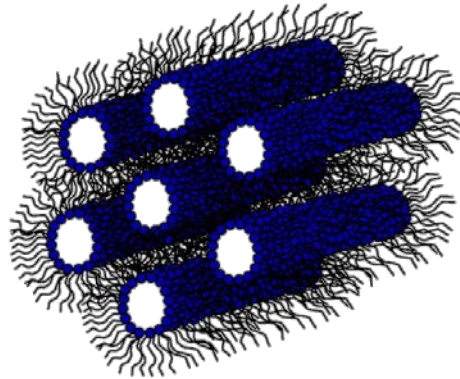


Lyotrope Flüssigkristallphasen

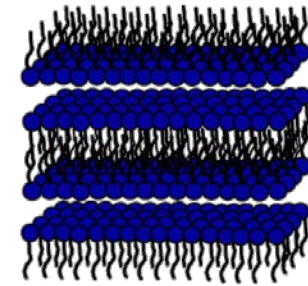
relevante Mizellformen



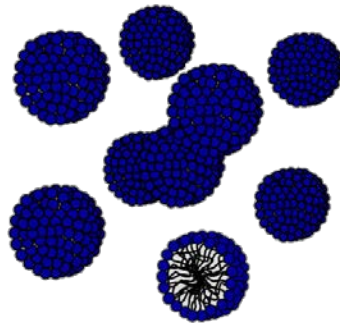
hexagonale Phase (H_1)



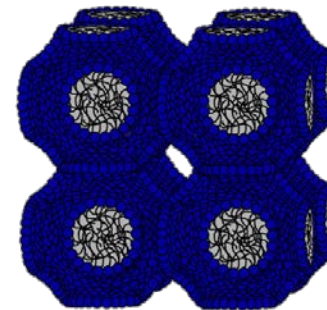
inverse hexagonale Phase (H_2)



lamellare Phase (L_α)



kubische Phase (I_1)
von sphärischen Mizellen

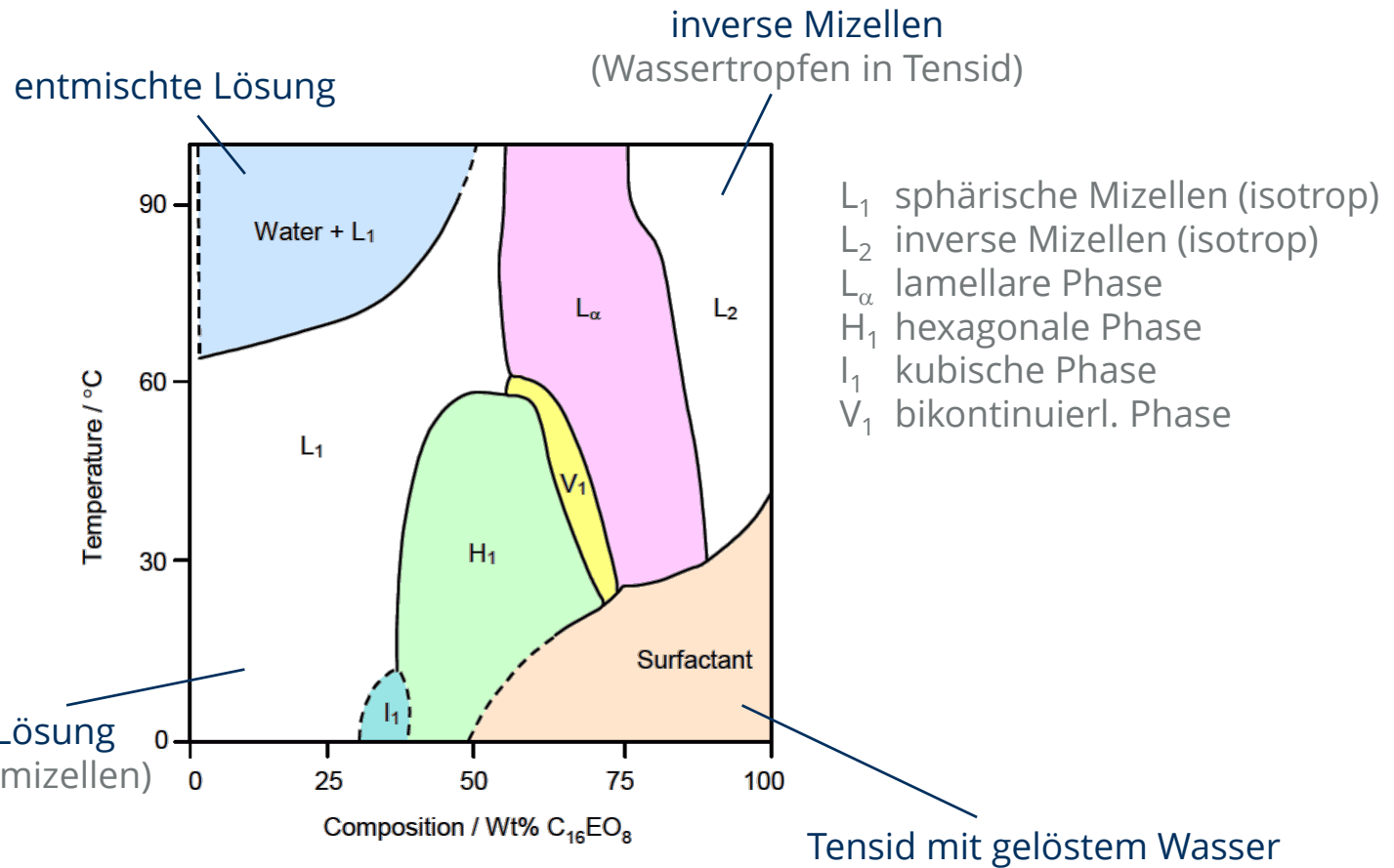


bikontinuierliche Phase (V_1)

J. Eastoe, [Surfactant Chemistry](#); Chpt. 2, University of Bristol, **2003**; Fig. 2.7

Lyotrope Flüssigkristallphasen

Phasendiagramm

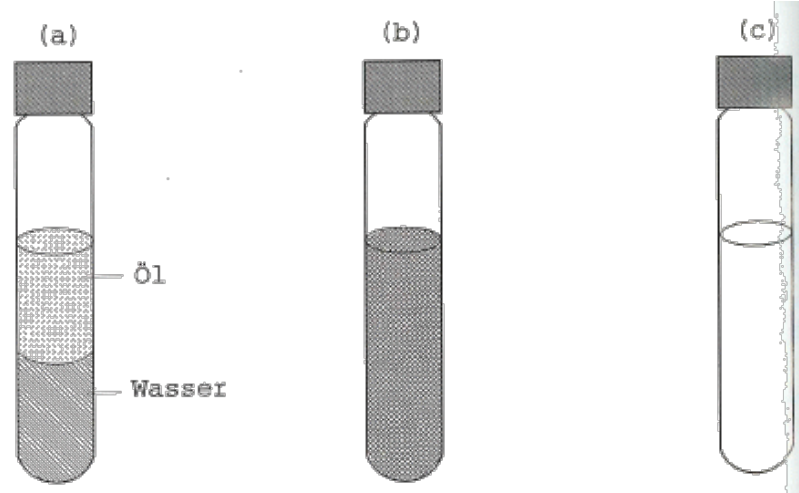


- Phasendiagramm für ein nichtionisches $C_{16}EO_8$
- nach Mitchell et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79:975, 1983

Mikroemulsionen

Worum geht es?

- Emulsionen mit nanoskaliger Mikrostruktur
- **spontane** Bildung beim Mischen von Öl, Wasser und einer Tensidmischung ohne zusätzlichen Energieeintrag zur Tropfendispersierung



Öl + Wasser
& Schütteln
*entmischtes
System*

+ Tensid
& Dispergieren
Makroemulsion
(optisch trüb)

+ Cotensid
& Schütteln
Mikroemulsion
(optisch transparent)

H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*; Abb. 9-10; VCH-Verlag, Weinheim, 1994

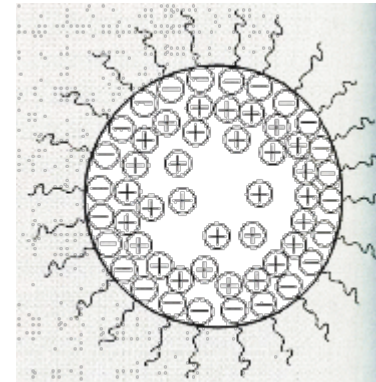
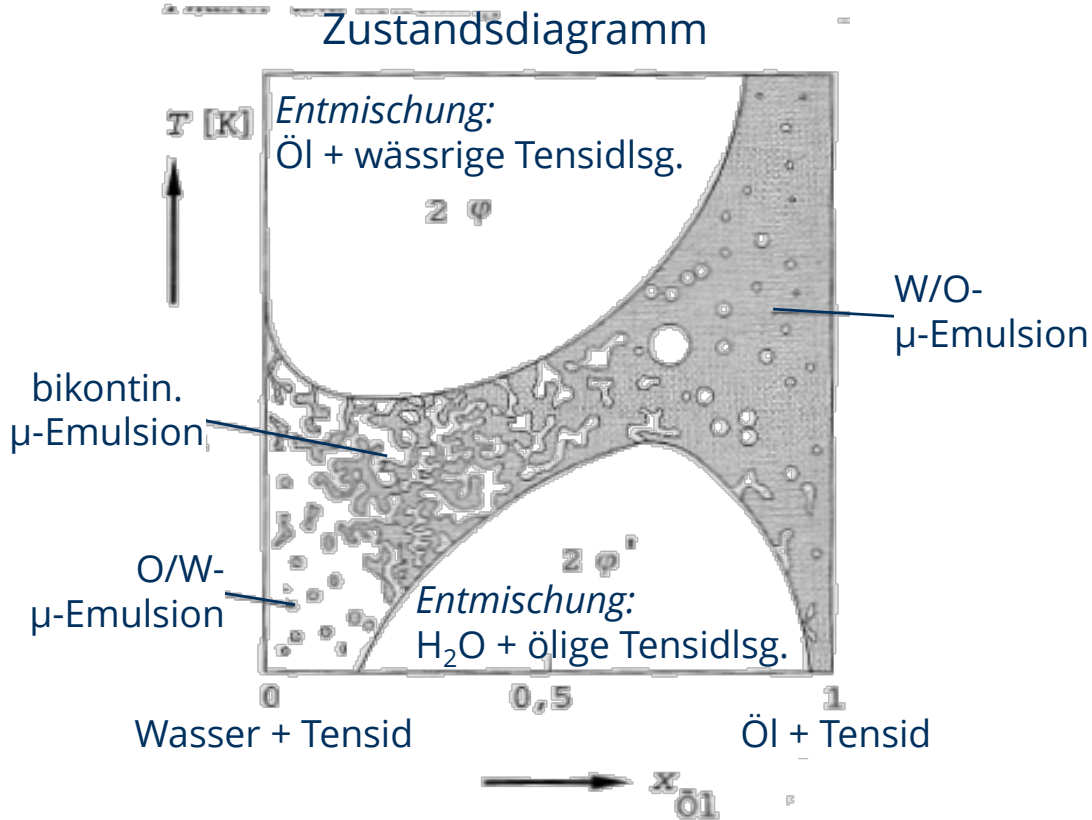
Mikroemulsionen

Worum geht es?

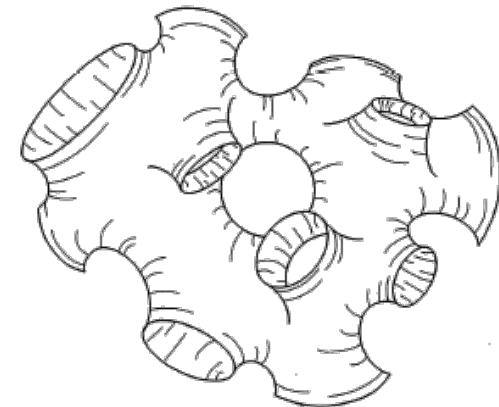
- makroskopische Eigenschaften:
 - optisch klar bis opaleszent
 - gutes Lösungsmittel für viele anorganische und organische Moleküle
- mikroskopische Eigenschaften:
 - Emulsionströpfchen O/W oder W/O
 - oder: bikontinuierliches System mit sehr dynamischen Strukturen
- Ursachen der Stabilität:
 - verschwindende Grenzflächenspannung ($\gamma \rightarrow 0$) → Grenzflächenenergie ist gering
 - Vermischung / Verteilung von vielen nm-großen Strukturen → große Unordnung
 - → entropische Stabilisierung
- 3-Phasen-Diagramme
 - Einfluss von Zusammensetzung und Temperatur auf Phasenlage
 - Markierung der Mikroemulsionsbereiche
 - verschiedene Darstellungsformen

Mikroemulsionen

Mikrostruktur



tensidstabilisierter Wassertropfen

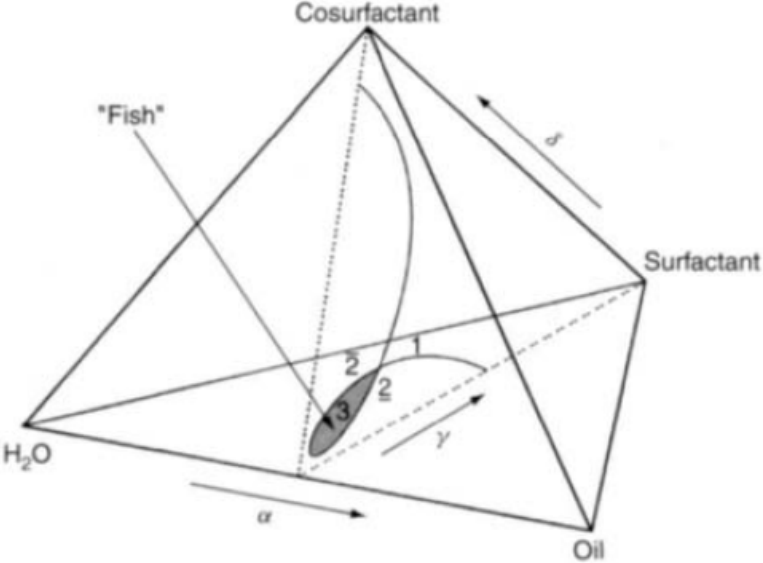
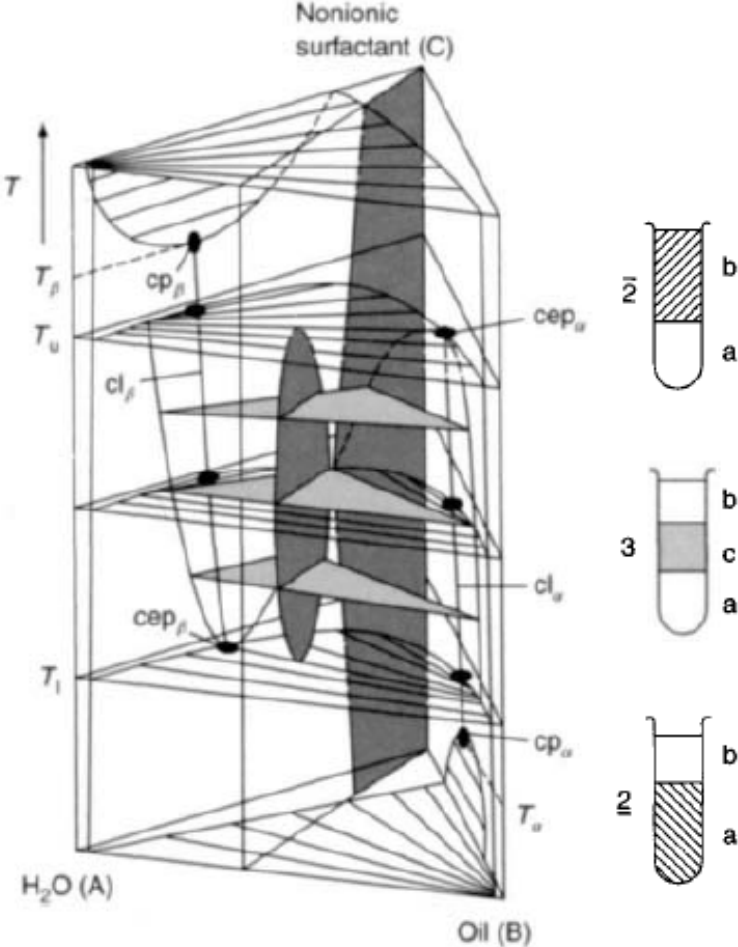


bikontinuierliche „Schwamm“-Struktur

Grafiken aus:
H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*; Kap. 9; VCH-Verlag, Weinheim, 1994

Mikroemulsionen

Phasendiagramme



Mikroemulsionen

Anwendungen

- Autopflege: Aufbringen von Wachsschichten
- Bodensanierung: Lösen von schweren Kohlenwasserstoffen in der organischen Phase, aber Dichte der μ -Emulsion bleibt geringer als die von Wasser → kein Versickern
- rußfreie Dieselerbrennung
- Medizin: Wirkstofftransport
- Synthese von Nanopartikeln (nur in geringen Konzentrationen)

3.7 Grenzflächenaktive Substanzen

– *Literaturhinweise* –

Literatur zur Weiterbildung

Lehrbücher & Monographien:

- H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*; Kap. 2 & 9; VCH-Verlag, Weinheim, **1994**.
- K. Holmberg (ed.), *Handbook of applied surface and colloid chemistry - volume 1*; Chpt. 12-15 & 19; John Wiley & Sons, **2001**.
- D. Myers, *Surfaces, interfaces, and colloids: Principles and applications*, 2nd ed.; chpt. 11 & 15; Wiley-VCH, New York, **2002**; [doi:10.1002/0471234990](https://doi.org/10.1002/0471234990)
- D. Myers, *Surfactant science and technology*, 3rd ed.; chpt. 4 & 5 Wiley-Interscience, **2006**; [doi:10.1002/047174607X](https://doi.org/10.1002/047174607X)
- Lauth & Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, Kap. 11 & 12; Springer, **2016**; [doi:10.1007/978-3-662-47018-3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-47018-3)
- J. Eastoe, *Surfactant chemistry*; chpt. 1 & 3, University of Bristol, **2003**; https://www.chm.bris.ac.uk/eastoe/Surf_Chem/Surfactant.htm