

1 EINLEITUNG

1.1 SELBSTORGANISATION IN BINÄREN SYSTEMEN

Die Nanostrukturierung von Flüssigkeiten ist sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Anwendung, beispielsweise im Bereich der Pharmazie¹⁻³, als wirkungsvolle *drug-delivery*-Systeme^{4,5}, für Kosmetika^{2,3,6,7} und bei Waschprozessen³, aber auch in der chemischen Reaktionsführung^{3,8-10}, von großem Interesse. Bedingt wird sie durch die Selbstorganisation amphiphiler Moleküle¹¹, die im einfachsten Fall aus einer polaren, hydrophilen Kopfgruppe und einer unpolaren Gruppe auf der anderen Seite des Moleküls bestehen.¹²⁻¹⁴ In polaren Lösungsmitteln – wie Wasser – minimieren amphiphile Moleküle die ungünstigen Wechselwirkungen zwischen ihren unpolaren Molekülteilen und den Molekülen des Lösungsmittels, indem sie den Kontakt mit den Lösungsmittelmolekülen durch Zusammenlagerung der unpolaren Molekülteile verringern. Durch diesen *hydrophoben Effekt*¹³ wird der durch die Zusammenlagerung entstehende Entropieverlust kompensiert. Folglich bilden Tenside in wässrigen Lösungen oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (*cmc*) Aggregate unterschiedlicher Form und Größe. Die einfachste Form ist die der sphärischen Mizelle, bei der der hydrophobe Rest des Amphiphils durch die hydrophilen Tensidkopfgruppen von dem umgebenden Wasser abgeschirmt wird. Wird die Tensidkonzentration auf große Werte gesteigert, bilden sich flüssigkristalline Phasen, wie die hexagonale Phase H_1 , die kubische Phase mit unterschiedlicher Topologie (I_1 , V_1 , V_2) und die lamellare Phase L_α . Hydrophobe, langkettige Tenside stabilisieren verdünnte lamellare Phasen, die – häufig unter Scherung – ein- oder mehrschalige Vesikel aus geschlossenen Bilayern bilden (Abbildung 1-1).

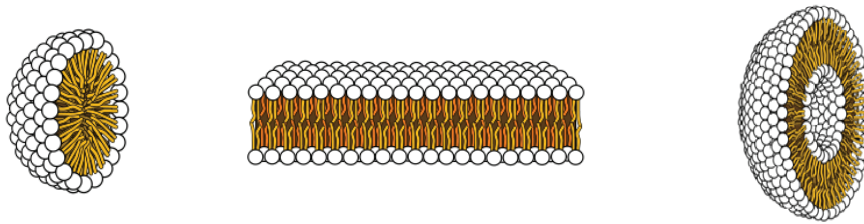


Abbildung 1-1: Strukturen von Tensiden in wässrigen Lösungen. Neben den sphärischen Mizellen (links) findet man lamellare Bilayer-Strukturen (mittig) und Vesikel (rechts).¹⁵

Erste Untersuchungen zum Phasenverhalten binärer Wasser-Tensid-Systeme gehen auf *MCBAIN*¹⁶ zurück, der 1926 das Phasenverhalten des Systems H_2O – Kaliumoleat untersuchte. Seitdem klärten eine Reihe von Gruppen die Zusammenhänge zwischen Tensidstruktur und Phasenverhalten auf. Zu nennen sind *EKWALL*¹⁷, *TIDDY*¹⁸, *LANG* und *MORGAN*¹⁹ sowie *LAUGHLIN*²⁰. Sie fanden, dass in Systemen mit langkettigen Tensiden die lamellare Phase extrem verdünnt werden kann. 1975 entdeckte *EKWALL*¹⁷ in verschiedenen ionischen Tensidsystemen die aus sattelpunktförmigen Tensid-Doppelschichten bestehende L_3 - oder Schwamm-Phase, die isotrop, strömungsdoppelbrechend und wenig viskos ist. Wenig später wurde sie von *HARUSAWA et al.*²¹ und *LANG* und *MORGAN*¹⁹ auch in binären Systemen aus Wasser und nichtionischen Tensiden gefunden. Ein erster systematischer Überblick über das wässrige Phasenverhalten nichtionischer n -Alkylpolyglycoether (C_iE_j) wurde 1983 von *MITCHELL et al.*²² gegeben. Sie fanden, dass sowohl die lamellare Phase als auch die benachbarte L_3 -Phase in die charakteristische obere Mischungslücke des Systems eindringt.

Die Abbildung der verdünnten L_3 -Phase gelang *STREY et al.*²³ schließlich 1990 mit Hilfe der Gefrierbruchelektronenmikroskopie (FFEM). Ebenfalls 1990 untersuchten *STREY et al.*²⁴ mit Hilfe von Lichtstreuung, elektrischer Leitfähigkeit und Kleinwinkelneutronenstreuung die verdünnte lamellare und L_3 -Phase im System H_2O – C_{12}E_5 . Durch diese umfassenden Messungen konnte erstmalig gezeigt werden, dass die systematischen Abweichungen von der idealen Schwellung $d = \delta_{\text{bi}}/\phi$ auf Undulationen der Tensid-Doppelschicht zurückzuführen sind. Der Idee von Helfrich folgend setzten sie den undulationsbedingten Flächenverbrauch mit der Biegesteifigkeit κ der amphiphilen Tensid-Doppelschicht in Beziehung und bestimmten κ . In einer weiteren Arbeit von *SCHOMÄCKER* und *STREY*²⁵ wurde der Einfluss von ionischen Tensiden auf nichtionische Tensid-Doppelschichten im System H_2O – C_{12}E_5 untersucht. Später zeigten *PENDERS* und *STREY*²⁶, dass die verdünnte lamellare und L_3 -Phase durch die Zugabe von 1-Oktanol im einfachen binären System H_2O – C_8E_5 erzeugt werden können. Eine umfassende

Übersicht über den Einfluss von Additiven auf nichtionische binäre Wasser-Tensid-Systeme wurde 1996 von STREY²⁷ gegeben. 1999 fanden WAGNER und STREY²⁸, dass auch das Silikontensid $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OCH}_3$ in einer wässrigen Lösung verdünnte lamellare und L_3 -Phasen bildet. Jedoch ist die verdünnte lamellare Phase in diesem System nicht mit der konzentrierten verbunden. Anstelle dessen bilden sich zwei verschiedene lamellare Phasen aus: eine verdünnte in der oberen Mischungslücke und eine weitere konzentrierte lamellare Phase. Im System $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_{10}\text{E}_5$ findet man lediglich eine konzentrierte lamellare Phase, die nicht in die obere Mischungslücke eindringt.¹⁹ STUBENRAUCH *et al.*²⁹ zeigten, dass sich im System $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_{10}\text{E}_4$ durch den Einfluss von C_{10}E_5 die lamellare Phase, die in die obere Mischungslücke hinein dringt, in zwei lamellare Phasen, eine bei hohen und eine zweite bei niedrigen Tensidkonzentrationen, aufspaltet. Nach STUBENRAUCH *et al.*²⁹ findet man verdünnte Bilayer-Phasen abhängig von der Struktur der C_iE_j -Tenside vor allem für Tenside mit großer Alkylkette ($i > 8$) und kleiner Kopfgruppe j .

Das binäre System Wasser – Tensid ist das wichtigste Randsystem zum Verständnis des komplexen Verhaltens von *Mikroemulsionen* als thermodynamisch stabile, makroskopisch homogene und nanostrukturierte Mischungen aus den drei Komponenten Wasser, Öl und Tensid.³⁰⁻³⁶ Die thermodynamische Stabilität der Mikroemulsionen ist dabei auf die Adsorption der Tensidmoleküle an der Wasser/Öl-Grenzfläche und die daraus resultierende dramatische Absenkung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl zurückzuführen.³⁷⁻³⁹ Die Analyse dieser niedrigen Grenzflächenspannung in Form eines biegeenergetischen Ansatzes nach HELFRICH ermöglichten es STREY *et al.*^{35,40}, die biegeelastischen Parameter der Tensid-Monoschicht für eine große Reihe von Systemen zu bestimmen. Die Wasser/Öl-Grenzflächenspannung korreliert direkt mit der für die technische Anwendung relevanten *Effizienz* des Tensids, Wasser und Öl ineinander zu solubilisieren. Von großer Bedeutung ist daher der von JAKOBS *et al.*⁴¹⁻⁴³ erfundene *efficiency boosting*-Effekt, in dem die Effizienz konventioneller, nichtionischer Tensidmischungen durch den Zusatz kleiner Mengen amphiphiler Blockcopolymere erheblich gesteigert werden kann. Die systematische Untersuchung dieses Effekts zeigte, dass die Effizienzsteigerung auf die Adsorption dieser Polymere im amphiphilen Tensidfilm und die damit verbundene Änderung der biegeelastischen Parameter zurückzuführen ist.⁴³⁻⁴⁸ FRANK *et al.*⁴⁹ konnten zeigen, dass hydrophile Stickerpolymere genauso wie die amphiphilen Blockcopolymere die Effizienz von Tensiden in Mikroemulsionen steigern. Der grundlegenden Fragestellung nach dem Einfluss

dieser amphiphilen Stickerpolymere auf das binäre Randsystem Wasser – Tensid wurde bislang noch nicht nachgegangen. Dabei ist insbesondere der Einfluss des Polymers auf die verdünnten Tensid-Doppelschichtstrukturen, d.h. die L_3 - und lamellare Phase, von großem Interesse.

Zusätzlich motiviert wird diese Arbeit durch die weitverbreitete Verwendung von Tensid-Doppelschichtstrukturen als grundlegende Modellsysteme für biologische Membranen. Die komplexen biologischen Zellmembranen (Abbildung 1-2) bestehen aus einer amphiphilen Lipid-Doppelschicht, in die die unterschiedlichsten Arten von Membran-Proteinen und Glykolipiden, die für die Vielfältigkeit und hohe Funktionalität der Zellmembranen verantwortlich sind, eingebaut sind. Sie regulieren den Ein- und Austritt von Substanzen und somit den Stofftransport und den Stoffwechsel lebender Organismen.

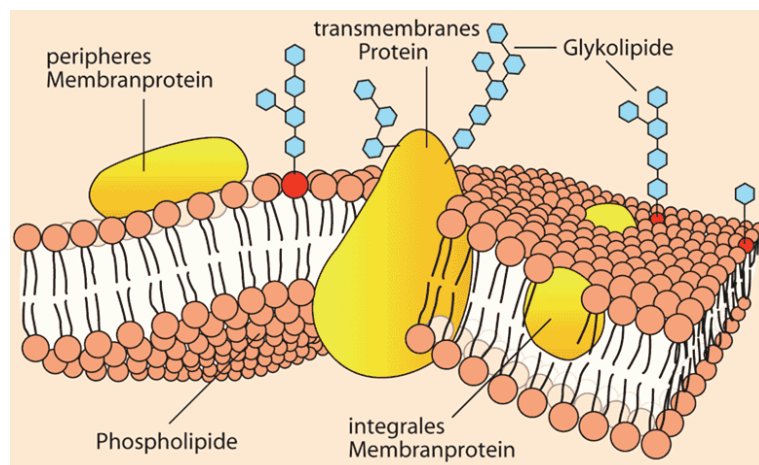


Abbildung 1-2: Schematisches Bild einer Zellmembran. Sie besteht neben einem "Gerüst", einer Lipid-Doppelschicht, aus einer großen Anzahl verschiedener Proteine und Kohlenhydrate (durch Sechsecke dargestellt).⁵⁰

Einen bedeutenden Aspekt der biochemischen und biophysikalischen Forschung stellt das Verständnis dieser komplexen Systeme und der über die biologischen Membranen ablaufenden Prozesse dar. Eine Möglichkeit, die biologischen Membranen zu idealisieren, besteht darin, sie durch Lipid-Doppelschichten zu modellieren und den Einfluss von Gast-Molekülen zu untersuchen. In aktuellen Arbeiten untersuchten *FIRESTONE et al.*^{51,52} die Wechselwirkungen von Tri- und Di-Blockcopolymeren des Typs PEO-PPO-PEO bzw. PEO-PPO mit Lipid-Bilayern auf Basis von Dimyristoyl-Phosphatidylcholin (DMPC). Ähnlich wie periphere Membranproteine adsorbieren die weniger hydrophilen PPO-Blöcke der Polymere

an den Bilayer-Membranen, während die hydrophilen PEO-Einheiten des Polymers in der interlamellaren, wässrigen Region verbleiben.

Ein weiter vereinfachender Ansatz besteht darin, die komplexen Zellmembranen durch Tensid-Doppelschichten zu modellieren. Durch die Untersuchung des Einflusses von Polymeren und Kolloiden auf diese idealisierten Membranen können Erkenntnisse des grundlegenden Verständnisses der Wirkungsmechanismen der realen Zellmembranen gewonnen werden. So analysierten *LIGOURE*⁵³⁻⁵⁶ und *SINGH et al.*⁵⁷ den Einfluss nicht adsorbierender Polymere auf die Biegeeigenschaften lamellarer Membranen des kationischen Tensids Cetylpyridiniumchlorid (CPCL). In anderen Arbeiten von *PORTE* und *LIGOURE*⁵⁸⁻⁶⁰ wurden die Wechselwirkungen des amphiphilen technischen Triblockcopolymers Pluronic®F68 auf die Eigenschaften von CPCL-Bilayern untersucht. *YANG et al.*⁶¹⁻⁶⁴ klärten den Einfluss von Kammpolymeren, d.h. hydrophob modifizierter Polyacrylat-Polymere mit zufällig angeordneten C-Seitenketten, auf lamellare Bilayer-Strukturen von C₁₂E₅ in Wasser. Auch hier standen die biegeelastischen Eigenschaften der Bilayer-Membranen im Vordergrund der Forschung. Ausgehend von diesen polymerdotierten, lamellaren Phasen wurde auch die scherinduzierte Bildung multilamellarer Vesikel (MLV) beleuchtet, wobei herausgefunden wurde, dass die kritische Scherrate und die Bildungszeit der MLV durch den Einfluss der Polymere sinkt.⁶⁵ Kürzlich analysierte die Gruppe von *RICHTERING*⁶⁶ den Einfluss des ebenfalls technischen Triblockcopolymers Pluronic®P123 auf das Phasenverhalten und die Schereigenschaften der lamellaren Phasen von 40% C₁₀E₃ in D₂O. Sie fanden heraus, dass die Stabilisierung der MLV durch den Einfluss der amphiphilen Polymere abnimmt. Bei den bisher in verdünnten lamellaren Phasen als ideale biologische Membranen untersuchten Gastmolekülen handelt es sich also um nicht adsorbierende Polymere, leicht amphiphile Polypropylenoxid-Polyethylenoxid (PPO-PEO) Block-copolymere und die zwar amphiphilen, aber sehr großen Kammpolymere. Ein weiterer Schritt zur Idealisierung stellt die Verwendung einfacher Gastmoleküle dar. Der Einfluss von Gastmolekülen, die einfachen Membranproteinen ähneln, auf die Eigenschaften von Bilayer-Membranen wurde bisher nicht untersucht. Die oben genannten amphiphilen Stickerpolymere, die aus einem großen hydrophilen Kopf und einer kleineren hydrophoben C-Kette bestehen, bieten diese Möglichkeit. Sie adsorbieren mit Hilfe ihres hydrophoben Stickers an die lamellaren Bilayer-Membranen, während der hydrophile Block die Membran dekoriert.

1.2 AUFGABENSTELLUNG

Motiviert durch die vielfältige Wirkung von polymeren Gast-Molekülen, sowohl in Form des durch die Zugabe kleiner Mengen Polymer induzierten *efficiency-boosting*-Effekts in Mikroemulsionssystemen als auch in komplexen biologischen Lipid-Doppelschichten, sollte in der vorliegenden Arbeit der Einfluss amphiphiler Stickerpolymere auf binäre Wasser-Tensid-Modellsysteme untersucht werden. Die hochreinen Stickerpolymere vom Typ *n*-Dodecylpolyoxyethylen ($C_{12}E_n$) wurden im Rahmen des von der EU geförderten *Network of Excellence* (NoE) „SoftComp“ von Dr. Jürgen Allgaier (Forschungszentrum Jülich) synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Das Ziel der Arbeit war es zunächst, den Einfluss des Stickerpolymers $C_{12}E_{50}$ auf das Phasenverhalten des Systems $H_2O/NaCl$ – Tetraethylenglykolmonodecylether ($C_{10}E_4$) und im Besonderen auf die Ausdehnung der beiden verdünnten Bilayer-Phasen zu klären. Dazu sollte das Tensid schrittweise durch das kleinste Stickerpolymer $C_{12}E_{50}$ ersetzt werden. Anschließend sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Größe des hydrophilen Polyethylenoxid-Blocks des Polymers auf das Phasenverhalten hat. Als weitere interessante Fragestellung sollte in dieser Arbeit geklärt werden, ob in einfacheren Systemen, die lediglich die für binäre Wasser – Tensid-Systeme charakteristische obere Mischungslücke aufweisen, durch die Zugabe des Stickerpolymers die verdünnten lamellare und L_3 -Phase erzeugt werden können. Das zentrale Ziel der Arbeit war es allerdings, den Einfluss der Stickerpolymere auf die Mikrostruktur der verdünnten lamellaren Phase und auf die mechanischen Eigenschaften der mit Polymer dekorierten Tensid-Doppelschichten zu untersuchen. Um die Mikrostruktur über einen möglichst großen Konzentrationsbereich aufklären zu können, sollte eine Kombination von Kleinwinkelneutronen- (SANS), Kleinwinkelröntgen- (SAXS) und Lichtstreuung eingesetzt und die erhaltenen Streudaten mit geeigneten Ansätzen beschrieben werden. Aus den so zu ermittelnden Abständen der Tensid-Doppelschichten sollte dann unter Berücksichtigung der Undulationen der Doppelschichten die Biegesteifigkeit der mit Polymer dekorierten Bilayer-Membranen bestimmt werden. Der Einfluss des Stickerpolymers auf die Dynamik der Tensid-Doppelschichten war eine weitere Fragestellung, die in dieser Arbeit mit Hilfe der Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie (NSE) untersucht werden sollte.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zunächst werden in Kapitel 2 die zum Verständnis der Arbeit nötigen Grundlagen erläutert. Dabei wird auf die Eigenschaften des Phasenverhaltens

binärer Wasser – Tensid-Systeme, auf die Eigenschaften des amphiphilen Films sowie die Grundlagen der Streutheorie und die Analyse der erhaltenen Streudaten eingegangen. In Kapitel 3 wird der Einfluss der verschiedenen Stickerpolymere auf das temperaturabhängige Phasenverhalten dargestellt und teilweise diskutiert. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Mikrostrukturierung der mit Polymer dekorierten lamellaren Tensid-Bilayer. Das Kapitel gliedert sich in die Unterpunkte Kleinwinkelneutronen-, Kleinwinkelröntgen- und Lichtstreuung. Dabei wird jeweils zunächst die Messmethode erläutert, bevor auf die Ergebnisse eingegangen wird. Im letzten Abschnitt von Kapitel 4.4 werden die durch die verschiedenen Streumethoden erhaltenen Ergebnisse zusammengetragen und die Biegesteifigkeit der komplexen Bilayer bestimmt. Kapitel 5 stellt die Messungen der Dynamik der mit Stickerpolymeren beladenen lamellaren Bilayer dar. Nach der Erklärung der NSE-Spektroskopie als Messmethode folgen die Vorstellung der Ergebnisse und die Bestimmung der Biegesteifigkeit. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse diskutiert und abschließend in Kapitel 7 zusammengefasst. Kapitel 8 stellt den Anhang dar. Die Arbeit schließt mit dem Literaturverzeichnis in Kapitel 9.



Quelle:

Verena Posselt: *Polymerdekorierete Tensid-Doppelschichten - Phasenverhalten, Mikrostruktur, Dynamik,*

Kölner Wissenschaftsverlag, Köln, 2010.

© 2010 Kölner Wissenschaftsverlag und Verena Posselt