

# **PFG-NMR-Untersuchungen an Monoglycerid-Gelen und Wasser-in-Öl-Emulsionen**

Von der  
Fakultät für Naturwissenschaften  
der Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

**Ilka Broekmann**

aus

Kempen jetzt Krefeld

Referent: Prof. Dr. W.S. Veeman

Korreferent: Prof. Dr. W. Borchard

Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2002

*Meinem Freund Stefan und meinen Eltern  
in Liebe gewidmet*

*Nicht alles, was zählt, kann gezählt werden,  
und nicht alles, was gezählt werden kann, zählt.*

*Albert Einstein*

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die in irgendeiner Art und Weise zur Entstehung dieser Dissertation beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. S. Veeman für die Überlassung des anspruchsvollen Forschungsthemas, seine stets freundliche Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft während der Erstellung dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. W. Borchard bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats.

Ik wil Dr. John P. M. van Duynhoven bedanken voor de prettige samenwerking en de vele wetenschappelijke discussies tijdens dit promotieonderzoek. De hele NMR groep wil ik graag bedanken voor de vriendelijke atmosfeer en speciale dank aan Gert-Jan W. Goudappel en Eli Roijers voor al hun hulp bij de spectrometers. Verder wil ik Dr. Geert van Kempen en de Microscopie groep bedanken voor de opname en bewerking van de microscopie plaatjes. Unilever R&D Vlaardingen bedank ik voor de beschikbaarstelling van de monsters en de mogelijkheid tot doorvoering van de experimenten en de evaluatie.

Ferner möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der PC für die kollegiale Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Meinen Büromitbewohnerinnen Natascha Schürks und Christiane Finder danke ich für die allzeit humorvollen und anregenden Gespräche. Den Kollegen Hermann Kampermann und Martin Horstmann bin ich dankbar für etliche fachliche Unterredungen und die freundliche Assistenz im Bereich der EDV.

Ein herzlicher Dank geht auch an meine Schwester Karen, vor allem für die „pferdige“ Unterstützung während meiner Aufenthalte in Vlaardingen.

# Inhalt

<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie und Grundlagen.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Gele und Emulsionen.....</b>	<b>4</b>
2.1.1 Tenside .....	4
2.1.1.1 Amphiphilie .....	4
2.1.1.2 Aggregation von Tensiden.....	5
2.1.2 Monoglycerid-Gele .....	7
2.1.3 Wasser-in-Öl-Emulsionen .....	10
<b>2.2 Grundlagen der NMR-Spektroskopie.....</b>	<b>13</b>
2.2.1 Präzession und Zeeman-Niveaus .....	13
2.2.2 Der Pulswinkel und die Relaxation.....	15
2.2.3 Das NMR-Spektrum .....	18
2.2.4 Das Hahn-Spin-Echo und Stimulated-Echo-Pulsfolgen ....	19
<b>2.3 Theorie der Diffusion.....</b>	<b>23</b>
2.3.1 Selbstdiffusion und Transportdiffusion.....	23
2.3.2 Das Random-Walk-Modell.....	25
2.3.3 Modell zur gehinderten Diffusion.....	27
<b>2.4 Pulsed-Field-Gradient-NMR-Spektroskopie .....</b>	<b>30</b>
2.4.1 Grundlagen der PFG-NMR-Spektroskopie .....	30
2.4.2 Bildgebungsverfahren in der NMR-Spektroskopie .....	35
2.4.2.1 Die Theorie der $k$ -Raum-Bildgebung( $k$ -space imaging ) .....	36
2.4.2.2 Die Theorie der $q$ -Raum-Bildgebung( $q$ -space imaging ) .....	39

---

2.4.3 Korrelation zwischen Signalabnahme und freier Diffusion in der PFG-NMR-Spektroskopie .....	41
2.4.4 Der Propagator bei gehinderter Diffusion .....	45
<b>2.5 Anwendung der PFG-NMR-Spektroskopie .....</b>	<b>46</b>
2.5.1 Auswertung von PFG-Echo-Zerfallskurven .....	46
2.5.1.1 Das Short-Gradient-Pulse (SGP)-Limit .....	46
2.5.1.2 Die Gaussian-Phase-Approximation (GPA) .....	47
2.5.2 Interpretation von PFG-Daten im reziproken Raum (q-Raum) .....	50
2.5.2.1 Diffraktionsartige Effekte bei PFG-Messungen: Der Coherence-Peak .....	51
2.5.2.2 Der Pore-Hopping-Formalismus .....	54
2.5.2.3 Emulsionsspezifische Fit-Modelle im reziproken Raum .....	56
● Begrenzte Diffusion in den Wassertropfen von W/O-Emulsionen: Kugel-Kugel-Modell .....	56
● Begrenzte Diffusion in und freie Diffusion außerhalb der Wassertropfen in W/O-Emulsionen: Kugel-Frei-Modell .....	57
● Kombination der Murday-Cotts Gleichung und des Pore-Hopping-Formalismus zur Beschreibung der Diffusion in W/O-Emulsionen: MC-PH-Modell .....	58
2.5.3 Interpretation von PFG-Daten im realen Raum (R-Raum) .....	59
2.5.3.1 Die Return-to-the-Origin-Wahrscheinlichkeit und die Netzwerk-Dimensionalität .....	59
2.5.3.2 Emulsionsspezifische Fit-Modelle im realen Raum .....	62
● Propagatorfreie Diffusion außerhalb und begrenzte Diffusion innerhalb der Wassertropfen in W/O-Emulsionen: Lorentz-Gauss-Modell .....	63
2.5.4 Kombination von PFG- und Relaxations-NMR-Spektroskopie .....	67

<b>3ExperimentellerTeil .....</b>	<b>70</b>
<b>3.1UntersuchteProbenundProbenvorbereitung .....</b>	<b>70</b>
3.1.1DieMonoglycerid-Gel-Proben .....	70
3.1.2DieWasser-in-Öl-Emulsion-Proben .....	70
<b>3.2VerwendeteGeräte .....</b>	<b>72</b>
3.2.1DasDSXNMR-Spektrometer .....	72
3.2.2DasMinispecNMR-Spektrometer .....	73
<b>3.3MessungenundAuswertungen .....</b>	<b>73</b>
3.3.1T <sub>2</sub> -undT <sub>1</sub> -Relaxationsmessungen.....	73
3.3.2PFG-Diffusionsmessungen.....	75
<b>4Monoglycerid-Gele .....</b>	<b>77</b>
<b>4.1Ergebnisse .....</b>	<b>77</b>
4.1.1DieEchointensitätskurvenderPFG-Messungen .....	77
4.1.2DieDiffusionskurvendesWassers .....	81
4.1.3DasmittlereOberflächen-zu-Volumen-Verhältnisdes Porenraumesunddie TortuositätdesNetzwerks.....	83
4.1.4DiePorengrößenverteilungimNetzwerk.....	84
4.1.5DieRTO-WahrscheinlichkeitderWassermoleküle.....	86
4.1.6DieNetzwerk-Dimensionalität .....	87
<b>4.2Diskussion .....</b>	<b>89</b>
<b>5Wasser-in-Öl-Emulsionen .....</b>	<b>98</b>
<b>5.1Ergebnisse .....</b>	<b>98</b>
5.1.1DieEchointensitätskurvenimq-Raum .....	98
5.1.2DiePropagatorkurvenimR-Raum .....	103

5.1.3 Fit der Echointensitätskurven mittels verschiedener Modelle.....	104
5.1.3.1 Fitergebnisse des MC-PH-Modells .....	104
5.1.3.2 Fitergebnisse des Kugel-Kugel-Modells .....	106
5.1.3.3 Fitergebnisse des Kugel-Frei-Modells.....	109
5.1.4 Fit der Propagatorkurven unter Verwendung des Lorentz-Gaussian-Modells.....	112
<b>5.2 Diskussion .....</b>	<b>115</b>
<b>6 Zusammenfassung.....</b>	<b>136</b>
<b>7 Literatur .....</b>	<b>139</b>
<b>8 Anhang .....</b>	<b>143</b>
<b>8.1 Ergebnisse der Relaxationsmessungen .....</b>	<b>143</b>
8.1.1 T <sub>2</sub> -Relaxationszeiten-Verteilung des Wassers in den Mono-glycerid-Gelen .....	143
8.1.2 T <sub>1</sub> -Relaxationszeit des Öls in den W/O-Emulsionen .....	144
<b>8.2 Ergebnisse der PFG-Messung der W/O-Emulsionen .....</b>	<b>145</b>
8.2.1 Propagatorkurven.....	145
8.2.2 Tabellarische Auflistung der Fitergebnisse .....	148
8.2.3 Radienverteilungen zum Kugel-Kugel-Fit .....	167
<b>8.3 Pulsprogramme.....</b>	<b>169</b>
<b>8.4 Verwendete Abkürzungen.....</b>	<b>175</b>