

Judith Schlarmann

---

**Zum Grenzflächenverhalten nichtionischer Tenside:  
Adsorption, Oberflächenkräfte, Filmstabilität**

---



Cuvillier Verlag Göttingen

# **Zum Grenzflächenverhalten nichtionischer Tenside: Adsorption, Oberflächenkräfte, Filmstabilität**

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

**Judith Schlarmann**

aus Osnabrück

Köln 2004

## **Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2004

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2004

ISBN 3-86537-142-6

Berichterstatter: Prof. Dr. Reinhard Strey  
Prof. Dr. Georg Ilgenfritz  
Prof. Dr. Walter Richtering

Tag der mündlichen Prüfung: 25.05.2004

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2004  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2004

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-142-6

Meinen Eltern  
und Herbert



## Kurzzusammenfassung

Die Grenzflächenaktivität von nichtionischen Tensiden in wässrigen Lösungen wurde mit statischen Oberflächenspannungsmessungen untersucht. Für die drei nichtionischen Tenside *n*-Dodecyl- $\beta$ -D-Maltosid ( $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>), Hexaethylenglykol-Monododecylether (C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>) und Tetraethylenglykol-Monodecylether (C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>) wurden hieraus die Grenzflächenexzesskonzentrationen  $\Gamma$  und die kritischen Mizellbildungskonzentrationen (cmc-Werte) ermittelt. Die Messung der Adsorptionskinetik der Tenside mit der dynamischen Oberflächenspannung lieferte die Diffusionskoeffizienten *D*. Mit einer *thin film pressure balance* (TFPB) wurde der Spaltdruck  $\Pi$  als Funktion der Filmdicke *h* in freistehenden Flüssigkeitsfilmen untersucht, die durch die nichtionischen Tenside stabilisiert wurden. Dabei war besonders die Ladung der Wasser-Luft-Grenzfläche und deren Beeinflussung durch die Tensidkonzentration von Interesse. Im Vergleich dazu wurden auch Flüssigkeitsfilme zwischen zwei hydrophobisierten Festkörperoberflächen mit der MASIF (*Measurement and Analysis of Surface Interaction Forces*)-Technik untersucht, um den Einfluss von festen Ladungen an der Wasser-Glas-Grenzfläche bzw. die Wechselwirkungen zwischen ungeladenen Grenzflächen zu untersuchen. Zum Schluss wurden makroskopische Schäume, die durch C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> stabilisiert wurden, mit der *foam pressure drop technique* untersucht, um gegebenenfalls einen Zusammenhang zwischen der Schaumstabilität und den Eigenschaften der dünnen Filme zu finden.

## Abstract

In this study the three non-ionic surfactants *n*-dodecyl- $\beta$ -D-maltoside ( $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>), hexa-ethyleneglycol-monododecylether (C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>) and tetraethyleneglycol-monodecylether (C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>) were investigated. The surface excess concentration  $\Gamma$  and the cmc values, which were determined from static surface tension measurements, provide information about the surface activity of these surfactants. Measurements of the dynamic surface tension were used to investigate the adsorption kinetics and to calculate the diffusion coefficient  $D$ . The disjoining pressure  $\Pi$  in free-standing thin liquid films stabilised by the above mentioned surfactants as a function of the film thickness  $h$  were investigated with a *thin film pressure balance* (TFPB). Thereby, the charge of the water-air-interface and its interference with the surfactant concentration was of special interest. In addition thin liquid films between two hydrophobic solid surfaces were investigated with the MASIF (*Measurement and Analysis of Surface Interaction Forces*) technique. The influence of fixed charges at the water-glass-interface and the interactions between two uncharged surfaces were compared with the results obtained with the TFPB. Last but not least, macroscopic foams stabilised by C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> were studied with the *foam pressure drop technique* in order to correlate the properties of the foam with those of the free-standing thin liquid films.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2001 bis März 2004 am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Reinhard Strey durchgeführt. Ihm danke ich für die Aufnahme in seine Gruppe sowie für seine Unterstützung und stetige Diskussionsbereitschaft, die mir immer wieder neue Anregungen gegeben hat.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Cosima Stubenrauch. Die freundschaftliche Zusammenarbeit und viele intensive Gespräche haben mich immer wieder begeistert und zum Weiterdenken angeregt. Die stetige Diskussion der Ergebnisse und ihre konstruktive Kritik hat mir beim Verständnis der Materie geholfen und so sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Prof. Dr. Per Claesson und Dr. Orlando Rojas gilt mein Dank für ihre Gastfreundschaft und die tatkräftige Unterstützung bei den MASIF-Messungen an der Königlich Technischen Hochschule in Stockholm, Schweden. Der gesamten Surface Force Group sei für die freundliche Aufnahme in ihren Kreis gedankt.

Prof. Dr. Georg Ilgenfritz und Prof. Dr. Walter Richtering möchte ich für die Übernahme des Korreferates danken.

Ein spezielles Dankeschön geht an die Feinmechanische Werkstatt unter der Leitung von Herrn Herbert Metzner und an Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Röhl für den Aufbau der *thin film pressure balance* und die wiederholte Hilfe bei kleinen und größeren Problemen.

Für das freundschaftliche Miteinander möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Strey bedanken. Im Besonderen seien hier Sandra Engelskirchen, Martin Gotter, Christian Frank und Michael Schwan genannt. Viele Gespräche haben den Alltag bereichert und mir im fachlichen Bereich oft geholfen, das Problem wieder klarer zu sehen und so erneut angehen zu können. Auch in anderen Bereichen, vor allem dem Bewältigen von Computerproblemen, gab es immer eine helfende Hand, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei.



# Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Adsorption an der Wasser-Luft-Grenzfläche	6
2.1 Grundlagen	6
2.1.1 Statische Oberflächenspannung	6
2.1.2 Dynamische Oberflächenspannung	11
2.2 Statische Oberflächenspannung	13
2.3 Dynamische Oberflächenspannung	19
2.4 Zusammenfassung	27
3 Wechselwirkungen in dünnen Filmen	29
3.1 Grundlagen	29
3.1.1 Wechselwirkungen in freistehenden Flüssigkeitsfilmen	29
3.1.2 Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Festkörperoberflächen	35
3.2 <i>Thin film pressure balance</i>	37
3.2.1 Ergebnisse	37
3.2.2 Diskussion	47
3.3 <i>Measurement and Analysis of Surface Interaction Forces</i> -Technik	66
3.3.1 Ergebnisse	66
3.3.2 Diskussion	72
3.4 Zusammenfassung	81
4 Eigenschaften makroskopischer Schäume	84
4.1 Grundlagen	84
4.2 Ergebnisse	87
4.2.1 Drainage	87
4.2.2 Schaumlebensdauer	89
4.3 Diskussion	90
4.3.1 Drainage	90
4.3.2 Schaumlebensdauer	93
4.3.3 Vergleich makroskopischer Schaum - isolierter Schaumfilm	96
4.4 Zusammenfassung	98
5 Zusammenfassung	99

6 Ausblick	102
7 Anhang	104
7.1 Substanzen	104
7.2 Statische Oberflächenspannung	104
7.3 Dynamische Oberflächenspannung	106
7.4 <i>Thin film pressure balance</i>	108
7.4.1 Aufbau	108
7.4.2 $\Pi$ -Bestimmung	109
7.4.3 $h$ -Bestimmung	110
7.4.4 Experimentelle Durchführung	113
7.5 MASIF	115
7.5.1 Aufbau	115
7.5.2 Herstellung der Glasoberflächen	116
7.5.3 Experimentelle Durchführung	117
7.5.4 Auswertung der Messergebnisse	120
7.6 <i>Foam pressure drop technique</i>	123
7.6.1 Aufbau	123
7.6.2 Experimentelle Durchführung	127
7.7 Anpassung der $\sigma(t)$ -Kurven für $C_{12}E_6$	128
7.8 Auswirkungen eines Temperaturgradienten entlang des Filmhalters	131
7.8.1 Experimentelle Beobachtung	131
7.8.2 Erklärung des Phänomens	133
7.9 Umbau der <i>thin film pressure balance</i> im Sommer 2002	137
8 Tabellen	145
9 Literatur	154

---

## Abkürzungen und Symbole

$A$	Hamaker-Konstante
$a$	Wechselwirkungsparameter aus dem Fumkin-Modell
$c$	Konzentration
$c_0$	Konzentration im Gleichgewicht
CBF	<i>common black film</i>
$c_{\text{EI}}$	Elektrolytkonzentration
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration ( <i>critical micelle concentration</i> )
$c_s$	<i>subsurface</i> -Konzentration
$D$	Diffusionskoeffizient (Kapitel 2)
$D$	Abstand der festen Oberflächen (Kapitel 3)
DLVO	<i>Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek</i>
$F$	Faraday-Konstante (= 96490 C mol <sup>-1</sup> )
$F$	Kraft zwischen zwei festen Oberflächen
$F_{\text{Ad}}$	Adhäsionskraft
$F_{\text{H}}$	hydrodynamische Kraft
FPDT	<i>foam pressure drop technique</i>
$h$	Filmdicke
$k_{12}$	Zeitkonstante der Reorientierung
MASIF	<i>Measurement and Analysis of Surface Interaction Forces</i>
NBF	<i>Newton black film</i>
$P_c$	Kapillardruck
$q_0$	Oberflächenladung
$R$	Gaskonstante (= 8.31451 J K mol <sup>-1</sup> )
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
TFPB	<i>thin film pressure balance</i>
$W$	Wassergehalt
$\Delta P$	Unterdruck
$\Gamma$	Grenzflächenexzesskonzentration
$\Gamma_0$	Grenzflächenexzesskonzentration im Gleichgewicht
$\Gamma_\infty$	maximale Grenzflächenexzesskonzentration

---

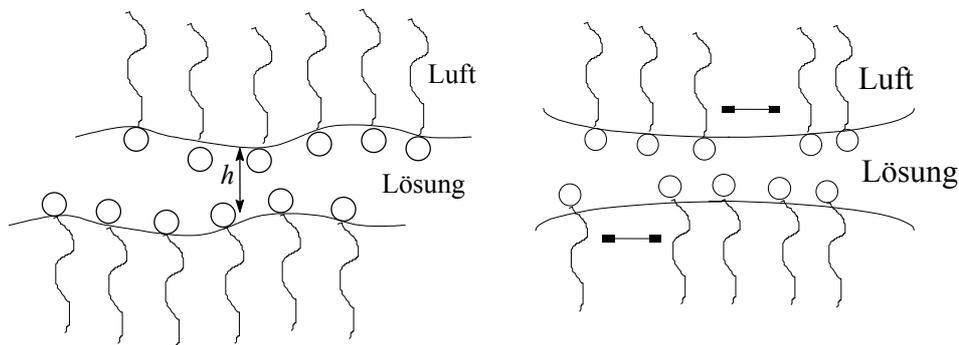
$\Pi$	Spaltdruck
$\Pi_{\text{elek}}$	elektrostatistischer Anteil am Spaltdruck
$\Pi_{\text{st}}$	sterischer Anteil am Spaltdruck
$\Pi_{\text{vdW}}$	van der Waals-Anteil am Spaltdruck
$\Psi$	Oberflächenpotential
$\alpha$	Anpassparameter aus dem Reorientierungsmodell
$\varepsilon$	Dielektrizitätszahl von Wasser (= 78.54 bei 298 K)
$\varepsilon_0$	absolute Dielektrizitätskonstante (= $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )
$\varepsilon^\sigma$	<i>Gibbs</i> -Elastizität
$\eta$	Viskosität
$\kappa^{-1}$	<i>Debye</i> -Länge
$\rho$	Dichte
$\sigma$	statische Oberflächenspannung
$\sigma_0$	Oberflächenspannung des Lösungsmittels
$\sigma_{\text{dyn}}$	dynamische Oberflächenspannung
$\sigma_{\text{SL}}$	Oberflächenenergie
$\tau_{\text{D}}$	Diffusionsrelaxationszeit
$\tau_{\text{or}}$	charakteristische Zeit für den Reorientierungsprozess
$\omega$	partielle molare Fläche = $1 / \Gamma_\infty$
$\omega_1$	partielle molare Fläche für den Zustand 1 = $1 / \Gamma_{\infty,1}$
$\omega_2$	partielle molare Fläche für den Zustand 2 = $1 / \Gamma_{\infty,2}$

## 1 Einleitung

"I do not suppose, that there is any one in this room who has not occasionally blown a common soap bubble, and while admiring the perfection of its form and the marvellous brilliancy of its colour, wondered how it is that such a magnificent object can be so easily produced." Mit diesen Worten beschrieb *Charles V. Boys* am Ende des 18. Jahrhunderts die Faszination, die buntschillernde Seifenlamellen oder Seifenblasen auf jedes Kind und auch auf viele Erwachsene ausüben. Diese Farben, die aufgrund von Interferenz des Lichts auf der Oberfläche entstehen, wurden bereits von *Isaak Newton* und *Robert Hooke* in der Mitte des 17. Jahrhunderts näher untersucht [1], sie sind also schon lange in der Wissenschaft bekannt und thematisiert. Etwa ein Jahrhundert nach *Newton* und *Hooke* beschäftigte sich *Joseph A. F. Plateau* mit den Oberflächeneigenschaften von Flüssigkeiten und beobachtete, dass Seifenfilme in Drahtgittern ungewöhnliche Oberflächen bilden [2]. Außerdem lenkte er sein Augenmerk auf die Regionen des Films, in denen dieser die ihn haltenden Oberflächen berührt. Aus diesem Grund heißen die Randgebiete eines Films bis heute *Plateauregionen*. *J. Willard Gibbs* untersuchte in der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts die Drainage und das Ausdünnen von Seifenfilmen [3, 4]. Populär wurden die Eigenschaften von Seifenfilmen zum einen durch den oben schon erwähnten *Charles V. Boys* am Ende des 18. Jahrhundert. Er hielt Vorträge vor einem gemischten Publikum, die sehr zum Vergnügen desselben dienten, zum anderen war sein Buch mit dem Titel *Soap Bubbles and the forces which mould them* [5] unter jungen Leuten um 1890 sehr beliebt. *D'Arcy W. Thomson* zog das Interesse der Menschen auf sich, weil er die Formen von Seifenblasen mit solchen verglich, die in lebenden Organismen vorkommen [6]. Während des ersten Weltkriegs untersuchten *James Dewar* und *A. S. C. Lawrence* die Drainage und Stabilität von Seifenfilmen und letzterer schrieb die Ergebnisse in dem Buch *Soap Films, a study of molecular individuality* nieder [7]. [8]

Oberflächenphänomene wie die Farbigkeit von Seifenfilmen stehen also schon lange im Interesse der Wissenschaft und sind bis heute Gegenstand der aktuellen Forschung. Wichtig ist an dieser Stelle, dass es sich bei den betrachteten Systemen nicht um einkomponentige Flüssigkeiten handelt. Reines Wasser ist z.B. nicht in der Lage, einen dünnen Flüssigkeitsfilm zu bilden ("Seifenblase ohne Seife"). Daher setzt man Moleküle zu, die Filme und Schäume stabilisieren können, sog. Tenside. Tenside sind Moleküle, die einen hydrophilen und einen hydrophoben Molekülteil besitzen und daher Amphiphile (griechisch für "beides liebend") genannt werden. In wässrigen Lösungen lagern sie sich oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (*critical micelle concentration, cmc*) zu Mizellen zusammen.

Bevor es zur Mizellbildung kommt, lagern sich die Moleküle an der Grenzfläche an, wobei der hydrophobe Teil des Moleküls zur Luft zeigt, der hydrophile zum Wasser. Durch diese Adsorptionsschicht, die die Grenzflächenspannung erniedrigt, ist die Bildung eines Films möglich. Die Stabilisation des Films beruht dabei auf zwei Dingen. Zum einen wirken innerhalb des Films sogenannte Oberflächenkräfte (*surface forces*). Das sind repulsive elektrostatische und attraktive *van der Waals*-Wechselwirkungen, die mit Hilfe der DLVO-Theorie beschrieben werden können [9, 10], oder sterische Wechselwirkungen zwischen den Tensidlayern. Zum anderen spielt die Elastizität der Tensidmonolayer, die sogenannte Oberflächenelastizität, eine große Rolle [11, 12]. Sie beschreibt die Fähigkeit einer Grenzfläche, Störungen auszugleichen. Mit Störungen können bei tensidstabilisierten Filmen Konzentrationsfluktuationen an der Grenzfläche oder Dickenvariationen des Films gemeint sein. Beide sind in Abb. 1.1 schematisch dargestellt. Die Oberflächenelastizität ist abhängig von der Art des Tensids. Je länger z.B. die hydrophobe Kette ist, desto dichter gepackt ist der Tensidlayer an der Grenzfläche und desto höher ist die Elastizität [13, 14].



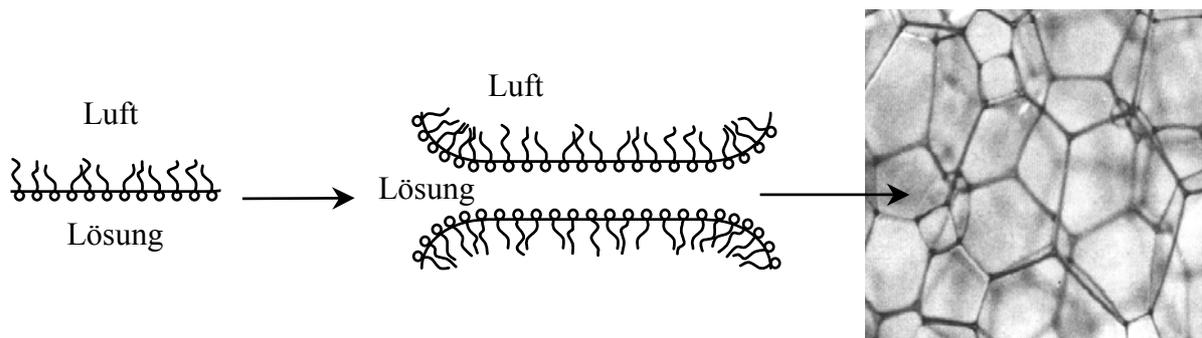
**Abb. 1.1:** Schematische Darstellung von Dickenvariationen im Film (links) und Konzentrationsvariationen an der Grenzfläche (rechts), wie sie in einem dünnen Film auftreten können.

Die Stabilität des Films hängt also nicht nur von den Wechselwirkungen im Film, sondern auch von der Elastizität der entsprechenden Tensidmonolayer ab. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, neben den direkten Untersuchungen der Flüssigkeitsfilme auch den Tensidmonolayer selbst zu untersuchen. Dieses Erkenntnis ist nicht neu, denn es fanden neben den Untersuchungen an Seifenfilmen immer auch Untersuchungen der einzelnen Oberflächen statt. Schon *Leonardo da Vinci* untersuchte im 15. Jahrhundert die Oberflächenspannung, indem er den Anstieg einer Flüssigkeit in einer Kapillare untersuchte. 1709 wurden die ersten exakten Messungen dazu von *Francis Hawksbee* gemacht. 1752 führte *J. A. von Segner* den Begriff der Oberflächenspannung ein, den *Thomas Young* [15] dazu benutzte, um den Flüssigkeitsanstieg in der Kapillare zu erklären und das Konzept des Kontaktwinkels zu

begründen [16, 17]. Einige Jahre später löste der *Marquis de Laplace* [18] dasselbe Problem unabhängig von Young mit mathematischen Methoden. Kernstück seiner Arbeit ist die sogenannte *Laplace-Gleichung*. Diese wurde 1830 auch von *Carl Friedrich Gauss* bei der Betrachtung der Energie einer fluiden Oberfläche erhalten. Aus diesen Arbeiten resultierte ebenfalls ein Ausdruck für den Kontaktwinkel in den Grenzregionen von Luft und Flüssigkeit. [8] Wie bereits erwähnt, bilden die Tensidmoleküle aufgrund ihrer amphiphilen Struktur an der Wasser-Luft-Grenzfläche einen Tensidmonolayer. Dadurch wird die Oberflächenspannung erniedrigt. Die Adsorption des Tensids aus der Volumenphase an die Grenzfläche kann daher mit Hilfe der Oberflächenspannung untersucht werden. Dabei ist zum einen die statische Oberflächenspannung  $\sigma$  wichtig, die Auskunft über die im Gleichgewicht an der Grenzfläche adsorbierte Tensidmenge gibt. Neben Untersuchungen an Monolayern im Gleichgewicht ist die dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn}}$  von Interesse, also die Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit bei Neubildung einer Oberfläche. Aus solchen Untersuchungen erhält man Informationen über die Geschwindigkeit, mit der die Tensidmoleküle an der Grenzfläche adsorbieren.

Dieser letzte Prozess ist in Hinblick auf die Bildung von Schäumen von Interesse. Beim Aufschäumen einer Tensidlösung bestimmt nämlich die Grenzflächenaktivität des Tensids sowie die Geschwindigkeit, mit der es an die Grenzfläche gelangt, das Schaumvermögen der Lösung. Nur ein Tensid, das schnell genug an die Grenzfläche diffundieren und dort adsorbieren kann, ist in der Lage, einen Schaum zu stabilisieren. Daneben spielt aber noch ein weiterer Faktor für die Stabilität eines Schaums eine Rolle. Die Gasblasen im Schaum werden durch dünne Flüssigkeitsfilme voneinander getrennt. Die Eigenschaften dieser Filme, besonders deren Stabilität, beeinflussen auch die Eigenschaften und die Stabilität des Schaums. Daraus lässt sich folgern, dass mit der Kenntnis der Adsorption von Tensid an der Grenzfläche, der Geschwindigkeit der Adsorption und dem Wissen über die Eigenschaften dünner Flüssigkeitsfilme eine Vorhersage über Stabilität und Eigenschaften von makroskopischen Schäumen möglich sein sollte. Die Untersuchung von Schäumen ist nicht nur unter rein wissenschaftlichen Gesichtspunkten von Interesse, sondern auch, weil Schäume in vielen Produkten und Prozessen zur Anwendung kommen. Das einfachste Beispiel dafür ist sicherlich der Bierschaum, bei dem natürliche Proteine anstelle von Tensiden für das Schaumvermögen sorgen. Neben diesem alltäglichen Auftreten von Schaum wird er auch in der Industrie und zu anderen Zwecken benötigt. Dabei spielen Schäume eine große Rolle in der Abscheidung von Erzen, bei der Feuerbekämpfung und im Bereich der Erdölgewinnung. Hier wird angestrebt, die Schaumeigenschaften vorhersagen zu können, um sich nicht auf

Erfahrungswerte verlassen zu müssen. [19] Das bedeutet, dass die Parameter zur Stabilisierung oder Zerstörung des Schaums bekannt sein müssen, um eine optimale Nutzung zu gewährleisten. In Abb. 4.2 ist verdeutlicht, warum neben den Eigenschaften des Schaums an sich auch die Eigenschaften der dünnen Filme, die die Schaumblasen voneinander trennen, sowie das Adsorptionsverhalten der Tenside oder anderer grenzflächenaktiver Substanzen bekannt sein sollten. Alle drei Systeme sind miteinander verbunden, können aber bisher nur getrennt voneinander untersucht werden. Umso mehr ist es von Interesse, ihre Eigenschaften miteinander zu korrelieren, um Vorhersagen über ihr Verhalten möglich zu machen.



**Abb. 1.2:** Das Verhalten komplexer Systeme ist auf das Verhalten einfacher Systeme zurückzuführen. Die Eigenschaften eines tensidbeladenen Monolayers bestimmen unter anderem die Eigenschaften eines dünnen Flüssigkeitsfilms. Dessen Eigenschaften wiederum sind bedeutend für das Verhalten eines makroskopischen Schaums.

## Aufgabenstellung

Hintergrund für die vorliegende Arbeit ist das Bestreben, die Eigenschaften von Tensidmonolayern, dünnen Flüssigkeitsfilmen und makroskopischen Schäumen miteinander zu korrelieren, um Vorhersagen über die verschiedenen Eigenschaften dieser Systeme zu ermöglichen. Als ein Beitrag zu diesem Vorhaben sollten in dieser Arbeit zum einen das Adsorptionsverhalten nichtionischer Tenside untersucht werden. Zum anderen galt es, die Eigenschaften dünner Flüssigkeitsfilme und makroskopischer Schäume zu studieren, die mit nichtionischen Tensiden stabilisiert werden. Dabei wurden drei verschiedene Tenside verwendet: das Zuckertensid *n*-Dodecyl- $\beta$ -D-Maltosid ( $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>) und die beiden Alkylpolyglykolether Hexaethylglykol-Monododecylether (C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>) und Tetraethylglykol-Monododecylether (C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>).

Das Adsorptionsverhalten der drei Tenside sollte mit Oberflächenspannungsmessungen untersucht werden. Zum einen sollte die statische Oberflächenspannung  $\sigma$  als Funktion der Tensidkonzentration  $c$  gemessen und aus den Ergebnissen die Grenzflächenexzesskonzentration  $\Gamma$  berechnet werden, die Auskunft über die Menge des an der Grenzfläche

adsorbierten Tensids gibt. Zum anderen sollte die dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn}}$  gemessen werden, aus der man den Diffusionskoeffizienten  $D$  des entsprechenden Tensids erhalten kann.

Mit der Kenntnis der Adsorptionseigenschaften sollten dünne, freistehende Flüssigkeitsfilme der drei Tenside auf ihre Eigenschaften und ihre Stabilität hin untersucht und miteinander verglichen werden. Dabei war die unterschiedliche Stabilität und die Abhängigkeit des Stabilisierungsmechanismus von der Tensidkonzentration bei den verschiedenen Tensiden von besonderem Interesse. Weiterhin sollte der Einfluss von Verunreinigungen auf die Eigenschaften der dünnen Filme untersucht werden. Zu Beginn der Arbeit war nur bekannt, dass Verunreinigungen und Additive den Film stabilisieren [20, 13, 21]. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit drei Proben von  $C_{10}E_4$  mit unterschiedlicher Reinheit verwendet. Neben einer sauberen wurde eine verunreinigte und eine gezielt mit Dekanol versetzte Probe untersucht. Neben den Untersuchungen an freistehenden Flüssigkeitsfilmen sollten auch Filme betrachtet werden, die sich zwischen zwei festen Oberflächen befinden. Dazu wurde ausschließlich das Tensid  $C_{12}E_6$  verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sollten mit denen der freistehenden Flüssigkeitsfilme in Bezug auf die Wechselwirkungen in den Filmen und ihre Stabilität verglichen werden.

Im dritten Teil dieser Arbeit sollten makroskopische Schäume untersucht werden, die durch das Tensid  $C_{12}E_6$  stabilisiert werden. Dabei lag das Interesse der Untersuchungen auf der Lebensdauer und dem Drainageverhalten des Schaums. Beides sollte in Hinblick auf die Art des Filmes, den die verwendete Lösung bildet, untersucht werden, um eine Möglichkeit zu finden, die Eigenschaften des Schaums mit denen des freistehenden Flüssigkeitsfilms zu korrelieren.

## 2 Adsorption an der Wasser-Luft-Grenzfläche

Adsorption von Tensiden an Grenz- bzw. Oberflächen spielt für viele Prozesse eine große Rolle. Die Schnelligkeit der Tensidadsorption ist beispielsweise wichtig für das Schäumvermögen von Tensidlösungen, während die Menge des adsorbierten Tensids im Monolayer, also die Packungsdichte an der Grenzfläche, wichtig ist für die Schaumstabilität sowie für die Stabilität dünner Flüssigkeitsfilme.

Die Adsorption von Tensidmolekülen an einer Grenzfläche (= Monolayer) wird mit Hilfe der Grenzflächenspannung  $\sigma$  untersucht. Dabei können zwei Aspekte betrachtet werden. Zum einen kann der Monolayer unter Gleichgewichtsbedingungen untersucht werden, was für die Stabilität dünner Flüssigkeitsfilme wichtig ist. Das ist mit Methoden zur Untersuchung der statischen Grenzflächenspannung möglich, wie z.B. der Ringmethode oder der *Wilhelmy*-Platten-Methode. Zum anderen kann der Monolayer unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen untersucht werden, es wird also die Dynamik der Adsorption betrachtet. Das ist für Prozesse von Bedeutung, bei denen eine neue Grenzfläche gebildet wird, z.B. bei der Schaumbildung. Dynamische Grenzflächenspannungen können mit verschiedenen Methoden untersucht werden, z.B. der Blasendruck-Methode oder der Methode der Tropfengestaltanalyse.

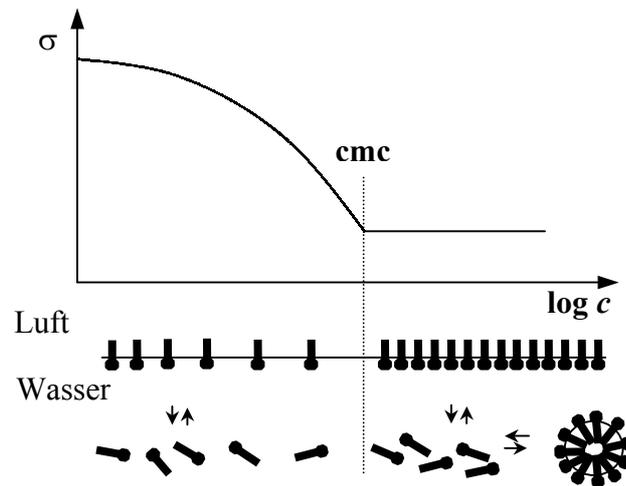
Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen der statischen und der dynamischen Grenzflächenspannung erläutert, anschließend werden die Ergebnisse für drei nichtionische Tenside gezeigt: das Zuckertensid *n*-Dodecyl- $\beta$ -D-Maltosid ( $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>) und die beiden Alkylpolyglykoether Hexaethylglykol-Monododecylether (C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>) und Tetraethylglykol-Monodecylether (C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>).

### 2.1 Grundlagen

#### 2.1.1 Statische Oberflächenspannung

In wässrigen Lösungen haben Tenside das Bestreben, ihren hydrophoben Molekülteil aus dem Wasser zu entfernen. Ab einer bestimmten Konzentration lagern sie sich zu kugel-, stäbchen- oder scheibchenförmigen Mizellen zusammen [22], was einen Entropiegewinn durch das frei werdende Hydratwasser mit sich bringt. Die Konzentration, bei der diese Mizellbildung einsetzt, nennt man kritische Mizellbildungskonzentration (*critical micelle concentration*, cmc). Unterhalb der cmc reichern sich die Moleküle an der Grenzfläche an, wodurch die Oberflächenspannung  $\sigma$  verringert wird [22], da die Wasser-Wechselwirkungen gestört werden, die für die hohe Oberflächenspannung des Wasser verantwortlich sind. Mit

zunehmender Tensidkonzentration sinkt die Oberflächenspannung so lange, bis die Wasser-Luft-Oberfläche mit Tensidmolekülen gesättigt ist. Weitere Tensidzugabe führt nun zur Mizellbildung und die Oberflächenspannung bleibt konstant. Mit Hilfe des dadurch entstehenden "Knicks" in der  $\sigma$ - $\log c$ -Kurve kann die cmc bestimmt werden. Eine schematische Darstellung einer solchen  $\sigma$ - $\log c$ -Kurve ist in Abb. 2.1 gezeigt.



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung der Oberflächenspannung  $\sigma$  als Funktion der Tensidkonzentration  $c$  sowie der Adsorption des Tensids an die Grenzfläche.  $c$  steht hier für die dimensionslose Konzentration  $c/\text{mol l}^{-1}$ . [23]

Die statische Oberflächenspannung kann mit unterschiedlichen Methoden gemessen werden, z.B. mit der *Wilhelmy*-Platten-Methode, der Kapillarsteigmethode oder der Tropfengewicht-Methode. Am bekanntesten ist die Ringmethode nach *Lecome Du Noiüy*, bei der ein horizontal aufgehängter Platinring aus der zu untersuchenden Lösung gezogen und die dazu benötigte Kraft gemessen wird. Den Verlauf der  $\sigma$ - $\log c$ -Kurve kann man theoretisch mit verschiedenen Modellen beschreiben. Das einfachste und meist verwendete Modell ist die Beschreibung nach *Langmuir* und *Szyszkowski* [24, 25]. Die *Langmuir-Szyszkowski*-Gleichung lautet

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_\infty RT \ln \left( 1 + \frac{c}{a} \right). \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\sigma$  die Oberflächenspannung der Tensidlösung,  $\sigma_0$  die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels,  $\Gamma_\infty$  die maximale Grenzflächenexzesskonzentration,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $c$  die Konzentration und  $a$  die Konzentration, bei der die Hälfte von  $\Gamma_\infty$  erreicht ist (Grenzflächenaktivität). Diese Gleichung gilt allerdings nur unter bestimmten Bedingungen. Wichtigste Bedingung ist, dass zwischen den adsorbierten

Molekülen keine Wechselwirkungen bestehen. Weiterhin wird angenommen, dass die Grenzfläche eine unveränderliche Zahl von Adsorptionsstellen besitzt, die abhängig von der Konzentration zu einem bestimmten Bruchteil besetzt sind. Außerdem muss die Adsorptionsenergie überall gleich sein und monomolekulare Adsorption vorliegen [23].

Unter den gleichen Bedingungen kann man aus dem konzentrationsabhängigen Verlauf der Oberflächenspannung die Grenzflächenexzesskonzentration  $\Gamma$  des Tensids berechnen. Das geschieht mit Hilfe der *Gibbsschen* Adsorptionsisotherme

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left( \frac{d\sigma}{d \ln a} \right)_{p,T}. \quad (2.2)$$

$\Gamma$  wird als die auf eine Flächeneinheit bezogene Überschussmolzahl des Tensids an der Grenzfläche im Vergleich zur Volumenphase definiert.  $a$  ist die Aktivität des Tensids. In dieser Arbeit wird anstelle der Aktivität die molare Konzentration  $c$  verwendet, also die Annahme gemacht, dass der Aktivitätskoeffizient  $\gamma = 1$  ist. Diese Vereinfachung darf aber nicht vorbehaltlos gemacht werden, wie Arbeiten von *Strey et al.* gezeigt haben [128]. Die für binäre Wasser-Alkohol-Systeme bestimmten Aktivitätskoeffizienten sind nicht nur ungleich 1, sondern darüber hinaus auch noch konzentrationsabhängig. Leider ist es experimentell aber noch nicht möglich, die Aktivitätskoeffizienten binärer Wasser-Tensid-Systeme zu bestimmen. Die Arbeit von *Strey et al.* sollte in Hinblick auf diese Systeme als Warnung vor Vereinfachung verstanden werden. Dass diese Vereinfachung trotzdem zu physikalisch sinnvollen Werten führt, zeigen Reflektivitätsmessungen [129-131].

Setzt man in diese Gleichung die *Langmuir-Szyszkowski*-Gleichung ein und leitet den Ausdruck nach  $c$  ab, erhält man

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{a+c} \quad \text{mit } \Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{2} \quad \text{für } c = a \quad (2.3)$$

$\Gamma_{\infty}$  ist dabei die maximale Grenzflächenexzesskonzentration. Da sowohl die *Gibbssche* Gleichung als auch die *Langmuir-Szyszkowski*-Gleichung nur für ideal verdünnte Lösungen gelten, gilt auch der Zusammenhang zwischen  $\Gamma$  und  $c$  nicht uneingeschränkt.

Mit Gleichung 2.3 kann man die *Langmuir-Szyszkowski*-Gleichung auch schreiben als

$$\sigma = \sigma_0 + \Gamma_\infty RT \ln \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right). \quad (2.4)$$

Ausgehend von dieser Gleichung wurden weitere Modelle zur Beschreibung der Adsorption von Tensiden an der Wasser-Luft-Grenzfläche entwickelt, da nur wenige Systeme die Bedingungen erfüllen, die den Modellen von *Gibbs* und *Langmuir* und *Szyszkowski* zugrunde liegen.

*Frumkin* berücksichtigte in seinem Modell, dass zwischen den adsorbierten Teilchen an der Grenzfläche attraktive Wechselwirkungen vorhanden sind [26]. Als Ergebnis erhielt er eine Gleichung mit einem zusätzlichen Term:

$$\sigma = \sigma_0 + \Gamma_\infty RT \ln \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) + a' \left( \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right)^2. \quad (2.5)$$

$a'$  ist dabei der Wechselwirkungsparameter. Mit zunehmenden Wechselwirkungen nimmt also die Oberflächenspannung zu, da die Beweglichkeit der Moleküle herabgesetzt wird. Will man die experimentell bestimmten  $\sigma$ - $\log c$ -Kurven damit beschreiben, muss folgende Beziehung berücksichtigt werden:

$$c = a_F \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \exp \left( - \frac{2a'}{\Gamma_\infty RT} \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right). \quad (2.6)$$

$a_F$  ist ein Adsorptionsparameter, der auf der *subsurface*-Zusammensetzung beruht [27]. Neben *Langmuir-Szyszkowski* und *Frumkin* gibt es noch einen dritten Ansatz, um die Adsorption eines Tensids an der Grenzfläche zu beschreiben: das Reorientierungsmodell von *Fainerman* und *Miller* [28, 29, 30]. Auch dieses Modell basiert auf Gl. 2.4, allerdings wird hier zwischen zwei unterschiedlichen Adsorptionszuständen unterschieden. Das Tensid kann zum einen flach auf der Grenzfläche liegen, zum anderen aber senkrecht zu ihr orientiert sein. Alle anderen möglichen Orientierungen sind denkbar und werden in der Realität vermutlich auch eingenommen. Beim Reorientierungsmodell werden allerdings nur diese zwei Grenzfälle betrachtet. Die Adsorption von Tensid wird unter Berücksichtigung eines orientierungsabhängigen Platzbedarfs beschrieben, was im Folgenden kurz erläutert wird.

Die Orientierung des Tensids hängt von der Tensidkonzentration an der Grenzfläche ab. Bei großen Oberflächenspannungen, also wenig Tensid an der Grenzfläche, wird eine flache

Orientierung angenommen. Mit steigender Grenzflächenbelegung werden die Tenside reorientiert, d.h. an der Grenzfläche aufgerichtet, bis es schließlich bei hohen Grenzflächenkonzentrationen  $\Gamma$  zu einer senkrechten Orientierung der Tensidmoleküle kommt. Die Reorientierung hängt also hauptsächlich von der Tensidkonzentration, nicht vom Tensid selbst ab. Für die Grenzflächenkonzentration  $\Gamma$  gilt:

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2, \quad (2.7)$$

wobei  $\Gamma_1$  die Grenzflächenkonzentration für die flache Orientierung,  $\Gamma_2$  die für die senkrechte Orientierung ist. Für das Verhältnis der Grenzflächenkonzentrationen für die beiden verschiedenen Orientierungen gilt:

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \exp \left[ \Gamma_\infty (\omega_1 - \omega_2) \left( \frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^\alpha \right] \exp \left[ - \frac{(\sigma_0 - \sigma)(\omega_1 - \omega_2)}{RT} \right]. \quad (2.8)$$

Dabei ist  $\omega = 1/\Gamma$ .  $\omega_1$  gibt die partielle molekulare Fläche für den Zustand 1 an,  $\omega_2$  die für den Zustand 2. Dabei ist  $\omega_1$  größer als  $\omega_2$  (Einheit  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ ).  $\alpha$  gibt an, welche Moleküle mit welcher Orientierung grenzflächenaktiver sind. Ist  $\alpha = 0$ , dann ist die Adsorptionsaktivität unabhängig von der molekularen Fläche, ist  $\alpha > 0$ , dann ist die Orientierung mit der größeren molekularen Fläche stärker grenzflächenaktiv. Ist  $\alpha$  sehr groß, dann nimmt das Tensid für große und mittlere Oberflächenspannungen die molekulare Fläche  $\omega_1$  ein, im niedrigen  $\sigma$ -Bereich hingegen  $\omega_2$ . Die Größe von  $\alpha$  ist unabhängig von der Alkylkette, sie wird nur durch die Kopfgruppe beeinflusst. Damit das Reorientierungsmodell die Adsorption besser beschreibt als z.B. das *Langmuir*- [25] oder das *Frumkin*-Modell [26], müssen Kopfgruppe und hydrophobe Kette ausreichend groß sein.  $\text{C}_{10}\text{E}_3$  erfüllt z.B. die Kriterien schon und bei den Phosphinoxiden ist  $\text{C}_{13}\text{DMPO}$  groß genug.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit jedem Modell ein Anpassparameter dazu kommt. Bei *Langmuir-Szyszkowski* ist  $\Gamma_\infty$  der Anpassparameter, bei *Frumkin*  $\Gamma_\infty$  und  $a'$ , beim Reorientierungsmodell dagegen  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  und  $\alpha$ . Unter rein mathematischen Aspekten sollte daher das Reorientierungsmodell die beste Beschreibung liefern.

### 2.1.2 Dynamische Oberflächenspannung

Neben der Untersuchung der statischen Oberflächenspannung ist auch die Untersuchung der zeitabhängigen Änderung der Oberflächenspannung von Interesse. Dabei erhält man Informationen über die Adsorption des Tensids bei Neubildung einer Oberfläche, also unter dynamischen Bedingungen. Im Grenzfall für unendlich lange Adsorptionszeit geht die dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn}}$  in die statische Grenzflächenspannung  $\sigma$  über. Methoden zur Messung der dynamischen Oberflächenspannung sind z.B. die Blasendruckmethode oder die Methode der Tropfengestaltanalyse.

Man kann neben der Betrachtung der Adsorption unter Gleichgewichtsbedingungen auch die zeitabhängige Adsorption mit Hilfe des Reorientierungsmodells beschreiben. Dabei wird zusätzlich zur Änderung der Orientierung der Tensidmoleküle an der Grenzfläche der Diffusionstransport aus der Lösung an die Grenzfläche betrachtet. Der Mechanismus der Adsorption läuft folgendermaßen ab: Tensidmoleküle, die in Lösung zunächst "unorientiert" sind, adsorbieren an der Grenzfläche im Zustand 1 oder 2. Durch die Adsorption entsteht ein Konzentrationsgradient in der Nähe der Oberfläche, der einen Diffusionstransport in der Lösung initiiert. Für die Diffusion ist die charakteristische Zeit die Diffusionsrelaxationszeit  $\tau_D$

$$\tau_D = \frac{1}{D} \left( \frac{\Gamma_0}{c_0} \right)^2, \quad (2.9)$$

mit  $D$  = Diffusionskoeffizient.  $\Gamma_0/c_0$  gibt die Oberflächenaktivität wieder, wobei der Index 0 für den Gleichgewichtszustand steht. Direkt nach der Adsorption entspricht die Orientierung der Moleküle nicht der des Gleichgewichts, was zu einer Reorientierung führt. Die für den Reorientierungsprozess charakteristische Zeit ist

$$\tau_{\text{or}} = \frac{1}{k_{12} \left[ 1 + \frac{\Gamma_{1,0}}{\Gamma_{2,0}} \right]}. \quad (2.10)$$

$\tau_{\text{or}}$  ist abhängig von der Zeitkonstante  $k_{12}$  der Reorientierung und dem Verhältnis der beiden Grenzflächenkonzentrationen im Gleichgewicht.

Zu unterscheiden sind zwei Fälle: Zum einen kann es sein, dass die Orientierung viel schneller verläuft als der Tensidtransport durch Diffusion, d.h.  $\tau_D \gg \tau_{\text{or}}$ . Somit ist die

Adsorption nur durch die Diffusion an die Grenzfläche bestimmt. Dieses physikalische Modell nennt man diffusionskontrollierte Adsorption und es wird mit der *Ward-Tordai*-Gleichung [31] beschrieben.

$$\Gamma(t) = 2c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} - 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t c_S(t-\tau) d\sqrt{\tau} \quad (2.11)$$

$c_0$  ist die Volumenkonzentration an Tensid,  $t$  die Zeit,  $c_S$  die *subsurface*-Konzentration und  $\tau$  eine Integrationsvariable. Für  $\tau_D \gg \tau_{or}$  ist diese Beschreibung im Hinblick auf die Reorientierung an der Grenzfläche ein quasistatisches Modell. Die Diffusion ist so langsam, dass die Moleküle an der Grenzfläche reorientiert sind, wenn das nächste Molekül aus der Volumenphase an der Grenzfläche adsorbiert.

Der zweite Fall ergibt sich, wenn die beiden Relaxationszeiten  $\tau_D$  und  $\tau_{or}$  die gleiche Größenordnung besitzen. In diesem Fall muss zusätzlich zur *Ward-Tordai*-Gleichung die folgende Gleichung für die Änderung der Orientierung berücksichtigt verwendet werden:

$$\frac{1}{2} \frac{d\Gamma}{dt} - \frac{d\Gamma_1}{dt} = k_{12} \left\{ \Gamma_1 - \beta \Gamma_2 \exp \left[ -\frac{\Pi(\omega_1 - \omega_2)}{RT} \right] \right\}. \quad (2.12)$$

$k_{12}$  ist dabei die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung vom Zustand 1 in den Zustand 2,  $\beta = (\omega_1/\omega_2)^\alpha$  (s. Gl. 2.8) und  $\Pi$  der Oberflächendruck, der als  $\sigma_0 - \sigma$  definiert ist. Die simultane Lösung beider Gleichungen liefert dann den zeitlichen Verlauf der Adsorption, beeinflusst von der Diffusion (Konstante  $D$ ) und der Geschwindigkeit der Orientierungsänderung (Konstante  $k_{12}$ ).

Man erhält also aus diesen Beschreibungen den Diffusionskoeffizienten  $D$  (Gl. 2.11) oder die Geschwindigkeitskonstante  $k_{12}$  (Gl. 2.12) und  $D$ .  $D$  kann auch noch auf einem anderen Weg bestimmt werden. Hier liegt wiederum die *Ward-Tordai*-Gleichung (Gl. 2.11) zugrunde, allerdings werden die dynamischen Oberflächenspannungskurven nicht angepasst, sondern es werden zwei Näherungen gemacht: eine für kurze Zeiten ( $t \rightarrow 0$ ) und eine für lange Zeiten ( $t \rightarrow \infty$ ). Daraus wird  $D$  graphisch bestimmt. Bei der Näherung für kleine Zeiten kann der zweite Term in Gl. 2.11 vernachlässigt werden, weil die *subsurface*-Konzentration sehr klein ist. Daraus folgt [32]:

$$\Gamma(t) = 2c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (2.13)$$

Mit der *Gibbsschen* Gleichung kann man formulieren:

$$\sigma(t)_{t \rightarrow 0} = \sigma_0 - 2RTc_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (2.14)$$

Trägt man nun die Oberflächenspannung  $\sigma$  als Funktion von  $\sqrt{t}$  auf, erhält man aus der Steigung der entstehenden Geraden den Diffusionskoeffizienten. Bei der Näherung für lange Zeiten erhält man aus Gl. 2.11 folgende Näherung [33]:

$$\Gamma(t) = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}(c_0 - c_s). \quad (2.15)$$

Ist der Adsorptionsprozess diffusionskontrolliert, hat die Änderung der *subsurface*-Konzentration  $c_s$  eine Änderung der Oberflächenspannung zur Folge. Mit dieser Annahme und der *Gibbsschen* Gleichung erhält man

$$\sigma(t)_{t \rightarrow \infty} = \sigma_{\text{eq}} + \frac{RT\Gamma^2}{2c} \sqrt{\frac{\pi}{Dt}}. \quad (2.16)$$

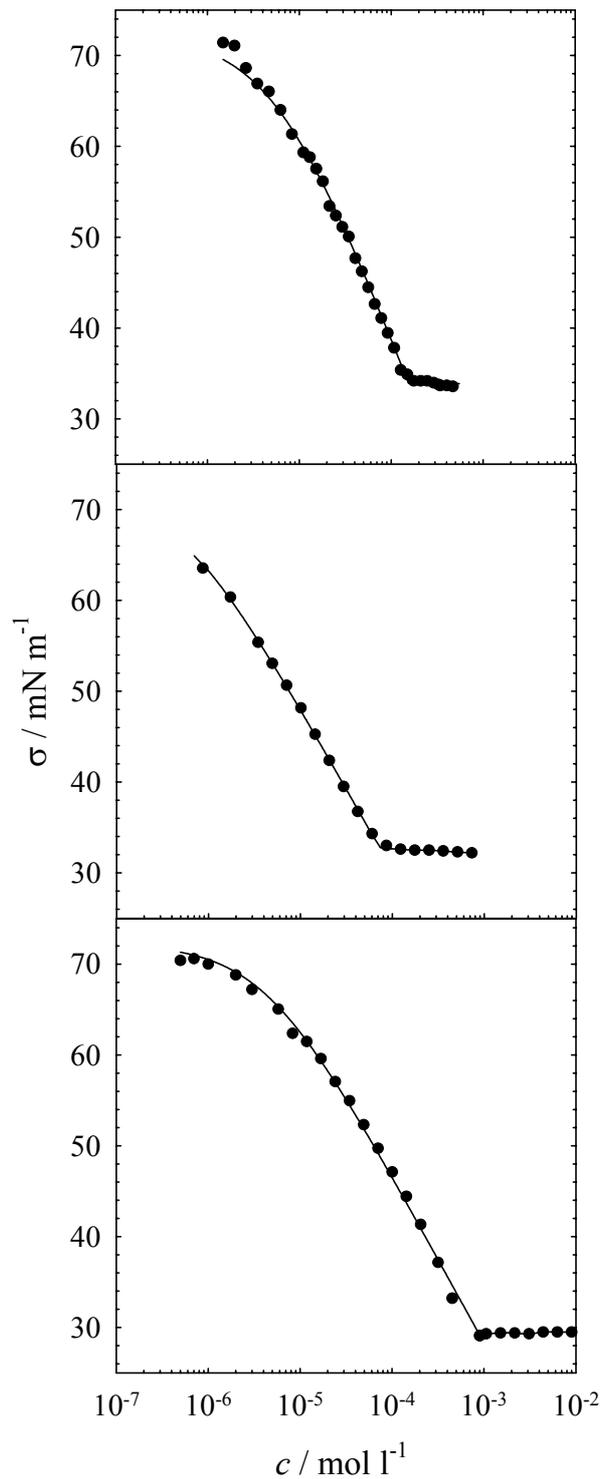
Trägt man hier die dynamische Oberflächenspannung als Funktion von  $1/\sqrt{t}$  auf, erhält man aus der Steigung der entstehenden Geraden wiederum den Diffusionskoeffizienten  $D$ . Mit diesen Näherungen sind viele der in der Literatur angegebenen Werte für  $D$  bestimmt worden [34, 33, 35, 36, 32].

## 2.2 Statische Oberflächenspannung

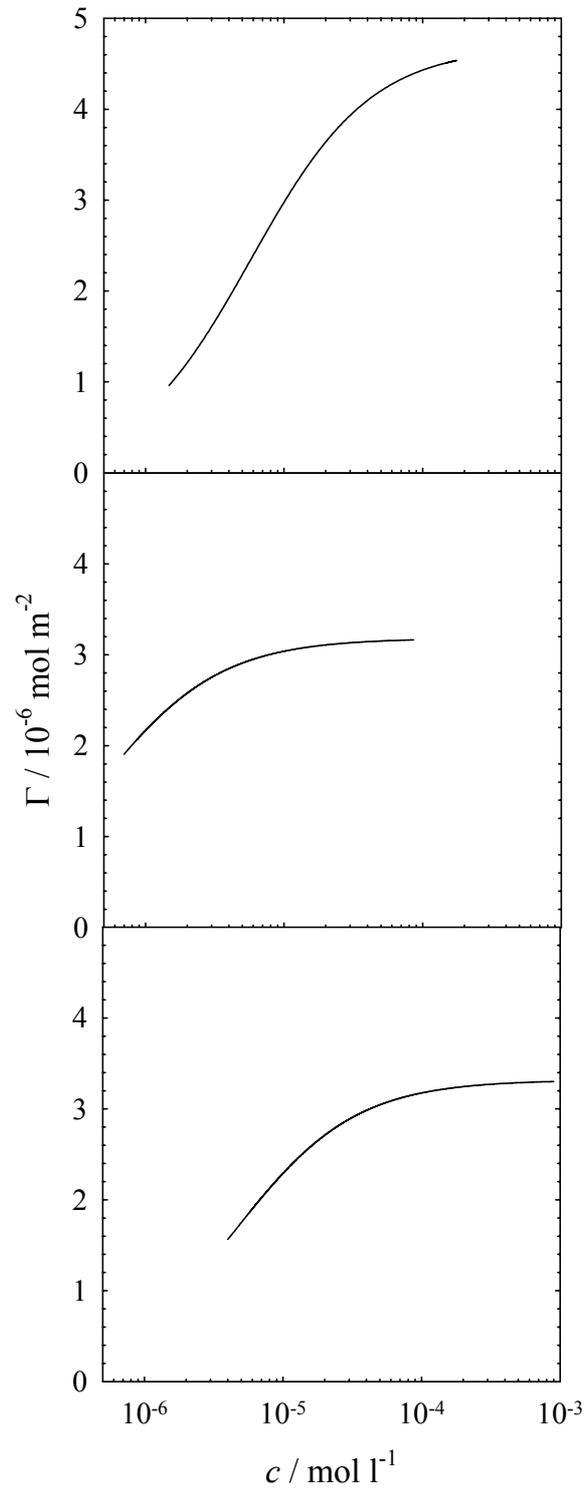
Die statische Oberflächenspannung wurde in dieser Arbeit mit der Ringmethode bei einer konstanten Temperatur von 22°C gemessen. Dabei wurden drei nichtionische Tenside untersucht, nämlich *n*-Dodecyl- $\beta$ -D-Maltosid ( $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>), Hexaethylenglykol-Monododecylether (C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>) und Tetraethylenglykol-Monodecylether (C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>). Im Folgenden werden die Ergebnisse gezeigt und diskutiert.

In Abb. 2.2 ist die Oberflächenspannung  $\sigma$  als Funktion der Tensidkonzentration  $c$  für wässrige Lösungen der drei untersuchten Tenside gezeigt. Für alle drei Tenside nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Tensidkonzentration ab, bis bei  $c = \text{cmc}$  ein Plateauwert erreicht wird. Die Werte für die cmc betragen  $\text{cmc}(\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2) = 1.52 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{cmc}(\text{C}_{12}\text{E}_6) = 8.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $\text{cmc}(\text{C}_{10}\text{E}_4) = 8.60 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Alle drei Kurven weisen kein Minimum oder Abflachen der Kurve um die cmc herum auf, was für die Sauberkeit der verwendeten Tensidproben spricht. Die Kurven wurden mit Hilfe der *Langmuir-Szyszkowski*-Gleichung (Gl. 2.1) angepasst, die die gemessenen Kurven recht gut beschreibt. Nur für  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  sind im Bereich sehr kleiner Konzentrationen Abweichungen zu sehen. Dieses Problem ist in der Literatur bekannt [37, 38], weshalb zur Beschreibung dieses Bereiches oft andere Modelle herangezogen werden, wie z.B. das *Frumkin*- oder das Reorientierungsmodell. Darauf wird im Folgenden genauer eingegangen.

Aus den  $\sigma(c)$ -Kurven kann für den Bereich  $c < \text{cmc}$  die Grenzflächenexzesskonzentration  $\Gamma$  mit Hilfe von Gleichung 2.2 berechnet werden.  $\Gamma$  gibt die an der Grenzfläche adsorbierte Menge des Tensids wieder. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.3 gezeigt. Mit steigender Volumenkonzentration  $c$  nimmt  $\Gamma$  zu, es adsorbiert immer mehr Tensid an der Grenzfläche. Die Zunahme ist für kleine Konzentrationen sehr stark und wird mit steigendem  $c$  schwächer, bis für Konzentrationen nahe der cmc ein Plateauwert erreicht wird. Dort bleibt die Menge des adsorbierten Tensids trotz steigender Volumenkonzentration nahezu konstant. Als Grenzwerte der Adsorption ergeben sich  $\Gamma_{\infty}(\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2) = 4.68 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ ,  $\Gamma_{\infty}(\text{C}_{12}\text{E}_6) = 3.18 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$  und  $\Gamma_{\infty}(\text{C}_{10}\text{E}_4) = 3.32 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ . In Tabelle 2.1 sind die cmc- und  $\Gamma_{\infty}$ -Werte für die drei untersuchten Tenside sowie in der Literatur gefundene Werte aufgeführt.



**Abb. 2.2:** Oberflächenspannung  $\sigma$  als Funktion der Tensidkonzentration  $c$  für wässrige Lösungen von  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> bei 22°C. Die Werte für die cmc betragen  $\text{cmc}(\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2) = 1.52 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $\text{cmc}(\text{C}_{12}\text{E}_6) = 8.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $\text{cmc}(\text{C}_{10}\text{E}_4) = 8.60 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Für  $c < \text{cmc}$  sind die Kurven mit *Langmuir-Szyszkowski*-Fits angepasst. Die Werte für  $c(\text{C}_{10}\text{E}_4) < 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  wurden freundlicherweise von Dr. Reinhard Miller, Golm, zur Verfügung gestellt. [39, 40, 41]



**Abb. 2.3:** Grenzflächenexzesskonzentration  $\Gamma$  als Funktion der Volumenkonzentration  $c$  für  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  und  $\text{C}_{10}\text{E}_4$ . Die Grenzwerte für  $\Gamma$  bei maximaler Belegung der Grenzfläche betragen  $\Gamma_{\infty}(\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2) = 4.68 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ ,  $\Gamma_{\infty}(\text{C}_{12}\text{E}_6) = 3.18 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$  und  $\Gamma_{\infty}(\text{C}_{10}\text{E}_4) = 3.32 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ .

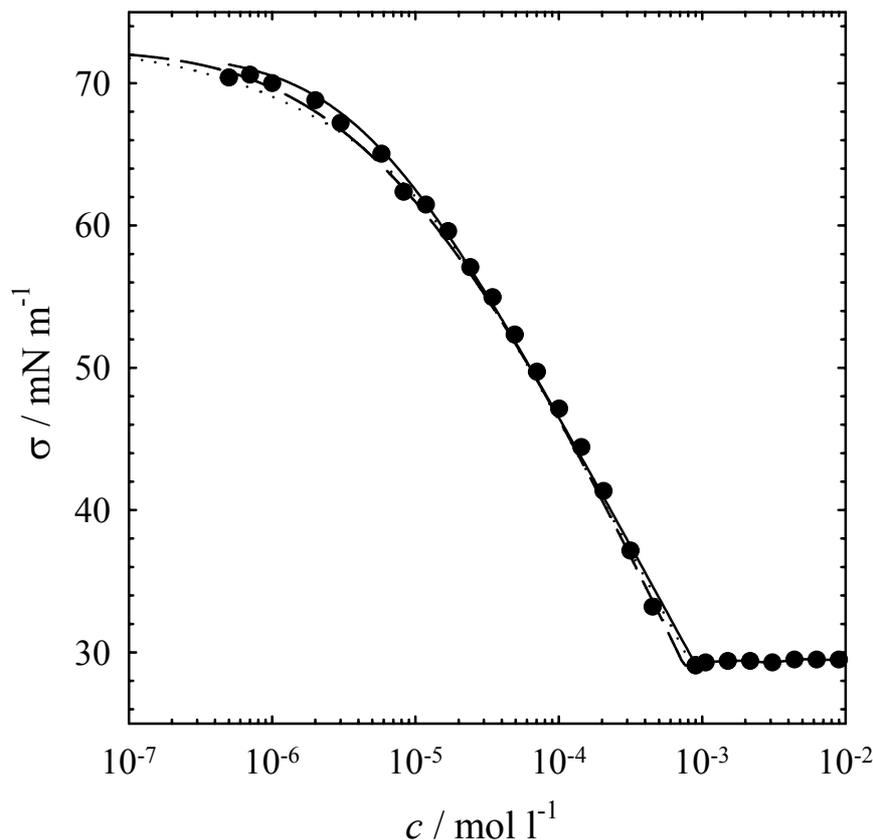
**Tab. 2.1:** cmc- und  $\Gamma_\infty$ -Werte für  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> aus dieser Arbeit und aus der Literatur.

	cmc / mol l <sup>-1</sup>		$\Gamma_\infty$ / mol m <sup>-2</sup>	
	diese Arbeit	Literatur	diese Arbeit	Literatur
$\beta$ -C <sub>12</sub> G <sub>2</sub>	1.52 10 <sup>-4</sup>	1.70 10 <sup>-4</sup> (a)	4.68 10 <sup>-6</sup>	3.60 10 <sup>-6</sup> (a)
C <sub>12</sub> E <sub>6</sub>	8.00 10 <sup>-5</sup>	6.80 10 <sup>-5</sup> (b)	3.18 10 <sup>-6</sup>	3.10 10 <sup>-6</sup> (d)
		8.00 10 <sup>-5</sup> (c)		3.21 10 <sup>-6</sup> (e)
		8.60 10 <sup>-5</sup> (e)		
C <sub>10</sub> E <sub>4</sub>	8.60 10 <sup>-4</sup>	7.30 10 <sup>-4</sup> (a)	3.32 10 <sup>-6</sup>	3.80 10 <sup>-6</sup> (a)
		6.10 10 <sup>-4</sup> (e)		3.02 10 <sup>-6</sup> (d)
				4.07 10 <sup>-6</sup> (e)

(a) aus [42], (b) aus [43], (c) aus [35], (d) aus [44], (e) aus [34]

Wie aus der Aufstellung in Tabelle 2.1 hervorgeht, stimmen die Werte für die cmc und  $\Gamma_\infty$ , die in der vorliegenden Arbeit erhalten wurden, gut mit den aus der Literatur bekannten [42, 43, 35, 44, 34] überein. Die geringen Abweichungen lassen sich mit unterschiedlichen Tensidchargen und Messbedingungen begründen, was aber nicht im Einzelnen nachzuvollziehen ist. Nur der Wert für  $\Gamma_\infty$  bei  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>, der in der vorliegenden Arbeit erhalten wurde, ist deutlich größer als der in der Literatur gefundene [42]. Der Grund für diese unterschiedlichen Werte ist bisher unklar. Der Vergleich der Werte zeigt, dass C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> die kleinste cmc besitzt und damit das grenzflächenaktivste Molekül der drei vorgestellten Tenside ist. Danach folgen in der Grenzflächenaktivität  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>, wobei C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> das am wenigsten grenzflächenaktive Tensid ist. Die Grenzflächenkonzentrationen von C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> und C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> sind etwa gleich groß. Grund dafür ist, dass C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> zwar das grenzflächenaktivere Molekül ist, aber auch eine größere Kopfgruppe besitzt als C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>. Damit benötigt es an der Grenzfläche mehr Platz. Der Platzbedarf für  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> ist größer als der für die beiden anderen Tenside, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass die Zuckerkopfgruppe rigide ist, wohingegen die Ethoxykopfgruppen flexibel sind. Die Zuckerkopfgruppe kann als scheibenförmig und nicht deformierbar angesehen werden. Das haben *Persson et al.* [45]

durch Messungen des Platzbedarfs im Vergleich zu Berechnungen unter der Annahme, dass sich das Tensid wie eine harte Scheibe verhält (*hard disc model*), gezeigt. Die flexiblen Ethylenoxid-Einheiten können hingegen eine geknäulte Konfiguration an der Grenzfläche einnehmen und dadurch dichter gepackt werden [46, 47].



**Abb. 2.4:**  $\sigma(c)$ -Kurve für  $C_{10}E_4$  sowie die angepassten Kurven für  $c < c_{mc}$  nach dem *Langmuir-Szyszkowski*-Modell (durchgezogene Linie), dem *Frumkin*-Modell (gestrichelte Linie) und dem Reorientierungsmodell (gepunktete Linie).

Wie oben schon erwähnt gibt es neben dem *Langmuir-Szyszkowski*-Modell noch weitere Modelle, um  $\sigma(c)$ -Kurven zu beschreiben. Genannt seien hier das *Frumkin*- und das Reorientierungsmodell. Im Folgenden sollen die Unterschiede der drei Modelle am Beispiel für die  $\sigma(c)$ -Kurve von  $C_{10}E_4$  gezeigt werden. In Abb. 2.4 ist die  $\sigma(c)$ -Kurve für  $C_{10}E_4$  sowie die Beschreibung für  $c < c_{mc}$  nach den drei Modellen gezeigt. Dabei ist die Beschreibung nach *Frumkin* mit Gleichung 2.5 und die nach dem Reorientierungsmodell mit Gleichung 2.8 berechnet worden. Die Parameter, die sich für die unterschiedlichen Modelle ergeben, sind in Tab. 2.2 aufgeführt. Man sieht deutlich, dass sich die Modelle erst im Bereich kleiner Konzentrationen voneinander unterscheiden. Das Reorientierungsmodell beschreibt die Messdaten geringfügig besser als die beiden anderen, allerdings ist der Fehler klein, den man

bei Verwendung eines der anderen Modelle macht. Das bedeutet, dass die Beschreibung der  $\sigma(c)$ -Kurven mit dem *Langmuir-Szyszkowski*-Modell und die Berechnung von  $\Gamma_\infty$  aus diesem Modell wie oben durchgeführt gerechtfertigt ist.

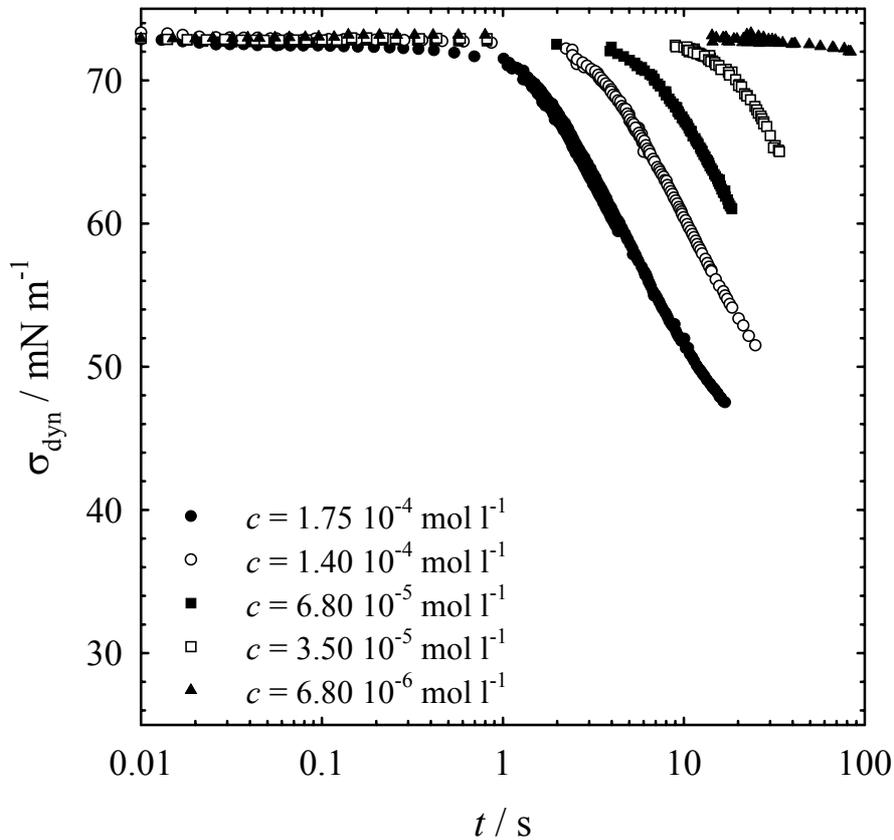
**Tab. 2.2:** Parameter, die sich aus der Anpassung der  $\sigma(c)$ -Kurve für  $C_{10}E_4$  mit den drei unterschiedlichen Modellen ergeben.

<i>Langmuir-Szyszkowski</i>	<i>Frumkin</i>	Reorientierung
$\omega = 3.05 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$	$\omega = 3.10 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$	$\omega_1 = 1.70 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$
	$a' = 0.20$	$\omega_2 = 3.05 \cdot 10^5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$
		$\alpha = 0.75$

### 2.3 Dynamische Oberflächenspannung

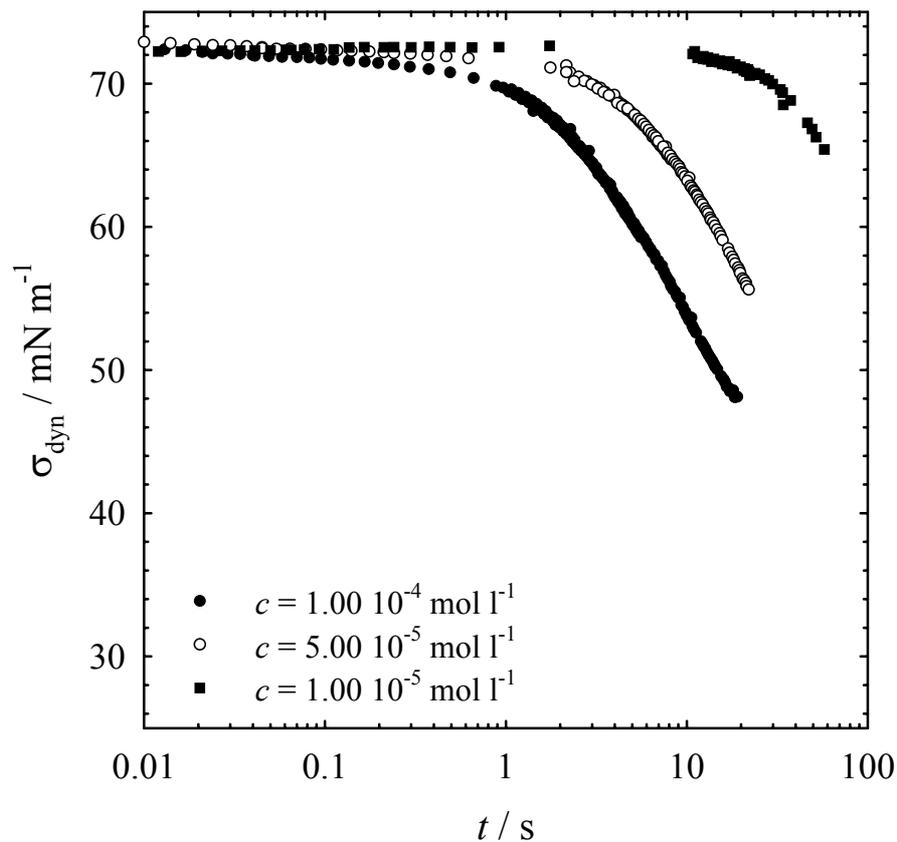
Neben den statischen Oberflächenspannungen wurden in dieser Arbeit auch dynamische Oberflächenspannungen der Tenside  $\beta$ - $C_{12}G_2$ ,  $C_{12}E_6$  und  $C_{10}E_4$  untersucht. Dazu wurde die Blasendruck-Methode verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 2.5 bis 2.7 dargestellt. In Abb. 2.5 sind die dynamischen Oberflächenspannungen  $\sigma_{\text{dyn}}$  als Funktion der Zeit  $t$  für  $\beta$ - $C_{12}G_2$  dargestellt. Es wurden  $\sigma(t)$ -Kurven für fünf verschiedene Konzentrationen aufgenommen:  $c = 1.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 6.80 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ . Dabei lagen die vier niedrigeren Konzentrationen unterhalb, die höchste dagegen oberhalb der cmc ( $\text{cmc} = 1.52 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ). Mit steigender Adsorptionszeit  $t$  sinkt die Oberflächenspannung ab. Dieses Absinken findet für die höheren Konzentrationen schneller statt als für die niedrigeren. Für die niedrigste Konzentration ist im Messfenster (bis 100 s) keine Änderung der Oberflächenspannung zu beobachten, es wird nur ein Wert nahe der Oberflächenspannung der reinen Wasser-Luft-Grenzfläche gemessen. Die Schnelligkeit des Absinkens der Oberflächenspannung ist ein Maß für die Dynamik der Adsorption des Tensids an der Grenzfläche. Bei der höchsten Konzentration ist viel Tensid in der Lösung vorhanden, das schnell an die Grenzfläche adsorbieren kann. Allerdings wird im zugänglichen Messbereich kein Plateauwert erreicht, der einer vollständigen Belegung der Grenzfläche entsprechen würde. Wie in Gl. 2.9 gezeigt ist, wird mit abnehmender Tensidkonzentration die Dynamik immer langsamer, bis bei der niedrigsten untersuchten Konzentration keine Adsorption mehr zu beobachten ist. Das Messbereich der verwendeten

Methode ist also nicht groß genug, um die Adsorption von  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  bis zur zugehörigen Gleichgewichtsoberflächenspannung messen zu können.



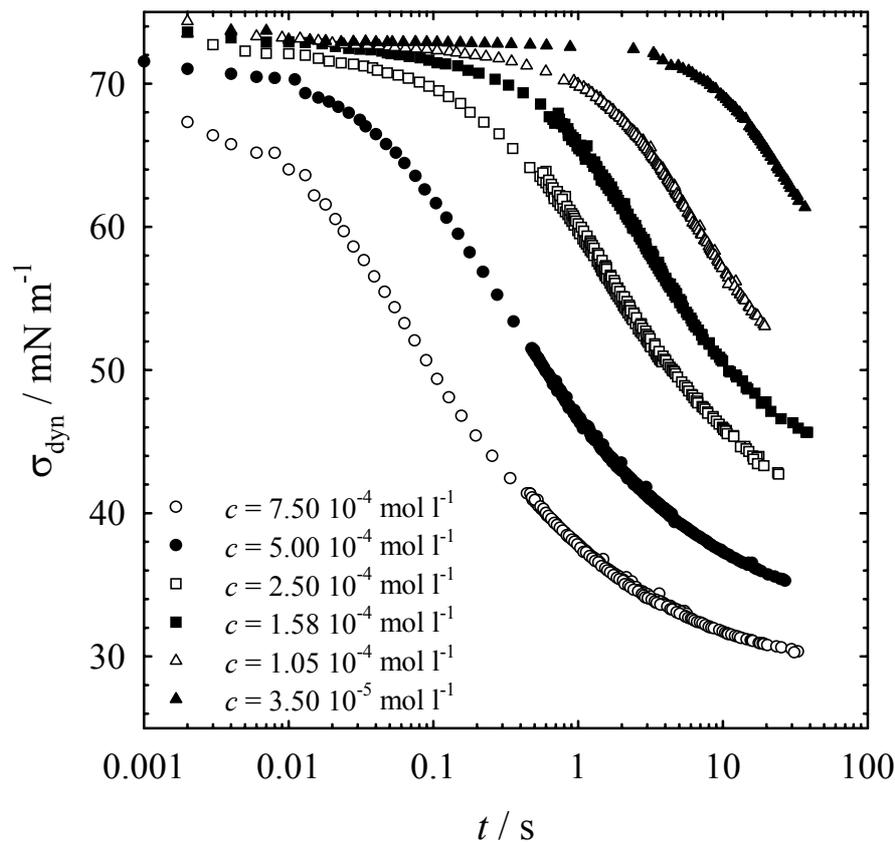
**Abb. 2.5:** Dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn}}$  als Funktion der Zeit  $t$  für fünf verschiedene Konzentrationen von  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$ :  $c = 1.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 6.80 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ . Die Kurven wurden bei  $T = 22^\circ\text{C}$  aufgenommen. Die cmc liegt bei  $1.52 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ .

Für  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  wurden die in Abb. 2.6 dargestellten  $\sigma(t)$ -Kurven bei den Konzentrationen  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  gemessen. Die erhaltenen Kurven entsprechen qualitativ denen für  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$ . Die Oberflächenspannung nimmt mit zunehmender Adsorptionszeit ab. Auch für die höchste untersuchte Konzentration wird kein Plateau gemessen, eine vollständige Belegung der Grenzfläche ist im zugänglichen Messbereich ebenfalls nicht zu beobachten.



**Abb. 2.6:** Dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn}}$  als Funktion der Zeit  $t$  für drei verschiedene Konzentrationen von  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ :  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Die Kurven wurden bei  $T = 22^\circ\text{C}$  aufgenommen. Die cmc liegt bei  $8.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ .

Anders sieht es für das Tensid  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  aus, weil hier  $\sigma_{\text{dyn}}$  für höhere Tensidkonzentrationen gemessen wurde. Die dynamischen Oberflächenspannungskurven sind in Abb. 2.7 für die Konzentrationen  $c = 7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  dargestellt. Wiederum ist mit steigender Adsorptionszeit ein Abnehmen der Oberflächenspannung zu beobachten. Für die höchste Konzentration wird dabei nach etwa 40 s ein Plateau erreicht, das dem Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung für Konzentrationen oberhalb der cmc entspricht. Ein ähnliches Verhalten ist für die drei Konzentrationen  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  zu beobachten. Alle drei Kurven zeigen im Messfenster zumindest andeutungsweise die Ausbildung eines Plateauwertes, der dem Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung bei der gegebenen Konzentration entspricht. Nur für die beiden kleinsten Konzentrationen ( $c = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) reicht der Messbereich nicht aus, um den Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung zu erreichen.

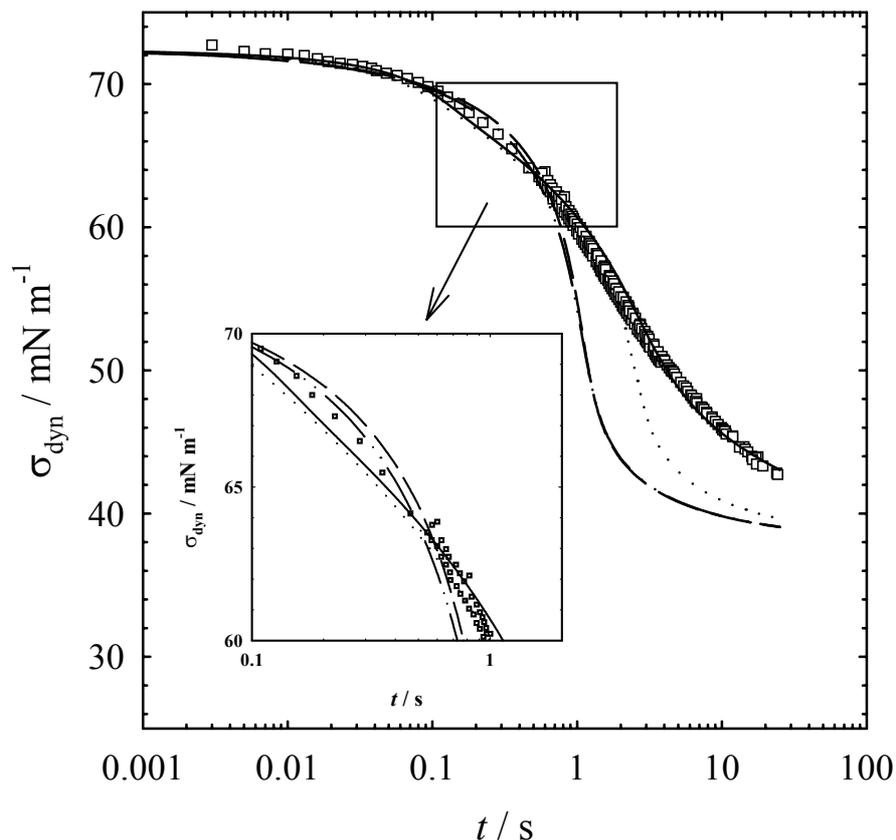


**Abb. 2.7:** Dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn}}$  als Funktion der Zeit  $t$  für sechs verschiedene Konzentrationen von  $\text{C}_{10}\text{E}_4$ :  $c = 7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Die Kurven wurden bei  $T = 22^\circ\text{C}$  aufgenommen. Die cmc liegt bei  $8.60 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ .

Auf den ersten Blick erscheinen die Messkurven der drei untersuchten Tenside verschieden, weil für  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  und  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  kein Plateauwert erreicht wurde, für  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  dagegen schon. Bei genauerem Hinsehen wird aber deutlich, dass bei  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  höhere Konzentrationen verwendet wurden. Da ist es nicht mehr verwunderlich, dass die Adsorption schneller erfolgt, da sie von der Konzentration abhängt (Gl. 2.9).

Die Beschreibung der dynamischen Oberflächenspannungskurven ist nicht trivial, mit den in Kapitel 2.1 vorgestellten Modellen aber möglich. Mit ihnen sollen die Kurven für  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  angepasst werden. Die Kurven von  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  und  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  konnten mit keinem der Modelle gut beschrieben werden, was im Anhang (s. Kap. 7.7) demonstriert und erläutert wird. Zunächst wird die  $\sigma(t)$ -Kurve für  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  betrachtet, um das Modell zu bestimmen, das die Messdaten am Besten beschreibt. In Abb. 2.8 sind die Messdaten für  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  noch einmal gezeigt, zusammen mit vier verschiedenen Kurven, die nach dem *Langmuir-Szyszkowski*-Modell (Strich-Punkt-Linie), dem *Frumkin*-Modell (gestrichelte Linie) und dem Reorientierungsmodell berechnet wurden. Für letzteres wurden die zwei in Kapitel 2.1.2

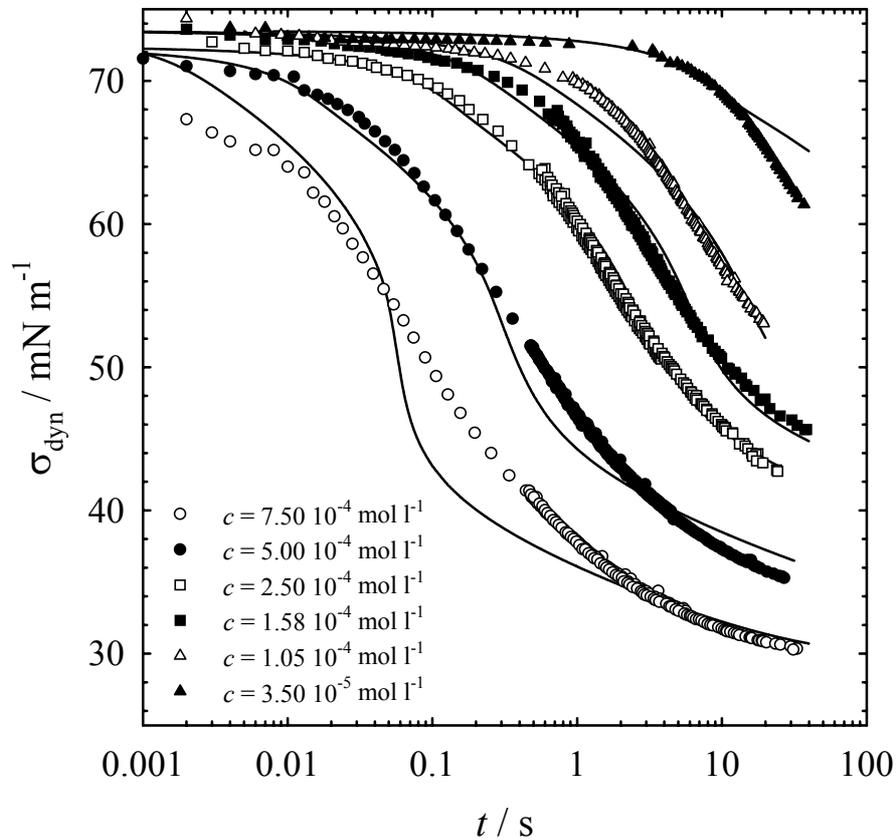
beschriebenen Grenzfälle angewendet. Einmal wurde die Kurve unter der Annahme eines diffusionskontrollierten Adsorptionsprozesses berechnet (gepunktete Linie), das andere Mal unter der Annahme, dass neben der Adsorption auch die Reorientierung der Moleküle an der Grenzfläche eine Rolle spielt (durchgezogene Linie).



**Abb. 2.8:** Dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn}}$  als Funktion der Zeit  $t$  für  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  bei einer Konzentration von  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Eingezeichnet sind die Fits zur Beschreibung dieser Kurve, die mit Hilfe des *Langmuir-Modells* (Strich-Punkt-Linie), des *Frumkin-Modells* (gestrichelte Linie), des Reorientierungsmodells unter der Annahme diffusionskontrollierter Adsorption (gepunktete Linie) und des Reorientierungsmodells unter der Annahme, dass neben der Adsorption auch die Reorientierung der Moleküle an der Grenzfläche eine Rolle spielt (durchgezogene Linie), berechnet wurden.

Es zeigt sich, dass die Kurven für das *Langmuir-Szyszkowski-* und das *Frumkin-Modell* übereinander liegen und beide den Kurvenverlauf für  $t > 0.1 \text{ s}$  nicht beschreiben können. Das Reorientierungsmodell unter der Annahme diffusionskontrollierter Adsorption beschreibt die  $\sigma(t)$ -Kurve nur unwesentlich besser, für  $t > 1 \text{ s}$  ist die Beschreibung ähnlich schlecht wie für die beiden anderen Modelle. Allein das Reorientierungsmodell unter der Annahme, dass neben der Adsorption auch der Reorientierungsvorgang der Tensidmoleküle an der Grenzfläche eine Rolle spielt, beschreibt den Kurvenverlauf sehr gut. Das heißt, dass dieses Modell zur Beschreibung der dynamischen Oberflächenspannungskurven für  $\text{C}_{10}\text{E}_4$

herangezogen werden sollte, was im Folgenden für die vermessene Konzentrationsreihe gezeigt werden soll.



**Abb. 2.9:** Dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn}}$  als Funktion der Zeit  $t$  für sechs verschiedene Konzentrationen von  $\text{C}_{10}\text{E}_4$ :  $c = 7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , die bereits in Abb. 2.7 gezeigt wurden. Weiterhin sind die mit dem Reorientierungs-Modell erhaltenen Fits für alle Konzentrationen gezeigt. In dem Modell steckt die Annahme, dass neben der Adsorption auch die Reorientierung der Moleküle an der Grenzfläche eine Rolle spielt.

In Abb. 2.9 sind nun die in Abb. 2.7 bereits gezeigten dynamischen Oberflächenspannungskurven für  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  bei sechs verschiedenen Konzentrationen zusammen mit den Beschreibungen aus dem Reorientierungsmodell dargestellt. Für die Konzentrationen  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  beschreibt dieses Modell den Kurvenverlauf sehr gut. Für  $c = 7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  können die Messdaten nur im Bereich langer Zeiten, für  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  kann nur der Bereich kleiner Zeiten beschrieben werden. Das zeigt deutlich, dass auch dieses Modell nur einen Grenzfall beschreibt und nicht in allen Fällen ein zufriedenstellendes Ergebnis liefert.

Aus der Anpassung der Kurven erhält man zum einen die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung der Tensidmoleküle an der Grenzfläche  $k_{12}$ , zum anderen den

Diffusionskoeffizienten  $D$ . In Tabelle 2.3 sind die erhaltenen Werte für die sechs untersuchten Konzentrationen von  $C_{10}E_4$  aufgeführt.

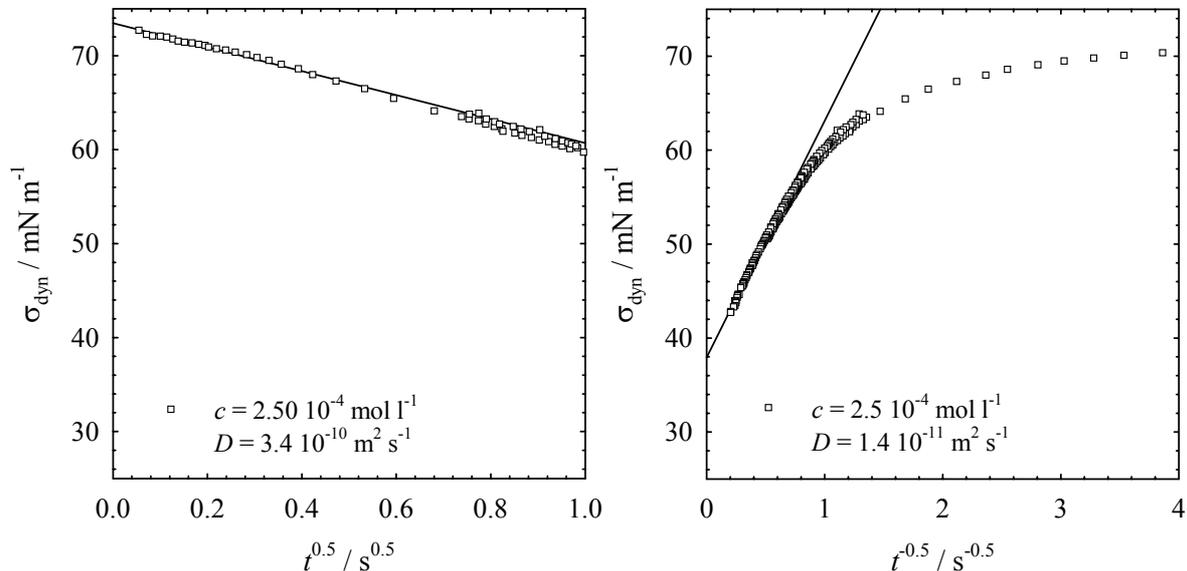
**Tab. 2.3:** Diffusionskoeffizienten  $D$  und Geschwindigkeitskonstanten  $k_{12}$  für die sechs untersuchten  $C_{10}E_4$ -Konzentrationen, die mit Hilfe des Reorientierungsmodells erhalten wurden.

$c (C_{10}E_4) / \text{mol l}^{-1}$	$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$k_{12} / \text{s}^{-1}$
$7.50 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-10}$	5000
$5.00 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	100
$2.50 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-11}$	10
$1.58 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-11}$	10
$1.05 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-11}$	10
$3.50 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-11}$	0.1

Als gemittelter Diffusionskoeffizient unter Vernachlässigung des Wertes für  $c = 7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ergibt sich  $D = 6.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist im Vergleich mit Literaturwerten sehr klein. *Eastoe et al.* [34] fanden für  $C_{10}E_4$  einen Wert von  $D = 4.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , *Lee et al.* [48] für Konzentrationen unterhalb von  $c = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  einen durchschnittlichen Wert von  $D = 7.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und für  $c = 6.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$   $D = 5.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Mit steigender Konzentration wird der Wert für  $D$  also kleiner. Trotzdem ist auch der Wert von *Lee et al.* deutlich größer als der in der vorliegenden Arbeit gefundene. Der Grund für die unterschiedlichen Werte könnte in den unterschiedlichen Modellen liegen. *Eastoe et al.* verwendeten zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten die Näherungen nach *Ward* und *Tordai* [31], *Lee et al.* haben dagegen zur Beschreibung der dynamischen Oberflächenspannungskurven das Reorientierungsmodell unter der Annahme diffusionskontrollierter Adsorption verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls das Reorientierungsmodell herangezogen, allerdings unter der Annahme, dass neben der Diffusion auch die Reorientierung der Tensidmoleküle an der Grenzfläche eine Rolle spielt.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass alle bisher bekannten Modelle keine optimale Beschreibung der dynamischen Oberflächenspannung liefern. Das kann ein Grund sein für die schlechte Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten für  $C_{10}E_4$  mit den Literaturwerten. Als Beleg dafür, dass die Modelle nur Näherungen sind, soll hier der Diffusionskoeffizient für  $C_{10}E_4$  bei einer Konzentration von  $c = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  nach den *Ward-Tordai*-Näherungen bestimmt werden, so wie es in [34] durchgeführt wurde. Für diese Konzentration passte die Beschreibung der dynamischen Oberflächenspannung mit dem Reorientierungsmodell sehr

gut (vgl. Abb. 2.8). Die Näherung für kurze Zeiten wurde mit Gl. 2.14, die für lange Zeiten mit Gl. 2.16 berechnet. In Abb. 2.10 sind die Näherungen dargestellt.



**Abb. 2.10:** Dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn}}$  von  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  als Funktion von  $\sqrt{t}$  (links) und von  $1/\sqrt{t}$  (rechts). Diese Auftragungen entsprechen den *Ward-Tordai*-Näherungen zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D$  aus den dynamischen Oberflächenspannungsmessungen. Aus den Steigungen der Geraden ergeben sich für die Diffusionskoeffizienten die Werte  $D_{t \rightarrow 0} = 3.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $D_{t \rightarrow \infty} = 1.4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Für kurze Zeiten findet man einen Diffusionskoeffizienten von  $D_{t \rightarrow 0} = 3.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und für lange Zeiten  $D_{t \rightarrow \infty} = 1.4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Für die gleiche Messkurve kann man also zwei Diffusionskoeffizienten erhalten, die sich um einen Faktor 10 unterscheiden. Von *Eastoe et al.* [34] wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Für kurze Zeiten wurden Diffusionskoeffizienten erhalten, die mit denen aus Reflektivitätsmessungen übereinstimmten. Für lange Zeiten wurden  $D$ -Werte erhalten, die viel zu klein waren. Diese Beobachtung wurde auch in der vorliegenden Arbeit gemacht (s. Abb. 2.10). Das bedeutet, dass die Näherung für  $t \rightarrow \infty$  vermutlich in dieser Form nicht zulässig ist. In [34] wird als Grund für die zu kleinen Diffusionskoeffizienten für  $t \rightarrow \infty$  angegeben, dass nicht alle Moleküle, die zur Grenzfläche diffundieren, dort auch adsorbieren. Um zu adsorbieren, müssen die Moleküle in der Lösung richtig orientiert sein, einen freien Adsorptionsplatz finden und den Oberflächendruck überwinden. *Eastoe et al.* schlugen als Lösung für dieses Problem die Annahme einer Aktivierungsbarriere vor. Nur Moleküle, die eine genügend große Energie besitzen, können adsorbieren. Ein weiterer Ansatz wäre ein komplexeres

Modell, wie z.B. das Reorientierungsmodell von *Fainerman* und *Miller* [28, 29, 30]. Hier wird allerdings die Reorientierung der Moleküle an der Grenzfläche betrachtet und der Oberflächendruck nicht berücksichtigt.

Vergleicht man den Wert für  $D$ , der in der vorliegenden Arbeit aus der Näherung für kurze Zeiten erhalten wurde ( $D = 3.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) mit dem aus [34] ( $D = 4.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), so stimmen diese recht gut überein. Verwendet man also das gleiche Modell, erhält man ähnliche Diffusionskoeffizienten. Bei Verwendung anderer Modelle ist das anscheinend nicht der Fall: *Lee et al.* [48] fanden mit dem diffusionskontrollierten Reorientierungsmodell größere ( $D = 5.5 \cdot 10^{-10} - 7.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), während in der vorliegenden Arbeit viel kleinere Werte ( $D = 6.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) erhalten wurden. Daraus zeigt sich, dass alle Modelle nur Näherungen sind, die die dynamische Oberflächenspannung nicht vollständig beschreiben. Aus diesem Grund wurde auf eine Diskussion der Ergebnisse für  $C_{10}E_4$  mit Literaturdaten anderer Systeme verzichtet. Für weitere Informationen sei auf [49] verwiesen.

## 2.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden statische und dynamische Oberflächenspannungen der drei nichtionischen Tenside  $\beta\text{-}C_{12}G_2$ ,  $C_{12}E_6$  und  $C_{10}E_4$  untersucht und diskutiert. Weiterhin wurden drei Modelle zur Beschreibung der  $\sigma(c)$ - und  $\sigma(t)$ -Kurven vorgestellt und für  $C_{10}E_4$  angewendet. Bei den Messungen der statischen Oberflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration zeigten alle drei Tenside das typische Verhalten. Mit steigender Konzentration nimmt die Oberflächenspannung ab, bis sie an der cmc auf einen Plateauwert ausläuft. Dabei ist der Wert der cmc für  $C_{12}E_6$  am kleinsten, gefolgt von  $\beta\text{-}C_{12}G_2$  und  $C_{10}E_4$  (vgl. Abb. 2.2), d.h. dass  $C_{12}E_6$  das grenzflächenaktivste dieser drei Tenside ist. Die maximale Grenzflächenexzesskonzentration  $\Gamma_\infty$  ist für  $C_{12}E_6$  und  $C_{10}E_4$  gleich, für  $\beta\text{-}C_{12}G_2$  ist der Wert größer (vgl. Abb. 2.3). Das ist in den unterschiedlichen Größen und Rigiditäten der Kopfgruppen begründet.  $C_{12}E_6$  hat eine größere Kopfgruppe als  $C_{10}E_4$  und benötigt daher mehr Platz an der Grenzfläche.  $\beta\text{-}C_{12}G_2$  hat eine nicht deformierbare Kopfgruppe, die daher mehr Platz als die von  $C_{12}E_6$  in Anspruch nimmt. Bei der theoretischen Beschreibung der  $\sigma(c)$ -Kurve für  $C_{10}E_4$  stellte sich heraus, dass sie mit allen drei in Kap. 2.1 vorgestellten Modellen zufriedenstellend zu beschreiben war, dass aber das Reorientierungsmodell eine geringfügig bessere Beschreibung lieferte als das *Langmuir-Szyszkowski*- und das *Frumkin*-Modell. Die Messung der dynamischen Oberflächenspannung für die drei verschiedenen Tenside zeigte, dass der durch das Messgerät gegebene Messbereich ( $0 \text{ s} < t < 100 \text{ s}$ ) nicht ausreichte, um den Verlauf der Oberflächenspannung mit der Zeit zum entsprechenden

Gleichgewichtswert zu verfolgen. Nur für C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> war der Plateauwert annäherungsweise zu erkennen (vgl. Abb. 2.5 - 2.7). Der Grund dafür lag in der höheren Volumenkonzentration für C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>. Für C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> wurden die  $\sigma(t)$ -Kurven mit Hilfe der drei Modelle (*Langmuir-Szyszkowski*, *Frumkin* und Reorientierungsmodell) angepasst, wobei sich zeigte, dass die Beschreibung für das Reorientierungsmodell die Beste war, wenn man neben der Diffusion auch die Reorientierung der Tensidmoleküle an der Grenzfläche als geschwindigkeitsbestimmend annimmt (vgl. Abb. 2.8). Allerdings beschreibt auch dieses Modell die experimentellen Ergebnisse nicht über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich. Die besten Ergebnisse erhält man für Konzentrationen unterhalb der cmc im Bereich von  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  bis  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (vgl. Abb. 2.9). Aus der Anpassung der  $\sigma(t)$ -Kurven kann der Diffusionskoeffizient  $D$  erhalten werden, der sich im Mittel zu  $D = 6.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  für C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> ergibt. Dieser Wert ist im Vergleich zu Literaturwerten von *Eastoe et al.* [34] und *Lee et al.* [48] zu klein. Die Auswertung der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit den *Ward-Tordai*-Näherungen zeigt jedoch, dass man einen Diffusionskoeffizienten für C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> erhält, der mit dem von *Eastoe et al.* übereinstimmt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es bisher kein Modell gibt, das den Verlauf der  $\sigma(t)$ -Kurven zufriedenstellend beschreibt. Verschiedene Modelle führen zu verschiedenen Diffusionskoeffizienten. Die Entwicklung eines Modells, das für alle Systeme unbegrenzt anzuwenden ist, steht noch aus.

### 3 Wechselwirkungen in dünnen Filmen

Kolloidale Systeme spielen eine große Rolle in unterschiedlichen Prozessen. Daher sind ihre Eigenschaften, besonders ihre Stabilität, von besonderem Interesse. Diese Eigenschaften werden zum großen Teil durch die Eigenschaften der dünnen Flüssigkeitsfilme bestimmt, die zwei kolloidale Partikel voneinander trennen. Je nach Art des Systems liegen flüssig-flüssig-Grenzflächen (Emulsion), gasförmig-flüssig-Grenzflächen (Schaum) oder fest-flüssig-Grenzflächen (Dispersion) vor. Im Rahmen dieser Arbeit sind die beiden letzten Fälle untersucht worden. Die Wechselwirkungen in freistehenden Flüssigkeitsfilmen, also zwischen gasförmig-flüssig-Grenzflächen, sind mit einer *thin film pressure balance* (TFPB) [50, 51, 52, 20, 53], Wechselwirkungen in dünnen Flüssigkeitsfilmen zwischen zwei fest-flüssig-Grenzflächen mit der MASIF- (*Measurement and Analysis of Surface Interaction Forces*) Technik [54, 55, 56] untersucht worden. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen und anschließend die mit beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

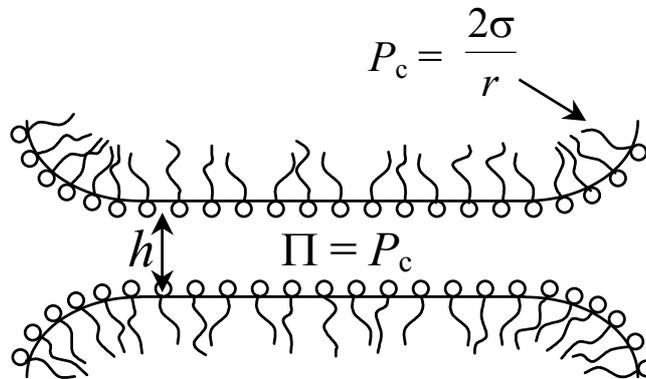
#### 3.1 Grundlagen

Die in dünnen Filmen auftretenden Wechselwirkungen können sowohl attraktiv als auch repulsiv sein. Im Fall von freistehenden Filmen fasst man die Wechselwirkungen im sogenannten Spaltdruck  $\Pi$  zusammen, im Fall von Filmen zwischen zwei festen Oberflächen in einer Kraft  $F$ . Die Art der Wechselwirkungen, aus denen sich  $\Pi$  und  $F$  zusammensetzen, sind gleich. Daher sei hier die Beschreibung der einzelnen Komponenten nur für die freistehenden Flüssigkeitsfilme ausführlich gezeigt. Der Zusammenhang zwischen dem Spaltdruck  $\Pi$  und der Oberflächenkraft  $F$  wird im Anschluss daran erläutert.

##### 3.1.1 Wechselwirkungen in freistehenden Flüssigkeitsfilmen

In Abb. 3.1 ist ein freistehender Flüssigkeitsfilm schematisch gezeigt, wobei zwei Bereiche zu unterscheiden sind: ein Bereich, in dem die Grenzflächen planparallel zueinander stehen und einer, in dem die Grenzfläche gekrümmt ist. Durch diese Krümmung kommt es zu einem Kapillardruck  $P_c$ , der ein Ausdünnen des Films bewirkt. Ab einer bestimmten Filmdicke  $h$  treten Wechselwirkungen zwischen den planparallelen Grenzflächen auf, die das Ausdünnen des Films verlangsamen, bis der Kapillardruck  $P_c$  und der Gegendruck des Films gleich sind. Dieser Druck im Film wurde von *Derjaguin* [57] *disjoining pressure* (Spaltdruck) genannt und mit dem Symbol  $\Pi$  bezeichnet. Ein positiver Spaltdruck stabilisiert den Film, ein

negativer Spaltdruck hat das Ausdünnen des Films zur Folge, bis eine Dicke erreicht wird, bei der der Film entweder reißt oder der Spaltdruck wieder positiv wird.



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung eines freistehenden Flüssigkeitsfilms (Schaumfilm). Im Gleichgewicht ist der Kapillardruck  $P_c$  in den *Plateau*regionen gleich dem Spaltdruck  $\Pi$  im planparallelen Bereich des Films, so dass die Filmdicke  $h$  konstant ist.  $\sigma$  ist dabei die Oberflächenspannung und  $r$  der Krümmungsradius.

Der Spaltdruck  $\Pi$  setzt sich additiv aus verschiedenen Anteilen zusammen, die als unabhängig voneinander angenommen werden:

$$\Pi(h) = \Pi_{\text{vdW}} + \Pi_{\text{elek}} + \Pi_{\text{s}}. \quad (3.1)$$

In Gl. 3.1 ist  $h$  die Filmdicke,  $\Pi_{\text{vdW}}$  der Druck, der durch *van der Waals*-Wechselwirkungen,  $\Pi_{\text{elek}}$  der Druck, der durch elektrostatische und  $\Pi_{\text{s}}$  der, der durch sterische Wechselwirkungen in sehr dünnen Filmen entsteht. Die Summe der beiden ersten Terme entspricht der DLVO-Theorie, die von *Derjaguin* und *Landau* [9] sowie unabhängig von den ersten beiden von *Verwey* und *Overbeek* [10] entwickelt wurde. Die Beiträge zum Spaltdruck werden im Folgenden einzeln behandelt.

### ***Van der Waals*-Wechselwirkung**

Zur Bestimmung des *van der Waals*-Drucks in einem Film hat *Hamaker* [58, 59] erste Berechnungen durchgeführt. Dabei berechnen sich die Wechselwirkungen von zwei makroskopischen Körpern aus der Summe der Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle dieser beiden Körper. Daraus ergibt sich für die Wechselwirkungen zwischen zwei makroskopischen Wänden (wie sie die Grenzflächen des Films darstellen) eine Abhängigkeit von  $h^{-2}$ :

$$\frac{W(h)}{A_{\text{Film}}} = -\frac{\pi C \rho^2}{12h^2} = -\frac{A}{12\pi h^2} \quad (3.2)$$

mit  $W(h)$  = Wechselwirkungsenergie,  $h$  = Filmdicke,  $A_{\text{Film}}$  = Fläche des Films,  $C$  = Energiekoeffizient der Molekül-Molekül-Wechselwirkung ( $\sim 10^{-79}$  J m<sup>6</sup>),  $\rho$  = Anzahldichte der Moleküle und  $A$  = *Hamaker*-Konstante. Die *Hamaker*-Konstante ist also definiert als

$$A = \pi^2 C \rho^2. \quad (3.3)$$

Sie ist eine Stoffkonstante und hängt von den miteinander wechselwirkenden Materialien ab, nicht jedoch von der Geometrie der wechselwirkenden Grenzflächen. Den *van der Waals*-Druck erhält man nun durch die Ableitung von  $W(h)/A_{\text{Film}}$  nach  $h$ . Dadurch erhält man eine  $h^{-3}$ -Abhängigkeit für  $\Pi_{\text{vdW}}$ .

$$\Pi_{\text{vdW}} = -\frac{A}{6\pi h^3} \quad (3.4)$$

Ist  $A > 0$ , so kommt es zu einer attraktiven Wechselwirkung (negativer Spaltdruck) zwischen den beiden Grenzflächen und damit zu einer Destabilisierung des Films.  $A > 0$  gilt für alle symmetrischen Filme, d.h. für Filme, deren angrenzende Phasen identisch sind, und damit für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme [59].

*Hamaker* machte bei seinen Rechnungen die Näherung, dass die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen nicht von den benachbarten Molekülen beeinflusst wird. Diese grobe Näherung wurde von *Lifshitz* [60] umgangen, indem die wechselwirkenden Körper als kontinuierliches Medium betrachtet werden. Man betrachtet jedes Teilchen als Molekülanhäufung, deren Elektronenbewegungen miteinander korrelieren. Die Gleichungen 3.2 und 3.4 gelten auch nach der *Lifshitz*-Theorie, nur die *Hamaker*-Konstante wird anders bestimmt. Sie wird dann aus den frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten der Medien berechnet. Nach *Lifshitz* ergibt sich für die *Hamaker*-Konstante von Wasser ein Wert von  $A(\text{H}_2\text{O}) = 3.7 \cdot 10^{-20}$  J im Vergleich zum Wert von *Hamaker* von  $A(\text{H}_2\text{O}) = 1.5 \cdot 10^{-19}$  J. Die Unterschiede in der *Hamaker*-Konstante sind für gasförmige Medien relativ klein, für kondensierte Medien aber nicht mehr zu vernachlässigen. Mit Hilfe der *Lifshitz*-Theorie können daher genauere *Hamaker*-Konstanten z.B. für gasförmig-flüssig-Grenzflächen und

fest-flüssig-Grenzflächen berechnet werden, was für die vorliegende Arbeit von Bedeutung ist. [59]

### Elektrostatische Wechselwirkung

Sind die Grenzflächen des Films geladen, beginnen sie in einem Abstand, der etwa der doppelten *Debye*-Länge  $\kappa^{-1}$  entspricht, wechselzuwirken. Die *Debye*-Länge ist definiert als [59]

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{2F^2 c_{\text{El}}} \right)^{0.5}. \quad (3.5)$$

Dabei ist  $\varepsilon$  die Dielektrizitätszahl von Wasser (= 78.54 bei 298 K),  $\varepsilon_0$  die absolute Dielektrizitätskonstante (=  $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C V}^{-1}\text{m}^{-1}$ ),  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $F$  die *Faraday*-Konstante (=  $96490 \text{ C mol}^{-1}$ ) und  $c_{\text{El}}$  die Konzentration des Elektrolyten. Der elektrostatische Anteil am Spaltdruck entspricht dem osmotischen Druck, der in der Mitte eines Films durch das Ionendichteprofil an den Grenzflächen entsteht. Im Gegensatz zur Volumenphase, in der die Lösung elektroneutral und das Potential Null ist, hat das Potential nahe einer geladenen Grenzfläche einen endlichen Wert und die Ionendichte unterscheidet sich durch die Gegenionenlagerung von der in der Volumenphase. Wird eine zweite Grenzfläche der ersten angenähert, überlappen ihre elektrostatischen Potentialfelder und im Inneren des Films herrscht ein Potential ungleich Null. Weiterhin ist auch die Ionendichte im Inneren des Films dann nicht mehr Null, die Lösung ist also nicht mehr elektroneutral. Durch diese im Vergleich zur Volumenphase erhöhte Ionendichte entsteht ein osmotischer, repulsiver Druck, weil die Lösung aus der Volumenphase die Lösung im Film verdünnen will, so dass sich die beiden Grenzflächen abstoßen.

Für die Berechnung des elektrostatischen Drucks muss die *Poisson-Boltzmann*-Gleichung gelöst werden. Mit der Randbedingung eines konstanten Oberflächenpotentials und der Annahme, dass die Potentiale der beiden Grenzflächen nur wenig überlappen, kann der elektrostatische Anteil am Spaltdruck nach Gleichung 3.6, der linearisierten *Poisson-Boltzmann*-Formel, berechnet werden [61].

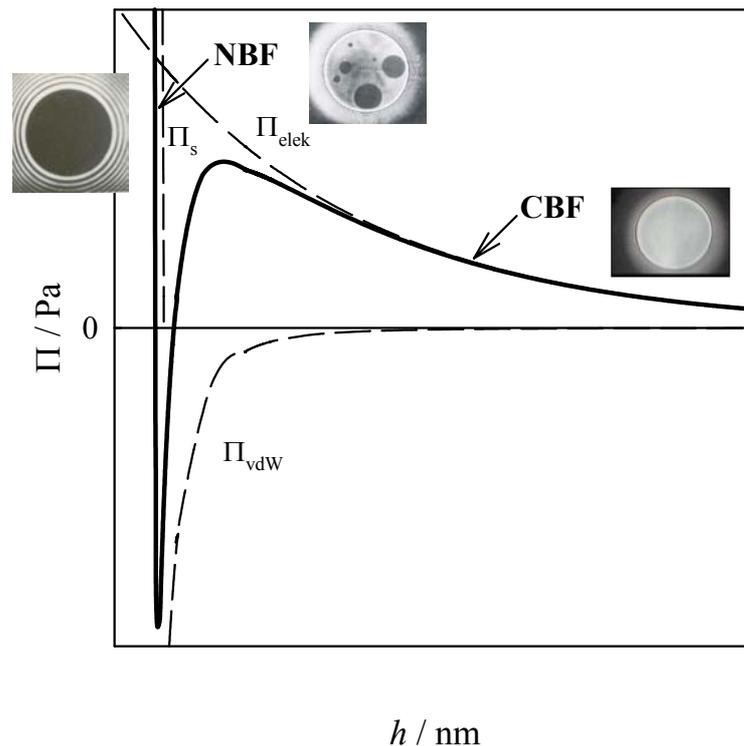
$$\Pi_{\text{elek}} = 64RTc_{\text{El}} \tanh^2 \left( \frac{F\Psi}{4RT} \right) \exp(-\kappa h) \quad (3.6)$$

Dabei ist  $\Psi$  das Oberflächenpotential und  $h$  die Filmdicke. Diese Gleichung gilt nur für relativ dicke Filme ( $\kappa h > 1$ ) [62]. Damit gilt sie auch für den Grenzfall konstanter Oberflächenladung, da diese sich nur sehr gering ändert, wenn die Doppelschichten sich überlappen. [63] In der vorliegenden Arbeit wurden Elektrolytkonzentrationen von  $c_{\text{EI}} = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  verwendet, woraus eine *Debye*-Länge von  $\kappa^{-1} = 30.4 \text{ nm}$  resultiert. Daraus ergibt sich, dass Gleichung 3.6 nur für Filmdicken  $h > 30 \text{ nm}$  gilt, weshalb zur Berechnung des elektrostatischen Anteils des Spaltdrucks nicht verwendet werden kann. Daher wurde die nicht-lineare *Poisson-Boltzmann*-Gleichung verwendet, die mit einem Algorithmus nach *Chan et al.* [64] gelöst wird, wobei entweder konstante Oberflächenladung oder konstantes Oberflächenpotential vorausgesetzt wird. Aus diesen Berechnungen erhält man das Oberflächenpotential  $\Psi$ , aus dem die Ladungsdichte an der Oberfläche mit Hilfe der *Grahame*-Gleichung [59] berechnet werden kann

$$q_0 = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 RTc} \sinh\left(\frac{F\Psi}{2RT}\right). \quad (3.7)$$

### Sterische Wechselwirkungen

In sehr dünnen Filmen, die etwa doppelt so dick sind wie ein Tensidmonolayer lang ist, wirken kurzreichweitige Abstoßungskräfte zwischen den Grenzflächen. Sie resultieren aus verschiedenen molekularen Wechselwirkungen an der Grenzfläche, die von *Israelachvili* und *Wennerström* halbquantitativ beschrieben wurden [59]. Diskutiert werden Undulationen, peristaltische Fluktuationen, Kopfgruppenüberlappungen sowie Hydratationskräfte [63, 59], die meistens als sterische Abstoßungskräfte zusammengefasst werden. Eine quantitative Beschreibung der einzelnen Beiträge steht noch aus. Der Begriff "kurzreichweitig" ist dabei aber relativ zu sehen, denn es gibt Fälle, bei denen die Reichweite der sterischen Wechselwirkungen die der *van der Waals*-Wechselwirkungen überschreitet. Das gilt zum Beispiel für Filme, die durch Tenside mit großen Ethylenoxid-Kopfgruppen oder durch Polymere stabilisiert werden [65, 66, 62, 67].



**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung des Spaltdrucks  $\Pi$  als Funktion der Filmdicke  $h$ . Die resultierende  $\Pi(h)$ -Kurve setzt sich aus dem elektrostatischen Anteil  $\Pi_{\text{elek}}$ , dem *van der Waals*-Anteil  $\Pi_{\text{vdW}}$  und dem sterischen Anteil  $\Pi_s$  zusammen.

In Abb. 3.2 ist der schematische Verlauf einer  $\Pi(h)$ -Kurve für einen dünnen Flüssigkeitsfilm dargestellt. Legt man einen positiven Druck auf den Film an, dünnt er aus, bis er die Dicke erreicht, bei der der Spaltdruck  $\Pi$  dem Kapillardruck  $P_c$  entspricht. Dann liegt ein Druckgleichgewicht vor und die Filmdicke  $h$  ist konstant. Die Kurve setzt sich additiv aus den DLVO-Anteilen (d.h. der elektrostatischen und der *van der Waals*-Wechselwirkung) sowie den sterischen Wechselwirkungen zusammen. Der Spaltdruck ist durch die durchgezogene Linie gegeben. Nicht alle Bereiche der  $\Pi(h)$ -Kurve sind thermodynamisch stabil. Der Bereich, in dem der Spaltdruck mit abnehmender Filmdicke sinkt ( $d\Pi/dh > 0$ ), ist instabil, da hier dem Ausdünnen des Films der Spaltdruck nicht entgegensteht. Es existieren also zwei stabile Bereiche, einer im Bereich dicker und einer im Bereich dünner Filme. Die dicken Filme werden von elektrostatischen Kräften stabilisiert und *Common black film* (CBF) genannt, die dünnen Filme werden von sterischen Kräften stabilisiert und als *Newton black film* (NBF) bezeichnet. Hier ist zu erwähnen, dass mit einer *thin film pressure balance* ausschließlich die repulsiven Wechselwirkungen gemessen werden können, weshalb der Übergang vom CBF zum NBF sprunghaft erfolgt.

### 3.1.2 Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Festkörperoberflächen

Neben den Wechselwirkungen in freistehenden Flüssigkeitsfilmen wurden in dieser Arbeit auch Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Festkörperoberflächen untersucht. Eine der bekanntesten Methoden ist dabei der *Surface Force Apparatus* (SFA). Mit dieser Technik werden Wechselwirkungen zwischen zwei Mikaglasplättchen, die eine zylindrische Geometrie haben, untersucht. Die obere wird mit einem Piezo bewegt, die untere ist auf einem Federarm befestigt. Die beiden Oberflächen werden mit Hilfe des Piezos einander angenähert. Die Filmdicke  $D$  kann interferometrisch bestimmt werden, die Kraft wird aus der Anfangs- und Enddistanz der Oberflächen sowie der Federkonstanten  $k$  berechnet. Für Details sei auf [56] verwiesen. Diese Methode liefert Ergebnisse, die denen der *thin film pressure balance* (TFPB) ähnlich sind, da auch mit der SFA Filme unter statischen Bedingungen untersucht werden. Allerdings erhält man als Größe für die Wechselwirkungen zwischen den Festkörperoberflächen eine Kraft  $F$ , die über den harmonischen Radius  $R$  der beiden Oberflächen normiert wird ( $R = (2R_1R_2) / (R_1 + R_2)$ ). Diese Kraft wird als Kraft-Abstands- ( $F/R(D)$ -) Kurve aufgetragen, die analog zu den Spaltdruckkurven sowohl elektrostatische und *van der Waals*-Wechselwirkungen als auch sterische Repulsion zeigt. Um die Ergebnisse mit denen der *thin film pressure balance* vergleichen zu können, muss die *Derjaguin*-Näherung (Gl. 3.8) [68, 56] verwendet werden, mit welcher Kraft und Spaltdruck ineinander umgerechnet werden können. Es gilt:

$$\frac{F(D)}{2\pi R} = -\int_{\infty}^D \Pi(D') dD', \quad (3.8)$$

wobei  $D'$  die Integrationsvariable für den Abstand ist. Aus Gl. 3.8 geht hervor, dass der Spaltdruck proportional ist zur Ableitung der Kraft. Daher geht ein hoher Spaltdruck nicht immer mit einer hohen Kraft einher, wodurch der Vergleich erschwert wird. Weiterhin ist mit der SFA die gesamte  $F/R(D)$ -Kurve messbar, d.h. dass auch die attraktiven Wechselwirkungen gemessen werden können, was mit der TFPB nicht möglich ist. Der Grund dafür ist, dass bei der TFPB der Druck vorgegeben und die Filmdicke gemessen wird. Bei der SFA wird dagegen der Abstand der Oberflächen vorgegeben und die Kraft, die bei diesem Abstand wirkt, gemessen. Ein Vorteil der SFA ist, dass weitaus mehr Systeme als mit der TFPB untersucht werden können, da bei letzterer die Filmstabilität die Auswahl des Systems einschränkt. Der Vorteil der TFPB dagegen ist, dass keine festen Oberflächen präpariert werden müssen, was sehr schwierig und zeitaufwendig sein kann.

Eine im Vergleich zur SFA experimentell weniger aufwendige Methode ist die MASIF- (*Measurement and Analysis of Surface Interaction Forces*) Technik, mit welcher in dieser Arbeit Untersuchungen durchgeführt wurden. Im Gegensatz zur SFA werden Wechselwirkungen zwischen zwei kugelförmigen Glasoberflächen gemessen. Hydrophobe Oberflächen erhält man durch direkte Silanierung des Glases oder durch Bedampfen mit Gold und anschließende Thiolierung. Bei dieser Technik ist eine interferometrische Bestimmung der Filmdicke nicht möglich, der Abstand kann nur über die Position der beiden Oberflächen zueinander berechnet werden. Die MASIF-Technik ist im Detail in Kapitel 7.5 dargestellt.

Die MASIF-Technik ist im Gegensatz zur SFA eine dynamische Methode. Die beiden Oberflächen werden einander kontinuierlich angenähert, sind also immer in Bewegung. Dadurch kommt es zu sogenannten hydrodynamischen Effekten, die die gemessene Kraft verfälschen. Diese hydrodynamischen Effekte rufen eine zusätzliche Repulsion hervor, wenn die Oberflächen sich einander annähern oder eine zusätzliche Attraktion, wenn sich die Oberflächen voneinander entfernen. Dieser Effekt muss für den Vergleich zwischen MASIF- und TFPB-Ergebnissen ausgeschlossen oder zumindest berechnet werden können. Dazu können entweder langsame Annäherungsraten verwendet werden oder es kann eine hydrodynamische Korrektur durchgeführt werden, indem die hydrodynamische Kraft  $F_H$  von der Gesamtkraft  $F$  abgezogen wird.  $F_H$  ist definiert als [69, 70, 71]

$$\frac{F_H}{R} = \frac{3\pi\eta R}{2D} \frac{d(D-2D_S)}{dt}, \quad (3.9)$$

wobei  $\eta$  die Viskosität der Lösung und  $D$  der Oberflächenabstand zur Zeit  $t$  ist.  $D_S$  ist der Abstand, der der "plane of no shear" entspricht, und damit ein Maß für die Dicke der "unbeweglichen" Flüssigkeit auf den festen Oberflächen ist. Die lokale Annäherungsrate der Oberflächen ( $d(D-2D_S)/dt$ ) ändert sich, wenn die Oberflächen miteinander wechselwirken und kann daher direkt aus den experimentellen Daten ermittelt werden.

Bei Untersuchungen mit der MASIF-Technik macht man die Beobachtung, dass die hydrophoben Oberflächen nur mit großer Kraft wieder getrennt werden können, wenn sie einmal in Kontakt waren. Dieses Phänomen nennt man Adhäsion. Sie entsteht dadurch, dass es für das System ungünstig ist, wenn Wassermoleküle zwischen die hydrophoben Oberflächen eindringen. Daher muss dafür eine höhere Energie aufgewendet werden. Die Adhäsionskraft  $F_{Ad}$  ist definiert als

$$\frac{F_{Ad}}{R} = -4\pi\sigma_{SL}. \quad (3.10)$$

$\sigma_{SL}$  ist die Oberflächenenergie. Die Adhäsion hydrophober Oberflächen in Wasser beträgt etwa  $F/R = 600 \text{ mN m}^{-1}$ , was etwa der Oberflächenenergie von  $\sigma_{SL} = 50 \text{ mN m}^{-1}$  für die Kohlenwasserstoff-Wasser-Grenzfläche entspricht. [59]

### 3.2 Thin film pressure balance

Die Wechselwirkungen in freistehenden Flüssigkeitsfilmen wurden mit einer *thin film pressure balance* und der von *Mysels* [50], *Exerowa* [51, 52] und *Bergeron* [20] entwickelten *porous plate*-Technik gemessen. Die Apparatur wie auch die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 7.4 genau dargestellt. Deshalb werden hier nur die Ergebnisse gezeigt und diskutiert.

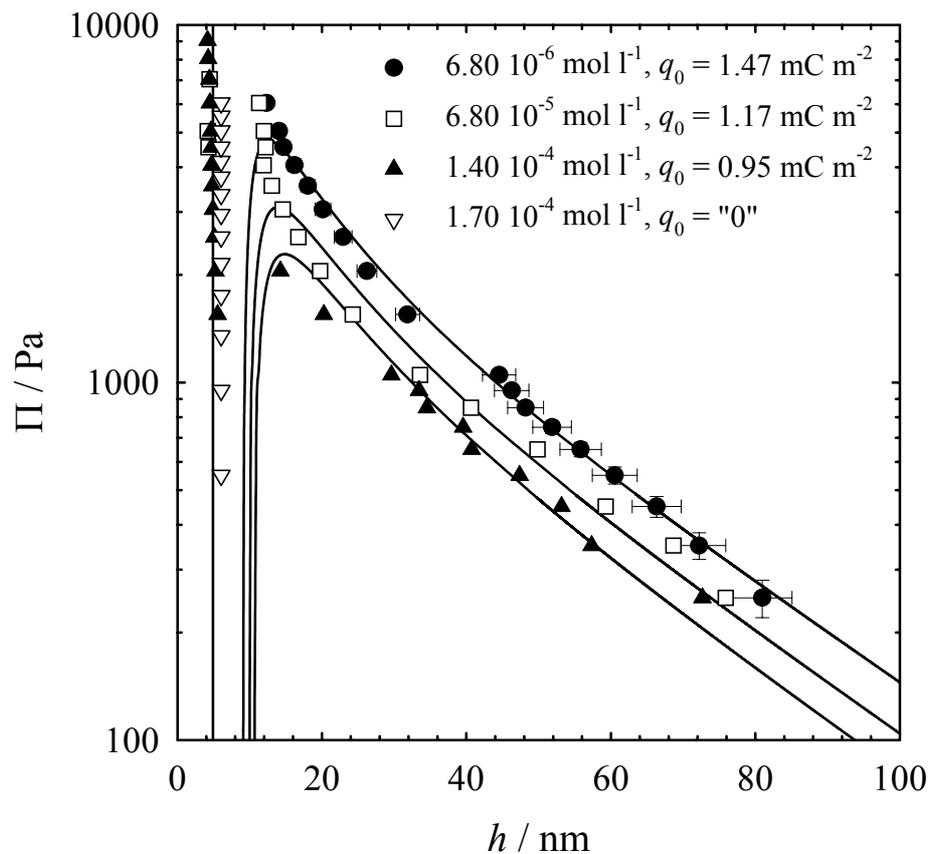
#### 3.2.1 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dünne Flüssigkeitsfilme von wässrigen Lösungen nichtionischer Tenside untersucht.  $\Pi(h)$ -Kurven von nichtionischen Tensiden sind bisher nur in wenigen Arbeiten thematisiert worden, wobei das Hauptaugenmerk auf drei bestimmten Tensiden lag: die Alkylpolyglykoether  $C_{10}E_4$  [72, 73] und  $C_{10}E_8$  [73] sowie *n*-Oktyl- $\beta$ -D-Glucosid ( $\beta$ - $C_8G_1$ ) [11, 12]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Alkylpolyglykoether Tetraethylenglykol-Monodecylether ( $C_{10}E_4$ ) und Hexaethylenglykol-Monododecylether ( $C_{12}E_6$ ) sowie das Zuckertensid *n*-Dodecyl- $\beta$ -D-Maltosid ( $\beta$ - $C_{12}G_2$ ) für die Untersuchungen verwendet. Die Salzkonzentration aller untersuchter Tensidlösungen betrug  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl, um eine konstante Ionenstärke zu garantieren. Für die Berechnungen der DLVO-Theorie wurde die nicht-lineare *Poisson-Boltzmann*-Gleichung und ein Algorithmus nach *Chan et al.* [64] sowie eine *Hamaker*-Konstante von  $A = 3.7 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  für das Luft-Wasser-Luft-System verwendet. Die beispielhaft angegebenen Fehlerbalken geben einen Fehler von  $\pm 30 \text{ Pa}$  für den Druck an, der aus der Unsicherheit der Messung des hydrostatischen Drucks im Glasrohr des Filmhalters herrührt, und  $\pm 5 \%$  für die Filmstärke. Diese Fehler sind in allen  $\Pi(h)$ -Kurven gleich.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse für  $\beta$ - $C_{12}G_2$  gezeigt und diskutiert, anschließend dann die für  $C_{12}E_6$  und  $C_{10}E_4$ , wobei von letzterem drei Proben mit unterschiedlicher Reinheit untersucht wurden. Es sei darauf hingewiesen, dass alle hier vorgestellten  $\Pi(h)$ -Kurven publiziert sind [39, 41, 40].

$\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$ 

Es wurden vier verschiedene Konzentrationen von  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  untersucht:  $6.80 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $1.70 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Die beiden niedrigsten Konzentrationen liegen unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (*critical micelle concentration*, cmc), die beiden höchsten in der Nähe der cmc ( $\text{cmc}(\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2) = 1.52 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ). Mit diesen Lösungen wurden  $\Pi(h)$ -Kurven aufgenommen, die in Abb. 3.3 dargestellt sind.



**Abb. 3.3:** Spaltdruck  $\Pi$  als Funktion der Filmdicke  $h$  für das Zuckertensid  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  bei vier verschiedenen Konzentrationen in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl-Lösung:  $6.80 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  (●),  $6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  (□),  $1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (▼) und  $1.70 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (▽). Die angepassten Kurven entsprechen den DLVO-Fits bei konstanter Oberflächenladung mit  $q_0 = 1.47 \text{ mC m}^{-2}$ ,  $q_0 = 1.17 \text{ mC m}^{-2}$  und  $q_0 = 0.95 \text{ mC m}^{-2}$  für die Konzentrationen  $6.80 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Die senkrechte Linie, die den NBF beschreibt, ist nicht gerechnet, sondern ein Mittelwert der experimentell bestimmten Filmdicken. [39]

In Abb. 3.3 ist zu sehen, dass mit steigendem Druck die Filmdicke des CBF kontinuierlich abnimmt. Außerdem nimmt die Filmdicke bei einem konstanten Druck mit steigender Tensidkonzentration ab, die Kurven sind parallel verschoben. Weiterhin nimmt die Tendenz, einen NBF zu bilden, mit steigender Tensidkonzentration zu. Für die niedrigste Konzentration ist noch kein NBF zu beobachten, erst die Lösung mit  $6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$   $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  bildet bei etwa 5000 Pa einen NBF. Für die dritte Konzentration ( $1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) erfolgt der Übergang

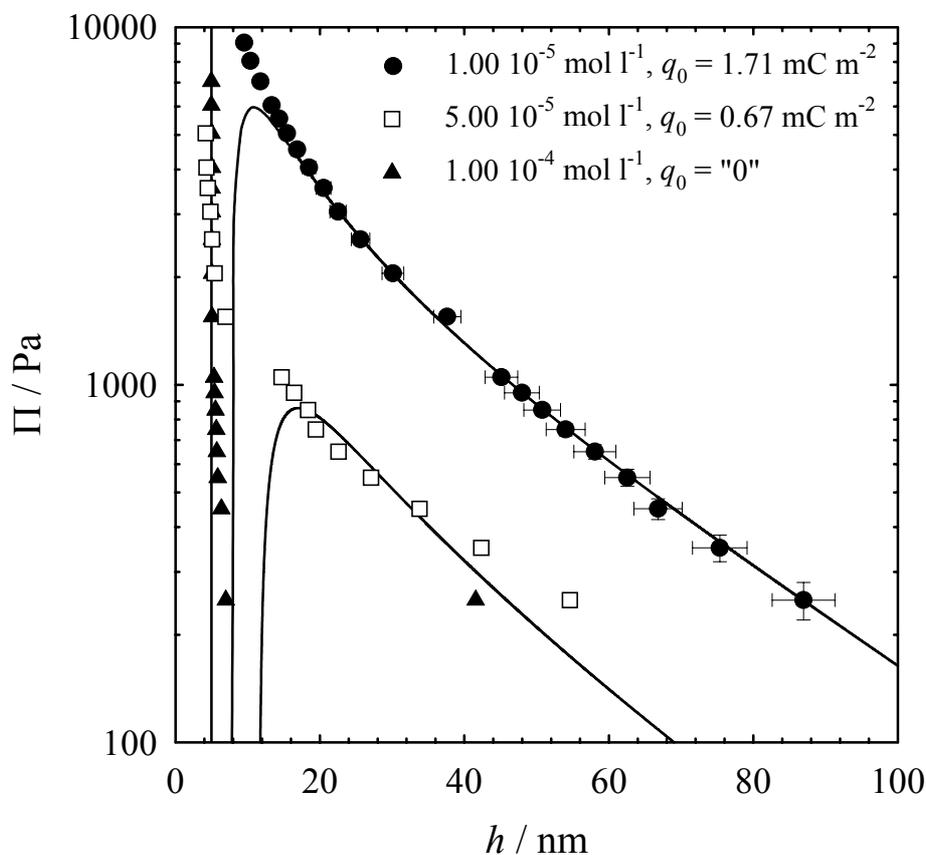
bereits bei 2000 Pa und für die höchste Konzentration ( $1.70 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) ist nur noch die Bildung eines NBF zu beobachten. Die CBFs können mit Hilfe der DLVO-Theorie unter der Annahme konstanter Oberflächenladung beschrieben werden, was zu Oberflächenpotentialen von  $\Psi = 54 \text{ mV}$ ,  $\Psi = 44 \text{ mV}$  und  $\Psi = 38 \text{ mV}$  für die Lösungen mit  $6.80 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$   $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  führt. Mit Hilfe der *Grahame*-Gleichung (Gl. 3.7) kann man aus diesen Oberflächenpotentialen die Oberflächenladung  $q_0$  berechnen. Man erhält  $q_0 = 1.47 \text{ mC m}^{-2}$ ,  $q_0 = 1.17 \text{ mC m}^{-2}$  und  $q_0 = 0.95 \text{ mC m}^{-2}$  für die jeweilige Konzentration. Berechnungen unter Annahme konstanten Oberflächenpotentials wurden nicht durchgeführt, da *Karraker* [62] gefunden hat, dass die Oberflächenladung als Funktion der Filmdicke konstant bleibt, das Oberflächenpotential sich hingegen mit der Filmdicke ändert. Für die höchste Konzentration findet man keine elektrostatischen Wechselwirkungen mehr. Der Grund dafür ist, dass die Ladung auf den Oberflächen und damit die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen so klein sind, dass sie bereits bei den kleinsten in dieser Arbeit angelegten Drücken überwunden werden können. Das heißt, dass der angelegte Druck größer ist als der elektrostatische Anteil am Spaltdruck ( $P > \Pi_{\text{elek}}$ ). Könnten kleinere Drücke angelegt werden, z.B. bei der Verwendung einer Sheludko-Zelle, wären die elektrostatischen Wechselwirkungen messbar. *Muruganathan et al.* [74] haben mit einer Sheludko-Zelle (also bei kleinen Drücken) Messungen für  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  bei  $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  durchgeführt und für Salzkonzentrationen bis  $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  CBFs erhalten. Da in der vorliegenden Arbeit bei einem sehr viel geringeren Salzgehalt gearbeitet wurde, sollte für sehr kleine Drücke bei hohen Tensidkonzentrationen ein CBF erhalten werden, weil die Tendenz, einen NBF zu bilden mit steigendem Salzgehalt steigt. Das bestätigt, dass  $P > \Pi_{\text{elek}}$  und daher die elektrostatischen Wechselwirkungen mit unseren Möglichkeiten nicht messbar sind. Zusammenfassend kann man sagen, dass mit zunehmender Tensidkonzentration die Oberflächenladung abnimmt. Außerdem nimmt die Tendenz zu, einen NBF zu bilden, der CBF wird dagegen destabilisiert.

Unerwartet war der ausgeprägte "up-turn" der  $\Pi(h)$ -Kurven für geringe Filmdicken, der für  $c = 6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  besonders ausgeprägt ist. Mit up-turn ist gemeint, dass die Stabilität der gemessenen Filme die durch die DLVO-Theorie vorhergesagte überschreitet. Der Filmriss bzw. der Übergang vom CBF zum NBF erfolgt nicht beim Maximum der DLVO-Theorie, sondern bei höheren Drücken. Allerdings wurden unterschiedliche Beobachtungen gemacht: Der up-turn variierte zwischen 1000 und 3000 Pa über dem aus der DLVO-Theorie berechneten Maximum. Ein leichter Trend zum up-turn ist auch für  $c = 6.80 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  zu

beobachten, für  $c = 1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  trat er nicht mehr auf. Mögliche Ursachen werden in Kap. 3.2.2 diskutiert.

### $\text{C}_{12}\text{E}_6$

Es wurden drei unterschiedliche Konzentrationen von  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  untersucht:  $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Die beiden kleineren Konzentrationen liegen unterhalb, die größte liegt oberhalb der cmc ( $\text{cmc}(\text{C}_{12}\text{E}_6) = 8.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ). Die  $\Pi(h)$ -Kurven dieser Lösungen sind in Abb. 3.4 dargestellt.



**Abb. 3.4:** Spaltdruck  $\Pi$  als Funktion der Filmdicke  $h$  für das nichtionische Tensid  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  bei drei verschiedenen Konzentrationen in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl-Lösung:  $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  (●),  $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  (□) und  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (▲). Die angepassten Kurven entsprechen den DLVO-Fits bei konstanter Oberflächenladung mit  $q_0 = 1.71 \text{ mC m}^{-2}$  und  $q_0 = 0.67 \text{ mC m}^{-2}$  für die Konzentrationen  $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Die senkrechte Linie, die den NBF beschreibt, ist ein Mittelwert der gemessenen Filmdicken. [40]

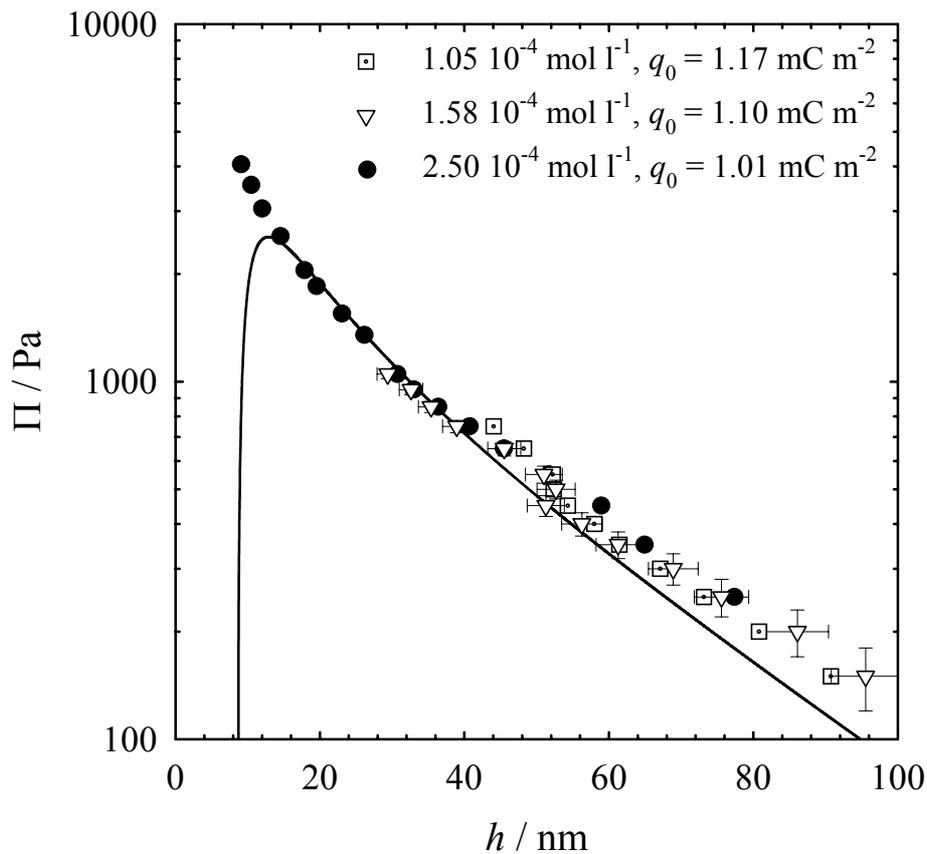
Qualitativ zeigen die Ergebnisse für  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  das gleiche Verhalten wie die für  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$ . Für die niedrigste Konzentration ( $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) findet man einen CBF, der über den gesamten untersuchten Druckbereich stabil ist. Der DLVO-Fit unter der Annahme konstanter Oberflächenladung gibt für diese Konzentration ein Oberflächenpotential von  $\Psi = 60 \text{ mV}$  und damit eine Oberflächenladung von  $q_0 = 1.71 \text{ mC m}^{-2}$ . Erhöht man die Tensid-Konzentration

auf  $5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , verschiebt sich der CBF zu niedrigeren Filmdicken. Das Oberflächenpotential sinkt auf  $\Psi = 28 \text{ mV}$  und die Oberflächenladung auf  $q_0 = 0.67 \text{ mC m}^{-2}$ . Weiterhin findet man für diese Tensidkonzentration einen Übergang vom CBF zu NBF bei etwa 1500 Pa. Für die höchste Tensidkonzentration ( $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) findet man ausschließlich einen NBF, der über den gesamten untersuchten Druckbereich stabil ist. Hier ist also die Oberflächenladung so klein, dass der angelegte Druck größer ist als der elektrostatische Anteil am Spaltdruck ( $P > \Pi_{\text{elek}}$ ) und daher keine elektrostatischen Wechselwirkungen mehr beobachtet werden. Mit einem anderen Aufbau (Sheludko-Zelle) wäre es möglich, bei kleineren Drücken zu messen und evtl. einen CBF zu beobachten [75, 72, 74]. Zusammenfassend kann man hier feststellen, dass auch für  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  (analog zu  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$ ) mit steigender Tensidkonzentration die Oberflächenladung abnimmt und die Tendenz, einen NBF zu bilden, zunimmt. Gleichzeitig beobachtet man eine Destabilisierung des CBF.

Auch für  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  beobachtet man einen up-turn, wie er schon für  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  beobachtet wurde. Die gemessenen Kurven überschreiten die von der DLVO-Theorie vorhergesagten Maxima, der CBF ist also stabiler als vorhergesagt. Für die Diskussion dieses Phänomens sei wiederum auf Kapitel 3.2.2 verwiesen.

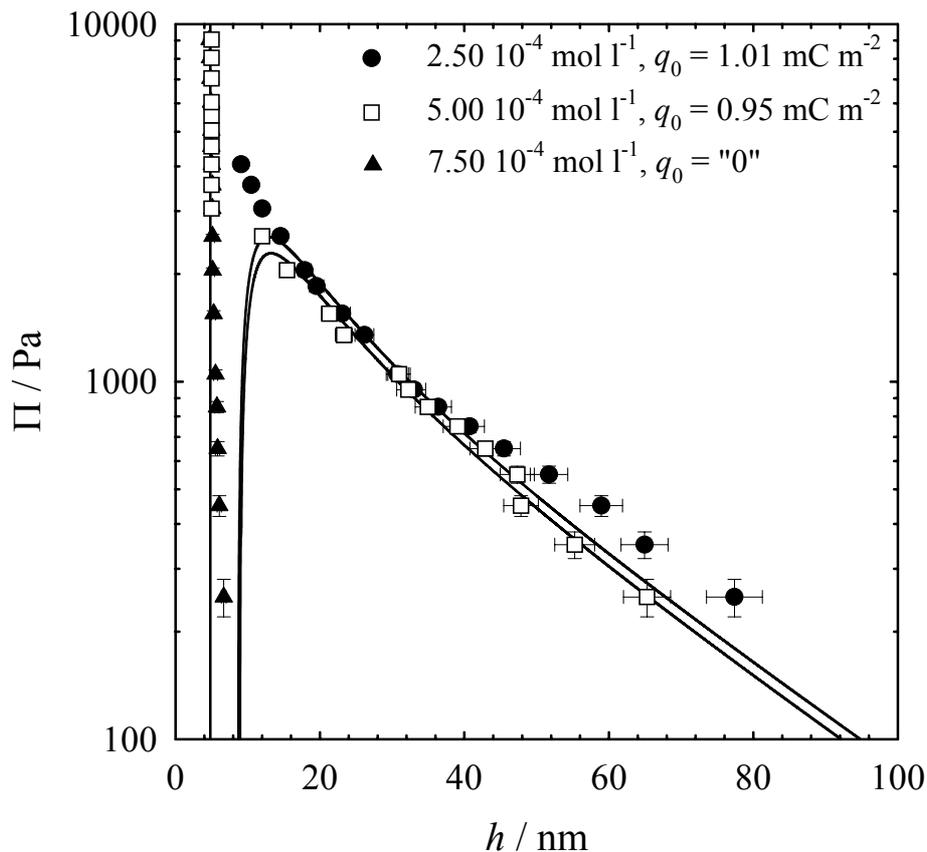
#### **$\text{C}_{10}\text{E}_4$**

Es wurden fünf unterschiedliche Konzentrationen von  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  untersucht:  $1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Die vier kleineren Konzentrationen liegen unterhalb der cmc, die höchste nahe an der cmc ( $\text{cmc} = 8.60 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ). Die erhaltenen  $\Pi(h)$ -Kurven sind in den Abb. 3.5 und 3.6 dargestellt. In Abb. 3.5 sind die drei kleineren Konzentrationen, in Abb. 3.6 die drei größeren Konzentrationen gezeigt, wobei die Kurve für die Lösung mit  $2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  Tensid in beiden Abbildungen dargestellt ist.



**Abb. 3.5:** Spaltdruck  $\Pi$  als Funktion der Filmdicke  $h$  für das nichtionische Tensid  $C_{10}E_4$  bei drei verschiedenen Konzentrationen in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl-Lösung:  $1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ( $\square$ ),  $1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ( $\nabla$ ) und  $2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ( $\bullet$ ). Die angepasste Kurve entspricht einem DLVO-Fit bei konstanter Oberflächenladung mit  $q_0 = 1.10 \text{ mC m}^{-2}$ . Die Fits mit  $q_0 = 1.17 \text{ mC m}^{-2}$  und  $q_0 = 1.01 \text{ mC m}^{-2}$  sind nicht gezeigt. [41]

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Kurve für die Tensidkonzentration von  $c = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  in Abb. 3.5 nicht gezeigt. Bei dieser Konzentration ist der CBF bis zu 300 Pa stabil, für Drücke größer 300 Pa tritt ein Filmriss auf. Für die geringste gezeigte Konzentration ( $c = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) findet man einen CBF, der bis zu 700 Pa stabil ist. Die Stabilität des CBF nimmt mit steigender Konzentration weiter zu: Für die zweite Konzentration ( $c = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) ist der Film bereits bis 1000 Pa stabil, für die dritte ( $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) bis 4000 Pa. Dabei ändert sich die Dicke des CBF kaum, d.h. dass sich die Oberflächenladung mit der Konzentration nur minimal ändert. Für die drei verschiedenen Konzentrationen erhält man  $q_0 = 1.17 \text{ mC m}^{-2}$ ,  $q_0 = 1.10 \text{ mC m}^{-2}$  und  $q_0 = 1.01 \text{ mC m}^{-2}$ . Die Bildung eines NBF wird für die drei kleineren Konzentrationen nicht beobachtet.



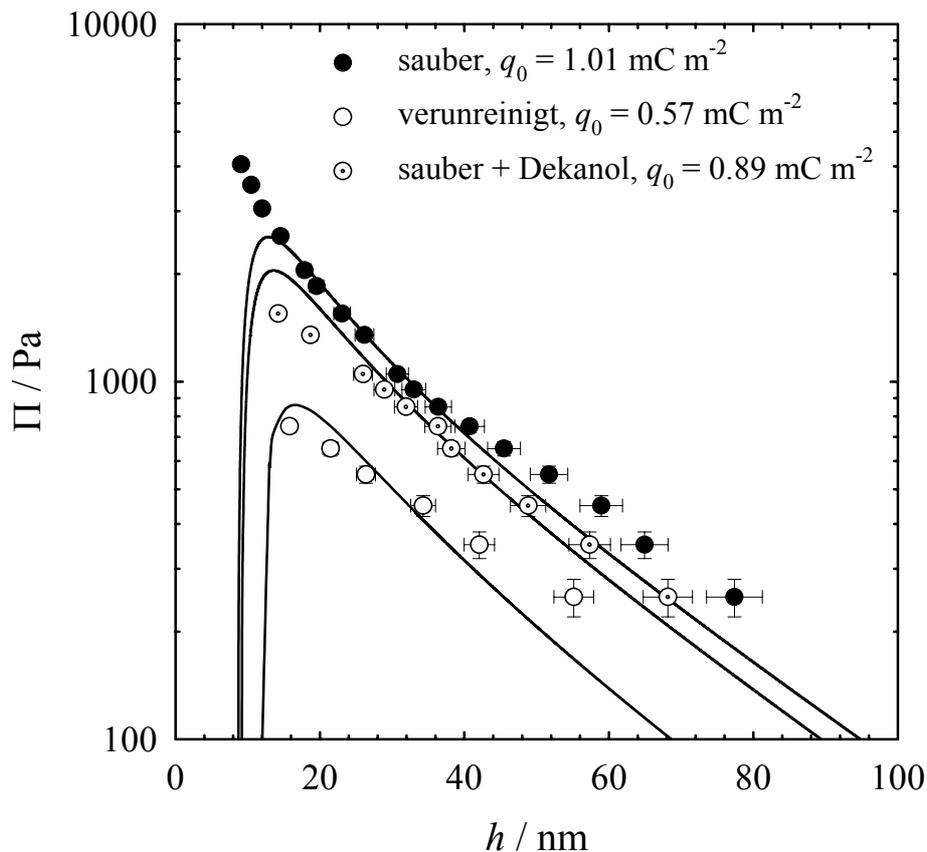
**Abb. 3.6:** Spaltdruck  $\Pi$  als Funktion der Filmdicke  $h$  für das nichtionische Tensid  $C_{10}E_4$  bei drei verschiedenen Konzentrationen in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl-Lösung:  $2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ( $\bullet$ ),  $5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ( $\square$ ) und  $7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ( $\blacktriangle$ ). Die angepassten Kurven entsprechen den DLVO-Fits bei konstanter Oberflächenladung mit  $q_0 = 1.01 \text{ mC m}^{-2}$  und  $q_0 = 0.95 \text{ mC m}^{-2}$  für die Konzentrationen  $2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Die senkrechte Linie, die den NBF beschreibt, ist ein Mittelwert der gemessenen Filmdicken. [41]

In Abb. 3.6 sind die  $\Pi(h)$ -Kurven für die drei höheren Konzentrationen gezeigt, die erste ( $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) war bereits in Abb. 3.5 dargestellt. Für diese findet man einen CBF, der bis zu 4000 Pa stabil ist. Erhöht man die Konzentration auf  $5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , wird der CBF gering zu niedrigeren Filmdicken verschoben, d.h. dass das Oberflächenpotential und die Oberflächenladung leicht erniedrigt werden. Für die Konzentration  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  wurde  $\Psi = 40 \text{ mV}$  und  $q_0 = 1.01 \text{ mC m}^{-2}$  berechnet, für  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$   $\Psi = 38 \text{ mV}$  und  $q_0 = 0.95 \text{ mC m}^{-2}$ . Weiterhin findet man für letztere Konzentration einen Übergang vom CBF zum NBF bei etwa 2500 Pa. Der NBF ist dann bis zum höchsten untersuchten Druck stabil. Für die höchste untersuchte Konzentration ( $c = 7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) findet man nur noch einen NBF, der über den gesamten untersuchten Druckbereich stabil ist. Es werden keine elektrostatischen Wechselwirkungen mehr beobachtet, weil die Oberflächenladung so klein ist, dass der angelegte Druck größer ist als der elektrostatische Anteil am Spaltdruck ( $P > \Pi_{\text{elek}}$ ). Kolarov et al. [72] haben mit einer Sheludko-Zelle Messungen für  $C_{10}E_4$  bei  $5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  durchgeführt und für Salzkonzentrationen bis  $3.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  CBFs erhalten. In der

vorliegenden Arbeit wurde dagegen mit einer sehr viel geringeren Salzkonzentration gearbeitet, wodurch die Vermutung gerechtfertigt ist, dass man für sehr kleine Drücke ebenfalls einen CBF erhalten würde und damit die Annahme  $P > \Pi_{\text{elek}}$  bestätigt würde. Für  $C_{10}E_4$  kann man also zusammenfassen, dass mit zunehmender Tensidkonzentration der CBF zunächst stabilisiert wird, was im Widerspruch zu den Ergebnissen von  $\beta$ - $C_{12}G_2$  und  $C_{12}E_6$  steht. Erst bei höheren Konzentrationen ist ein analoger Gang der Stabilität der CBFs für  $C_{10}E_4$  zu beobachten, wie er für die beiden anderen Tensidsysteme gefunden wurde. Der Grund dafür wird in Kapitel 3.2.2 diskutiert.

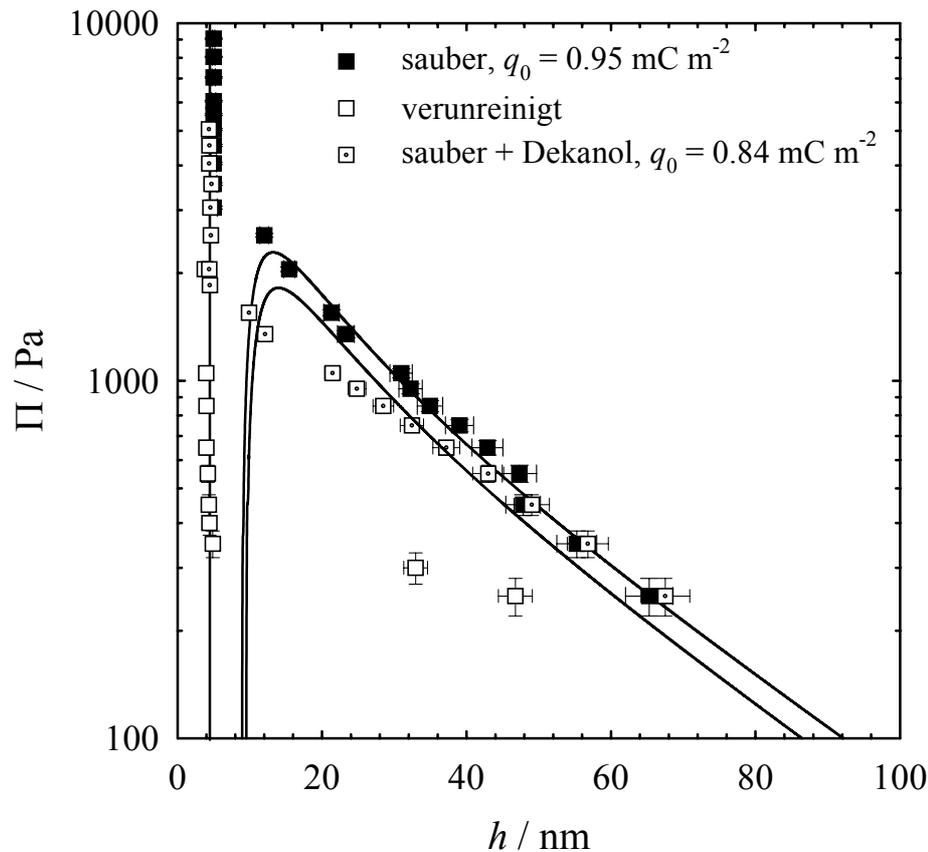
Auch für  $C_{10}E_4$  beobachtet man einen up-turn, wie er schon für  $\beta$ - $C_{12}G_2$  und  $C_{12}E_6$  beobachtet wurde. Die gemessenen Kurven überschreiten die von der DLVO-Theorie vorhergesagten Maxima, der CBF ist also stabiler als vorhergesagt. Für die Diskussion dieses Phänomens sei wiederum auf Kapitel 3.2.2 verwiesen.

Neben dem reinen  $C_{10}E_4$ -System wurden zwei weitere Proben des Tensids mit unterschiedlichen Verunreinigungen untersucht. Die Verunreinigungen der einen Probe resultierten aus der Zersetzung von  $C_{10}E_4$  in Tenside mit kürzeren Kopfgruppen. Diese Zersetzung wird durch Hitze und Licht hervorgerufen [76, 77, 78]. Bei der dritten Probe wurde Dekanol zugesetzt, um die Verunreinigungen bzw. die letzte Stufe der Verunreinigung zu simulieren.  $C_{10}E_4$  und Dekanol standen dabei im Verhältnis von 50:1. In den Abb. 3.7 bis 3.9 werden die drei Proben von  $C_{10}E_4$  miteinander verglichen. Es wurden dabei drei Konzentrationen untersucht, für die die Kurven für die saubere Probe bereits in Abb. 3.6 gezeigt wurden:  $2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . In den folgenden drei Abbildungen werden die Ergebnisse der drei Proben für jeweils eine Konzentration gezeigt.



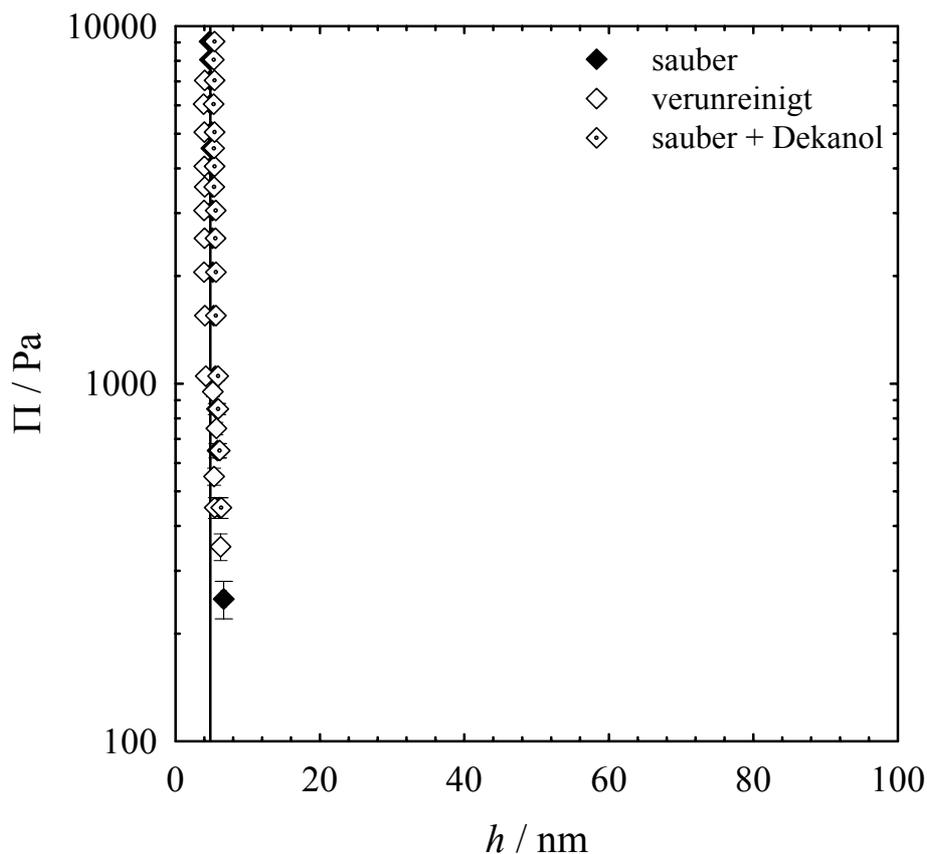
**Abb. 3.7:** Spaltdruck  $\Pi$  als Funktion der Filmdicke  $h$  für das nichtionische Tensid  $C_{10}E_4$  für drei verschiedenen Proben mit unterschiedlichen Reinheiten in  $1.0010^{-4}$  mol  $l^{-1}$  NaCl-Lösung. Die Tensidkonzentration entspricht  $2.50 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ : saubere Probe (●), verunreinigte Probe (○) und mit Dekanol im Verhältnis 50:1 versetzte Probe (⊙). Die angepassten Kurven entsprechen den DLVO-Fits bei konstanter Oberflächenladung mit  $q_0 = 1.01$  mC  $m^{-2}$ ,  $q_0 = 0.57$  mC  $m^{-2}$  und  $q_0 = 0.89$  mC  $m^{-2}$  für die drei verschiedenen Proben. [41]

Abb. 3.7 zeigt die Ergebnisse für die drei unterschiedlichen Proben bei einer Tensidkonzentration von  $c = 2.50 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ . Wie oben schon diskutiert, bildet die saubere Probe einen CBF, der etwa bis 4000 Pa stabil ist. Für die verunreinigte Probe findet man ebenfalls einen CBF, allerdings ist er zu geringeren Filmdicken verschoben und nur bis etwa 800 Pa stabil. Eine Verschiebung des CBF zu geringeren Filmdicken findet man auch für die mit Dekanol versetzte Probe, allerdings ist sie hier nicht so stark wie für die verunreinigte Probe. Alle drei Kurven können mit der DLVO-Theorie unter der Annahme konstanter Oberflächenladung beschrieben werden. Dabei erhält man Oberflächenpotentiale  $\Psi$  von  $\Psi = 40$  mV,  $\Psi = 24$  mV und  $\Psi = 36$  mV für die saubere, die verunreinigte und die mit Dekanol versetzte Probe. Daraus ergeben sich Oberflächenladungen  $q_0$  von  $q_0 = 1.01$  mC  $m^{-2}$ ,  $q_0 = 0.57$  mC  $m^{-2}$  und  $q_0 = 0.89$  mC  $m^{-2}$ . Die Oberflächenladung nimmt also in Anwesenheit der hier untersuchten Verunreinigungen ab und der CBF wird destabilisiert, d.h. er reißt bei geringeren Drücken. Dabei ist der Einfluss der Verunreinigungen in der verunreinigten Probe größer als der in der Probe, die mit Dekanol versetzt wurde.



**Abb. 3.8:** Spaltdruck  $\Pi$  als Funktion der Filmdicke  $h$  für das nichtionische Tensid  $C_{10}E_4$  für drei verschiedenen Proben mit unterschiedlichen Reinheiten in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl-Lösung. Die Tensidkonzentration entspricht  $5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ : saubere Probe (■), verunreinigte Probe (□) und mit Dekanol im Verhältnis 50:1 versetzte Probe (◻). Die angepassten Kurven entsprechen den DLVO-Fits bei konstanter Oberflächenladung mit  $q_0 = 0.95 \text{ mC m}^{-2}$  und  $q_0 = 0.84 \text{ mC m}^{-2}$  für die saubere und die mit Dekanol versetzte Probe. Die senkrechte Linie, die den NBF beschreibt, ist ein Mittelwert der gemessenen Filmdicken. [41]

In Abb. 3.8 sind die  $\Pi(h)$ -Kurven für die drei verschiedenen Proben für eine Tensidkonzentration von  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  dargestellt. Für die saubere Probe findet man einen CBF, der bei etwa 2500 Pa in einen NBF übergeht. Dieser ist dann bis zu den höchsten untersuchten Drücken stabil. Für die verunreinigte Probe findet man keinen stabilen CBF mehr, der Übergang zum NBF erfolgt bereits bei 300 Pa. Für die mit Dekanol verunreinigte Probe findet man eine Verschiebung des CBF zu niedrigeren Filmdicken und einen Übergang zum NBF bereits bei etwa 1500 Pa. Die Kurve der sauberen und der mit Dekanol verunreinigten Probe kann man mit der DLVO-Theorie unter der Annahme konstanter Oberflächenladung beschreiben und erhält dabei Oberflächenpotentiale  $\Psi$  von  $\Psi = 38 \text{ mV}$  und  $\Psi = 34 \text{ mV}$  und daraus Oberflächenladungen  $q_0$  von  $q_0 = 0.95 \text{ mC m}^{-2}$  und  $q_0 = 0.84 \text{ mC m}^{-2}$  für die saubere und die mit Dekanol verunreinigte Probe. Auch hier destabilisieren die Verunreinigungen den CBF wieder, was einen früheren Übergang zum NBF bewirkt.



**Abb. 3.9:** Spaltdruck  $\Pi$  als Funktion der Filmdicke  $h$  für das nichtionische Tensid  $C_{10}E_4$  für drei verschiedenen Proben mit unterschiedlichen Reinheiten in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl-Lösung. Die Tensidkonzentration entspricht  $7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ : saubere Probe ( $\blacklozenge$ ), verunreinigte Probe ( $\diamond$ ) und mit Dekanol im Verhältnis 50:1 versetzte Probe ( $\diamond$ ). Die senkrechte Linie, die den NBF beschreibt, ist ein Mittelwert der gemessenen Filmdicken. [41]

In Abb. 3.9 sind die  $\Pi(h)$ -Kurven für die drei unterschiedlichen  $C_{10}E_4$ -Proben bei einer Konzentration von  $c = 7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  dargestellt. Man findet keinen Unterschied mehr, alle drei Proben bilden einen NBF, der über den gesamten untersuchten Druckbereich stabil ist. Die Verunreinigungen haben also bei Konzentrationen nahe der cmc keinen Einfluss.

### 3.2.2 Diskussion

Im Folgenden sollen die oben dargestellten Ergebnisse diskutiert und miteinander verglichen werden. Dabei werden verschiedene Aspekte betrachtet. Zuerst wird der Einfluss der Oberflächenladungen auf die Filmdicke und anschließend die Filmstabilität diskutiert, bevor der Einfluss von Verunreinigungen auf Filmdicke und Filmstabilität näher erläutert wird.

#### Oberflächenladung

In den Abb. 3.3 bis 3.6 sind  $\Pi(h)$ -Kurven für die drei Tenside  $\beta\text{-}C_{12}G_2$ ,  $C_{12}E_6$  und  $C_{10}E_4$  bei verschiedenen Konzentrationen gezeigt. Die Kurven wurden mit Hilfe der DLVO-Theorie

unter der Annahme konstanter Oberflächenladung analysiert, wodurch die Oberflächenpotentiale  $\Psi$  erhalten und mit Gl. 3.10 in die dazugehörigen Oberflächenladungen  $q_0$  umgerechnet wurden. Diese Ergebnisse und die daraus berechnete *area per charge* sowie die Grenzflächenexzesskonzentration  $\Gamma$  sind für die drei Tenside in den Tabellen 3.1 bis 3.3 aufgeführt und in Abb. 3.10 dargestellt.

Es stellt sich die Frage nach der Ursache der Oberflächenladungen bei Filmen, die durch nichtionische Tenside stabilisiert werden. In der Literatur hat sich die Annahme durchgesetzt, dass OH<sup>-</sup>-Ionen, die durch die Eigendissoziation des Wassers entstehen, an der Grenzfläche adsorbieren [79, 73, 80, 53, 39]. Andere Möglichkeiten wie ionische, grenzflächenaktive Verunreinigungen des Tensids oder HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Adsorption (aus in Wasser gelöstem CO<sub>2</sub>) sind durch verschiedene Messungen ausgeschlossen worden [73, 80]. In den Tabellen 3.1 - 3.3 zeigt sich, dass sich die Oberflächenladung bei kleinen Konzentrationen mit zunehmender Tensidkonzentration zunächst nicht ändert. Erst bei Annäherung an die cmc, d.h. ab etwa 1/10 cmc, sinkt  $q_0$  merklich. Dieses Verhalten wurde auch für andere nichtionische Tenside gefunden [81, 11, 73, 39] und steht im Gegensatz zur Adsorption der Tenside, die bei geringen Konzentrationen stark ansteigt, für Konzentrationen in der Nähe der cmc aber nahezu konstant bleibt. Dieser gegenläufige Trend ist in Abb. 3.10 für alle drei Tenside gezeigt.

Man kann also die Abnahme der Oberflächenladung nicht mit simpler Verdrängung der OH<sup>-</sup>-Ionen von der Grenzfläche durch die Tensidmoleküle erklären. Wie bereits erwähnt, haben *Karraker* und *Radke* [73] die gleichen Beobachtungen für Untersuchungen mit nichtionischen C<sub>i</sub>E<sub>j</sub>-Tensiden gemacht und ein Modell aufgestellt, um dieses Verhalten zu erklären. Bei diesem Modell gibt es an der Grenzfläche zwei unterschiedliche Adsorptionsstellen S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub>. An der Stelle S<sub>1</sub> adsorbieren ausschließlich Tensidmoleküle, an der Stelle S<sub>2</sub> konkurrieren die Tensidmoleküle mit den OH<sup>-</sup>-Ionen. Bei geringen Tensidkonzentrationen sind genügend Plätze S<sub>1</sub> frei, so dass keine Konkurrenz besteht und die Oberflächenladung konstant bleibt. Mit steigender Konzentration sinkt die Anzahl der freien Stellen S<sub>1</sub>, bis schließlich alle besetzt sind und nun Tensidmoleküle und OH<sup>-</sup>-Ionen um die Stellen S<sub>2</sub> konkurrieren. Dabei sinkt dann die Oberflächenladung, weil OH<sup>-</sup>-Ionen verdrängt werden. Mit diesem Modell lässt sich zwar erklären, warum die Oberflächenladung erst bei höheren Tensidkonzentrationen sinkt, allerdings liefert es nur eine qualitative Erklärung. Das Modell beschreibt die  $\Pi(h)$ -Kurven weder quantitativ noch ist einzusehen, dass es an einer flüssigen Grenzfläche unterschiedliche Adsorptionsplätze geben soll.

**Tab. 3.1:** Untersuchte Konzentrationen von  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$ , dazugehörige Oberflächenexzesskonzentrationen  $\Gamma$ , Oberflächenpotentiale  $\Psi$ , Oberflächenladungen  $q_0$  und *area per charge*. Die  $\Pi(h)$ -Kurve für  $c = 3.40 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  ist in Abb. 3.3 nicht dargestellt.

$c$ mol l <sup>-1</sup>	$c / \text{cmc}$	$\Gamma$ mol m <sup>-2</sup>	$\Psi$ mV	$q_0$ mC m <sup>-2</sup>	<i>area/charge</i> nm <sup>2</sup>
$6.80 \cdot 10^{-6}$	0.045	$2.3 \cdot 10^{-6}$	56	1.55	100
$3.40 \cdot 10^{-5}$	0.224	$4.0 \cdot 10^{-6}$	56	1.55	100
$6.80 \cdot 10^{-5}$	0.447	$4.3 \cdot 10^{-6}$	45	1.17	130
$1.40 \cdot 10^{-4}$	0.921	$4.5 \cdot 10^{-6}$	38	0.95	170
$1.70 \cdot 10^{-4}$	1.118	$4.7 \cdot 10^{-6}$	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>

<sup>a</sup> keine messbare elektrostatische Repulsion unter den gewählten Messbedingungen.

**Tab. 3.2:** Untersuchte Konzentrationen von  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ , dazugehörige Oberflächenexzesskonzentrationen  $\Gamma$ , Oberflächenpotentiale  $\Psi$ , Oberflächenladungen  $q_0$  und *area per charge*.

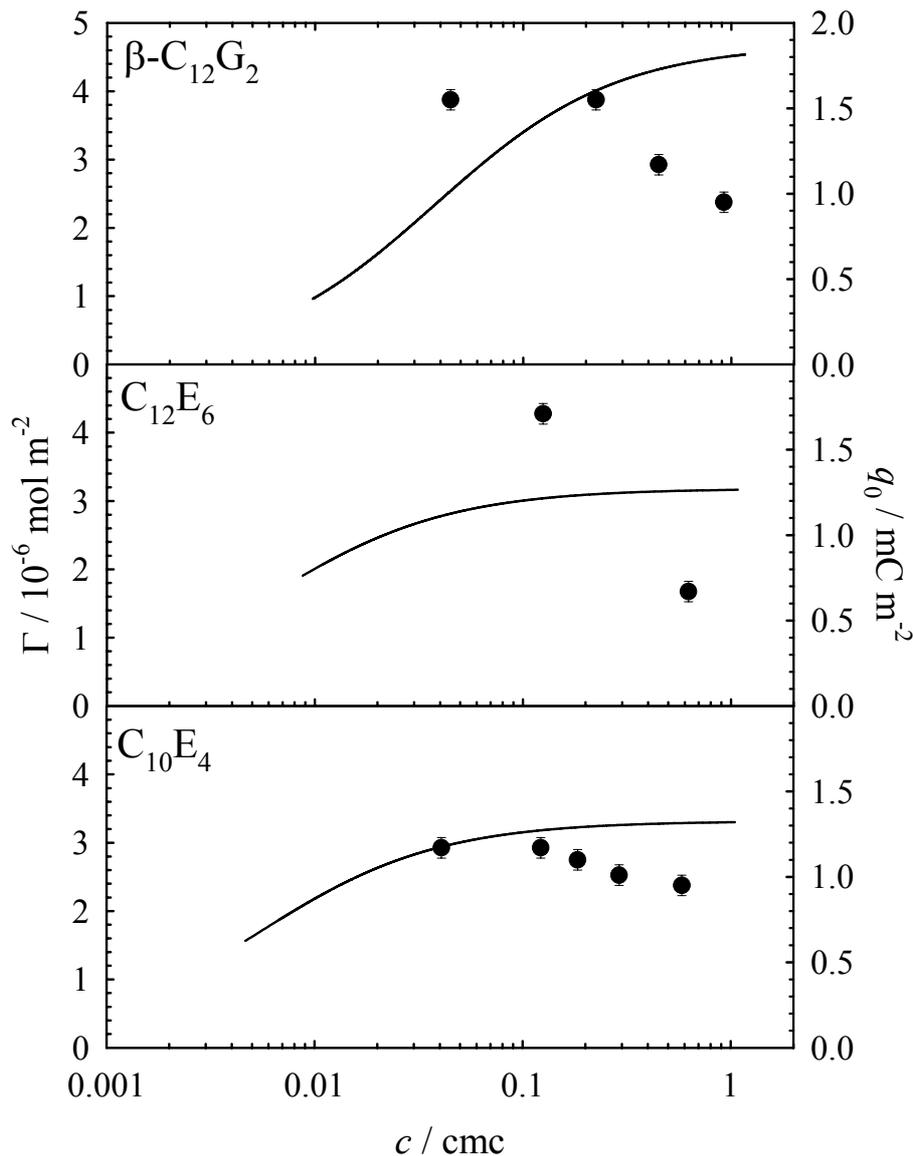
$c$ mol l <sup>-1</sup>	$c / \text{cmc}$	$\Gamma$ mol m <sup>-2</sup>	$\Psi$ mV	$q_0$ mC m <sup>-2</sup>	<i>area/charge</i> nm <sup>2</sup>
$1.00 \cdot 10^{-5}$	0.125	$3.04 \cdot 10^{-6}$	60	1.71	90
$5.00 \cdot 10^{-5}$	0.625	$3.15 \cdot 10^{-6}$	28	0.67	240
$1.00 \cdot 10^{-4}$	1.250	$3.18 \cdot 10^{-6}$	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>

<sup>a</sup> keine messbare elektrostatische Repulsion unter den gewählten Messbedingungen.

**Tab. 3.3:** Untersuchte Konzentrationen von  $\text{C}_{10}\text{E}_4$ , dazugehörige Oberflächenexzesskonzentrationen  $\Gamma$ , Oberflächenpotentiale  $\Psi$ , Oberflächenladungen  $q_0$  und *area per charge*. Dabei ist zu beachten, dass die Werte  $q_0$  und  $\Psi$  für  $c = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  nur abgeschätzt sind.

$c$ mol l <sup>-1</sup>	$c / \text{cmc}$	$\Gamma$ mol m <sup>-2</sup>	$\Psi$ mV	$q_0$ mC m <sup>-2</sup>	<i>area/charge</i> nm <sup>2</sup>
$3.50 \cdot 10^{-5}$	0.047	$2.9 \cdot 10^{-6}$	45	1.17	130
$1.05 \cdot 10^{-4}$	0.122	$3.2 \cdot 10^{-6}$	45	1.17	130
$1.58 \cdot 10^{-4}$	0.184	$3.2 \cdot 10^{-6}$	43	1.10	150
$2.50 \cdot 10^{-4}$	0.291	$3.3 \cdot 10^{-6}$	40	1.01	160
$5.00 \cdot 10^{-4}$	0.581	$3.3 \cdot 10^{-6}$	38	0.95	170
$7.50 \cdot 10^{-4}$	0.872	$3.3 \cdot 10^{-6}$	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>

<sup>a</sup> keine messbare elektrostatische Repulsion unter den gewählten Messbedingungen.



**Abb. 3.10:** Oberflächenladung  $q_0$  (●) und Grenzflächenkonzentration  $\Gamma$  (Linie) als Funktion der Tensidkonzentration  $c$  normiert auf die jeweilige cmc für  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>. Die Oberflächenladung wurde aus DLVO-Berechnungen erhalten,  $\Gamma$  aus dem Fit der Oberflächenspannungskurve (s. Kapitel 2.2).

Es lässt sich jedoch festhalten, dass die Adsorption nichtionischer Tenside die Oberflächenladung verringert. Dabei wird für  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> und C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> beobachtet, dass der CBF mit steigender Tensidkonzentration, also mit abnehmender Oberflächenladung, destabilisiert, der NBF hingegen stabilisiert wird. Für einen quantitativen Vergleich werden die Oberflächenladungen für vergleichbare Konzentrationen herangezogen. Für C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> findet man bei einer Konzentration von 2/3 der cmc ( $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) eine Oberflächenladung von  $q_0 = 0.67 \text{ mC m}^{-2}$ , für  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> bei einer Konzentration nahe der cmc ( $c = 1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) eine Oberflächenladung von  $q_0 = 0.95 \text{ mC m}^{-2}$ . Für  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> ist also die Oberflächenladung etwas größer. Das könnte damit zusammenhängen, dass die Kopfgruppe von C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>

voluminöser ist und damit mehr Platz benötigt. Dadurch wird auch bei geringeren Konzentrationen mehr Platz an der Oberfläche durch  $C_{12}E_6$  im Vergleich zu  $\beta$ - $C_{12}G_2$  belegt. Der genaue Hintergrund dieses Verhaltens kann aber erst sicher geklärt werden, wenn der Ursprung der Ladungen an den Grenzflächen vollständig verstanden ist. Auf den ersten Blick findet man für  $C_{10}E_4$  ein analoges Verhalten wie für die beiden vorher diskutierten Systeme. Bei geringen Tensidkonzentrationen wird ein CBF gebildet und die Oberflächenladung nimmt mit steigender Tensidkonzentration ab. Diese Abnahme ist jedoch nicht so ausgeprägt wie für die beiden anderen Systeme (vgl. Tab. 3.3) und erst nahe der cmc ( $c = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) findet man eine deutliche Änderung der Oberflächenladung. Tabelle 3.3 ist zu entnehmen, dass schon für  $c < \text{cmc}$  die Oberflächenladung so gering ist, dass unter den gewählten experimentellen Bedingungen kein CBF mehr stabilisiert werden kann.

Schon früh wurde in der Literatur die Abnahme der Oberflächenladung diskutiert. Dabei ist eine Tensidkonzentration  $c_{bl}$  definiert worden, bei der zum ersten Mal die Bildung von *black spots* beobachtet wurde [82, 83, 81, 84]. In [84] und [65] sind  $c_{bl}$ -Werte für verschiedene  $C_iE_j$ -Tenside sowie für das Zuckertensid  $\beta$ - $C_8G_1$  gegeben, mit welchen  $c_{bl}$ -Werte für  $C_{12}E_6$  und  $C_{10}E_4$  abgeschätzt werden können. In [84] findet man für  $C_{12}E_5$  für die zu  $c_{bl}$  gehörende Grenzflächenexzesskonzentration  $\Gamma_{bl} = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$  und für  $C_{12}E_7$   $\Gamma_{bl} = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ . Daraus kann man für  $C_{12}E_6$   $\Gamma_{bl} = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$  abschätzen und erhält mit Hilfe der Adsorptionsisotherme (Abb. 2.4)  $c_{bl} = 2.00 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ . In [65] findet man für  $C_{12}E_6$  einen Wert von  $c_{bl} = 4.90 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ . Der Unterschied resultiert daher, dass der Wert in der vorliegenden Arbeit aus der Adsorptionsisotherme abgeschätzt und nicht gemessen wurde. Nimmt man an, dass sich  $\Gamma_{bl}$  mit Verlängerung der hydrophilen Kopfgruppe um eine EO-Einheit um  $0.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$  ändert, wie es aus den Werten für  $C_{12}E_5$  und  $C_{12}E_7$  in [84] abzuschätzen ist, ergibt sich für  $C_{10}E_4$  mit der Kenntnis des Wertes von  $C_{10}E_5$  ( $\Gamma_{bl}(C_{10}E_5) = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$  [84]) ein Wert von  $\Gamma_{bl} = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$  und kann damit aus Abb. 2.4 den Wert  $c_{bl} = 2.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  abschätzen. Für  $\beta$ - $C_{12}G_2$  kann auf diese Weise kein Wert für  $c_{bl}$  abgeschätzt werden, weil die dazugehörigen Literaturdaten fehlen. Jedoch wird in [84] gezeigt, dass  $n^{2/3}\Gamma_{bl}$  für alle Tenside den gleichen Wert ergibt.  $n$  ist dabei die Anzahl der O-Atome in der hydrophilen Kopfgruppe. Der von *Waltermo* et al. gefundene Mittelwert beträgt  $n^{2/3}\Gamma_{bl} = 10$ . Dieser Zusammenhang sagt aus, dass bei  $c_{bl}$  der Abstand der EO-Gruppen und damit die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen an der Grenzfläche für alle Tenside gleich ist. Überträgt man das auf  $\beta$ - $C_{12}G_2$ , so erhält man mit  $n = 12$   $\Gamma_{bl} = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$  und aus Abb. 2.4  $c_{bl} = 3.30 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ . Diese  $c_{bl}$ -Werte konnten im Rahmen dieser Arbeit

nicht überprüft werden, weil sie bei geringen Drücken ( $\Pi \sim 40$  Pa) in einer Sheludko-Zelle bestimmt wurden, in der vorliegenden Arbeit aber erst ab  $\Pi = 150$  Pa gemessen wurde.

Als weitere Definition für  $c_{bl}$  findet man, dass ab dieser Konzentration die Oberflächenladung merklich abfällt [81, 84]. Unter diesem Gesichtspunkt können die oben erhaltenen Werte überprüft und diskutiert werden. Für  $C_{12}E_6$  ist eine Diskussion von  $c_{bl}$  in Hinblick auf die gemessenen Oberflächenladungen nicht möglich, da nur zwei Konzentrationen unterhalb der cmc gemessen wurden. Hier fällt  $q_0$  zwar mit steigender Tensidkonzentration ab (vgl. Abb. 3.10), im Bereich, in dem  $q_0$  konstant sein sollte, wurden jedoch keine Messungen gemacht. Daher kann die Genauigkeit des extrapolierten  $c_{bl}$ -Wertes nicht beurteilt werden. Für  $C_{10}E_4$  und  $\beta$ - $C_{12}G_2$  wurde zwar ein Bereich konstanter Oberflächenladung für kleine Konzentrationen und ein Abfall von  $q_0$  für höhere Konzentrationen beobachtet (Abb. 3.10), allerdings sinkt  $q_0$  erst bei Konzentrationen, die etwa um einen Faktor 10 größer sind als das abgeschätzte  $c_{bl}$ . Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den von *Manev* und *Pugh* [81] und *Waltermo* et al. [84] erhaltenen. Warum dies der Fall ist, ist noch nicht geklärt und Thema weiterer Forschungsarbeiten.

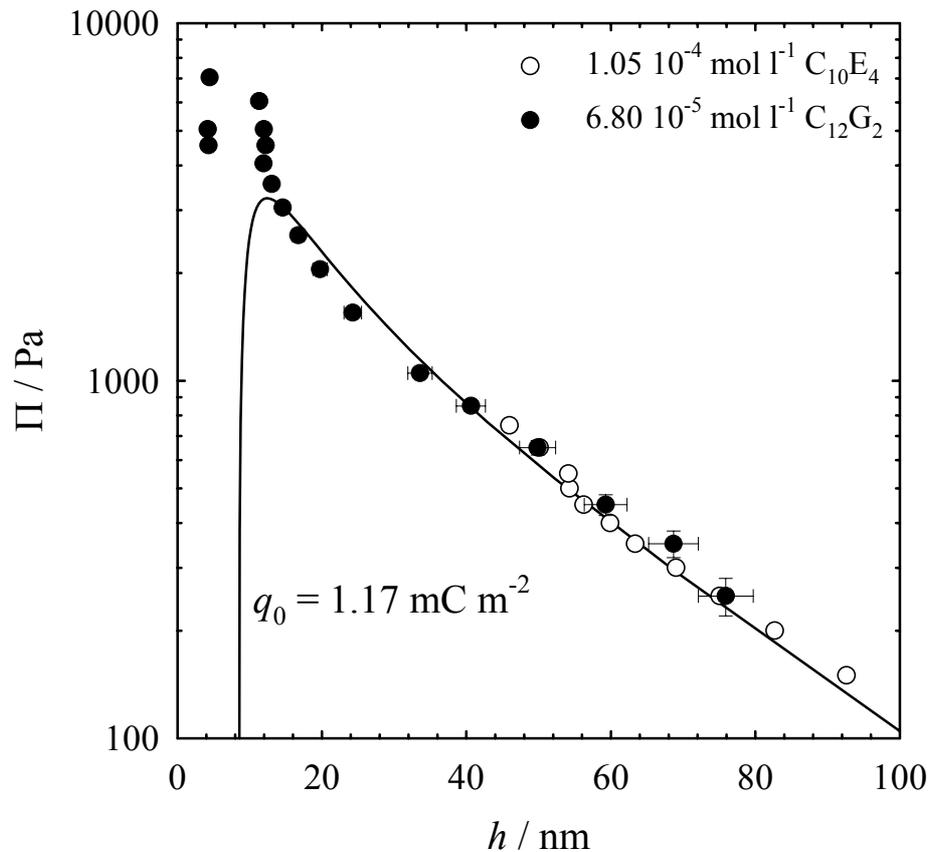
### Filmstabilität

Wie bereits diskutiert, bewirkt das Absinken der Oberflächenladung mit steigender Tensidkonzentration eine Destabilisierung des CBF, bis er für Konzentrationen  $c > cmc$  mit der *porous plate*-Methode nicht mehr zu beobachten ist. Gleichzeitig wird der NBF mit steigender Tensidkonzentration stabilisiert. Das kann man sowohl für  $\beta$ - $C_{12}G_2$  in Abb. 3.3 als auch für  $C_{12}E_6$  in Abb. 3.4 sehen, woraus sich schließen lässt, dass der Einfluss der Kopfgruppe auf die Stabilität und die Art des Films, der gebildet wird, vernachlässigt werden kann. Das sollte sich auch zeigen, wenn man die Ergebnisse für  $C_{12}E_6$  und  $C_{12}E_4$ , die von *Karraker* [62] erhalten wurden, miteinander vergleicht. Hat die Kopfgruppe keinen Einfluss, so sollten die  $\Pi(h)$ -Kurven für  $C_{12}E_6$  und  $C_{12}E_4$  bei  $2/3$  der cmc identisch sein. *Karraker* hat die  $\Pi(h)$ -Kurve für  $C_{12}E_4$  bei einer Konzentration von  $c = 4.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  ( $= 2/3$  cmc) und einer Salzkonzentration von  $3.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  untersucht [62]. Er fand einen CBF, der bei etwa 2400 Pa in einen NBF übergeht, welcher dann über den gesamten untersuchten Druckbereich stabil ist. Dieses Ergebnis stimmt mit dem hier gezeigten für  $C_{12}E_6$  überein. Für  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  ( $= 2/3$  cmc) und eine Salzkonzentration von  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  erhält man einen CBF, der bei etwa 1500 Pa in den NBF übergeht (s. Abb. 3.4). Diese beiden Ergebnisse bestätigen die für die  $C_{10}E_j$ -Reihe erhaltenen Ergebnisse [73], dass nämlich die Größe der Kopfgruppe keinen signifikanten Einfluss auf die Größe der in den Filmen wirkenden Wechselwirkungen

hat. Analoge Beobachtungen wurden schon von *Karraker* und *Radke* bei der Untersuchung der homologen Reihe  $C_{10}E_2$ ,  $C_{10}E_4$  und  $C_{10}E_8$  gemacht [62, 73]. Dabei wurden  $\Pi(h)$ -Kurven für Tensidkonzentrationen von  $2/3$  cmc und Salzkonzentrationen von  $3.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  gemessen. Für alle drei Tenside wurden identische  $\Pi(h)$ -Kurven, d.h. identische Oberflächenladungen, erhalten. Die Größe der Kopfgruppe spielt also für die elektrostatischen Wechselwirkungen keine Rolle. Allerdings zeigen die CBFs unterschiedliche Stabilitäten. Die CBFs für  $C_{10}E_4$  und  $C_{10}E_8$  sind über den gesamten untersuchten Druckbereich stabil, d.h. bis etwa 5000 Pa, während der für  $C_{10}E_2$  bereits zwischen 2000 und 3000 Pa reißt. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten ist in unterschiedlichen Oberflächenelastizitäten zu suchen, wie es weiter unten diskutiert wird.

Die in dieser Arbeit für  $C_{10}E_4$  erhaltenen  $\Pi(h)$ -Kurven zeigen allerdings ein etwas anderes Verhalten als die von  $\beta\text{-}C_{12}G_2$  und  $C_{12}E_6$ . Hier wird der CBF mit steigender Tensidkonzentration zunächst stabilisiert, erst bei höheren Konzentrationen (ab  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) findet man eine Destabilisierung zugunsten der NBF-Bildung. Die Stabilisierung des CBF für geringe Tensidkonzentrationen geht einher mit einer leichten Abnahme der Oberflächenladung, was in den beiden anderen Fällen zu einer Destabilisierung der Filme geführt hat. Die zunehmende Stabilität kann also nicht mit Oberflächenkräften erklärt werden, was sich im direkten Vergleich der Ergebnisse von  $C_{10}E_4$  und  $\beta\text{-}C_{12}G_2$  sehr deutlich zeigt. Für beide Tenside wurden zufällig je eine Kurve mit der Oberflächenladung  $q_0 = 1.17 \text{ mC m}^{-2}$  gemessen, und zwar für  $c(C_{10}E_4) = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c(C_{12}G_2) = 6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Beide Kurven sind in Abb. 3.11 dargestellt.

Anhand von Abb. 3.11 sieht man, dass eine gleiche Oberflächenladung nicht gleichbedeutend mit gleicher Filmstabilität ist. Obwohl die Filme von  $\beta\text{-}C_{12}G_2$  und  $C_{10}E_4$  gleiche Oberflächenladungen aufweisen, unterscheiden sie sich in der Stabilität sehr stark. Der Film von  $\beta\text{-}C_{12}G_2$  ist über den gesamten untersuchten Druckbereich stabil, während der von  $C_{10}E_4$  bereits bei etwa 800 Pa reißt. Das zeigt, dass die hydrophobe Kette des Tensids - im Gegensatz zur Kopfgruppe - einen Einfluss auf die Stabilität des Films hat. Dieses Verhalten wurde bei allen untersuchten homologen Reihen beobachtet [73, 13]. *Bergeron* hat für die kationischen Trimethylammoniumbromide  $C_n\text{TAB}$  gezeigt, dass Filme mit  $n < 14$  nicht stabil sind. Es wird also eine Mindestkettenlänge von  $n = 14$  benötigt [13]. Für die nichtionischen Alkylpolyglykoether  $C_iE_4$  muss  $i \geq 10$  sein [73] und für die nichtionischen Alkylglucoside  $\beta\text{-}C_nG_1$  muss  $n \geq 8$  sein, um stabile Filme zu bilden [11]. Für die nichtionischen Alkylmaltoside  $\beta\text{-}C_nG_2$  sind bisher nur  $\beta\text{-}C_{12}G_2$  [39] und  $\beta\text{-}C_{10}G_2$  [85] untersucht worden. Es ist aber anzunehmen, dass  $n \geq 10$  sein muss, da für  $\beta\text{-}C_{10}G_2$  über sehr instabile Filme berichtet wird.



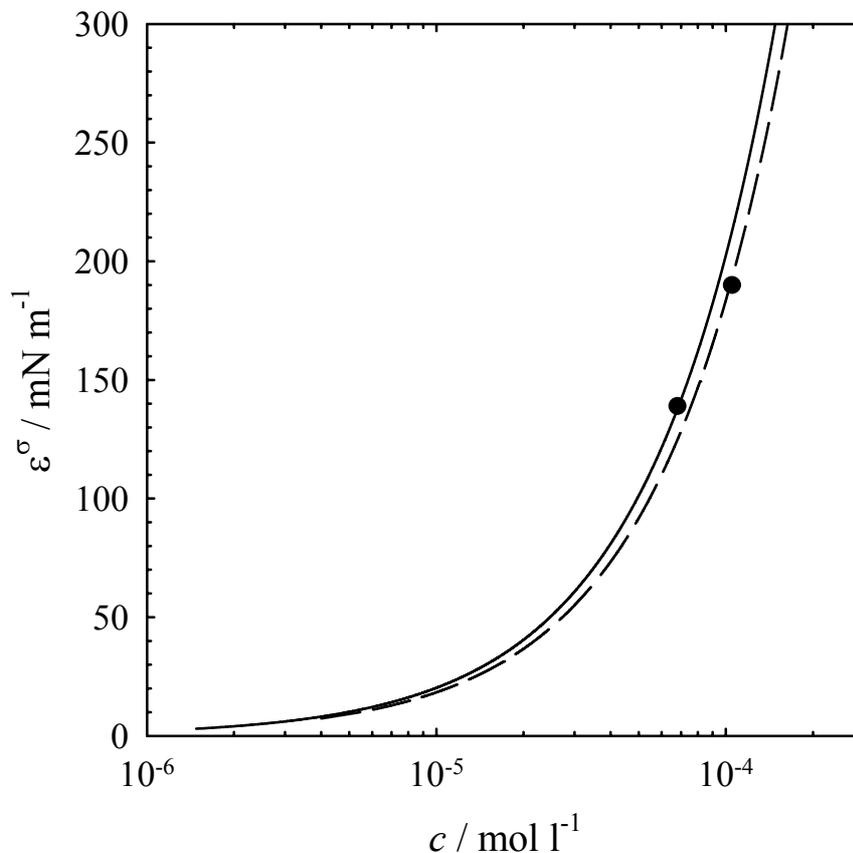
**Abb. 3.11:** Vergleich der  $\Pi(h)$ -Kurven von  $1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ C}_{10}\text{E}_4$  ( $\circ$ ) und  $6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  ( $\bullet$ ). Beide Kurven weisen die gleiche Oberflächenladung von  $q_0 = 1.17 \text{ mC m}^{-2}$ , aber unterschiedliche Stabilitäten auf. Während der Film von  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  über den gesamten untersuchten Druckbereich stabil ist, reißt der von  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  bereits bei  $\sim 800 \text{ Pa}$ .

Daraus ist zu folgern, dass sich Filmeigenschaften der homologen Reihen  $\text{C}_n\text{G}_2$ ,  $\text{C}_n\text{E}_6$  und  $\text{C}_n\text{E}_4$  ähneln. In allen Fällen wird  $n \geq 10$  benötigt, um die Filme zu stabilisieren. Es wird diskutiert, dass die Unterschiede in der Stabilität der dünnen Flüssigkeitsfilme von unterschiedlichen Elastizitäten der Grenzflächen [86, 13, 85] herrühren. Man könnte zur Erklärung vereinfachend die *Gibbs*-Elastizität heranziehen wollen, die definiert ist als

$$\varepsilon^\sigma = -\Gamma \frac{d\sigma}{d\Gamma}. \quad (3.11)$$

$\sigma$  ist die Oberflächenspannung und  $\Gamma$  die Grenzflächenkonzentration. Die *Gibbs*-Elastizität ist jedoch eine hypothetische Elastizität einer zweidimensionalen Oberfläche, die keinen Kontakt zur Volumenphase hat. Das heißt, dass die Diffusion von Tensid an die Grenzfläche nicht berücksichtigt wird, was vor allem bei höheren Konzentrationen eine unzulässige

Vereinfachung ist. Dass die *Gibbs*-Elastizität nicht die richtige Größe ist, um unterschiedliche Filmstabilitäten zu beschreiben, wird im Folgenden gezeigt. In Abb. 3.12 ist  $\varepsilon^\sigma$  als Funktion der Tensidkonzentration  $c$  für  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> gezeigt. Die beiden Punkte geben die Konzentrationen an, bei denen die Kurven in Abb. 3.11 gemessen wurden.  $\varepsilon^\sigma$  steigt in beiden Fällen mit zunehmender Tensidkonzentration. Grund dafür ist, dass mit steigender Konzentration die Packung der Tensidmoleküle an der Grenzfläche dichter wird, die Adhäsion der hydrophoben Ketten untereinander wird stärker und damit die Fähigkeit, Störungen auszugleichen.



**Abb. 3.12:** *Gibbs*-Elastizitäten  $\varepsilon^\sigma$  als Funktion der Tensidkonzentration  $c$  für die Tenside  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> (durchgezogene Linie) und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> (gestrichelte Linie). Mit steigender Tensidkonzentration steigt auch die Elastizität. Die eingezeichneten Punkte geben die Konzentration an, bei der die Messungen in Abb. 3.11 gemacht wurden sowie die dazugehörigen Elastizitäten.

In Abb. 3.12 ist allerdings zu erkennen, dass die *Gibbs*-Elastizitäten von  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> bei einer Konzentration von  $c = 6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  niedriger ist als die von C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> bei einer Konzentration von  $c = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Wenn die *Gibbs*-Elastizität für die Stabilität der Filme verantwortlich wäre, so würde das bedeuten, dass der Film von C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> stabiler sein müsste als der von  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>. Da das aber nicht der Fall ist, kann  $\varepsilon^\sigma$  nicht die bestimmende Größe sein. Statt der *Gibbs*-Elastizität wird die konzentrations- und frequenzabhängige

Oberflächenelastizität als stabilitätsbestimmender Parameter diskutiert [13, 87, 88, 86, 71]. Untersuchungen zu diesem Phänomen stehen für die meisten Tensidklassen jedoch noch aus. Ausschließlich die homologe Reihe der  $C_n$ TABs wurde untersucht. Dabei wurde ein starker Anstieg der Oberflächenelastizität von  $n = 12$  zu  $n = 14$  beobachtet [13, 87]. Bei weiterer Erhöhung von  $n$  wurde keine Änderung der Elastizität mehr beobachtet. Betrachtet man dieses Ergebnis in Hinblick auf die Filmstabilität, so lässt sich schlussfolgern, dass zur Stabilisierung der Filme eine "Mindest"-Oberflächenelastizität notwendig zu sein scheint. Für die  $C_n$ TABs gilt, wie bereits erwähnt, dass Filme erst ab  $n = 12$  stabil sind. Ob diese "Mindest"-Elastizität für alle Systeme ähnlich ist, ob die Oberflächenrheologie die experimentell beobachteten Filmstabilitäten erklärt und ob sie sich als Funktion der Kettenlänge sprunghaft wie bei den  $C_n$ TABs oder kontinuierlich ändert, ist noch nicht geklärt und Thema weiterer Forschungsarbeiten.

Setzen wir im Folgenden also voraus, dass die Oberflächenelastizität dafür verantwortlich ist, ob ein Film gebildet werden kann oder nicht. Zur Stabilisierung eines NBF spielt allerdings ein weiterer Parameter eine Rolle. Die  $\Pi(h)$ -Kurven zeigen, dass sich mit steigender Tensidkonzentration der Stabilisierungsmechanismus ändert: der CBF wird destabilisiert und der NBF stabilisiert. Das heißt, dass es für die Bildung des NBF offensichtlich neben einer "Mindest"-Elastizität auch einer "Mindest"-Konzentration bedarf, damit er stabilisiert werden kann. Vermutlich ist erst bei einer großen Packungsdichte des Tensids die sterische Repulsion groß genug, um den Film zu stabilisieren. Eine quantitative Erklärung steht noch aus. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass die Kopfgruppe eine bestimmte Größe aufweisen muss, damit die Packungsdichte der Ethylenoxidgruppen an der Grenzfläche groß genug und ein NBF stabil ist.  $C_{10}E_8$  und  $C_{10}E_4$  z.B. bilden bei  $c = 2/3$  cmc im Gegensatz zu  $C_{10}E_2$  stabile NBFs, d.h. dass bei  $C_{10}E_2$  die Kopfgruppe zu klein ist [62, 73].

Abschließend soll der beobachtete "up-turn", der für alle drei Tensidsysteme bei geringen Konzentrationen beobachtet wurde, kurz diskutiert werden. Mit "up-turn" ist gemeint, dass die Stabilität der untersuchten Filme die durch die DLVO-Theorie vorhergesagte überschreitet. Der Filmriss bzw. der Übergang vom CBF zum NBF erfolgt nicht beim Maximum der DLVO-Theorie, sondern erst bei höheren Drücken. Der "up-turn" ist für die verschiedenen Konzentrationen der untersuchten Tenside unterschiedlich ausgeprägt und es ist kein eindeutiger Trend zu beobachten. Als erstes würde man als Erklärung eine starke sterische Abstoßung vermuten, die aber nur bei Polymeren [65, 66] oder bei Tensidaggregaten an der Grenzfläche [89] in diesem Filmdickenbereich auftreten kann. Beides kann hier ausgeschlossen werden, weil der up-turn für höhere Tensidkonzentrationen verschwindet. Für

die beiden angesprochenen Fälle sollte sich der Effekt mit steigender Tensidkonzentration verstärken. Auch *Karraker* und *Radke* [73] beobachteten, dass die DLVO-Theorie den Spaltdruck für Filme mit  $h < 20$  nm zu klein vorhersagt. Der Grund könnte eine Änderung der Adsorptionsdichte sein, die bei kleinen Filmdicken einsetzt und in der klassischen DLVO-Theorie nicht berücksichtigt wird. Die Theorie der erweiterten kolloidalen Wechselwirkung könnte diese Abweichung zwischen experimentellen Daten und DLVO-Theorie eventuell erklären, da sie den Effekt der Wechselwirkung zwischen den Filmoberflächen auf die Adsorptionsdichte beschreibt [90]. Eine endgültige Erklärung gibt es bisher allerdings nicht.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen  $\Pi(h)$ -Kurven von  $C_{12}E_6$ ,  $\beta$ - $C_{12}G_2$  und  $C_{10}E_4$  mit Literaturergebnissen ist nur eingeschränkt möglich, da es nur wenige publizierte  $\Pi(h)$ -Kurven nichtionischer Tenside gibt. Der Schwerpunkt der bisher publizierten Messungen lag auf der Untersuchung von sogenannten Gleichgewichts-Schaumfilmen. Dabei wird ein kleiner Druck ( $< 50$  Pa) angelegt und die sich einstellende Filmdicke (Gleichgewichtsfilmdicke  $h_{eq}$ ) gemessen. Ziel dabei ist es nicht,  $\Pi(h)$ -Kurven zu erhalten, sondern Abhängigkeiten der Filmdicke von Parametern wie der Salz- oder Tensidkonzentration in der Lösung. *Kolarov et al.* [72] untersuchten z.B. die Änderung der Gleichgewichtsfilmdicke  $h_{eq}$  von  $C_{10}E_4$  bei einer Konzentration von  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  als Funktion der Salzkonzentration  $c_{EI}$ . Es wurde gefunden, dass  $h_{eq}$  mit steigender  $c_{EI}$  abnimmt, bis ein NBF bei  $c_{EI} = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  gebildet wird. Im Bereich von  $c_{EI} = 5.00 \cdot 10^{-4}$  bis  $3.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  wurden sowohl CBFs als auch NBFs beobachtet, für  $c_{EI} > 3.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  ausschließlich NBFs. *Khristov et al.* [75] untersuchten die Gleichgewichtsfilmdicke für  $C_{10}E_4$  bei  $c = 8.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  als Funktion des pH-Wertes. Beginnend mit  $\text{pH} = 6$  sinkt  $h_{eq}$  mit abnehmendem pH-Wert. Im Bereich von  $\text{pH} = 3.6$  bis  $4.7$  wurden sowohl stabile als auch instabile Filme beobachtet. Daher wurde dieser Bereich "Bereich metastabiler Filme" genannt. Für  $\text{pH} < 3.6$  wurden keine stabilen Filme mehr beobachtet. Diese Instabilität ist verbunden mit einem starken Absinken der Oberflächenladung. *Exerowa* nannte den pH-Wert, ab dem kein stabiler Film mehr gebildet wird, isoelektrischen Punkt  $\text{pH}^*$  [79].

In der Literatur findet man eine einzige  $\Pi(h)$ -Kurve für  $C_{10}E_4$  bei einer Konzentration von  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c_{EI} = 3.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Diese Zusammensetzung wurde sowohl von *Kolarov et al.* [72] als auch von *Karraker* und *Radke* [73] untersucht. *Kolarov et al.* fanden einen Übergang vom CBF zum NBF bei etwa 5000 Pa und einer Filmdicke von etwa 11 nm, wohingegen *Karraker* und *Radke* nur einen CBF fanden. Das mag darin begründet sein, dass letztere nur einen Druckbereich bis etwa 5000 Pa untersuchten. Ein Übergang zum NBF

könnte bei höheren Drücken zu beobachten sein. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den in Abb. 3.5 und 3.6 gezeigten überein. Dabei wurde für  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c_{\text{EI}} = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ein Übergang zum NBF für 2500 Pa beobachtet. Die Salzkonzentration ist also etwas geringer als die in [72] und [73] verwendete. Da der Übergang zum NBF mit abnehmender Salzkonzentration erst bei höheren Drücken erfolgen sollte, scheint das Ergebnis nicht denen aus der Literatur zu entsprechen. Man sollte aber bedenken, dass der Filmriss bzw. der NBF-Übergang ein statistischer Prozess ist, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass Filme mit  $c_{\text{EI}} = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  für Drücke größer 5000 Pa stabil sind. *Khrstov et al.* [75] berichten, dass es nicht möglich war,  $\Pi(h)$ -Kurven für  $c(\text{C}_{10}\text{E}_4) = 8.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  zu messen, da die Filme bei ihrer Bildung direkt rissen. Das ist in Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen, dass nämlich mit abnehmender Tensidkonzentration die Stabilität des CBF sinkt. Für  $c = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  fanden wir einen CBF, der bis etwa 300 Pa stabil war, was am untersten Rand des Messbaren bei der *porous plate*-Methode liegt.

Für  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  sind bisher nur Daten zu Gleichgewichts-Schaumfilmen von anderen Gruppen publiziert worden. Dabei handelt es sich um die Untersuchung einer Lösung mit  $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  Tensid, bei der die Gleichgewichtsfilmstärke als Funktion der Salzkonzentration untersucht wurde [74]. Weiterhin sind für Zuckertenside Daten für  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$  [11] und  $\beta\text{-C}_{10}\text{G}_2$  [85] publiziert worden. Die Oberflächenladung für  $c = 1/2 \text{ cmc}$  ist für diese beiden Tenside identisch mit der für  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$ . Außerdem ist für  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$  gezeigt worden, dass die Oberflächenladung mit steigender Tensidkonzentration in gleichem Maße abnimmt wie für  $\beta\text{-C}_{12}\text{G}_2$  in dieser Arbeit [11, 39]. Allerdings findet man unterschiedliche Stabilitäten. Für  $c = 6.80 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \approx 1/20 \text{ cmc}$  wurden in dieser Arbeit Filme untersucht, die bis zu 6000 Pa stabil waren. Im Gegensatz dazu wurden für  $\beta\text{-C}_8\text{G}_1$  bei  $c = 1/7 \text{ cmc}$  keine stabilen Filme gefunden, für  $c = 1/2 \text{ cmc}$  waren sie nur bis 3000 Pa stabil [11]. Dafür ist, wie oben schon diskutiert, der Einfluss der Oberflächenelastizität verantwortlich. Genaue Untersuchungen zur Oberflächenrheologie stehen aber noch aus.

### **Einfluss von Verunreinigungen**

Neben der sauberen Probe  $\text{C}_{10}\text{E}_4$  wurden in dieser Arbeit zwei weitere Proben untersucht: eine verunreinigte und eine gezielt mit Dekanol im Verhältnis  $\text{C}_{10}\text{E}_4 : \text{Dekanol} = 50 : 1$  versetzte. Die  $\Pi(h)$ -Kurven für diese beiden Tensidproben sind in den Abb. 3.7, 3.8 und 3.9 im Vergleich mit den Ergebnissen der sauberen Probe für die drei Konzentrationen  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  dargestellt. Für die beiden niedrigeren Konzentrationen wurde ein Einfluss der Verunreinigungen bzw. des Dekanols auf

die  $\Pi(h)$ -Kurven beobachtet. Dabei wurde der CBF instabiler und der Filmriss bzw. der Übergang zum NBF erfolgte bei kleineren Drücken. In beiden Fällen war der Einfluss der Verunreinigungen größer als der des zugesetzten Dekanols. Daher soll zuerst der Einfluss des Dekanols und anschließend der der Verunreinigungen diskutiert werden.

Die zusätzliche Adsorption von Dekanol an der Wasser-Luft-Grenzfläche senkt sowohl die Oberflächenladung als auch die Oberflächenelastizität ab. Letzteres lässt sich aus der verringerten Stabilität der Filme und der vorangegangenen Diskussion über die Oberflächenelastizität schließen. Gemessen bzw. berechnet wurde in der vorliegenden Arbeit nur die Absenkung der Oberflächenladung. Diese ist bei dem gewählten Tensid zu Dekanol-Verhältnis von 50 : 1 allerdings sehr gering: für  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  sinkt  $q_0$  von 1.01 auf  $0.89 \text{ mC m}^{-2}$  und für  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  von 0.95 auf  $0.84 \text{ mC m}^{-2}$ . Weiterhin wird der Druck, bei dem der Übergang vom CBF zum NBF erfolgt, abgesenkt (s. Abb. 3.8). Der Grund dafür liegt in der Verringerung der elektrostatischen Kräfte durch die Dekanol-Adsorption. Weiterhin spielt auch die Elastizität eine Rolle. Im Vergleich zu  $C_{10}E_4$  ist Dekanol allein nicht in der Lage, einen Flüssigkeitsfilm zu stabilisieren. Allgemein gilt: je kleiner der hydrophile und der hydrophobe Teil eines Tensids sind, desto weniger gut stabilisieren sie Flüssigkeitsfilme. Daher sollte ein größerer Dekanol-Anteil in einer  $C_{10}E_4$ -Dekanol-Mischung in einer stärkeren Destabilisierung des Films resultieren. Für die höchste Konzentration wurde in der vorliegenden Arbeit keine Abweichung von der Kurve für das saubere  $C_{10}E_4$  gefunden. Hier kann man nicht mehr über die Abnahme der Oberflächenladung und damit über die Abnahme der elektrostatischen Wechselwirkungen argumentieren, sondern hier kommt der zweite Faktor in Spiel: die Oberflächenelastizität. Mit steigender Tensidkonzentration steigt die Oberflächenelastizität, wie oben diskutiert wurde. Für Konzentrationen  $\geq 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ist die Elastizität groß genug, um eine kleine Elastizitätsabnahme durch Zugabe von Dekanol auszugleichen. Daher haben auch kleine Mengen Dekanol keinen Einfluss auf die ungeladenen, sehr stabilen NBF der Filme mit  $7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} C_{10}E_4$ .

Die Messungen mit der verunreinigten  $C_{10}E_4$ -Probe zeigen qualitativ die gleichen Ergebnisse. Die Verunreinigung destabilisiert den CBF durch Erniedrigung der Oberflächenladung (für  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  sinkt  $q_0$  von 1.01 auf  $0.57 \text{ mC m}^{-2}$  und für  $c = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  von 0.95 auf so geringe Ladungen, dass sie nicht mehr auswertbar waren) und induziert einen Riss bzw. Übergang zum NBF bei geringeren Drücken. Das Problem bei der Interpretation dieser Daten ist, dass keine Informationen über die Art der Verunreinigungen vorliegen. Die Verunreinigungen im Tensid entstehen hauptsächlich durch die Zersetzung desselben. Dabei wird durch Einwirkung von Licht und/oder Hitze der hydrophile Teil des Tensids verkürzt, es

entsteht also eine Mischung aus  $C_{10}E_3$ ,  $C_{10}E_2$ ,  $C_{10}E_1$  und  $C_{10}E_0$  als Verunreinigung. Weiterhin können auch Rückstände aus der Synthese Quellen für Verunreinigungen sein. Nimmt man an, dass als Verunreinigung nur Dekanol vorliegt, müsste die Menge größer sein als 50 : 1, weil der Effekt größer ist als bei der gezielt mit Dekanol verunreinigten Probe. Dagegen spricht zum einen, dass sich das Tensid sicherlich nicht ausschließlich in Dekanol zersetzen wird, sondern die Verunreinigung eine Mischung aus den oben genannten  $C_{10}E_n$ -Tensiden sein wird. Dagegen spricht ebenfalls, dass die Verunreinigungen auf die Oberflächenspannungskurve einen geringeren Einfluss haben als das zugesetzte Dekanol (vgl. [41] und Tab. 8.10). Betrachtet man die  $\Pi(h)$ -Kurven, so müsste man sehr viel Dekanol zusetzen, um die Oberflächenladung so weit zu erniedrigen, wie es beobachtet wurde. Eine Mischung aus verschiedenen langen Tensiden ist die zweite mögliche Art der Verunreinigung. Das würde einen höheren Platzbedarf der mittleren Kopfgruppe an der Grenzfläche mit sich bringen und damit auch eine geringere Oberflächenladung. Diese Erklärung ist die wahrscheinlichste im Hinblick auf die Messergebnisse.

Der Einfluss von nichtionischen, grenzflächenaktiven Verunreinigungen auf Filme, die von nichtionischen Tensiden stabilisiert werden, ist bisher noch nicht untersucht worden. Es gibt aber Arbeiten, in denen der Einfluss nichtionischer, grenzflächenaktiver Verunreinigungen auf Filme, die durch ionische Tenside stabilisiert werden, untersucht wird [20, 13, 21] und eine Arbeit, in der der Einfluss von ionischen, grenzflächenaktiven Verunreinigungen auf Filme, die mit nichtionischen Tensiden stabilisiert werden, untersucht wird [85]. *Bergeron* hat gefunden, dass hochreines Dodecyltrimethylammoniumbromid ( $C_{12}TAB$ ) einen freistehenden Flüssigkeitsfilm nicht stabilisiert, wohingegen ungereinigtes  $C_{12}TAB$  bzw. gereinigtes  $C_{12}TAB$ , dem kleine Mengen Dodekanol zugesetzt wurden, die Filme stabilisiert [13]. Analog stabilisieren kleine Mengen Oktanol die Filme aus dem Tensid Natrium-1-Oktylsulfonat ( $C_8SO_3Na$ ) [21]. Diese Ergebnisse werden dem Einfluss der Oberflächenelastizität zugeschrieben. Obwohl die Tensidmonolayer durch das ionische Tensid stark geladen sind, sind sie nicht elastisch genug, um Störungen auszugleichen. Die Addition eines langkettigen Alkohols erhöht die Elastizität [20], weil die Kohäsion zwischen den Alkylketten erhöht wird. Diese Ergebnisse können allerdings nicht auf die Ergebnisse für  $C_{10}E_4$  + Dekanol übertragen werden, weil hier der Alkohol die Filme destabilisiert, also die Elastizität erniedrigt. Der Grund dafür kann in der Struktur des Tensids gefunden werden. Für  $C_{12}TAB$  und Dodekanol sind die Kopfgruppe des Tensids und des Alkohols nahezu gleich groß. Das ist für  $C_{10}E_4$  und Dekanol nicht der Fall, die Kopfgruppe des Tensids ist viel größer als die des Alkohols. Dadurch erniedrigt die Adsorption von Dekanol die Kohäsion der Kopfgruppen und damit die

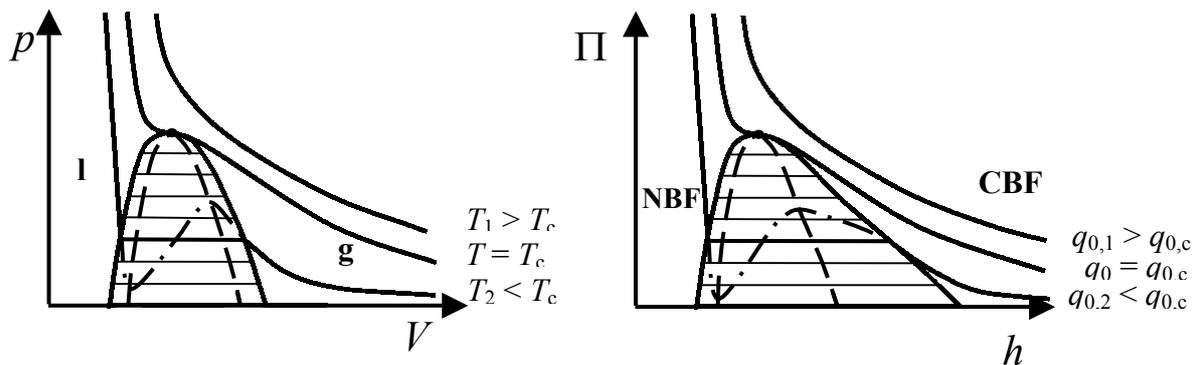
Elastizität der Grenzfläche. Ein anderer Fall liegt für das ionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) vor, bei dem durch Zugabe von Dodekanol die Oberflächenladung verringert wird [20]. Dabei verdrängt der Alkohol das Tensid von der Grenzfläche. Anders ist die Situation für das nichtionische Zuckertensid *n*-Decyl- $\beta$ -D-Maltosid ( $\beta$ -C<sub>10</sub>G<sub>1</sub>). *Persson* et al. [85] untersuchten den Einfluss grenzflächenaktiver Verunreinigungen, ohne die Art der Verunreinigung vorher zu kennen. Sie beobachteten eine Zunahme der Oberflächenladung und schlossen daher auf ionische Verunreinigungen. Eine detaillierte Analyse wurde allerdings nicht durchgeführt.

Zusammenfassend kann man hier also feststellen, dass der Einfluss von Additiven oder Verunreinigungen auf die Stabilität dünner Flüssigkeitsfilme nicht verallgemeinert werden kann. Additive, die die Elastizität der Monolayer erhöhen, stabilisieren den Film. Ob dies der Fall ist, hängt von der Struktur des Tensids und des Additivs ab. Ionische Verunreinigungen können je nach Art des Tensids die Oberflächenladung erhöhen (nichtionische Tenside) oder erniedrigen (entgegengesetzt geladene Tenside) und damit entweder den CBF stabilisieren oder einen Übergang zum NBF verursachen. Um Aussagen über die Wirkung von Additiven oder Verunreinigungen machen zu können, muss man zum einen die Art und die Menge von Additiv/Verunreinigung kennen und zum anderen das System unter definierten Bedingungen gut charakterisieren.

### **Phasendiagramme von Flüssigkeitsfilmen nichtionischer Tenside**

Betrachtet man die  $\Pi(h)$ -Kurven von nichtionischen Tensiden, wie sie in Kapitel 3.2.1 gezeigt wurden, so fällt eine Ähnlichkeit mit dem  $p(V)$ -Diagramm eines realen Gases bei verschiedenen Temperaturen auf. Durch Erhöhung des Drucks bei konstanter Temperatur wird das Gas komprimiert. Der Druck steigt, bis die Kondensation des Gases beginnt. Wird das Volumen weiter verringert, so bleibt der Druck unter Zunahme der flüssigen Phase konstant solange noch eine Gasphase vorhanden ist. Erst wenn sich das gesamte Gas verflüssigt hat, steigt der Druck weiter an. Ersetzt man bei diesem Diagramm das Volumen  $V$  durch die Filmdicke  $h$ , den Druck  $p$  durch den Spaltdruck  $\Pi$ , die Gasphase durch den CBF und die flüssige Phase durch den NBF, so werden die Ähnlichkeiten zwischen den  $p(V)$ -Isothermen und den  $\Pi(h)$ -Kurven deutlich, wie es in Abb. 3.13 gezeigt ist. Dabei ist aber zu beachten, dass für ein reales Gas ein Phasenübergang immer in einer flüssigen Phase resultiert, im Fall es CBF aber entweder ein Übergang zum NBF oder ein Filmriss beobachtet wird. Welcher Fall eintritt, hängt von der Tensidkonzentration ab. Im Gegensatz zum  $p(V)$ -Diagramm, in dem Isothermen dargestellt werden, wird beim  $\Pi(h)$ -Diagramm die

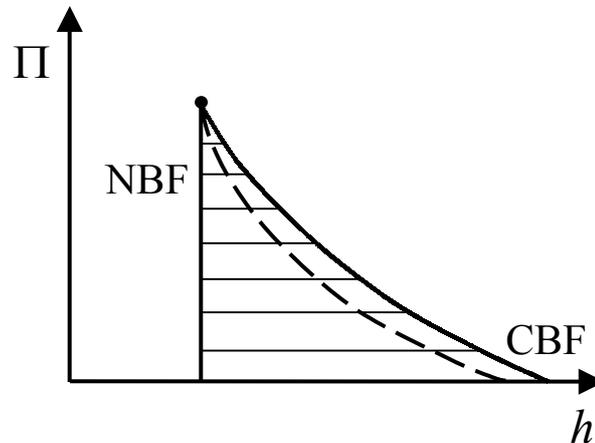
Oberflächenladung  $q_0$  konstant gehalten, weil es die Lage der  $\Pi(h)$ -Kurven stärker beeinflusst als die Temperatur  $T$ . Daher kann man analog zur kritischen Temperatur  $T_c$  des  $p(V)$ -Diagramms eine kritische Oberflächenladung  $q_{0,c}$  definieren, von der an keine Unterscheidung zwischen NBF und CBF mehr möglich ist.



**Abb. 3.13:** Schematische Darstellung eines  $p(V)$ -Diagramms (links) bei konstanter Temperatur und eines  $\Pi(h)$ -Diagramms (rechts), bei dem sowohl die Temperatur als auch die Oberflächenladung  $q_0$  konstant gehalten wird, wobei letzteres den größeren Einfluss auf die  $\Pi(h)$ -Kurven aufweist. Gezeigt sind je drei Kurven für verschiedene Temperaturen bzw. Oberflächenpotentiale, der Bereich der Koexistenz von Gas und Flüssigkeit bzw. CBF und NBF mit der Binodalen und der Spinodalen sowie die zu  $T_2$  bzw.  $q_{0,c}$  gehörige *Maxwell*-Konstruktion.

In Abb. 3.13 sind ein  $p(V)$ -Diagramm bei konstanter Temperatur und ein  $\Pi(h)$ -Diagramm bei konstanter Temperatur und konstanter Oberflächenladung nebeneinander gezeigt, um die Analogie der beiden zu verdeutlichen. Im  $\Pi(h)$ -Diagramm sind drei Kurven bei verschiedenen Oberflächenladungen eingezeichnet, die einen analogen Verlauf zeigen wie die Isothermen im  $p(V)$ -Diagramm. Für die kritische Oberflächenladung  $q_{0,c}$  läuft die  $\Pi(h)$ -Kurve durch den kritischen Punkt, der das Zweiphasengebiet begrenzt. Für  $q_0 < q_{0,c}$  wird der CBF bei einem bestimmten Spaltdruck  $\Pi$  über einen Keimbildungsprozess in den NBF überführt. Dabei existiert ein Zweiphasengebiet, in dem CBF und NBF bei konstantem Spaltdruck nebeneinander vorliegen. Das Zweiphasengebiet besitzt wie das des  $p(V)$ -Diagramms eine Binodale und eine Spinodale sowie einen metastabilen Bereich zwischen diesen beiden. Der Druck, bei dem der Übergang vom CBF zum NBF bei einem bestimmten  $q_0$  erfolgt, kann durch die *Maxwell*-Konstruktion ermittelt werden. Für  $q_0 > q_{0,c}$  findet man eine kontinuierliche Abnahme der Filmdicke mit steigendem Spaltdruck. Aus dieser Abbildung wird die Analogie zwischen den  $\Pi(h)$ -Kurven und den  $p(V)$ -Isothermen deutlich. Betrachtet man allerdings die experimentellen  $\Pi(h)$ -Kurven genauer, so erkennt man, dass Binodale und

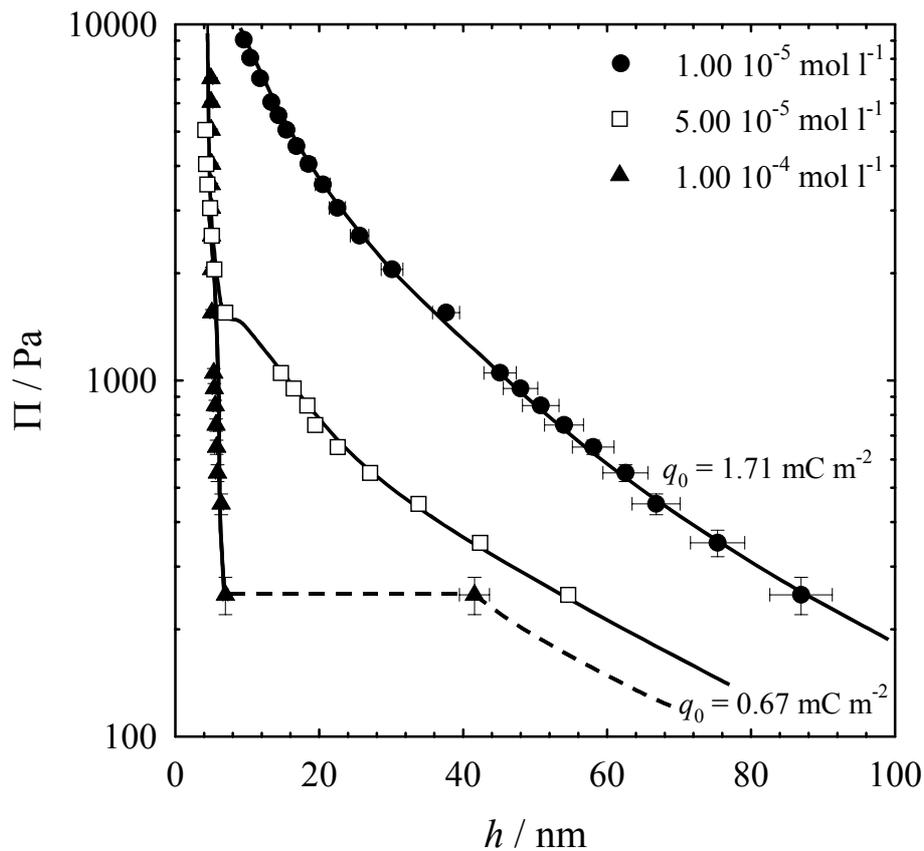
Spinodale auf der linken Seite des Diagramms zusammenfallen, weil der NBF in erster Näherung nicht komprimierbar ist. Aus der schematischen Abb. 3.13 wird daher Abb. 3.14.



**Abb. 3.14:** Schematische Darstellung eines  $\Pi(h)$ -Diagramms mit dem Zweiphasengebiet, das durch die Binodale begrenzt wird. Nur an der Grenze zum CBF findet man einen ausgeprägten metastabilen Bereich, der durch die Spinodale begrenzt wird. Ein metastabiler Bereich an der Grenze zum NBF ist unter der Annahme der InkompRESSibilität des NBF im Rahmen der Zeichengenauigkeit nicht darstellbar.

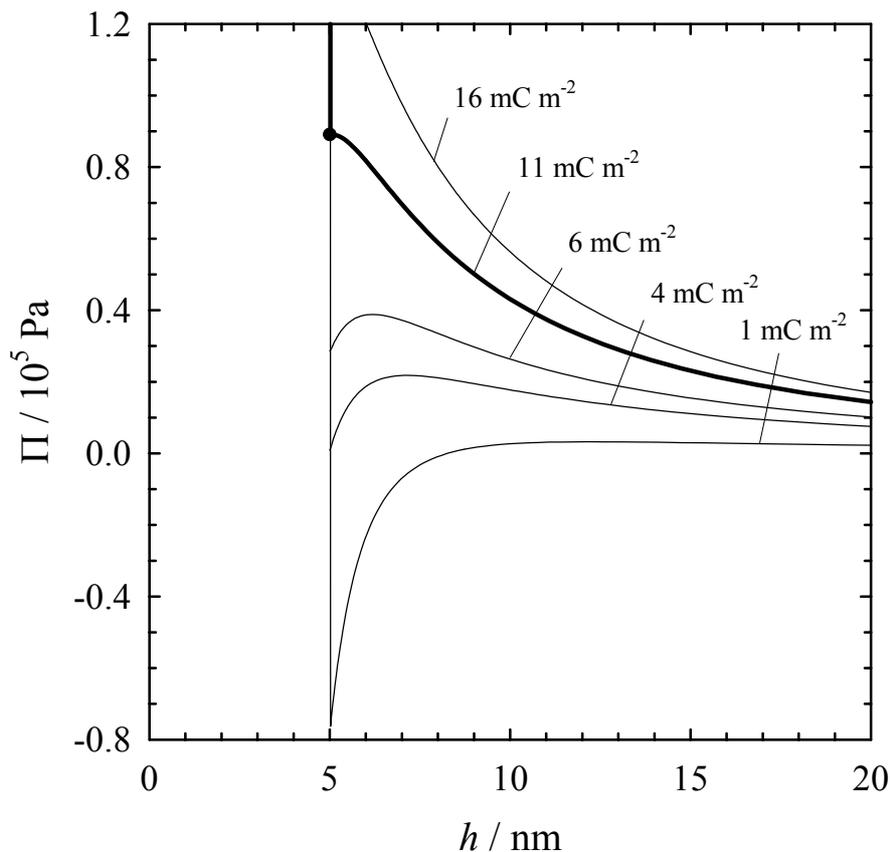
Mit dem neuen Konzept sind bereits die experimentellen  $\Pi(h)$ -Kurven des Zuckertensids  $\beta$ - $C_{12}G_2$  erfolgreich beschreiben worden [91, 92]. Die Beschreibung von Filmeigenschaften mit einem Phasendiagramm dürfte von zukunftsweisender Bedeutung sein, weil sie unabhängig vom Tensidtyp für alle nichtionischen Tenside eingesetzt werden kann. Mit Hilfe der Betrachtung von  $\Pi(h)$ -Kurven in Phasendiagrammen können Vorhersagen darüber gemacht werden, bei welchem Druck der Filmriss oder der CBF-NBF-Übergang stattfindet und ob der Übergang über einen Nukleationsprozess ( $q_0 < q_{0,c}$ ) oder über kontinuierliches Ausdünnen ( $q_0 > q_{0,c}$ ) erfolgt. Bisher ist die Anwendung für ionische Tenside noch nicht möglich, Arbeiten dazu stehen noch aus.

Betrachtet man Abb. 3.13 sowie die in Abb. 3.4 dargestellten Ergebnisse von  $C_{12}E_6$ , so lässt die experimentell gefundene Kurvenform vermuten, dass die Oberflächenladung von  $q_0 = 1.71 \text{ mC m}^{-2}$  für  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  größer ist als die kritische Oberflächenladung und  $q_0 = 0.67 \text{ mC m}^{-2}$  für  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  etwa gleich der kritischen Oberflächenladung ist. Um das zu verdeutlichen, sind in Abb. 3.15 die Ergebnisse für  $C_{12}E_6$  zusammen mit den vermuteten  $\Pi(h)$ -Kurven eingezeichnet.



**Abb. 3.15:** Spaltdruck  $\Pi$  als Funktion der Filmdicke  $h$  für das nichtionische Tensid  $C_{12}E_6$  bei drei verschiedenen Konzentrationen in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl. Die eingezeichneten Kurven entsprechen den vermuteten  $\Pi(h)$ -Kurven mit  $q_0 > q_{0,c} = 1.71 \text{ mC m}^{-2}$  und  $q_0 = q_{0,c} = 0.67 \text{ mC m}^{-2}$ . Für die höchste Konzentration ist der gestrichelte Verlauf der  $\Pi(h)$ -Kurve zu erwarten, was durch Messungen noch genauer zu verifizieren ist.

Abb. 3.15 zeigt qualitativ deutlich die Analogien zu den schematischen Darstellungen in Abb. 3.13 und 3.14. Allerdings stehen die experimentellen Ergebnisse quantitativ mit Rechnungen von *Stubenrauch et al.* [91] in Widerspruch. Diese Rechnungen wurden unter den Annahmen durchgeführt, dass die Salzkonzentration  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  beträgt und der NBF eine Dicke von  $h = 5 \text{ nm}$  hat. Diese beiden Annahmen sind auch für die Messergebnisse in Abb. 3.15 erfüllt. Der *van der Waals*-Anteil am Spaltdruck wurde mit Gleichung 3.4, der elektrostatische Anteil mit Gleichung 3.6 berechnet. Für die sterischen Wechselwirkungen wurde angenommen, dass die Kopfgruppen des Tensids nicht komprimierbar sind und daher der sterische Anteil eine "harte Wand" bei  $h = 5 \text{ nm}$  darstellt. Das Ergebnis aus diesen Rechnungen ist in Abb. 3.16 dargestellt [91].



**Abb. 3.16:** Berechnete  $\Pi(h)$ -Kurven für einen dünnen Flüssigkeitsfilm stabilisiert durch ein nichtionisches Tensid für fünf verschiedene Oberflächenladungen  $q_0$ . Die Elektrolytkonzentration beträgt  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  und die Dicke des NBF wurde auf 5 nm festgelegt. Die Rechnungen wurden für  $T = 298 \text{ K}$  durchgeführt. Gezeigt sind drei  $\Pi(h)$ -Kurven mit  $q_0 < q_{0,c}$ , die kritische  $\Pi(h)$ -Kurve mit  $q_{0,c}$  und eine überkritische  $\Pi(h)$ -Kurve mit  $q_0 > q_{0,c}$ . Als kritische Oberflächenladung ergibt sich  $q_{0,c} = 11 \text{ mC m}^{-2}$ . Die Abbildung ist aus [91] entnommen.

Es sind Kurven für fünf verschiedene Oberflächenladungen  $q_0$  in Abb. 3.16 gezeigt. Drei der  $\Pi(h)$ -Kurven gelten für  $q_0 < q_{0,c}$ , eine für  $q_0 > q_{0,c}$ . Als kritische Oberflächenladung ergibt sich  $q_{0,c} = 11 \text{ mC m}^{-2}$ . Der Vergleich mit dem abgeschätzten Wert für  $q_{0,c} = 0.67 \text{ mC m}^{-2}$  für  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  zeigt deutlich, dass der berechnete Wert sehr viel höher liegt. Woher diese Diskrepanz zwischen Berechnung und experimenteller Beobachtung kommt, ist noch nicht geklärt. Hauptursache ist vermutlich das verwendete Modell, das verschiedene Näherungen vornimmt. Vor allem für die Beschreibung des sterischen Anteils am Spaltdruck sollte eine analytische Form entwickelt werden, um auch diesen Teil in die Berechnungen mit einzuschließen. Allerdings ist eine qualitative Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell erhaltenen Kurven festzustellen, die die Gültigkeit dieses Modells nahe legt.

### 3.3 Measurement and Analysis of Surface Interaction Forces-Technik

Mit der MASIF- (*Measurement and Analysis of Surface Interaction Forces*) Technik [54, 55, 56] werden die Wechselwirkungen in dünnen Flüssigkeitsfilmen zwischen zwei kugelförmigen, hydrophoben Glasoberflächen untersucht. Der Aufbau und die Durchführung der Messungen ist im Detail in Kapitel 7.5 beschrieben. Hier werden nur die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

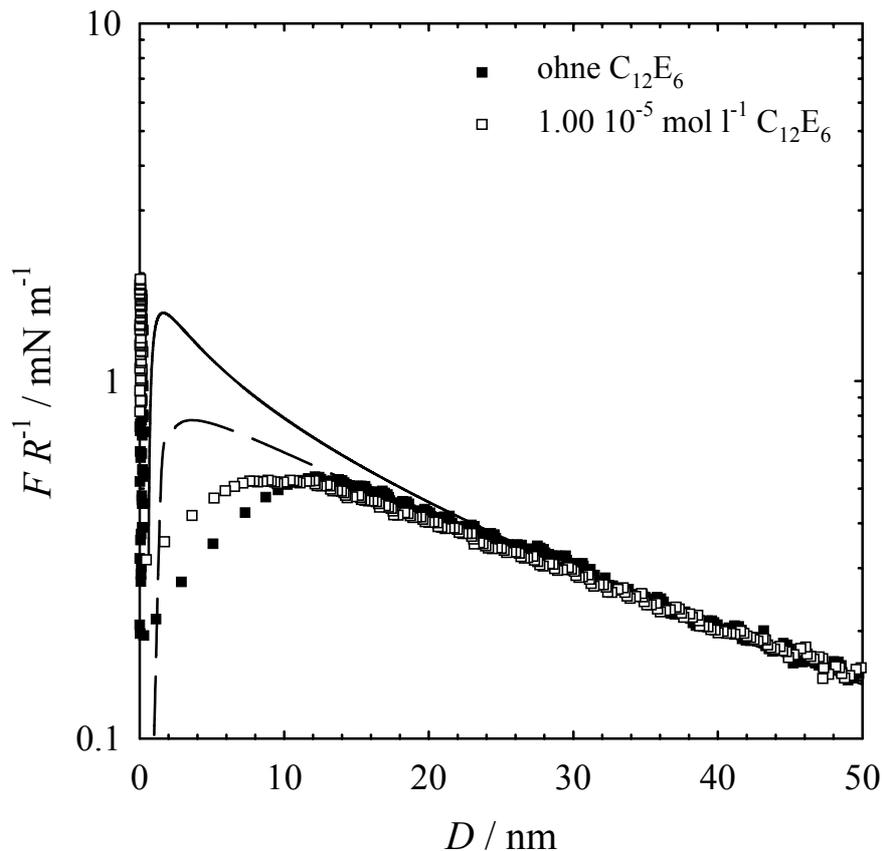
#### 3.3.1 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Flüssigkeitsfilme von wässrigen Lösungen des nichtionischen Tensids Hexaethylglykol-Monododecylether ( $C_{12}E_6$ ) mit der MASIF-Technik untersucht. Dabei wurden drei Tensidkonzentrationen verwendet:  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Diese Konzentrationen sind identisch mit denen, für die die entsprechenden  $\Pi(h)$ -Kurven gemessen wurden (s. Kap. 3.2, Abb. 3.4). In allen Lösungen lag NaCl in einer Konzentration von  $c_{\text{EI}} = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  vor, um eine konstante Ionenstärke zu gewährleisten. Die beiden kleineren Tensidkonzentrationen liegen unterhalb der cmc, die höchste oberhalb der cmc, die  $8.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  beträgt (s. Kap. 2.2, Abb. 2.3). Die Wechselwirkungen in dünnen Flüssigkeitsfilmen dieser Lösungen wurden sowohl zwischen silanierten Glasoberflächen als auch zwischen thiolierten Goldoberflächen untersucht. Für die Berechnungen mit der DLVO-Theorie wurde für den elektrostatischen Beitrag die nicht-lineare *Poisson-Boltzmann*-Gleichung und ein Algorithmus nach Chan et al. [64] verwendet. Die Schwierigkeit, den *van der Waals*-Beitrag zu berechnen, liegt in der Bestimmung der *Hamaker*-Konstante. In der Literatur findet man für die *Hamaker*-Konstante für Wasser zwischen zwei Glasoberflächen einen Wert von  $A = 0.5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  [59]. Die *Hamaker*-Konstanten für silanierte Glasoberflächen bzw. thiolierte Goldoberflächen sind aufgrund ihrer Hydrophobizität größer und können nach einem Mehrschichten-Modell berechnet werden [93]. In dieser Arbeit wurde  $A = 1.0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  für die silanierten [94, 95] und  $A = 2.5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  für die thiolierten Oberflächen [96, 71] verwendet. Es sei darauf hingewiesen, dass die folgenden Ergebnisse bereits in [71] veröffentlicht sind.

Zunächst werden die Ergebnisse der silanierten Oberflächen und anschließend die der thiolierten Oberflächen vorgestellt. Vor Zugabe von Tensid wurde immer eine Kraft-Abstands-Kurve der reinen Salzlösung gemessen. Das diente zum einen zur Überprüfung der Qualität der Oberflächen, zum anderen als Vergleichskurve für die erste Tensidkonzentration.

### Silanierte Glasoberflächen

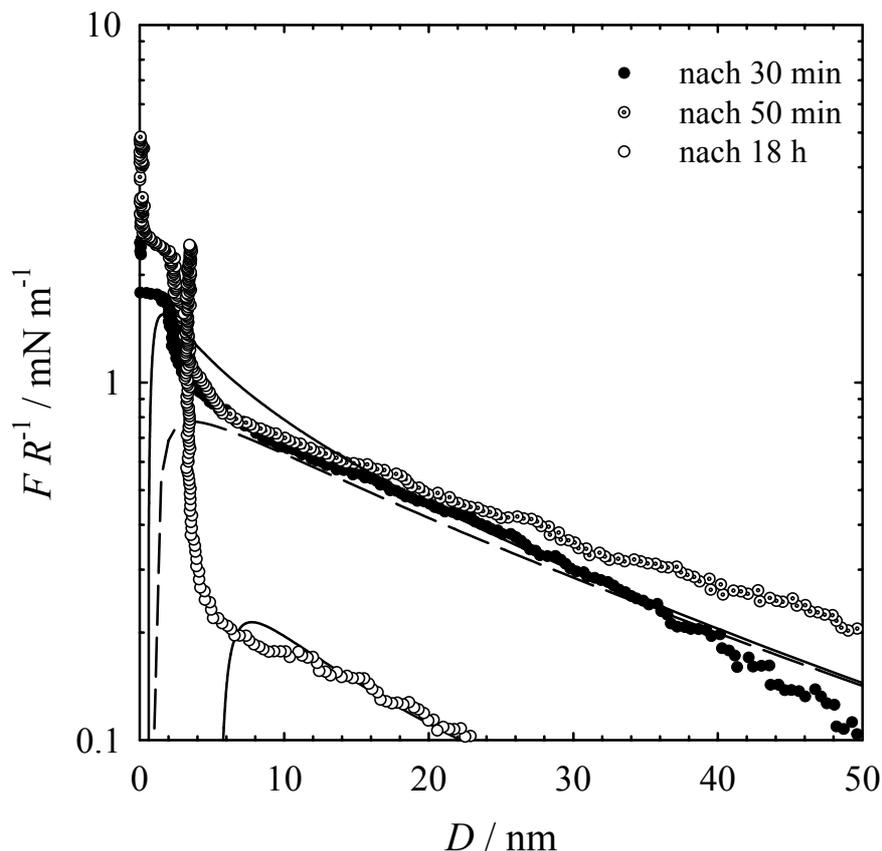
Silanierte Glasoberflächen sind hydrophob und weisen eine negative Ladung auf, die von dissoziierten Silikatgruppen herrührt, die nicht silaniert worden sind. Daher können elektrostatische Abstoßungen zwischen zwei silanierten Glasoberflächen beobachtet werden. In Abb. 3.17 sind die mit diesen Oberflächen gemessenen  $F/R(D)$ -Kurven für die reine Salzlösung und die erste Tensidkonzentration ( $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) dargestellt.



**Abb. 3.17:** Kraft  $F$  normiert über den harmonischen Radius  $R$  als Funktion des Oberflächenabstands  $D$ . Die Kraft wurde zwischen zwei silanierten Glasoberflächen über wässrige  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl-Lösung ohne (■) und mit  $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{C}_{12}\text{E}_6$  (□) gemessen. Die Linien sind nach der DLVO-Theorie mit einem Oberflächenpotential  $\Psi = 100 \text{ mV}$  unter Annahme konstanter Oberflächenladung (durchgezogene Linie) bzw. konstanten Oberflächenpotentials (gestrichelte Linie) berechnet. [71]

Für die reine Salzlösung findet man eine langreichweitige elektrostatische Repulsion gefolgt von einer langreichweitigen attraktiven Wechselwirkung. Der Abstand, bei dem die Oberflächen aufeinander liegen ( $D = 0$ ), wird *hard wall contact* genannt. Bei Zugabe von Tensid in einer Konzentration von  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  verändert sich die Kurve nur wenig. Das Maximum wird etwas zu niedrigeren Abständen verschoben und das Minimum liegt bei etwas höheren Kräften. Die attraktiven Wechselwirkungen setzen also erst bei geringeren Abständen ein und sind nicht so stark wie für die reine Salzlösung. Beide Kurven können mit

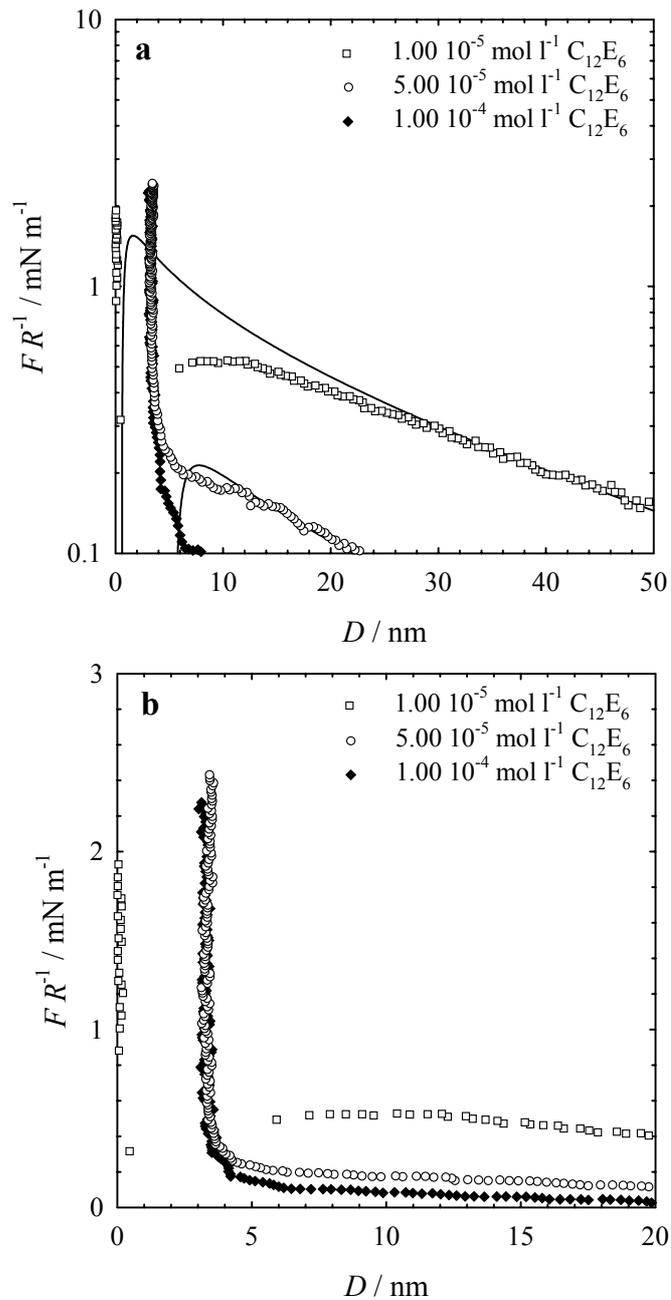
Hilfe der DLVO-Theorie und einem Oberflächenpotential von  $\Psi = 100$  mV beschrieben werden, was einer Oberflächenladung von  $q_0 = 4.03$  mC m<sup>-2</sup> entspricht. Es ist sowohl die Kurve für die Randbedingung konstanter Oberflächenladung (durchgezogene Linie) also auch die für die Randbedingung konstanten Oberflächenpotentials (gestrichelte Linie) gezeigt.



**Abb. 3.18:** Kraft  $F$  normiert über den harmonischen Radius  $R$  als Funktion des Oberflächenabstands  $D$  zwischen zwei silanierten Glasoberflächen über wässrige  $1.00 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup> NaCl-Lösung mit  $c = 5.00 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup> C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>. Die Messungen wurden 30 min (●), 50 min (⊙) und 18 h (○) nach Erhöhung der Konzentration durchgeführt. Die beiden oberen Linien sind nach der DLVO-Theorie für ein Oberflächenpotential von  $\Psi = 100$  mV unter der Annahme konstanter Oberflächenladung (durchgezogene Linie) bzw. konstanten Oberflächenpotentials (gestrichelte Linie) berechnet. Die untere Linie zeigt den DLVO-Fit für  $\Psi = 30$  mV unter der Annahme konstanter Oberflächenladung. [71]

Erhöht man die C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>-Konzentration auf  $c = 5.00 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>, so erhält man die  $F/R(D)$ -Kurven, die in Abb. 3.18 dargestellt sind. Gezeigt sind drei Kurven, die bei unterschiedlichen Zeiten nach der Konzentrationserhöhung aufgenommen wurden: nach 30 Minuten, nach 50 Minuten und nach 18 Stunden. Nach 30 Minuten beobachtet man eine elektrostatische Repulsion für große Abstände  $D$ . Für kleine Abstände wird eine Kraftbarriere aufgebaut, die mit einer Kraft von  $F/R = 1.8$  mN m<sup>-1</sup> überwunden werden kann, wodurch es zu einem *hard wall contact* kommt. Nach 50 Minuten ist diese Kraftbarriere schon stärker und erst mit einer Kraft von  $F/R = 2.5$  mN m<sup>-1</sup> zu überwinden. Die Stärke der elektrostatischen

Wechselwirkungen im Bereich größerer Abstände entspricht bei beiden Kurven der der niedrigsten Tensidkonzentration, d.h.  $\Psi = 100$  mV. Nach 18 Stunden sind die elektrostatischen Wechselwirkungen stark zurückgegangen, das Oberflächenpotential beträgt nach der DLVO-Theorie nur noch  $\Psi = 30$  mV. Weiterhin kann die Kraftbarriere bei  $D = 4$  nm auch unter Anlegen sehr hoher Kräfte ( $F/R = 30 - 40$  mN m<sup>-1</sup>) nicht mehr überwunden werden.



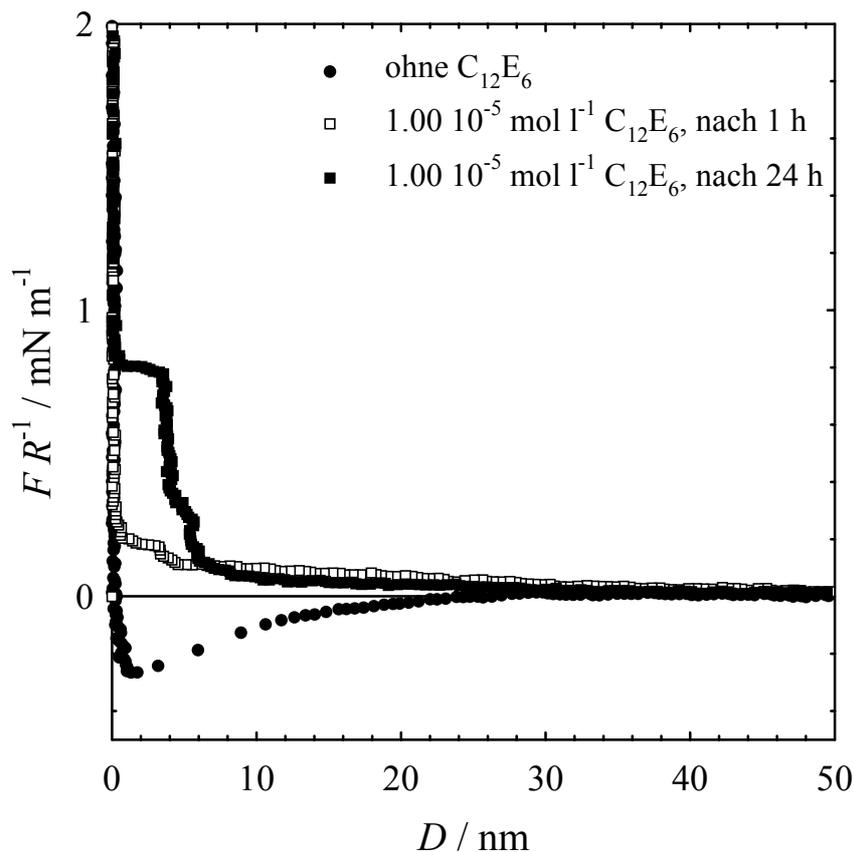
**Abb. 3.19:** Kraft  $F$  normiert über den harmonischen Radius  $R$  als Funktion des Oberflächenabstands  $D$  für alle drei  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ -Konzentrationen ( $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  ( $\square$ ),  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  ( $\circ$ ) und  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ )). Zur Veranschaulichung sind die Kurven in (a) auf einer logarithmischen Skala und in (b) auf einer linearen und vergrößerten Skala dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind nach der DLVO-Theorie unter der Annahme konstanter Oberflächenladung berechnet. Die obere gilt für ein Oberflächenpotential von  $\Psi = 100$  mV, die untere für  $\Psi = 30$  mV. [71]

Bei einer weiteren Erhöhung der Tensidkonzentration auf  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (s. Abb. 3.19) werden die elektrostatischen Wechselwirkungen weiter abgeschwächt, die Kraftbarriere bleibt bestehen und ist nicht zu überwinden.

In Abb. 3.19 sind die  $F/R(D)$ -Kurven für alle drei  $C_{12}E_6$ -Konzentrationen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Tensidkonzentration die langreichweitige, elektrostatische Wechselwirkung schwächer wird. Weiterhin ist nach der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts der *hard wall contact* nur für die kleinste Konzentration zu beobachten, während bei den beiden höheren Konzentrationen eine Barriere auftritt, die experimentell nicht überwunden werden kann. Bei der linearen Auftragung in Abb. 3.19 (b) ist gut zu erkennen, dass sich die Kurven der beiden höheren Konzentrationen nur in der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung voneinander unterscheiden.

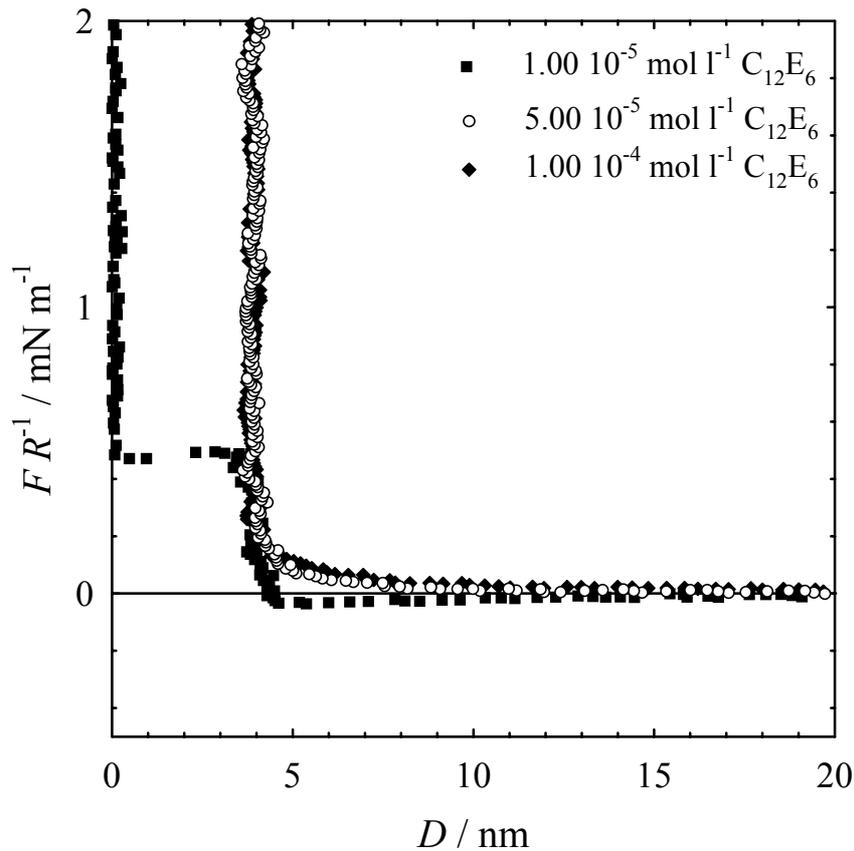
### **Thiolierter Goldoberflächen**

Die thiolierten Goldoberflächen sind ebenfalls hydrophob, weisen jedoch im Gegensatz zu den silanierten Glasoberflächen keine Ladung der Grenzflächen auf. Daher sind auch keine elektrostatischen Wechselwirkungen bei Untersuchungen nichtionischer Tenside zu erwarten, was die Messungen bestätigt haben. In Abb. 3.20 sind die  $F/R(D)$ -Kurven für reine  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl-Lösung und für eine  $C_{12}E_6$ -Lösung mit  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  gezeigt.



**Abb. 3.20:** Kraft  $F$  normiert über den harmonischen Radius  $R$  als Funktion des Oberflächenabstands  $D$  gemessen zwischen zwei thiolierten Goldoberflächen. Gezeigt sind Messungen über  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl-Lösung ohne Tensid (●) und mit  $1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{C}_{12}\text{E}_6$  gemessen 1 Stunde (□) und 24 Stunden (■) nach Zugabe des Tensids. [71]

Für die reine Salzlösung findet man für große Oberflächenabstände  $D$  keine Wechselwirkungen, erst bei etwa  $D = 20 \text{ nm}$  treten attraktive Wechselwirkungen auf, die in einem *hard wall contact* resultieren. Gibt man Tensid in einer Konzentration von  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  dazu, ändert sich der Verlauf der Kurven. Eine Stunde nach Zugabe des Tensids findet man keine attraktiven Wechselwirkungen mehr, dafür aber eine leichte Repulsion und für  $D \approx 4 \text{ nm}$  den Aufbau einer Kraftbarriere, die aber schon mit sehr geringer Kraft ( $F/R = 0.2 \text{ mN m}^{-1}$ ) überwunden werden kann. Nach 24 Stunden wächst diese Kraftbarriere deutlich an und kann erst mit etwa  $0.8 \text{ mN m}^{-1}$  überwunden werden. Für eine  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ -Konzentration von  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  findet man keine langreichweitigen Wechselwirkungen mehr und bei  $D = 4 \text{ nm}$  tritt eine Kraftbarriere auf, die auch bei Anlegen sehr hoher Kräfte ( $F/R = 30 \text{ mN m}^{-1}$ ) nicht mehr überwunden werden kann. Eine weitere Konzentrationserhöhung auf  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  hat keine Änderung des Kurvenverlaufs zur Folge.



**Abb. 3.21:** Kraft  $F$  normiert über den harmonischen Radius  $R$  als Funktion des Oberflächenabstands  $D$  gemessen zwischen zwei thiolierten Goldoberflächen. Die Messungen wurden bei drei verschiedenen  $C_{12}E_6$ -Konzentrationen durchgeführt:  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  (■),  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  (○) und  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (◆). Alle Lösungen enthalten  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$ . [71]

### 3.3.2 Diskussion

Im Folgenden sollen die oben vorgestellten Ergebnisse diskutiert und miteinander verglichen werden. Zuerst werden die Ergebnisse, die mit den silanierten Glasoberflächen erhalten wurden, betrachtet und mit den Ergebnissen der *thin film pressure balance* verglichen. Anschließend werden die Ergebnisse der thiolierten Oberflächen diskutiert.

#### Silanierte Glasoberflächen

Die  $F/R(D)$ -Kurve für die reine NaCl-Lösung ( $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) in Abb. 3.17 zeigt langreichweitige elektrostatische Kräfte mit einer bei dieser Ionenstärke erwarteten Debye-Länge von 30 nm. Ursache der Ladung ist die unvollständige Silanierung der Silikatgruppen. Das Oberflächenpotential ergibt sich mit der DLVO-Theorie zu  $\Psi = 100 \text{ mV}$ , was einer Oberflächenladung von  $q_0 = 4.03 \text{ mC m}^{-2}$  entspricht. In Abb. 3.17 sind zwei DLVO-Fits angegeben, der eine unter der Annahme konstanten Oberflächenpotentials (durchgezogene Linie), der andere unter der Annahme konstanter Oberflächenladung (gestrichelte Linie)

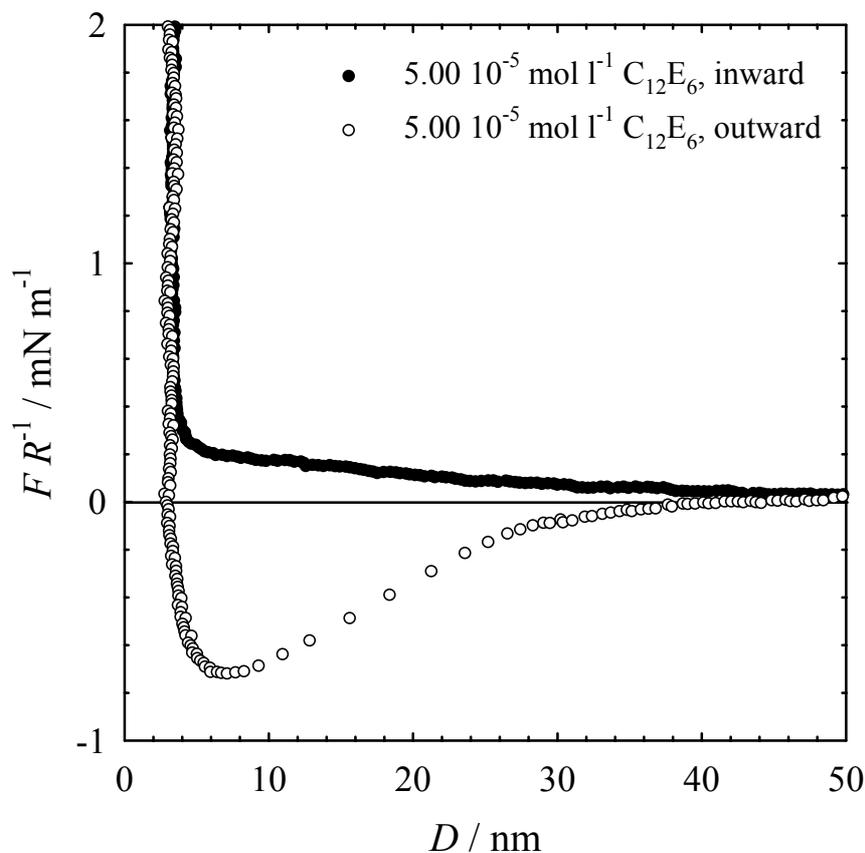
gerechnet. Beide können die gemessene Kurve im Bereich  $D < 15$  nm nicht beschreiben. Das zeigt deutlich, dass beide Grenzfälle nur Näherungen sind. Bei  $D = 12$  nm folgt dann auf die repulsiven Kräfte eine langreichweitige Attraktion, die deutlich größer ist als die *van der Waals*-Attraktion. Diese Kräfte werden als hydrophobe Wechselwirkungen bezeichnet, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Details dazu findet man in [97]. Sind die Oberflächen in Kontakt, können sie nur mit großem Kraftaufwand wieder getrennt werden. Diese Adhäsionskraft ist so groß, dass sie mit dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau nicht gemessen werden kann, d.h. dass sie größer als  $80 - 100 \text{ mN m}^{-1}$  ist.

Die Zugabe von  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  in einer Konzentration von  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  hat nur einen kleinen Effekt. Die langreichweitigen elektrostatischen Kräfte bleiben gleich, nur die attraktiven Wechselwirkungen setzen erst bei etwas geringeren Abständen ein und sind nicht so stark wie für die reine Salzlösung, was durch das niedrigere Minimum gezeigt wird. Diese Verringerung der hydrophoben Wechselwirkungen zeigt an, dass die Hydrophobizität der Oberflächen durch die Adsorption des Tensids verringert wurde. Die Adhäsionskraft ist weiterhin sehr groß und daher nicht messbar.

Die Wechselwirkungen zwischen den silanierten Glasoberflächen ändern sich merklich, wenn die Tensidkonzentration auf  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  erhöht wird. In Abb. 3.18 sind drei Messungen bei dieser Konzentration gezeigt, die unterschiedlichen Zeiten nach Erhöhung der Konzentration aufgenommen wurden. Die beiden ersten wurden 30 und 50 Minuten nach Konzentrationserhöhung durchgeführt. Die elektrostatischen Wechselwirkungen werden in beiden Fällen noch annähernd von den DLVO-Fits für  $\Psi = 100 \text{ mV}$  beschrieben, die auch für die kleinste  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ -Konzentration zur Beschreibung der Kurve herangezogen wurden. Die Oberflächenladung wird also zu Beginn der Tensidadsorption noch nicht verringert. Interessant ist aber zu sehen, dass sich eine Kraftbarriere bei  $D = 4$  nm aufbaut, die mit  $1.8 \text{ mN m}^{-1}$  bei der Messung nach 30 Minuten bzw. mit  $2.5 \text{ mN m}^{-1}$  bei der Messung nach 50 Minuten überwunden werden kann. Diese Kraftbarriere zeigt an, dass sich relativ dichte Tensidlayer auf den Oberflächen gebildet haben, was durch den Abstand von 4 nm angezeigt wird, der etwa der doppelten Tensidlänge entspricht. Die Tensidlayer können allerdings bei höherer Kraftaufwendung zwischen den Oberflächen herausgedrückt werden, so dass die Oberflächen in den *hard wall contact* kommen. 18 Stunden nach Erhöhung der Konzentration sind die elektrostatischen Wechselwirkungen deutlich gesunken. Sie können nun mit der DLVO-Theorie unter Annahme konstanter Oberflächenladung für  $\Psi = 30 \text{ mV}$  beschrieben werden, was einer Oberflächenladung von  $q_0 = 0.72 \text{ mC m}^{-2}$  entspricht. Ein weiterer Unterschied ist, dass nun die Kraftbarriere bei  $D = 4$  nm nicht mehr überwunden werden

kann. Die Tensidlayer sind jetzt also dicht gepackt, was zum einen durch die Abnahme der Oberflächenladung gezeigt wird, zum anderen dadurch, dass die Layer nicht mehr herausgedrückt werden können. Auch die Adhäsion der Oberflächen ändert sich. Mit steigender Zeit nach Konzentrationserhöhung verringert sich die Adhäsion, was gleichbedeutend mit einer Abnahme der Hydrophobizität ist. So betrug z.B. die Adhäsion nach 30 Minuten  $17 \text{ mN m}^{-1}$ , nach 50 Minuten nur  $6 \text{ mN m}^{-1}$ . Nach 18 Stunden, wenn also das System im Gleichgewicht ist, wurde nur noch eine geringe Adhäsion von  $0.7 \text{ mN m}^{-1}$  bei der Trennung der Oberflächen beobachtet. Diese ist in Abb. 3.22 dargestellt.

Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration auf  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (s. Abb. 3.19) verändert sich der Verlauf der Kurve nur noch sehr wenig. Die Unterschiede in den kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Kurven für  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  liegen im Bereich des Messfehlers, wie Abb. 3.19 (b) zeigt. Die elektrostatischen Wechselwirkungen werden allerdings weiter reduziert (Abb. 3.19 (a)), d.h., dass die Adsorptionsdichte des Tensids auf den Grenzflächen zwischen  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  weiter ansteigt.



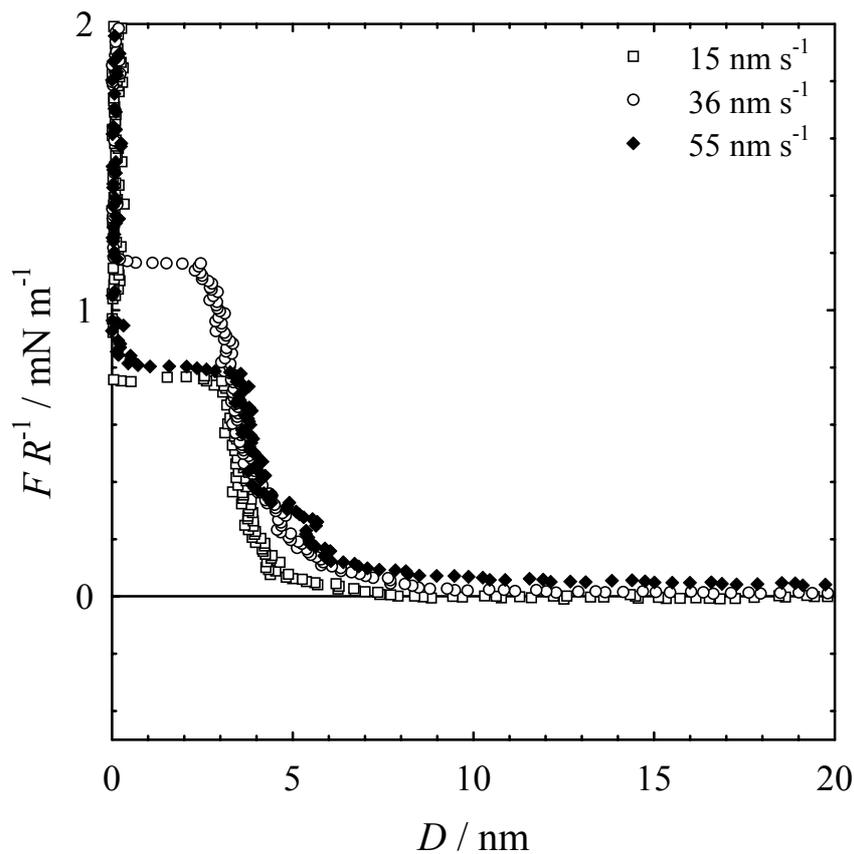
**Abb. 3.22:** Kraft  $F$  normiert über den harmonischen Radius  $R$  als Funktion des Oberflächenabstands  $D$ , gemessen zwischen zwei silanierten Glasoberflächen bei einer  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ -Konzentration von  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Die obere Kurve wurde bei Annäherung der Oberflächen ("inward", ●), die untere bei Trennung der Oberflächen ("outward", ○) gemessen. [71]

Im Folgenden sollen die oben diskutierten MASIF-Messungen mit den TFPB-Messungen verglichen werden, wozu Abb. 3.4 und Abb. 3.19 herangezogen werden. Dieser Vergleich ist möglich, da es sich in beiden Fällen um hydrophobe, negativ geladene Grenzflächen handelt. Sowohl mit der MASIF als auch mit der TFPB wurde beobachtet, dass mit steigender Tensidkonzentration die Oberflächenladung abnimmt. Der Grund dafür ist in der steigenden Adsorptionsdichte des Tensids an den Grenzflächen zu finden. Durch diese Abnahme der Oberflächenladung wird bei der TFPB ein Übergang von einem elektrostatisch stabilisierten CBF zu einem sterisch stabilisierten NBF hervorgerufen. Der NBF tritt bei einer Tensidkonzentration von  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  zum ersten Mal auf, für  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  wird nur noch der NBF beobachtet, d.h. dass die elektrostatischen Wechselwirkungen nicht mehr messbar sind. Ein ähnliches Verhalten findet sich auch bei den MASIF-Messungen mit den silanierten Glasoberflächen. Ab  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  tritt eine Kraftbarriere auf, die nicht mehr überwunden werden kann. Dabei handelt es sich um eine sterische Repulsion, die durch zwei dicht gepackte Tensidlayer hervorgerufen wird, analog zur Repulsion, die in einem NBF wirkt. Erstaunlich ist dabei, dass die Kraftbarriere und der NBF bei ähnlichen Konzentrationen auftreten, das Adsorptionsverhalten des Tensids scheint also an der Wasser-Luft-Grenzfläche und der Wasser-silantiertes Glas-Grenzfläche identisch zu sein. Dabei ist aber zu beachten, dass in beiden Fällen nur drei Messungen in einem relativ großen Konzentrationsbereich ( $1.00 \cdot 10^{-5}$  bis  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) durchgeführt wurden. Würde man Messungen in kleineren Konzentrationsschritten durchführen, träten Kraftbarriere und NBF sicherlich nicht mehr im gleichen Bereich auf. Genauere Angaben können dazu an dieser Stelle aber nicht gemacht werden, da das Adsorptionsverhalten des Tensids auf den silanierten Glasoberflächen nicht bekannt ist.

### **Thiolerte Goldoberflächen**

Zwischen den silanierten Glasoberflächen und den thiolerten Goldoberflächen gibt es drei wichtige Unterschiede. Zum einen findet man bei den thiolerten Oberflächen einen quasi-kristallinen Zustand der Hexadekanthiollayer, wohingegen die Silanschichten auf dem Glas ungeordnet sind. Die Hydrophobizität der Thiollayer ist sehr viel höher als die der Silanschichten [94, 85, 71]. Der dritte Unterschied ist, dass die silanierten Oberflächen negativ geladen sind, wie in Abb. 3.17 gezeigt wurde, die thiolerten Oberflächen aber vollständig ungeladen sind, wie die Messungen mit reiner Salzlösung (Abb. 3.20) gezeigt haben.

Für die thiolierten Goldoberflächen zeigt die  $F/R(D)$ -Kurve in Abb. 3.20 für die reine NaCl-Lösung ( $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) keine elektrostatische Repulsion mehr, nur noch attraktive Wechselwirkungen für Abstände kleiner 30 nm werden beobachtet. Das zeigt, dass die thiolierten Goldoberflächen tatsächlich vollständig ungeladen sind. Die Attraktion beruht wie bei den silanierten Oberflächen auf hydrophoben Wechselwirkungen [97]. Die Adhäsionskraft zwischen den beiden Oberflächen ist so groß, dass sie nicht gemessen werden konnte. Bei Zugabe von  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  in einer Konzentration von  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  verschwindet diese attraktive Wechselwirkung vollständig. Stattdessen liegt eine langreichweitige Repulsion vor, die durch hydrodynamische Effekte hervorgerufen wird (s. Kap. 3.1.2). Eine Stunde nach Erhöhung der Konzentration kann eine Kraftbarriere bei  $D = 4 - 5 \text{ nm}$  beobachtet werden. Sie ist aber schon mit geringem Kraftaufwand ( $F/R = 0.2 \text{ mN m}^{-1}$ ) zu überwinden. Diese Barriere wird größer, je näher das System dem Gleichgewichtszustand kommt. Das wurde auch schon in Abb. 3.18 für die silanierten Oberflächen beobachtet. Ist das System im Gleichgewicht (nach 24 Stunden), liegt die Barriere bei einer Kraft von  $0.8 \text{ mN m}^{-1}$ . Die Barriere zeigt das Herausdrücken der Tensidlayer zwischen den Oberflächen an. Die Adhäsionskraft sinkt analog zu den silanierten Oberflächen mit steigender Tensidadsorption, eine Stunde nach Tensidzugabe liegt die Adhäsionskraft bei etwa  $16 \text{ mN m}^{-1}$ , nach Einstellung des Gleichgewichts nur noch bei  $2 - 3 \text{ mN m}^{-1}$ . Die Kraftbarriere bei  $4 - 5 \text{ nm}$  zeigt Variationen in ihrer Höhe, wie Messungen bei unterschiedlichen Annäherungsgeschwindigkeiten der Oberflächen gezeigt haben. Drei sind in Abb. 3.23 dargestellt. In der vorliegenden Arbeit wurde keine Korrelation zwischen der Höhe der Barriere und der Annäherungsgeschwindigkeit wie bei *Persson* und *Kumpulainen* [95] gefunden, aber die Höhe der Barriere variiert zwischen  $0.7$  und  $1.2 \text{ mN m}^{-1}$ . Es ist eine schwache Abhängigkeit von der Wartezeit zwischen zwei Messungen erkennbar gewesen. Je länger die Oberflächen vor der nächsten Messung ungestört waren, desto höher war die gemessene Kraftbarriere. Diese Korrelation ist allerdings sehr schwach. Ein Grund für die unterschiedlichen Höhen könnte sein, dass die adsorbierten Tensidlayer nicht homogen sind, da die Goldoberfläche zwar relativ glatt ist, trotzdem aber eine leicht körnige Struktur aufweist [71].



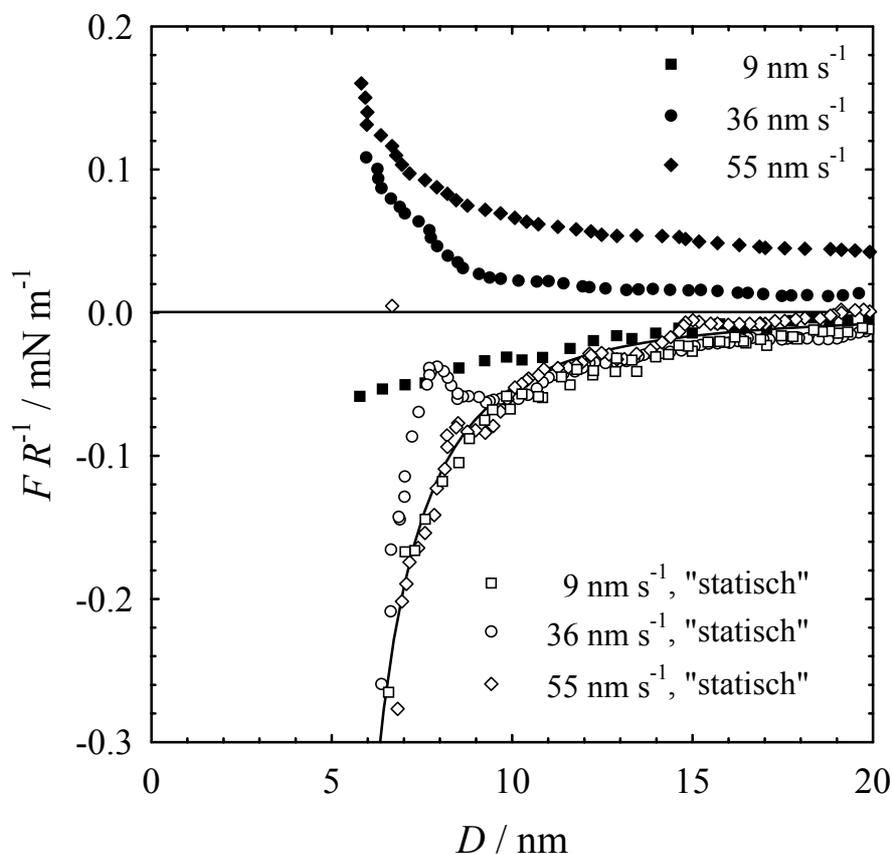
**Abb. 3.23:** Kraft  $F$  normiert über den harmonischen Radius  $R$  als Funktion des Oberflächenabstands  $D$  gemessen mit thiolierten Goldoberflächen und einer Tensidkonzentration von  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Die Messungen wurden bei unterschiedlichen Annäherungsgeschwindigkeiten durchgeführt:  $15 \text{ nm s}^{-1}$  ( $\square$ ),  $36 \text{ nm s}^{-1}$  ( $\circ$ ) und  $55 \text{ nm s}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ ). [71]

Erhöht man die Tensidkonzentration über  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  auf  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , so findet man keinen großen Einfluss auf die Wechselwirkungen (vgl. Abb. 3.21). Allerdings ist es nicht mehr möglich, die Tensidlayer zwischen den Goldoberflächen herauszudrücken, die Kraftbarriere ist zu hoch. Das gilt sowohl für  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  als auch für  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Dieses Ergebnis entspricht den Beobachtungen bei den silanierten Glasoberflächen. Der einzige Unterschied zwischen den zwei Messungen ist die Adhäsionskraft, die für die silanierten Oberflächen zwischen  $0.5$  und  $0.7 \text{ mN m}^{-1}$ , für die thiolierten aber nur zwischen  $0.1$  und  $0.2 \text{ mN m}^{-1}$  liegt. Die größere Adhäsion für die silanierten Oberflächen kann nicht mit höheren *van der Waals*-Kräften begründet werden, da diese für die thiolierten größer sind, wie man an den *Hamaker*-Konstanten ablesen kann ( $A_{\text{silaniert}} = 1.0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ,  $A_{\text{thioliert}} = 2.5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ). Der Grund ist vermutlich in der unvollständigen Hydrophobisierung der Glasoberflächen bei der Silanierung zu suchen. Die Tensidmoleküle, die auf den weniger hydrophoben Teilen der Oberfläche adsorbiert sind, werden durch die Kompression der beiden Oberflächen teilweise entfernt, was die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen

verstärkt. Dadurch wird die Adhäsion bei der Trennung verstärkt. Es wäre daraus zu folgern, dass die Anziehung, die für  $C_{12}E_6$ -Schichten auf thiolierten Goldoberflächen beobachtet wurden, eher die der reinen  $C_{12}E_6$ -Schichten widerspiegelt. [71]

### Hydrodynamische Repulsion

An dieser Stelle soll kurz auf die hydrodynamische Repulsion eingegangen werden, die man im Bereich von  $D = 5$  nm bis  $D = 15$  nm beobachten kann. In Abb. 3.24 sind Kurven für  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  bei drei unterschiedlichen Annäherungsgeschwindigkeiten auf einer vergrößerten Skala dargestellt.



**Abb. 3.24:** Kraft  $F$  normiert über den harmonischen Radius  $R$  als Funktion des Oberflächenabstands, gemessen mit thiolierten Goldoberflächen und einer  $C_{12}E_6$ -Konzentration von  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Die Messungen wurden bei unterschiedlichen Annäherungsgeschwindigkeiten durchgeführt:  $9 \text{ nm s}^{-1}$  (Quadrate),  $36 \text{ nm s}^{-1}$  (Kreise) und  $55 \text{ nm s}^{-1}$  (Rauten). Die vollen Symbole zeigen die gesamte Kraft, die leeren Symbole die Kraft nach Abzug des hydrodynamischen Anteils. Das Maximum in der korrigierten Kurve für  $36 \text{ nm s}^{-1}$  ist ein Artefakt. [71]

Die Kurven für  $36 \text{ nm s}^{-1}$  und  $55 \text{ nm s}^{-1}$  entsprechen denen in Abb. 3.23. Außerdem sind die Kurven abgebildet, die man erhält, wenn die hydrodynamische Kraft von der gemessenen Kraft abgezogen wird (s. Kap. 3.1.2, Gl. 3.9). Die resultierenden  $F/R(D)$ -Kurven repräsentieren die "quasi-statischen" Wechselwirkungen, die unabhängig von der Annäherungsgeschwindigkeit sind. Es zeigt sich, dass bei Abständen kleiner 20 nm nach der

Korrektur anziehende Wechselwirkungen dominieren, die gut durch eine *van der Waals*-Kraft mit einer *Hamaker*-Konstante von  $A = 2.5 \cdot 10^{-20}$  J beschrieben werden können [71]. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das lokale Maximum in der Kurve für  $36 \text{ nm s}^{-1}$  ein Artefakt ist.

### Literaturvergleich

Ein Vergleich der hier vorgestellten Ergebnisse mit solchen aus der Literatur ist nur eingeschränkt möglich, da es bisher nur wenig publizierte MASIF-Messungen gibt. Für nichtionische Tenside wurden bisher nur die nichtionischen Zuckertenside *n*-Octyl- $\beta$ -D-Glucosid ( $\beta$ -C<sub>8</sub>G<sub>1</sub>) [98], *n*-Decyl- $\beta$ -D-Glucosid ( $\beta$ -C<sub>10</sub>G<sub>1</sub>) und *n*-Decyl- $\beta$ -D-Maltosid ( $\beta$ -C<sub>10</sub>G<sub>2</sub>) [85, 95], Maltose-6'-*O*-Dodecanoat und *N*-Dodecylactobionamid [99] sowie die folgenden Tenside aus der C<sub>i</sub>E<sub>j</sub>-Reihe untersucht: C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>, C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> [100]. Außerdem sind *F/R(D)*-Kurven von Tetraethylenoxid-*n*-Dodecylamid (TEDAd) gemessen worden [100]. Im Folgenden seien hier beispielhaft drei dieser Arbeiten diskutiert, die für die vorliegende Arbeit von Wichtigkeit erschienen.

*Kjellin* und *Claesson* [100] untersuchten die nichtionischen Tenside C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>, C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> für Konzentrationen oberhalb der cmc zwischen zwei silanierten Glasoberflächen. Sie fanden für alle drei Systeme ein analoges Verhalten. Nach Abzug der hydrodynamischen Wechselwirkung zeigten sich keine langreichweitigen, repulsiven Wechselwirkungen mehr, die Ladungen auf den Grenzflächen waren also durch die hohe Adsorptionsdichte des Tensids auf den Grenzflächen vollständig abgeschirmt. Für Abstände, die etwa der doppelten Tensidlänge entsprechen, wurde eine hohe sterische Repulsion gefunden, die der Kraftbarriere der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse entspricht. Die Barriere konnte in [100] im gesamten untersuchten Kraftbereich nicht überwunden werden. Die Tensidschichten auf den Grenzflächen waren also sehr dicht gepackt, was bei Konzentrationen oberhalb der cmc nicht weiter verwunderlich ist. Für C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> konnte dagegen die Kraftbarriere überwunden und die Tensidschichten zwischen den Oberflächen herausgedrückt werden. Die Autoren begründen dieses Verhalten mit der geringeren Menge an adsorbiertem C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> an den Grenzflächen im Vergleich zu C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>. Weiterhin untersuchten *Kjellin* und *Claesson* in der gleichen Arbeit das nichtionische Tenside TEDAd für verschiedene Konzentrationen zwischen silanierten Glasoberflächen. Auch hier fanden die Autoren eine Kraftbarriere, die sich mit steigender Konzentration erst bei höheren Kräften überwinden ließ, bis es für  $c > \text{cmc}$  nicht mehr möglich war, die adsorbierten Tensidmonolayer zwischen den Oberflächen herauszudrücken. Weiterhin sank mit steigender Konzentration die Adhäsion der

Grenzflächen, nachdem sie einmal in Kontakt waren. Als Grund wird hier die steigende adsorbierte Tensidmenge auf den Grenzflächen angeführt. Ein zu TEDAd analoges Verhalten wurde in der hier vorliegenden Arbeit für  $C_{12}E_6$  gefunden. Mit steigender Adsorptionsdichte steigt die Höhe der Kraftbarriere (vgl. Abb. 3.18) und die Adhäsion wird verkleinert.

Neben diesen Ergebnissen sind nur noch Untersuchungen an Zuckertensiden bekannt. *Persson et al.* [85] untersuchten eine ungereinigte und eine gereinigte Probe von  $\beta$ - $C_{10}G_2$  mit der MASIF-Technik unter Verwendung silanierter Glasoberflächen. Dabei wurden für eine Konzentration unterhalb der cmc für beide Tensidproben die gleichen  $F/R(D)$ -Kurven gemessen. Es wurde eine elektrostatische Repulsion, aber keine attraktiven Wechselwirkungen gefunden. Ein Unterschied zwischen der ungereinigten und der gereinigten Probe wurde allerdings doch beobachtet: Die Adhäsion der Oberflächen war für die ungereinigte Probe größer als für die gereinigte. Grund dafür ist, dass die Verunreinigungen die Kohäsion der Tensidschichten verringern, indem sie sich zwischen den Tensidmolekülen an der Grenzfläche anlagern.

In einer weiteren Arbeit untersuchten *Persson und Kumpulainen* [95] die Zuckertenside  $\beta$ - $C_{10}G_1$  und  $\beta$ - $C_{10}G_2$  bei  $c = 3.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  unter Verwendung von thiolierten Goldoberflächen. Für beide Tenside wurden keine langreichweitigen Repulsionen gemessen, aber eine Barriere bei einem Abstand, der der doppelten Tensidlänge entspricht. Diese Barriere konnte in beiden Fällen überwunden werden, ist aber für  $\beta$ - $C_{10}G_2$  etwas kleiner als für  $\beta$ - $C_{10}G_1$ , was in der dichteren Packung der kleineren Moleküle von  $\beta$ - $C_{10}G_1$  im Vergleich zu  $\beta$ - $C_{10}G_2$  begründet ist. Dadurch ist die Kohäsion der Tensidmoleküle untereinander größer und sie sind schlechter zwischen den Oberflächen herauszudrücken. Interessant ist es, an dieser Stelle anzumerken, dass bei *Persson und Kumpulainen* die Tensidschichten für  $c > \text{cmc}$  mit relativ geringen Kräften ( $F/R = 1.2 - 2.0 \text{ mN m}^{-1}$ ) zwischen den thiolierten Goldoberflächen herausgedrückt werden können. Für  $C_{12}E_6$  wurde in der vorliegenden Arbeit gefunden, dass das nur für  $c \ll \text{cmc}$  möglich war, für Konzentrationen nahe der cmc schon nicht mehr.

Aus dieser Aufstellung wird deutlich, dass im Vergleich mit anderen  $C_iE_j$ -Tensiden in der vorliegenden Arbeit analoge Ergebnisse erhalten wurden. Um den Einfluss der Zuckerkopfgruppe im Vergleich zur Ethylenoxidgruppe detaillierter zu studieren, wurden konzentrationsabhängige Untersuchungen mit dem Tensid  $\beta$ - $C_{12}G_2$  mit silanierten Glasoberflächen und thiolierten Goldoberflächen durchgeführt, die in Kürze publiziert werden.

### 3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Wechselwirkungen in dünnen Flüssigkeitsfilmen untersucht und diskutiert. Zum einen wurde dabei der Spaltdruck  $\Pi$  in freistehenden Flüssigkeitsfilmen mit der *thin film pressure balance* für die drei nichtionischen Tenside  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>, zum anderen die Kraft  $F$  über einen Flüssigkeitsfilm zwischen zwei festen Oberflächen für C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> mit der MASIF-Methode gemessen.

Die gemessenen Spaltdruckkurven für  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> und C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> stimmen qualitativ überein. In beiden Fällen wurde die Oberflächenladung mit steigender Tensidkonzentration kleiner, wodurch der CBF destabilisiert wurde. Weiterhin wurde die Tendenz größer, einen NBF zu bilden (s. Abb. 3.3 und 3.4). Für C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> wurde ein etwas anderes Verhalten beobachtet (s. Abb. 3.5 und 3.6). Mit steigender Tensidkonzentration nahm die Oberflächenladung ebenfalls ab, allerdings stieg die Stabilität der Filme stark an. Erst ab einer Konzentration von  $c = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  wurde ebenfalls eine Destabilisierung des CBFs zugunsten der NBF-Bildung beobachtet, wie es für die beiden anderen Tenside der Fall war. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten ist in unterschiedlichen Oberflächenelastizitäten zu finden, die hauptsächlich durch die Länge der hydrophoben Kette bestimmt wird. Dabei ist die Oberflächenelastizität nicht mit der *Gibbs*-Elastizität gleichzusetzen. Neben dem reinen C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> wurden zwei weitere Proben des Tensids untersucht, wobei eine der Proben Verunreinigungen enthielt, die durch die Zersetzung des Tensids entstanden sind, der anderen wurde gezielt Dekanol zugesetzt. Die Verunreinigungen bzw. Additive beeinflussen das Verhalten der dünnen Flüssigkeitsfilme besonders für Konzentrationen unterhalb der cmc (s. Abb. 3.7 - 3.9). Zusammenfassend kann man sagen, dass die Verunreinigungen / Additive die dünnen Filme destabilisieren und den Druck beim Übergang vom CBF zum NBF zu kleineren Drücken erniedrigen. Dabei war der Einfluss der Verunreinigungen größer als der des zugesetzten Dekanols. Warum das der Fall war, konnte nicht eindeutig geklärt werden, da die genaue Zusammensetzung der Verunreinigung nicht bekannt war.

Mit der MASIF-Technik wurden dünne Flüssigkeitsfilme von C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>-Lösungen zwischen zwei festen Oberflächen untersucht. Dabei wurden zum einen silanierte Glasoberflächen (s. Abb. 3.19), zum anderen thiolierte Goldoberflächen verwendet (s. Abb. 3.21). Die silanierten Oberflächen tragen negative Ladungen, die thiolierten sind vollständig ungeladen. Hinsichtlich der bei geringen Abständen auftretenden Kraftbarriere führten beide Messungen zu gleichen Ergebnissen. Für geringe Tensidkonzentrationen können die sich bildenden Tensidlayer zwischen den Oberflächen herausgedrückt werden. Für höhere Konzentrationen ist das nicht mehr der Fall, sondern es bildet sich eine Barriere bei einem Abstand der

Oberflächen, der der doppelten Tensidlänge entspricht. Diese Barriere ist mit dem NBF aus den TFPB-Messungen vergleichbar, denn es bedarf einer bestimmten Adsorptionsdichte des Tensids auf den Grenzflächen, damit Barriere bzw. NBF gebildet werden können. Für den Vergleich mit dem CBF kann man ausschließlich die Messungen mit silanierten Oberflächen hinzuziehen, da diese wie auch die Wasser-Luft-Grenzfläche negativ geladen sind. In beiden Fällen wurde beobachtet, dass die Oberflächenladung sowohl bei den TFPB- als auch bei den MASIF-Messungen mit steigender Tensidkonzentration sinkt, d.h. dass die elektrostatischen Wechselwirkungen reduziert werden.

Bei allen mit den thiolierten Oberflächen gemessenen Kurven findet man keine elektrostatische Wechselwirkung (vgl. Abb. 3.21). Da die Oberflächen selbst vollständig ungeladen sind, zeigt sich, dass das Tensid ebenfalls vollständig ungeladen ist und keine ionischen Verunreinigungen vorhanden sind. Das bedeutet aber gleichzeitig, dass die Ladung an den Oberflächen sowohl für die silanierten Glasoberflächen als auch für die Messungen mit der TFPB nicht vom Tensid herrühren sondern anderen Ursprungs sein müssen. Weiterhin ist auszuschließen, dass Natrium- oder Chloridionen aus dem Salz an der Grenzfläche adsorbieren und dadurch die Ladung hervorrufen, da auch die Kurve für die reine Salzlösung keinerlei elektrostatische Wechselwirkungen zeigt (vgl. Abb. 3.20).

Anhand der Messungen mit den zwei unterschiedlichen Methoden und den erhaltenen Ergebnissen sind Aussagen über die Adsorption von Tensidmolekülen auf Grenzflächen möglich. Die Adsorption von Tensiden auf einer Grenzfläche hängt zum einen von der Art des Tensids ab, zum anderen aber auch von der Oberfläche selbst. Allgemein würde man erwarten, dass die Tensidadsorption auf der unpolaren Oberfläche größer ist. Das heißt, im vorliegenden Fall sollte die Adsorption an der Wasser-Luft-Grenzfläche am größten sein, gefolgt von der an der thiolierten Goldoberfläche und der silanierten Glasoberfläche. *Kjellin* und *Claesson* [100] haben gezeigt, dass die adsorbierte Menge an  $C_{12}E_5$  an der Wasser-Luft-Grenzfläche höher ist als an der silanierten Glasoberfläche. Ob dies auch für unsere Systeme der Fall ist, konnte in dieser Arbeit nicht überprüft werden. Allerdings wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass eine repulsive Kraftbarriere bei einer  $C_{12}E_6$ -Konzentration von  $c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  bei Messungen mit thiolierten Goldoberflächen auftritt (vgl. Abb. 3.19), die bei Verwendung silanierter Glasoberflächen nicht beobachtet wurde (vgl. Abb. 3.17). Das zeigt, dass die Adsorption auf den thiolierten Goldoberflächen höher ist als die auf den silanierten Glasoberflächen. Das gilt zumindest für die niedrigste, hier untersuchte Tensidkonzentration, denn für  $c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und  $c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  kann eine solche Schlussfolgerung nicht gezogen werden, da es für beide Arten von Oberflächen nicht möglich

war, die dicht gepackten Tensidlayer herauszudrücken. Zusammenfassend kann man also sagen, dass die Art der Oberfläche die Wechselwirkungen zwischen zwei Oberflächen nur im geringen Konzentrationsbereich beeinflusst. Ist die Packungsdichte des Tensids groß genug, spielt die Art der Oberfläche keine Rolle mehr.

## 4 Eigenschaften makroskopischer Schäume

Die Stabilität eines Schaums spielt für viele technische und industrielle Prozesse eine große Rolle, wie z.B. die Abscheidung von Erzen. Dabei wird das Erz in einer schäumbaren Flüssigkeit suspendiert, die dann aufgeschäumt wird. Die Abscheidung findet aufgrund verschiedener Benetzungen der verschiedenen Erzkomponenten statt. Ein analoges Verfahren wird zur Reinigung von Kohle verwendet. Schäume werden weiterhin im Bereich der Feuerbekämpfung eingesetzt, und zwar hauptsächlich zur Bekämpfung von brennenden Flüssigkeiten. Dabei muss die Schaumdecke über längere Zeiten stabil bleiben, um zu garantieren, dass das Feuer vollständig erstickt wird. Zuletzt sei hier noch die Anwendung von Schäumen im Bereich der Erdölgewinnung genannt. Dabei wird ein Schaum in das ölhaltige Gestein geleitet, der Öl herauslösen soll, das sich in Gesteinsporen festgesetzt und daher nicht auf herkömmliche Weise gewonnen werden kann. [19] Für diese Anwendungen ist es wichtig, die Eigenschaften eines Schaums zu kennen oder vorhersagen zu können. Diese werden unter anderem beeinflusst von der Stabilität der dünnen Flüssigkeitsfilme, die die Gasblasen voneinander trennen und von den Adsorptionseigenschaften des Tensids, das den Schaum stabilisiert. Das Adsorptionsverhalten von Tensiden und dünne Flüssigkeitsfilme sind in den Kapiteln 2 und 3 diskutiert worden, im folgenden Kapitel sollen nun makroskopische Schäume untersucht werden, die durch das nichtionische Tensid Hexaethylglykol-Monododecylether ( $C_{12}E_6$ ) stabilisiert werden. Zunächst werden dazu die theoretischen Grundlagen erörtert, anschließend werden die Ergebnisse gezeigt und diskutiert.

### 4.1 Grundlagen

Schäume stellen Dispersionen von Gasblasen in einer Flüssigkeit dar. Schäume, in denen die Gasblasen nicht miteinander wechselwirken, weil sie durch viel Flüssigkeit voneinander getrennt werden, werden auch als Kugelschaum oder nasser Schaum bezeichnet. Erst wenn der Anteil der Gasphase größer wird, verlieren die Blasen ihre Kugelform und es kommt zu Wechselwirkungen der Wasser-Luft-Grenzflächen über die Flüssigkeitsfilme (Polyederschaum oder trockener Schaum). Die Eigenschaften eines Schaums werden durch sein Volumen, seinen Expansionsfaktor (Verhältnis des gesamten Schaumvolumens zum Volumen der Flüssigkeit), seine Dispersität und die Verteilung der Flüssigkeit zwischen Filmen und *Plateau*regionen bestimmt. Schäume zerfallen aufgrund von vier parallel ablaufenden Prozessen: Drainage der Flüssigkeit aus dem Film, Koaleszenz der Gasblasen, Wachstum der Blasen durch Diffusion und Verdampfung von Flüssigkeit aus dem Schaum.

Den letzten Prozess kann man experimentell sehr leicht kontrollieren und damit ausschalten, so dass Koaleszenz und Wachstum der Gasblasen als stabilitätsbestimmende Parameter zu betrachten sind. Das ist allerdings nur der Fall, wenn die Drainage, die die Schaumlamellen ausdünnen lässt, weit fortgeschritten ist. Die Zeit bis zur vollständigen Zerstörung des Schaums wird häufig als charakteristischer Parameter für die Stabilität des Schaums verwendet. Drainage und Schaumzerfall sind im Prinzip zwei vollständig unterschiedliche Prozesse, beeinflussen sich aber gegenseitig und sind daher nur schwer unabhängig voneinander zu betrachten. Die Drainage des Schaums sowie seine Stabilität und das Schaumvermögen einer Lösung werden hauptsächlich durch die Eigenschaften der Tensidlösung bestimmt. Weiterhin haben die Eigenschaften der sich bildenden Filme einen entscheidenden Einfluss auf alle Eigenschaften des Schaums und seine Stabilität. [101]

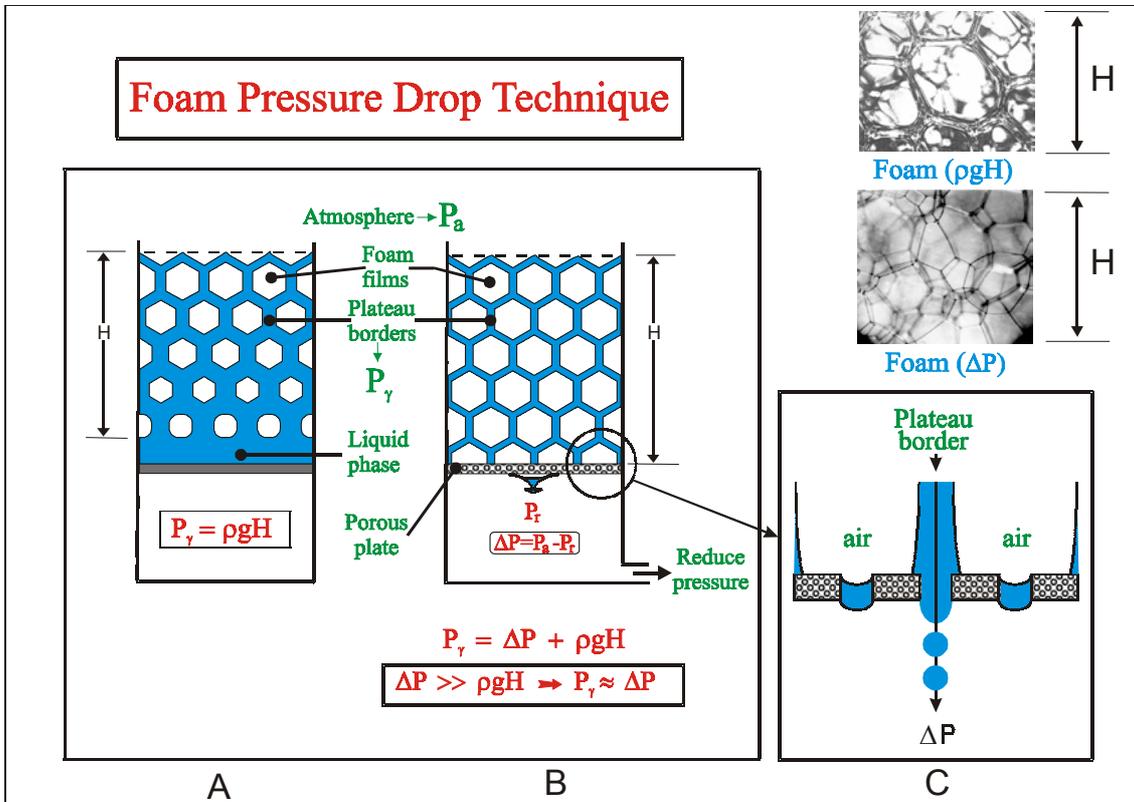
Mit den üblichen experimentellen Techniken, die zur Untersuchung makroskopischer Schäume dienen, ist es nicht möglich, Drainage und Schaumlebensdauer zu trennen. Beide Prozesse können nur zusammen betrachtet werden, wodurch eine Auswertung der Messergebnisse schwierig ist. Um Drainage und Schaumlebensdauer unabhängig voneinander betrachten zu können, ist die *foam pressure drop technique* (FPDT) von *Khristov, Exerowa* und *Kruglyakov* entwickelt worden [102, 103, 65]. Dabei wird unterhalb einer Schaumsäule ein Unterdruck angelegt, der so groß ist, dass die Eigenschaften des Schaums über die gesamte Schaumhöhe gleich sind. Die FPDT ist in Abb. 4.1 dargestellt und soll im Folgenden erläutert werden.

In Abb. 4.1 ist auf der linken Seite (A) eine Schaumsäule unter Einwirkung der Gravitationskraft gezeigt. Dabei sind sowohl die *Plateauregionen*, die den größten Anteil der Flüssigkeit enthalten, als auch die sie überspannenden Schaumfilme schematisch dargestellt. Ein Foto eines solchen Schaums ist oben rechts in Abb. 4.1 zu sehen. Unter Einwirkung der Gravitation wird die Flüssigkeit aus den *Plateauregionen* nach unten gezogen, wo sie sich sammelt. Der in den *Plateauregionen* wirkende Kapillardruck  $P_c$  ist für die Drainage des Schaums verantwortlich. Dabei ist zu beachten, dass  $P_c$  unter Gravitationsbedingungen eine Funktion der Schaumhöhe  $H$  ist.

$$P_c = \rho g H, \quad (4.1)$$

wobei  $\rho$  die Dichte der Lösung, aus der der Schaum besteht und  $g$  die Erdbeschleunigung ( $g = 9.81 \text{ m s}^{-1}$ ) ist. Aus diesem Grund sind auch alle Eigenschaften des Schaums, z.B. Filmdicke,

Filmradien und die Schaumstabilität, von der Position in der Säule abhängig, also eine Funktion von  $H$ .



**Abb. 4.1:** Schematische Darstellung der *foam pressure drop technique*. (A) Unter Gravitationsbedingungen ist der Kapillardruck  $P_c$  im Schaum eine Funktion der Schaumhöhe  $H$ . Dadurch ändern sich die Eigenschaften des Schaums mit der Schaumhöhe. (B) Durch Anlegen eines Unterdrucks (reduzierter Druck  $P_r$ ) ist der Kapillardruck keine Funktion der Schaumhöhe mehr. Alle Eigenschaften des Schaums sind über die gesamte Höhe gleich. (C) Der maximal anlegbare Druck  $\Delta P$  ist durch den Eintrittsdruck der Fritte gegeben (je kleiner die Poren, desto größer der Eintrittsdruck). Die Abbildung stammt aus [104].

Um einen Schaum über die gesamte Schaumhöhe bei einem konstanten Druck untersuchen zu können, wird ein Unterdruck unterhalb der Schaumsäule angelegt (B). Dazu wird der Boden der Säule durch eine poröse Fritte ausgetauscht. Aus dem Unterdruck  $P_r$ , der unter der Fritte angelegt wird, resultiert ein Drucksprung  $\Delta P = P_a - P_r$ , wobei  $P_a$  der Atmosphärendruck ist. Für den Kapillardruck in den *Plateauregionen* gilt dann:

$$P_c = \Delta P + \rho g H. \quad (4.2)$$

Wie groß der Unterdruck sein kann, ist durch den Eintrittsdruck der porösen Fritte gegeben. Wird er zu groß gewählt, so wird nicht nur die Flüssigkeit aus den *Plateauregionen* durch die Fritte herausgezogen, sondern auch die Luft aus dem Schaum, was die Messwerte verfälscht.

In jedem Fall muss der Unterdruck  $P_r \gg \rho g H$  sein, damit der gravitationsabhängige Anteil an  $P_c$  in Gl. 4.2 zu vernachlässigen ist und für den Kapillardruck gilt:

$$P_c = \Delta P. \quad (4.3)$$

Um diesen Fall zu veranschaulichen, sei eine Schaumhöhe von  $H = 5$  cm angenommen. Der Druck, der in den *Plateauregionen* aufgrund der Gravitation entsteht beträgt 500 Pa.  $\Delta P$  muss also deutlich größer sein als 500 Pa, was für  $\Delta P \geq 5000$  Pa gilt. Ist Gl. 4.3 erfüllt, so können die Eigenschaften des Schaums über die ganze Schaumhöhe als konstant angesehen werden und der Ort der Untersuchung des Schaums in der Säule spielt keine Rolle mehr. Ein Schaum unter Einwirkung eines Drucksprungs  $\Delta P$  ist in Abb. 4.1 rechts als Foto dargestellt. [65, 104, 105]

Der große Vorteil der *foam pressure drop technique* ist, dass Drainage und Schaumlebensdauer unabhängig voneinander untersucht werden können. Für sehr hohe Unterdrücke  $\Delta P$  findet die Drainage innerhalb weniger Sekunden statt und kann deshalb bei der Messung der Lebensdauer vernachlässigt werden. Für kleinere  $\Delta P$ -Werte kann dagegen die Drainage des Schaums untersucht werden, sofern gewährleistet ist, dass die Lebensdauer des Schaums größer ist als die Zeit, die der Drainageprozess benötigt.

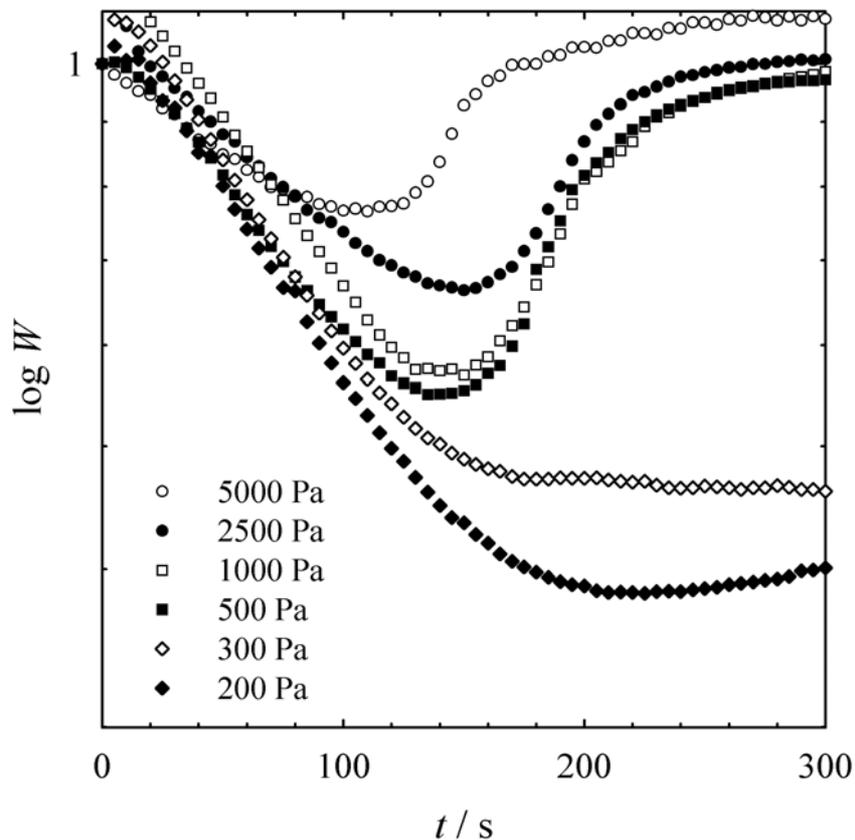
Im Folgenden werden Messungen der Drainage und Schaumlebensdauer für das nichtionische Tensid Hexaethylglykol-Monododecylether ( $C_{12}E_6$ ) vorgestellt und diskutiert. Die Untersuchungen zur Drainage und Schaumlebensdauer von  $C_{12}E_6$  wurden bei einer Tensidkonzentration von  $c = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  durchgeführt. Diese Konzentration entspricht etwa der 60fachen cmc ( $\text{cmc} = 8.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ). Diese hohe Konzentration wurde gewählt, um eine genügend hohe Stabilität des Schaums zu gewährleisten.

## 4.2 Ergebnisse

### 4.2.1 Drainage

In Abb. 4.2 sind Drainagemessungen für  $C_{12}E_6$  bei einer Konzentration von  $c = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  dargestellt. Aufgetragen ist der Wassergehalt  $W$  als Funktion der Zeit  $t$ . Bei der ersten Messung wurde ein Unterdruck von  $\Delta P = 5000$  Pa angelegt. Der Wassergehalt nimmt zunächst ab, steigt dann aber wieder an und bleibt bei  $W \approx 1$  konstant. Dieser Kurvenverlauf zeigt, dass der Schaum zu instabil ist, um ihn bei diesem Unterdruck zu untersuchen. Er zerfällt komplett, bevor die Drainage abgeschlossen ist. Daher wurde  $\Delta P$  schrittweise

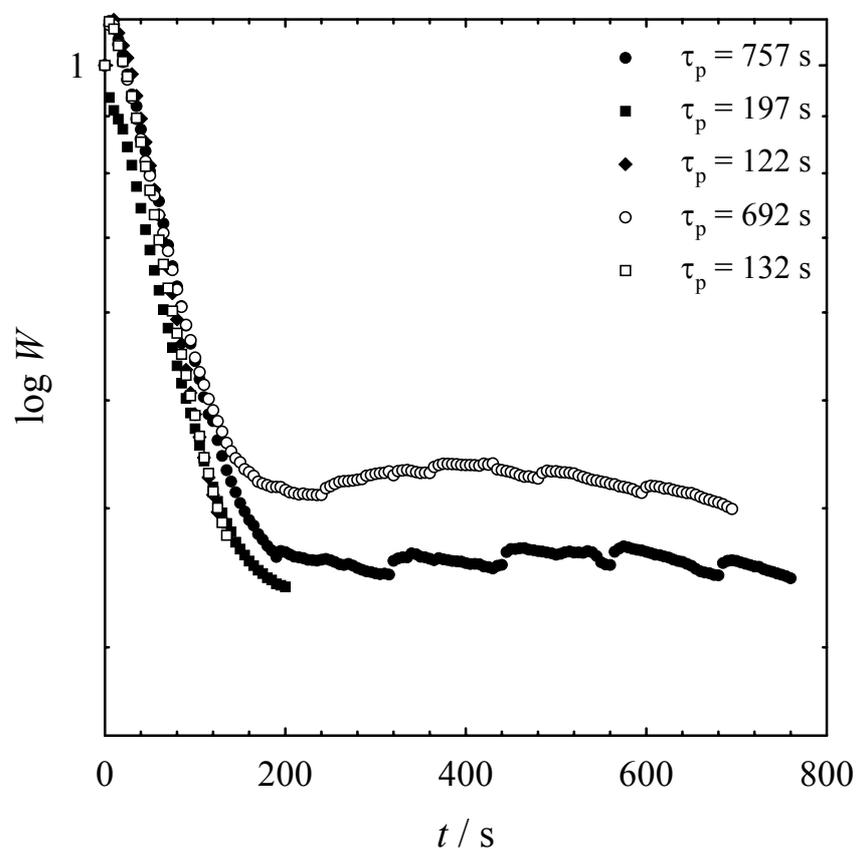
reduziert, wodurch der Zeitraum, in dem die Drainage beobachtet werden konnte, verlängert wurde. Allerdings ist erst bei  $\Delta P \leq 300$  Pa der Schaum während des gesamten Drainageprozesses stabil. Hier wird ein Plateauwert bei niedrigem Wassergehalt erreicht, was darauf hindeutet, dass der Schaum nicht während der Messung zerfällt. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass Drainagemessungen für  $C_{12}E_6$  nur für  $\Delta P \leq 300$  Pa möglich sind. Bei diesen geringen Unterdrücken ist allerdings das Prinzip der *foam pressure drop technique* nicht mehr erfüllt, denn der Anteil am Gesamtdruck, der aus der Gravitation herrührt, kann nicht mehr vernachlässigt werden, wie in Kap. 4.1 beispielhaft verdeutlicht wurde. Das bedeutet, dass im vorliegenden Fall die Drainage nur unter Gravitationsbedingungen untersucht werden kann.



**Abb. 4.2:** Wassergehalt  $W$  als Funktion der Zeit  $t$  für Schäume des nichtionischen Tensids  $C_{12}E_6$  bei einer Konzentration von  $c = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ . Die Kurven sind bei unterschiedlichen Unterdrücken aufgenommen worden:  $\Delta P = 5000$  Pa ( $\circ$ ),  $\Delta P = 2500$  Pa ( $\bullet$ ),  $\Delta P = 1000$  Pa ( $\square$ ),  $\Delta P = 500$  Pa ( $\blacksquare$ ),  $\Delta P = 300$  Pa ( $\diamond$ ) und  $\Delta P = 200$  Pa ( $\blacklozenge$ ).

### 4.2.2 Schaumlebensdauer

Für die Untersuchung der Schaumlebensdauer von  $C_{12}E_6$  bei einer Konzentration von  $c = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  ergibt sich das gleiche Problem wie für die Untersuchung der Drainage. Messungen sind nur für  $\Delta P \leq 300 \text{ Pa}$  möglich. In Abb. 4.3 sind Kurven zur Messung der Lebensdauer des  $C_{12}E_6$ -Schaums dargestellt. Sie wurden bei  $\Delta P = 200 \text{ Pa}$  gemessen. Aufgetragen ist der Wassergehalt  $W$  als Funktion der Zeit  $t$ . Die Schaumlebensdauer entspricht der Zeit, bei der der Wert für den Wassergehalt auf Null abfällt (vgl. Kap. 7.6). Es werden Schaumlebensdauern von  $\tau_p = 122 \text{ s}$  bis  $757 \text{ s}$  beobachtet. Der Grund für diese großen Schwankungen wird im Folgenden erläutert.

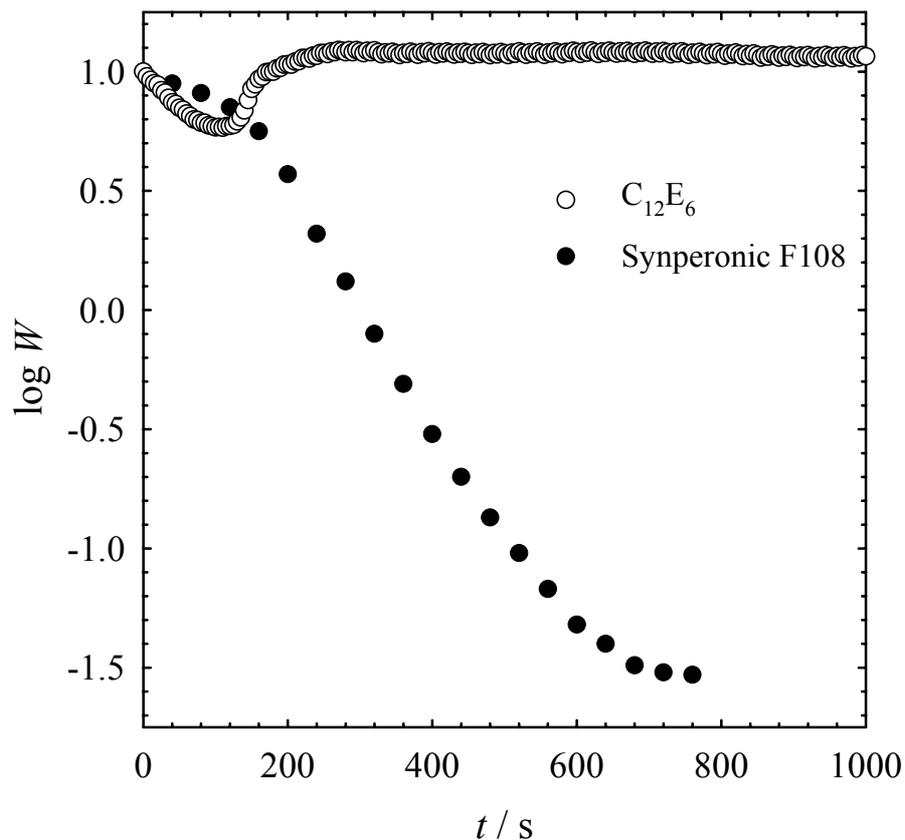


**Abb. 4.3:** Wassergehalt  $W$  als Funktion der Zeit  $t$  für des nichtionischen Tensids  $C_{12}E_6$  bei einer Konzentration von  $c = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ . Die Kurven sind bei einem Unterdruck von  $\Delta P = 200 \text{ Pa}$  aufgenommen worden und ergeben unterschiedliche Schaumlebensdauern:  $\tau_p = 757 \text{ s}$  (●),  $\tau_p = 197 \text{ s}$  (■),  $\tau_p = 122 \text{ s}$  (◆),  $\tau_p = 132 \text{ s}$  (○) und  $\tau_p = 692 \text{ s}$  (□).

## 4.3 Diskussion

### 4.3.1 Drainage

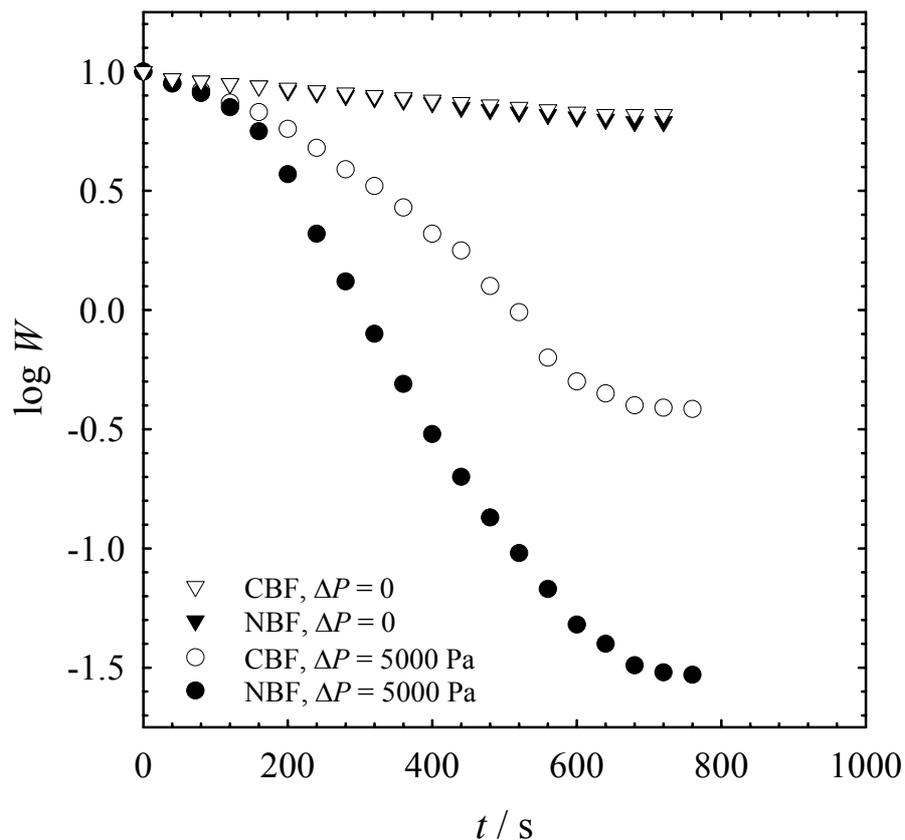
Die Drainagemessungen von  $C_{12}E_6$  (Abb. 4.2) haben gezeigt, dass der von diesem Tensid stabilisierte Schaum zu instabil ist, um ihn bei hohen Unterdrücken zu untersuchen. Um das zu verdeutlichen, wird in Abb. 4.4 eine Drainage-Messung von  $C_{12}E_6$  mit einer Messung für das Triblockcopolymer Synperonic F108 ( $EO_{122}PO_{56}EO_{122}$ ) verglichen. Die Polymerkonzentration beträgt dabei  $c = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  und die Elektrolytkonzentration  $c = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ . Der angelegte Unterdruck betrug in beiden Fällen 5000 Pa. Die Kurve für Synperonic F108 ist aus [105] entnommen. Wie im Zusammenhang mit Abb. 4.5 diskutiert werden wird, ist der den Schaum stabilisierende Filmtyp von großer Wichtigkeit. Auch wenn er für die folgende Diskussion keine Rolle spielt, soll der Vollständigkeit halber erwähnt werden, dass die beiden untersuchten Systeme NBFs bilden, Synperonic F108 aufgrund der Salzkonzentration von  $c = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$  und  $C_{12}E_6$  aufgrund der hohen Tensidkonzentration. (In Abb. 3.4 ist zu sehen, dass schon  $c = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ausreicht, um einen NBF zu bilden.) Es ist deutlich zu erkennen, dass die Messungen unterschiedliche Ergebnisse liefern. Für Synperonic F108 nimmt der Wassergehalt mit steigender Messdauer kontinuierlich ab, bis er einen Plateauwert erreicht (nach  $t \approx 700 \text{ s}$ ). Hier zeigt sich das typische Drainageverhalten, bei welchem die Flüssigkeit aus dem Schaum herausläuft, bis ein trockener Schaum entstanden ist. Für  $C_{12}E_6$  findet man einen anderen Verlauf der Drainagekurve. Der Wassergehalt nimmt zunächst ab, steigt dann aber wieder an und bleibt bei  $W \approx 1$  konstant. Der Schaum von  $C_{12}E_6$  zeigt also zunächst eine normale Drainage, zerfällt allerdings so schnell, dass der Drainageprozess nicht abgeschlossen werden kann. In der Messzelle befindet sich nach etwa 200 s nur noch die Tensidlösung und kein Schaum mehr. Das heißt, dass der Schaum, der von  $C_{12}E_6$  gebildet wird, zu instabil ist, um ihn bei einem Unterdruck von  $\Delta P = 5000 \text{ Pa}$  zu untersuchen. Daher wurde für weitere Messungen der Unterdruck reduziert, wobei sich zeigte, dass erst für  $\Delta P \leq 300 \text{ Pa}$  ein typisches Drainageverhalten beobachtet werden kann. Unter diesen Bedingungen kann die Drainage aber nicht mehr unabhängig von der Gravitation betrachtet werden, womit die Grundidee der FPDT nicht erfüllt ist.



**Abb. 4.4:** Wassergehalt  $W$  als Funktion der Zeit  $t$  für Schäume der zwei nichtionischen Tenside  $C_{12}E_6$  ( $c = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) und Synperonic F108 ( $c = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ). Beide Lösungen bilden NBFs. Die Drainagekurven sind bei einem Unterdruck von  $\Delta P = 5000 \text{ Pa}$  gemessen worden. Die Kurve für Synperonic F108 ist [105] entnommen.

In der Literatur sind bisher nur wenige Untersuchungen mit der FPDT zur Drainage von Schäumen publiziert. *Khristov et al.* [106, 104] untersuchten die Drainage von Schäumen, die durch das ionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) stabilisiert werden. Dabei war von besonderem Interesse, ob sich Schäume, die aus CBFs bestehen, anders verhalten als solche, die aus NBFs bestehen. Untersucht wurde das Drainageverhalten bei einem Unterdruck von  $\Delta P = 5000 \text{ Pa}$  für  $c(\text{SDS}) = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ . Die Bildung des CBF bzw. NBF wurde durch die Salzkonzentration gesteuert. *Khristov et al.* fanden, dass die Drainagekurven für den CBF-Schaum und den NBF-Schaum unterschiedliche Steigungen aufweisen. Die Drainage des CBF-Schaums war dabei schneller als die des NBF-Schaums. Als Grund dafür wird in [104] diskutiert, dass der Kontaktwinkel zwischen den *Plateauregionen* und dem Flüssigkeitsfilm für den NBF größer ist als für den CBF. Deshalb gibt es für den CBF einen größeren Übergangsbereich zwischen der Plateauregion und dem Film, so dass die Flüssigkeit schneller herauslaufen kann. Weiterhin sind Drainagemessungen an zwei nichtionischen Tensiden bekannt. *Khristov et al.* [107] untersuchten das Drainageverhalten der beiden

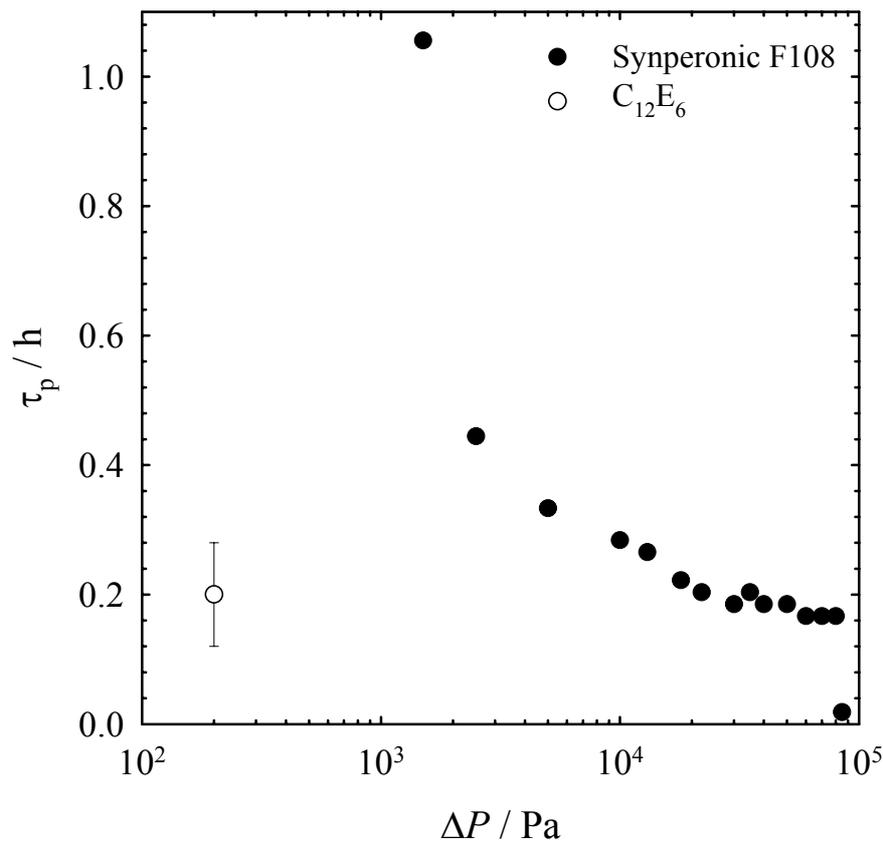
Triblockcopolymeren Synperonic F108 ( $\text{EO}_{122}\text{PO}_{56}\text{EO}_{122}$ ) und Synperonic P85 ( $\text{EO}_{27}\text{PO}_{39}\text{EO}_{27}$ ). Die Drainage ist für Schäume, die durch Synperonic F108 stabilisiert werden, schneller als für solche mit Synperonic P85. Weiterhin weisen beide Systeme abhängig von der Art der Filme, die im Schaum vorliegen, ein unterschiedliches Drainageverhalten auf. Um das unterschiedliche Drainageverhalten von CBF- und NBF-Schäumen zu veranschaulichen, sind in Abb. 4.5 Drainage-Messungen für das Triblockcopolymer Synperonic F108 bei einer Konzentration von  $c = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  dargestellt [105]. Die NaCl-Konzentration ist so gewählt, dass CBFs ( $c = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) bzw. NBFs ( $c = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ ) im Schaum gebildet werden. Aufgetragen ist der Wassergehalt  $W$  als Funktion der Messzeit  $t$ . Unter Gravitationseinfluss ( $\Delta P = 0$ ) erfolgt die Drainage sehr langsam, der Wassergehalt verringert sich in der Messzeit von 800 s nur sehr wenig. Legt man dagegen einen Unterdruck von  $\Delta P = 5000 \text{ Pa}$  an, wird die Drainage erheblich beschleunigt. Bereits nach 700 s wird ein Plateauwert erreicht, der das Ende der Drainage anzeigt. Die Höhe des erreichten Plateaus am Ende der Drainage ist abhängig vom untersuchten System. Außerdem zeigt Abb. 4.5 für  $\Delta P = 5000 \text{ Pa}$  einen deutlichen Unterschied zwischen einem Schaum, der aus CBFs, und einem Schaum, der aus NBFs besteht. Die Drainage für die Lösung mit dem höheren Salzgehalt, also für den NBF-Schaum, erfolgt sehr viel schneller als für den CBF-Schaum. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Messungen mit SDS, bei welchen die Drainage für den NBF-Schaum schneller als die für den CBF-Schaum war. Als Begründung wird hier angeführt, dass der Drainageprozess durch das unterschiedliche hydrodynamische Verhalten der jeweiligen Filme (CBF oder NBF) bestimmt wird. Ein CBF drainiert bei einem angelegten  $\Delta P$  kontinuierlich, während ein NBF über einen Keimbildungsprozess gebildet wird. Warum das Drainageverhalten des CBF- und des NBF-Schaums für die nichtionischen Tenside anders ist als das von SDS ist bisher noch nicht geklärt.



**Abb. 4.5:** Wassergehalt  $W$  als Funktion der Zeit  $t$  für Schäume des nichtionischen Tensids Synperonic F108 ( $c = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ). Den Lösungen wurde NaCl zugesetzt:  $c = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , um einen CBF-Schaum zu erhalten und  $c = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ , um einen NBF-Schaum zu erhalten. Die Abbildung ist [105] entnommen.

### 4.3.2 Schaumlebensdauer

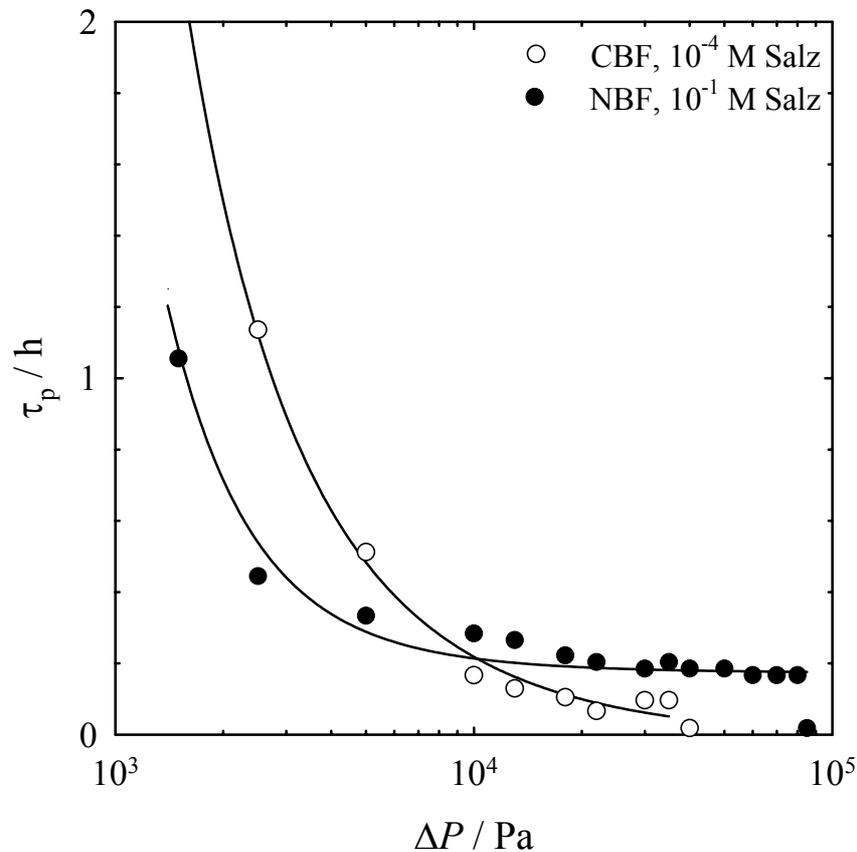
In Abb. 4.6 ist die Lebensdauer für einen Schaum, der durch Synperonic F108 stabilisiert wird, im Vergleich zu dem  $\tau_p$ -Wert gezeigt, der in der vorliegenden Arbeit für  $C_{12}E_6$  erhalten wurde (s. Abb. 4.3). Dabei sei wiederum darauf hingewiesen, dass die Schaumlebensdauer für  $C_{12}E_6$  nur bei einem einzigen Unterdruck ermittelt werden konnte, weil der Schaum für Messungen bei  $\Delta P > 200 \text{ Pa}$  zu instabil war. So konnte keine Abhängigkeit der Schaumlebensdauer  $\tau_p$  vom angelegten Unterdruck  $\Delta P$  gemessen werden, wie es für Synperonic F108 gezeigt ist. Trotzdem ist in Abb. 4.6 deutlich zu erkennen, dass der  $C_{12}E_6$ -Schaum um Größenordnungen instabiler ist als der Synperonic F108-Schaum. Die Stabilität von letzterem sinkt kontinuierlich ab und erreicht einen Plateauwert. Für  $\Delta P \approx 10^5 \text{ Pa}$  sinkt die Lebensdauer sprunghaft auf Null ab. Ab diesem Unterdruck ist der Schaum also nicht mehr stabil.



**Abb. 4.6:** Schaumlebensdauer  $\tau_p$  als Funktion des angelegten Unterdrucks  $\Delta P$  für Schäume der nichtionischen Tenside Synperonic F108 bei  $c = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  (●) und  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  bei  $c = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  (○). Beide Lösungen bilden NBFs. Aus dieser Abbildung wird die Instabilität der Schäume von  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  deutlich. Die Kurve für Synperonic F108 ist aus [105] entnommen.

An dieser Stelle soll abschließend diskutiert werden, welche Probleme sich aus den Messungen mit  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  ergeben haben. Die FPDT wurde für die Untersuchung stabiler Schäume entwickelt, die auch dann noch Lebensdauern im Bereich von Stunden haben, wenn ein Unterdruck angelegt wird, der so hoch ist, dass man den Einfluss der Gravitation ausschließen kann ( $\Delta P \geq 5000 \text{ Pa}$ ). Der in der vorliegenden Arbeit untersuchte  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ -Schaum weist eine Lebensdauer von einigen Minuten auf, wenn ein sehr geringer Unterdruck von  $\Delta P = 200 \text{ Pa}$  angelegt wird. Das bedeutet, dass bei diesen Untersuchungen die Idee der FPDT nicht umgesetzt werden kann, der Einfluss der Gravitation kann nicht mehr vernachlässigt werden. Außerdem ist es bei so geringen Unterdrücken nicht mehr möglich, Drainage und Lebensdauer voneinander zu trennen. Das erklärt auch den hohen Fehler, der bei der  $\tau_p$ -Bestimmung für  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  auftritt. Die gemessenen  $\tau_p$ -Werte variieren um etwa 600 s. Diese Streuung erscheint im vorliegenden Fall sehr groß, relativiert sich aber, wenn man stabile Schäume betrachtet. Bei Schaumlebensdauern von mehreren Stunden sind Fehler von einigen Minuten akzeptabel. Zusammenfassend kann man hier sagen, dass Schäume, die

durch  $C_{12}E_6$  stabilisiert werden, nicht mit der FPDT untersucht werden können, weil sie zu instabil sind.



**Abb. 4.7:** Schaumlebensdauer  $\tau_p$  als Funktion des angelegten Unterdrucks  $\Delta P$  für Schäume mit dem nichtionischen Tensid Synperonic F108 bei der Konzentration  $c = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Den Lösungen wurde NaCl zugesetzt,  $c = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , um einen CBF-Schaum zu erhalten und  $c = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ , um einen NBF-Schaum zu erhalten. Die Abbildung ist [104] entnommen.

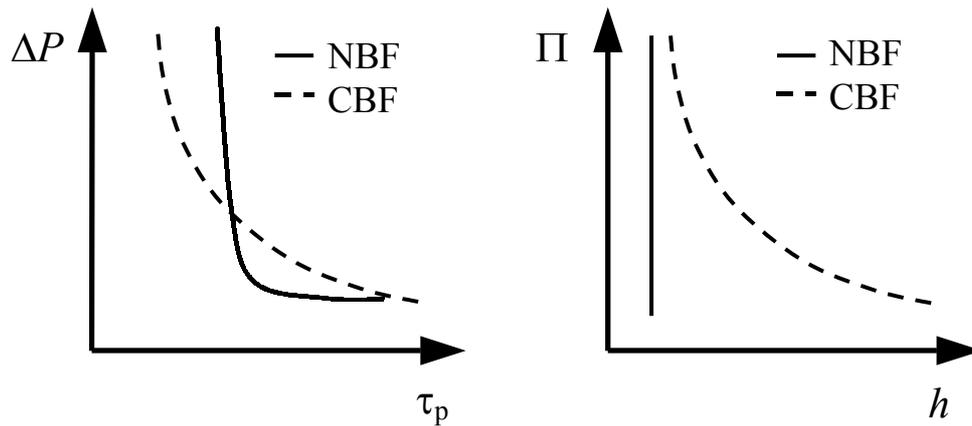
Auch hier soll wie in Kap. 4.3.1 das unterschiedliche Verhalten von CBF- und NBF-Schäumen am Beispiel des nichtionischen Triblockcopolymers Synperonic F108 gezeigt werden, wobei der Filmtyp wieder über den Salzgehalt gesteuert wurde. In Abb. 4.7 ist zu sehen, dass die Schaumlebensdauer mit zunehmendem  $\Delta P$  abnimmt. Bei einem bestimmten  $\Delta P$  findet man einen Sprung von  $\tau_p$  auf Null, d.h. dass die Schäume sofort zerfallen. Wiederum ist ein Unterschied im Verlauf der Kurven für den CBF-Schaum und den NBF-Schaum zu finden. Die Schaumlebensdauer für den NBF-Schaum sinkt zu Beginn schnell ab und bleibt dann bei weiterer Erhöhung von  $\Delta P$  konstant, bis der Schaum so instabil ist, dass  $\tau_p$  auf den Wert Null abfällt. Die Schaumlebensdauer des CBF-Schaums sinkt dagegen stetig bis  $\tau_p = 0$  erreicht ist.

In der Literatur ist die Lebensdauer von Schäumen, die durch das ionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) stabilisiert werden, häufig untersucht worden [103, 65, 104, 108,

105]. *Khristov* et al. [103, 104, 108] untersuchten die Lebensdauer von Schäumen bei einer SDS-Konzentration von  $c = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  bei zwei unterschiedlichen Salzgehalten, so dass einmal ein CBF-Schaum und einmal ein NBF-Schaum entstand. Die Abhängigkeit der Schaumlebensdauer  $\tau_p$  vom angelegten Unterdruck  $\Delta P$  entspricht qualitativ den für Synperonic F108 diskutierten Ergebnissen. Neben Synperonic F108 sind vom homologen Triblockcopolymer Synperonic P85 ( $\text{EO}_{27}\text{PO}_{39}\text{EO}_{27}$ ) NBF-Schäume untersucht worden [108, 105]. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die Synperonic P85-Schäume instabiler sind. Die Lebensdauern bei einem  $\Delta P = 2000 \text{ Pa}$  unterscheiden sich um 20 Minuten. Außerdem liegt der kritische Druck für Synperonic P85 bei  $\Delta P_c = 3000 \text{ Pa}$  im Vergleich zu  $\Delta P_c = 100000 \text{ Pa}$  für Synperonic F108. Desweiteren sind die Lebensdauern von Schäumen untersucht worden, die mit den nichtionischen Tensiden Eicosaoxyethylen-Nonylphenoether (NP20) [103, 75, 105] und Tetraethylenglykol-Monodecylether ( $\text{C}_{10}\text{E}_4$ ) [75] stabilisiert werden. Die Schäume dieser beiden Tenside wurden von *Khristov* et al. [75] ohne Anlegen eines  $\Delta P$  gemessen, weil sie sehr instabil waren. Dabei wurde  $\tau_p$  als Funktion der Tensidkonzentration  $c$  gemessen. Es stellte sich heraus, dass mit steigender Konzentration die Schaumlebensdauer stieg. Außerdem wurde in [103] die Schaumlebensdauer für NP20 in einer Konzentration von  $c = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  mit angelegtem Unterdruck für CBF- und NBF-Schäume untersucht. Dabei fand sich ein zu SDS und den Synperonic-Tensiden analoges Verhalten: Für den CBF-Schaum nimmt die Lebensdauer mit steigendem  $\Delta P$  kontinuierlich ab, während sie für den NBF-Schaum auf ein Plateau läuft. Die NP20-Schäume sind dabei stabiler als die mit Synperonic P85, aber instabiler als die mit Synperonic F108 und SDS stabilisierten Schäume [105].

#### 4.3.3 Vergleich makroskopischer Schaum - isolierter Schaumfilm

Wie die Messergebnisse für das Triblockcopolymer Synperonic F107 (Abb. 4.7) zeigen, verhalten sich CBF- und NBF-Schäume unterschiedlich. Der Grund dafür könnte in den unterschiedlichen Wechselwirkungen zu suchen sein, die in den Filmen wirken: der CBF wird durch elektrostatische und *van der Waals*-Wechselwirkungen, der NBF durch sterische Wechselwirkungen stabilisiert [104]. Das würde aber auch bedeuten, dass die Stabilität und die Eigenschaften von Schäumen auf der Stabilität und den Eigenschaften der Filme beruhen, aus denen sie gebildet werden. Aus dieser Überlegung entstand eine Gegenüberstellung von Lebensdauer- und Spaltdruckmessungen, die in Abb. 4.8 gezeigt ist.



**Abb. 4.8:** Vergleich einer schematischen  $\Delta P(\tau_p)$ -Kurve eines makroskopischen Schaums mit einer  $\Pi(h)$ -Kurve eines Schaumfilms. links:  $\Delta P(\tau_p)$ -Kurven, die für Schäume erhalten werden, die aus CBFs (gestrichelte Linie) bzw. aus NBFs (durchgezogene Linie) bestehen. rechts:  $\Pi(h)$ -Kurven für freistehende CBFs (gestrichelte Linie) und NBFs (durchgezogene Linie). [105]

In Abb. 4.8 sind eine  $\Delta P(\tau_p)$ -Kurve, wie sie mit der FPDT gemessen werden kann, und eine  $\Pi(h)$ -Kurve, die man aus TFPB-Messungen erhält, gegenüber gestellt. In beiden Fällen sind je eine schematische Kurve für den CBF (gestrichelte Linie) und für den NBF (durchgezogene Linie) gezeigt. Zuerst soll der Fall für den CBF erläutert werden. Die Lebensdauer der makroskopischen Schäume nimmt mit steigendem  $\Delta P$  kontinuierlich ab, der Schaum wird also instabiler. Bei den freistehenden Flüssigkeitsfilmen nimmt dagegen mit steigendem Spaltdruck  $\Pi$  die Filmdicke  $h$  kontinuierlich ab. Daraus kann man schlussfolgern, dass mit abnehmender Filmdicke die Wahrscheinlichkeit, dass ein Schaumfilm reißt, zunimmt, wodurch die Stabilität des makroskopischen Schaums abnimmt. Im Fall der NBF-Schäume nimmt die Lebensdauer mit steigendem  $\Delta P$  zuerst leicht ab, dann aber wird ein Plateau erreicht, d.h. dass die Lebensdauer unabhängig vom angelegten Unterdruck ist. Für freistehende NBFs wird dagegen eine Druckunabhängigkeit der Filmdicke  $h$  beobachtet. Der obigen Argumentation folgend heißt das, dass eine konstante Filmdicke eine gleichbleibenden Schaumstabilität zur Folge hat. Die hohe Film- und Schaumstabilität kann dadurch erklärt werden, dass in einem NBF eine Tensiddoppelschicht vorliegt, die hoch geordnet ist. Durch diese Struktur ist die Unveränderlichkeit der Eigenschaften zu erklären. Ziel ist es, die Ergebnisse, die mit der *thin film pressure balance* und mit der *foam pressure drop technique* erhalten werden, direkt miteinander vergleichen zu können und Korrelationen zu finden. Problematisch ist hierbei, dass im Fall der TFPB eine statische Messung durchgeführt wird (das System ist im Gleichgewicht), während bei der FPDT eine dynamische Messung durchgeführt wird, bei der sich die Eigenschaften des Systems ständig verändern. Eine

qualitative Erklärung ist mit dem oben dargestellten Ansatz also möglich, für eine quantitative Erklärung reicht er aber noch nicht aus. [104, 105]

An dieser Stelle soll noch auf einen Vergleich der FPDT- mit den TFPB-Messungen eingegangen werden, der von *Khristov* et al. [108] durchgeführt wurde. Dort wurde für Schäume, die mit dem Tensid Synperonic P85 bzw. mit SDS stabilisiert wurden, der kritische Druck  $\Delta P_c$  aus den FPDT-Messungen mit dem Druck verglichen, bei dem die Schaumfilme in den TFPB-Messungen reißen. Für Synperonic P85 wurde eine sehr gute Übereinstimmung der kritischen Drücke gefunden, d.h. dass Schäume und Filme in etwa beim gleichen Druck zerfallen. Für SDS wurde kein solcher Zusammenhang gefunden. Der Grund ist in der Stabilität des SDS-Schaums zu suchen. Die angelegten  $\Delta P$ -Werte sind sehr viel größer als die für den relativ instabilen Synperonic P85-Schaum. Da die Größe der Filme im Schaum um eine mittlere Filmgröße variiert, wird beim Anlegen von sehr hohen  $\Delta P$  der Kapillardruck, bei dem einige der Filme reißen, erreicht, bevor der Kapillardruck im gesamten System im Gleichgewicht ist. Dadurch reißen einige Filme schon und es kommt zu sogenannten kollektiven Effekten. Der Schaum wird destabilisiert, was zu kleineren kritischen Drücken als für die isolierten Flüssigkeitsfilme führt.

#### 4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden makroskopische Schäume, die durch das nichtionische Tensid  $C_{12}E_6$  stabilisiert wurden, untersucht. Dabei war zum einen das Drainageverhalten des Schaums von Interesse, zum anderen die Schaumlebensdauer. Bei den Drainagemessungen zeigte sich das Problem, dass der Schaum unter dem angelegten Druck ( $\Delta P = 5000$  Pa) sehr schnell zerfiel und daher die Messung einer typischen Drainagekurve nicht möglich war (vgl. Abb. 4.2). Erst für  $\Delta P \leq 300$  Pa konnte die Drainage über einen längeren Zeitraum gemessen werden. Unter diesen Bedingungen ist aber die Gravitationskraft nicht mehr zu vernachlässigen, was die eigentliche Idee der *foam pressure drop technique* ist. Das gleiche Problem lag auch für die Messung der Schaumlebensdauer vor, die nur für  $\Delta P \leq 300$  Pa durchgeführt werden konnte (vgl. Abb. 4.3). Dadurch war es nicht möglich, den Drainageprozess von der Lebensdauer zu trennen. Weiterhin ergab sich durch die sehr kleine Stabilität des Schaums ein relativ großer Fehler der Messwerte. Es war zudem nicht möglich, eine Abhängigkeit von  $\tau_p$  von  $\Delta P$  zu messen, da der anzuwendende Druckbereich sehr klein war, weshalb eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der FPDT und der der TFPB für  $C_{12}E_6$  nicht möglich war. Die Ergebnisse für Schäume von  $C_{12}E_6$  zeigen deutlich die Grenzen der FPDT. Für weitere Untersuchungen sind Tenside zu wählen, deren Schäume weitaus stabiler sind.

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Grenzflächenverhalten der drei nichtionischen Tenside *n*-Dodecyl- $\beta$ -D-Maltosid ( $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>), Hexaethylenglykol-Monododecylether (C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>) und Tetraethylenglykol-Monododecylether (C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>) untersucht. Hintergrund dieser Messungen war das Bestreben, das Verhalten von dünnen Flüssigkeitsfilmen und makroskopischen Schäumen miteinander zu korrelieren und vorhersagbar zu machen. Dabei spielt das Adsorptionsverhalten des Tensids eine wichtige Rolle, da die Filme durch das Tensid stabilisiert werden.

Das Adsorptionsverhalten der Tenside wurde mit Hilfe von Oberflächenspannungsmessungen untersucht. Dabei wurde zum einen die statische Oberflächenspannung  $\sigma$  gemessen. Aus der  $\sigma(c)$ -Kurve erhält man die kritische Mizellbildungskonzentration und die Grenzflächenexzesskonzentration, die Auskunft über den Platzbedarf der adsorbierten Tensidmoleküle gibt. Die Oberflächenspannungskurven ließen sich mit dem *Langmuir-Szyszkowski*-Modell [24, 25] für alle drei Tenside gut beschreiben. Für C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> wurden neben dem *Langmuir-Szyszkowski*-Modell noch zwei weitere Modelle zur Beschreibung der  $\sigma(c)$ -Kurven verwendet, nämlich das *Frumkin*- [26] und das Reorientierungsmodell [28, 29, 30]. Der Vergleich zeigte, dass sich die drei Modelle nur im Bereich kleiner Tensidkonzentrationen unterscheiden, so dass die Verwendung des ersteren zur Beschreibung der untersuchten Konzentrationsbereiche ausreichend ist.

Neben der statischen wurde auch die dynamische Oberflächenspannung der drei Tenside untersucht, da die dynamischen Eigenschaften der Adsorption z.B. bei Schäumprozessen eine wichtige Rolle spielen. Dabei war das Messfenster für die verwendete Blasendruckmethode nur für C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> groß genug, um das Absinken der Oberflächenspannung auf den Gleichgewichtswert zu beobachten, für  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> und C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> war das nicht möglich. Grund waren die unterschiedlichen untersuchten Konzentrationen: Für C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> müssen weit höhere Konzentrationen verwendet werden als für die beiden anderen Tenside, weil die cmc für dieses Tensid größer ist. Da nur für C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> vollständige  $\sigma(t)$ -Kurven gemessen werden konnten, wurden nur diese ausgewertet. Anders als bei der Auswertung der statischen Oberflächenspannungskurven zeigte sich, dass das Reorientierungsmodell die  $\sigma(t)$ -Kurven signifikant besser beschreibt als das *Langmuir-Szyszkowski*- oder das *Frumkin*-Modell. Daraus konnte der Diffusionskoeffizient  $D$  der Tensidmoleküle berechnet werden, der letztlich die Adsorptionskinetik kontrolliert.

Da interessanterweise elektrische Ladungen in dünnen Flüssigkeitsfilmen nichtionischer Tenside in Konkurrenz mit den adsorbierten Tensidmolekülen für die Stabilität sorgen sollen

[79, 80, 73], wurden wässrige Lösungen mit Konzentrationen unterhalb und knapp oberhalb der cmc untersucht. Mit der *thin film pressure balance* [50, 51, 52, 20, 53] wurden dazu  $\Pi(h)$ -Kurven freistehender Flüssigkeitsfilme gemessen. Für  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> und C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> konnte eine Abnahme der Oberflächenladung mit steigender Tensidkonzentration nachgewiesen werden, wobei sich offenbar der Stabilisierungsmechanismus der Filme ändert. Bei niedrigen Tensidkonzentrationen wurde nur die Bildung eines elektrostatisch stabilisierten CBF beobachtet. Bei mittleren Konzentrationen trat dann der Übergang vom CBF zum sterisch stabilisierten NBF auf, für Konzentrationen oberhalb der cmc wurde nur noch der NBF beobachtet. Für C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> war ein etwas anderes Verhalten zu beobachten: Mit steigender Konzentration nahm die Oberflächenladung zwar ebenfalls ab, die Stabilität des CBF nahm zunächst aber zu und erst ab  $c = 2/3$  cmc wurde eine Destabilisierung des CBF zugunsten der NBF-Bildung beobachtet. Der Grund für diesen zunächst unverständlich erscheinenden Zusammenhang ist wohl in der Oberflächenelastizität zu suchen: Für alle Tenside nimmt die Elastizität mit zunehmender Tensidkonzentration zu. Allerdings bedarf es einer Mindestelastizität, um überhaupt einen stabilen Film zu erhalten. Diese Mindeststabilität ist allerdings weniger von der Tensidkonzentration als von der Natur des Tensids abhängig.

Da reine Systeme für die Anwendung nur selten wichtig sind, wurde der Einfluss von Verunreinigungen auf die Eigenschaften der Flüssigkeitsfilme untersucht. Es zeigte sich, dass für Konzentrationen unterhalb der cmc die "Modellverunreinigung" Dekanol die Filme destabilisiert. Man kann vermuten, dass die Oberflächenelastizität durch die zusätzliche Adsorption des Alkohols erniedrigt wird. Für Konzentrationen oberhalb der cmc wurde kein Unterschied zwischen den drei Proben beobachtet. Dass die Zugabe von Dekanol die Filme destabilisiert, widerspricht nur auf den ersten Blick den in der Literatur gefundenen Ergebnissen [20, 13, 21], nach denen der Alkohol ionische Tensidfilme stabilisiert. Die Einlagerung von nichtionischen Alkoholen in einen rein ionischen Film stellt nämlich einen empfindlichen Eingriff in die elektrische Ladungsdichte dar und führt zu einer erhöhten Dissoziation.

Um weitere Einblicke in die elektrostatische Stabilisierung von Flüssigkeitsfilmen mit dem nichtionischen Tensid C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> zu erhalten, wurde die Adsorption zwischen zwei festen Oberflächen untersucht. Dabei wurden Messungen mit der MASIF-Technik [54, 55, 56] sowohl unter Verwendung silanierter Glasoberflächen als auch thiolierter Goldoberflächen durchgeführt. Die silanierten Glasoberflächen sind aufgrund unvollständiger Hydrophobisierung negativ geladen. Wie im Fall der freistehenden Flüssigkeitsfilme zeigen sich daher elektrostatische Wechselwirkungen, die mit steigender Tensidkonzentration durch

die stärkere Adsorption an den Grenzflächen abnehmen. Für geringe Konzentrationen kann der Tensidlayer, der sich auf den Grenzflächen bildet, ohne großen Kraftaufwand herausgedrückt werden, was für Konzentrationen nahe der cmc nicht mehr möglich ist, da die Tensidlayer schon sehr dicht gepackt sind. Dieses Verhalten ist dem der freistehenden Flüssigkeitsfilme sehr ähnlich, bei welchen auch erst bei Konzentrationen nahe der cmc ein NBF gebildet wird. Die Wechselwirkungen in freistehenden Flüssigkeitsfilmen und solche zwischen zwei silanierten Glasoberflächen sind also vergleichbar. Im Gegensatz zu den silanierten sind die thiolierten Oberflächen nicht geladen, wodurch bei letzteren keine elektrostatischen Wechselwirkungen auftraten. Dieses Ergebnis sagt aus, dass das reine Tensid tatsächlich vollständig ungeladen war und daher nicht die Ursache der in den freistehenden Schaumfilmen beobachteten Oberflächenladung sein kann.

Als letztes wurden in dieser Arbeit makroskopische Schäume wässriger Lösungen von  $C_{12}E_6$  mit der *foam pressure drop technique* [65, 104] untersucht. Selbst Schäume bei Konzentrationen von  $c = 60$  cmc waren zu instabil, um unter den gewünschten Bedingungen untersucht werden zu können. Daher sind bis jetzt Aussagen über die Schaumeigenschaften und vor allem den Zusammenhang von Schaum und Film nur eingeschränkt möglich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in dieser Arbeit die Kenntnis über die Eigenschaften dünner Flüssigkeitsfilme, die durch nichtionische Tenside stabilisiert werden, erweitert und bereits bestehende Thesen bestätigt werden konnten. Neben den Oberflächenladungen spielt die Oberflächenelastizität eine große Rolle für die Stabilität eines Flüssigkeitsfilms. Sie hängt von den Eigenschaften des Tensids selbst ab und ist für nichtionische Tenside aber noch nicht im Detail untersucht worden. Weiterhin zeigte sich am Beispiel von  $C_{12}E_6$ , dass ähnliche Wechselwirkungen in dünnen Filmen existieren unabhängig davon, ob sie in freistehenden Filmen oder adsorbiert auf Festkörperoberflächen vorliegen. Diese Übereinstimmung sollte durch Messungen unter Verwendung anderer Tenside bestätigt werden. Messungen mit dem Zuckertensid  $\beta$ - $C_{12}G_2$  sind bereits durchgeführt worden und werden zur Zeit zusammen mit der Arbeitsgruppe in Stockholm ausgewertet. Die formale Ähnlichkeit von  $\Pi(h)$ -Kurven und gängigen  $p(V)$ -Isothermen und die Beobachtung von koexistierenden NBF- und CBF-Filmen legt eine Betrachtung im Rahmen von korrespondierenden Zuständen nahe. Solche Untersuchungen sollten zukünftig durchgeführt werden, um die Stabilität von Filmen, die durch verschiedene Tenside stabilisiert werden, einheitlich zu erklären.

## 6 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden modellhaft wässrige Lösungen der drei reinen, nichtionischen Tenside *n*-Dodecyl- $\beta$ -D-Maltosid ( $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>), Hexaethylenglykol-Monododecylether (C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>) und Tetraethylenglykol-Monodecylether (C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>) untersucht. Untersuchungen der statischen und dynamischen Oberflächenspannung zeigten, dass zwar die gemessenen  $\sigma(c)$ -Kurven, nicht aber die entsprechenden dynamischen Oberflächenspannungskurven mit den zur Zeit zur Verfügung stehenden theoretischen Modellen zufriedenstellend beschrieben werden können. Daher ist es von großer Wichtigkeit, ein Adsorptionsmodell zu entwickeln, das sowohl die Adsorption nach Einstellung des Gleichgewichts als auch die Adsorptionskinetik für alle Systeme beschreibt.

Neben der Untersuchung von dünnen Flüssigkeitsfilmen, die durch ein bestimmtes Tensid stabilisiert werden, wird es in Zukunft notwendig sein zu untersuchen, wie Mischungen grenzflächenaktiver Substanzen die Filmeigenschaften beeinflussen. Diese Mischungen können zum einen aus nichtionischen und ionischen Tensiden bestehen, zum anderen durch die Zugabe von technisch relevanten Additiven zu einem Tensidsystem hergestellt werden. Ziel muss hier offenbar sein, die Ladungsdichte auf den Grenzflächen gezielt einzustellen und damit den Filmtyp zu kontrollieren. Diese Untersuchungen sind vor allem in Hinblick auf die Untersuchung makroskopischer Schäume wichtig, deren Eigenschaften sich als filmtypabhängig herausgestellt haben [104].

Die Synopsis der im Laufe dieser Arbeit gemessenen  $\Pi(h)$ -Kurven nichtionischer Tenside hat zu einer neuen Sichtweise der  $\Pi(h)$ -Kurven in Form von Phasendiagrammen beigetragen. Wenngleich es nicht Ziel der Aufgabenstellung war, scheint es jetzt möglich, Analogien zwischen den üblichen  $p(V)$ -Isothermen realer Gase und den  $\Pi(h)$ -Kurven der Filme zu sehen [91]. Es wurde diskutiert, dass die  $\Pi(h)$ -Kurven als Kurven konstanter Oberflächenladung in einem  $\Pi(h)$ -Phasendiagramm zu beschreiben sind. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit berechneten  $\Pi(h)$ -Kurven unter Verwendung von theoretischen Zusammenhängen aus der Literatur zeigt jedoch, dass unterschiedliche Werte für die kritische Oberflächenladung  $q_{0,c}$  erhalten werden. Die experimentell gefundene Kurvenform für C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> deutet auf  $q_{0,c} = 0.67 \text{ mC m}^{-2}$  hin, während Rechnungen eine kritische Oberflächenladung von  $11 \text{ mC m}^{-2}$  vorhersagen. Dieser Unterschied ist bisher ungeklärt, vermutlich aber in der vereinfachten mathematischen Beschreibung des Spaltdrucks zu finden, der zur Berechnung der kritischen Oberflächenladung verwendet wurde. Dabei liegt zum einen die Vereinfachung der DLVO-Theorie zugrunde, zum anderen wird der Anteil der sterischen Wechselwirkungen

am Spaltdruck nicht berechnet, sondern  $\Pi_{st}$  als "harte Wand" angenommen. Zur Beschreibung der experimentellen Kurven ist also eine genauere Zustandsgleichung notwendig. Diese zu finden und mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen, wird eine wichtige Aufgabe der Zukunft sein.

Im gleichen Zusammenhang, d.h. in Hinblick auf die Interpretation der  $\Pi(h)$ -Kurven in einem Phasendiagramm, sind systematische Messungen von Tensidreihen notwendig. Es sollen zukünftig homologe Reihen untersucht werden, in denen die Kopfgruppe verändert wird, um die Analogie zwischen  $\Pi(h)$ -Diagramm und  $p(V)$ -Diagramm zu untermauern. In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Interesse, ob durch eine Verlängerung der Kopfgruppe der Übergang vom CBF zum NBF kontinuierlich wird, wie es für überkritische  $\Pi(h)$ -Kurven zu erwarten ist. Erste Hinweise dafür sind in [62] zu finden, wo die homologe Reihe  $C_{10}E_2$ ,  $C_{10}E_4$ , und  $C_{10}E_8$  bei einer Konzentration von  $2/3$  cmc untersucht wurde. Dabei zeigten  $C_{10}E_2$  und  $C_{10}E_4$  einen sprunghaften Übergang zum NBF,  $C_{10}E_8$  dagegen einen kontinuierlichen. Von Interesse ist es nun, diese Beobachtungen zu bestätigen und die genaue Kopfgruppengröße für das erste Auftreten des kontinuierlichen Übergangs, d.h. die "kritische Kopfgruppengröße", zu bestimmen.

Ein weiteres wichtiges Ziel zukünftiger Arbeiten muss sein, die Eigenschaften dünner Flüssigkeitsfilme und makroskopischer Schäume zu korrelieren. Das gelang in der vorliegenden Arbeit nicht, weil der untersuchte Schaum, der durch  $C_{12}E_6$  stabilisiert wurde, für die Untersuchungen mit der *foam pressure drop technique* zu instabil war. Daher sind weitere Messungen mit anderen Systemen notwendig, um einen Zusammenhang zwischen  $\Pi(h)$ -Kurven und  $\Delta P(\tau_p)$ -Kurven herstellen zu können. Weiterhin sind Messungen nötig, die die Abhängigkeit der Schaumeigenschaften von der gebildeten Filmart (also CBF oder NBF) zeigen. Diese Abhängigkeit ist für verschiedene Systeme bereits gezeigt worden [104, 105], steht aber für die Gruppe der nichtionischen  $C_iE_j$ - und der Zuckertenside noch aus.

Mit den in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnissen und denen, die aus zukünftigen Messungen gewonnen werden, sollte es möglich sein, sowohl die Adsorption als auch die  $\Pi(h)$ -Kurven theoretisch exakt beschreiben zu können. Weiterhin sollten auch die Eigenschaften wässriger Tensidlösungen in Hinblick auf Adsorption, Oberflächenkräfte und Schaumeigenschaften in Übereinstimmung zu bringen sein, um so Vorhersagen über das Verhalten unbekannter Systeme machen zu können.

## 7 Anhang

### 7.1 Substanzen

Alle in dieser Arbeit verwendeten Substanzen wurden wie vom Hersteller bezogen ohne weitere Reinigung verwendet.

**Tab. 7.1:** Verwendete Substanzen mit Reinheitsgrad und Bezugsquelle.

Substanz	Reinheitsgrad	Bezugsquelle
C <sub>10</sub> E <sub>4</sub>	> 98%	Bachem
C <sub>12</sub> E <sub>6</sub>	> 98%	Fluka
β-C <sub>12</sub> G <sub>2</sub>	> 98%	Sigma
NaCl	> 99.5%	Merck
Dekanol	> 99%	Merck

Das Natriumchlorid wurde vor Gebrauch für mehrere Stunden bei 500°C im Ofen geröstet, um organische Rückstände zu entfernen. Alle Glasgeräte mit Ausnahme der Filmhalter wurden vor Gebrauch mit Deconex<sup>®</sup> der Firma Borer Chemie gereinigt, das als Ersatz für Chromschwefelsäure verwendet wird. Es wurde ausschließlich Wasser aus einem Millipore-MilliQ-Gerät verwendet.

### 7.2 Statische Oberflächenspannung

Die statischen Oberflächenspannungskurven wurden mit dem Ringtensiometer K10ST der Firma Krüss gemessen. Diese Messmethode wurde 1919 von Lecomte Du Noüy entwickelt. Ein Platinring wird in die zu untersuchenden Lösung eingetaucht und anschließend herausgezogen. Mit einer Torsionswaage wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, um den Ring mit dem benetzten Umfang der Länge  $4\pi R$  aus der Flüssigkeit zu ziehen. Für diese Abreißkraft gilt:

$$K = K_T - m_{\text{Ring}} g = 4 \pi R \sigma F. \quad (7.1)$$

Dabei ist  $K_T$  die Gesamtkraft,  $m_{\text{Ring}}$  die Masse des Platinrings,  $g$  die Erdbeschleunigung,  $R$  der Radius des Platinrings,  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $F$  ein Korrekturfaktor [109]. Der

Korrekturfaktor muss berücksichtigt werden, weil der Ring beim Herausziehen aus der Flüssigkeit ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen mit anhebt, das in den Messwert eingeht. Der Korrekturfaktor ist nach *Harkins* und *Jordan* [110] eine nichtlineare Funktion von  $R/r$ ,  $R^3/V$  und  $\rho_1 - \rho_2$ , wobei  $r$  der Radius des Platindrahtes,  $V$  das angehobene Flüssigkeitsvolumen und  $\rho_1$  und  $\rho_2$  die Dichten der beiden Phasen sind. Um aus den experimentell ermittelten Werten für die Oberflächenspannung den richtigen Wert zu erhalten, muss der Messwert mit dem Korrekturfaktor multipliziert werden. Der Korrekturfaktor für das hier verwendete Gerät lautet:

$$F = 1.07 \left[ 0.7349 + \left( 4.036 \cdot 10^{-4} \frac{\sigma_{\text{exp}}}{\rho_1} + 0.0128 \right)^{0.5} \right]. \quad (7.2)$$

Dabei ist  $\rho_1$  die Dichte von Wasser. Die Oberflächenspannung wird dann nach Gleichung 7.3 aus den experimentell ermittelten Werten  $\sigma_{\text{exp}}$  und dem Korrekturfaktor berechnet.

$$\sigma = F \sigma_{\text{exp}} \quad (7.3)$$

Zur Messung der verschiedenen Konzentrationen wurden Verdünnungsreihen verwendet. Das Tensid wurde in einen Maßkolben eingewogen und dieser bis zur Eichmarke mit Millipore-Wasser aufgefüllt. Die angesetzte Konzentration befand sich dabei deutlich oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc). Pro Messpunkt wurden zwei Messungen mit je 10 ml Lösung durchgeführt. Für die nächste Konzentration wurde der Kolben wieder bis zur Eichmarke mit Wasser aufgefüllt. Zur Messung wurde die Lösung im Messgefäß im Gerät auf 22°C thermostatisiert. Dann wurden so lange Messwerte aufgenommen, bis die Oberflächenspannung konstant blieb. Oberhalb der cmc lagen zwischen den einzelnen Messpunkten etwa fünf Minuten, unterhalb der cmc etwa 15 Minuten. Zwischen zwei Messungen der gleichen Konzentration wurde das Messgefäß nicht gespült, sondern die Lösung nur ausgegossen und neue Lösung eingefüllt. So konnte sich die Wand des Gefäßes mit Tensid absättigen, ohne dass die Messwerte verfälscht wurden. Zwischen den verschiedenen Konzentrationen wurde das Messgefäß nicht mit Wasser ausgespült, sondern nur mit der neuen Lösung. Dadurch wurde die Gefahr der Verunreinigung der Glasgeräte minimiert. Der Ring wurde zwischen den Messungen mit Wasser abgespült und anschließend ausgeglüht.

### 7.3 Dynamische Oberflächenspannung

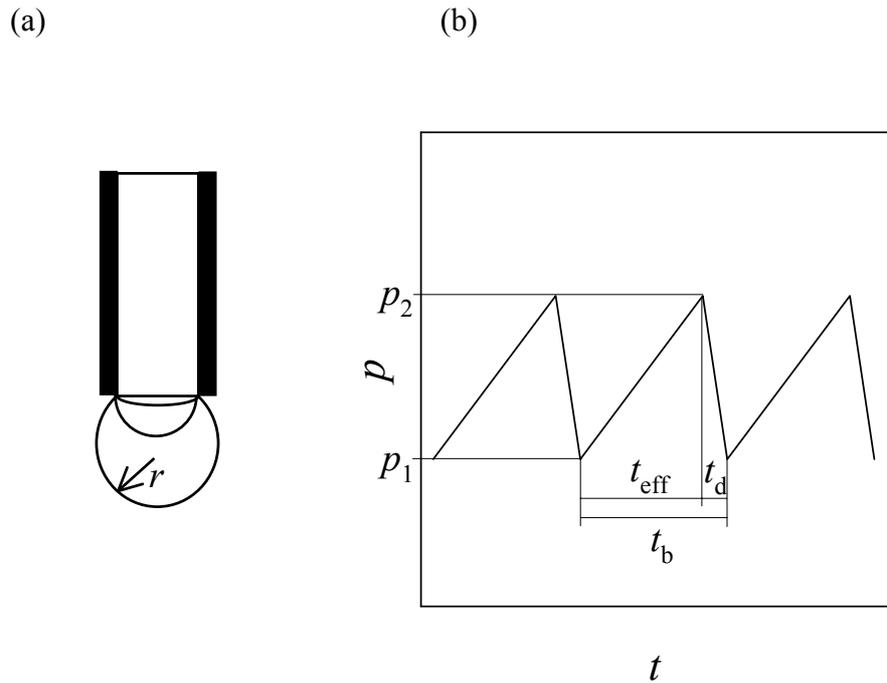
Die dynamischen Oberflächenspannungen wurden mit einem Blasendrucktensiometer MPT2 (*maximum bubble pressure*) der Firma Lauda gemessen. Bei dieser Methode wird eine Luftblase durch eine enge Kapillare, die in die zu untersuchende Flüssigkeit eintaucht, gedrückt und der Druck in der Blase gemessen. Dieser Druck steht nach der *Laplace*-Gleichung mit der Oberflächenspannung in Korrelation:

$$p = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh + \Delta p. \quad (7.4)$$

Dabei ist  $p$  der Druck in der Blase,  $\sigma$  die Oberflächenspannung,  $r$  der Radius der Kapillare,  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit,  $g$  die Erdbeschleunigung,  $h$  die Eintauchtiefe der Kapillare in die Flüssigkeit und  $\Delta p$  eine hydrodynamische Korrektur [32]. Bei Messungen mit dem MPT2-Gerät werden Kapillaren verwendet, die sehr schmal sind. Daher spielt die Eintauchtiefe  $h$  keine Rolle und der Term  $\rho gh$  aus Gleichung 7.4 fällt weg. Auch  $\Delta p$  ist zu vernachlässigen, da ausschließlich mit niederviskosen Flüssigkeiten gearbeitet wurde. Daher kann die dynamische Oberflächenspannung gemäß der *Laplace*-Gleichung aus folgender Formel berechnet werden:

$$\sigma = \frac{r p}{2}. \quad (7.5)$$

Bei der dynamischen Oberflächenspannung wird die Oberflächenspannung als Funktion der Zeit gemessen. Diese Zeit ist durch die Lebensdauer der Blase bestimmt. Um das genau zu erläutern, muss zuerst der Ablauf einer Messung betrachtet werden, der schematisch in Abb. 7.1 dargestellt ist.



**Abb. 7.1:** (a) Schematische Darstellung des Prozesses der Blasenbildung an der Kapillare während der Messung.  $r$  ist dabei der Radius der Blase zum Zeitpunkt  $t$ . (b) Schematische Darstellung des Druckverlaufs in der Blase während der Veränderung des Blasenradius laut der *Laplace*-Gleichung.  $p_1$  und  $p_2$  sind der minimale und der maximale Druck in der Blase,  $t_{\text{eff}}$  ist die effektive Lebensdauer der Blase, in der Adsorption an die Grenzfläche erfolgt,  $t_d$  ist die Todzeit und  $t_b$  die Blasenlebensdauer, die sich additiv aus  $t_{\text{eff}}$  und  $t_d$  zusammensetzt.

Während der Messung wird an der Kapillare eine Blase gebildet. Die Kapillare ist so eng, dass die Grenzfläche an der Kapillarspitze immer als Teil einer Kugel betrachtet werden kann. Wächst die Blase an, nimmt der Kugelradius ab und erreicht einen Minimalwert, wenn die Blase die Gestalt einer Halbkugel hat. Zu diesem Zeitpunkt ist der Radius der Blase gleich dem Kapillarradius. Der Druck, unter dem das Gas steht, erreicht jetzt einen Maximalwert  $p_2$ . Die Zeit, die zum Herstellen dieses Zustands benötigt wird, nennt man Lebensdauer der Oberfläche  $t_{\text{eff}}$ . In dieser Zeit findet die Tensidadsorption an der Oberfläche statt. Anschließend wächst die Blase weiter an, der Radius vergrößert sich wieder und der Druck in der Blase sinkt ab, bis die Blase sich von der Kapillarspitze ablöst. Die Zeit zwischen dem Erreichen des Maximaldrucks und dem Ablösen wird als Todzeit  $t_d$  bezeichnet. Die Lebensdauer der Blase  $t_b$  ergibt sich additiv aus diesen beiden Zeiten.

$$t_b = t_{\text{eff}} + t_d \quad (7.6)$$

Der Luftstrom  $L$ , mit dem die Blasen erzeugt werden, gibt die Lebensdauer der Blase vor. Bei einem hohen  $L$  ist  $t_{\text{eff}}$  sehr klein, bei kleinem  $L$  ist  $t_{\text{eff}}$  groß. Die Messung erfolgt bei einem konstanten Luftstrom  $L$  (also einer Lebensdauer  $t_{\text{eff}}$ ), zu dem der entsprechende maximale

Druck in der Blase gemessen wird. Aus diesem Druck wird dann mit Hilfe der *Laplace-Gleichung* die Oberflächenspannung berechnet. Die Messung beginnt mit einem sehr schnellen Luftstrom, der dann im Verlauf der Messung gedrosselt wird. Die Drosselung erfolgt schrittweise immer um 5 %.

Zur Durchführung der Messungen wurden 15 ml der zu untersuchenden Lösung in ein Messgefäß gegeben, das in einen Thermostaten gestellt wurde. Die 15 ml garantierten eine konstante Eintauchtiefe der Kapillare, die durch eine Kalibrierung festgelegt wurde und dann für alle Messungen eingehalten werden muss. Die Kapillare wurde in die Messlösung eingetaucht und die Messung begonnen. Das Messprogramm wird von einem Rechner angesteuert, der auch die Messwerte aufnimmt. Zu Beginn des Programms wurde die Reinheit der Kapillare durch Messung ihres Radius überprüft. Stimmt sie nicht mit dem gespeicherten Wert überein, erschien eine Fehlermeldung.

Die Kapillare wurde vor der ersten Messung eines neuen Tensidsystems für etwa fünf Minuten in Wasser im Ultraschallbad gereinigt, zwischen den einzelnen Messungen dann mit Wasser abgespült. Bei Nichtgebrauch wurde die Kapillare immer in Millipore-Wasser aufbewahrt. Die verschiedenen Konzentrationen für ein Tensidsystem wurden wiederum mit Verdünnungsreihen hergestellt (s. Kap. 7.2).

#### **7.4 *Thin film pressure balance***

Mit der *porous plate method* [51, 20, 65] wurden die in dieser Arbeit vorgestellten  $\Pi(h)$ -Kurven gemessen. Dabei wird ein dünner Flüssigkeitsfilm in einem Loch aufgespannt, das in eine poröse Glasfritte gebohrt ist. Der Film wird in einer verschlossenen Messzelle verschiedenen Drücken ausgesetzt und die Dicke des Films interferometrisch bestimmt. Die Apparatur, mit der diese Messungen durchgeführt werden, wird *thin film pressure balance* genannt. Im Folgenden wird zunächst der Aufbau der *thin film pressure balance* vorgestellt und anschließend das Messprinzip zur Messung des Spaltdrucks und der Filmdicke erläutert. Weitere Details zum Aufbau und zur Messung finden sich in [39].

##### **7.4.1 Aufbau**

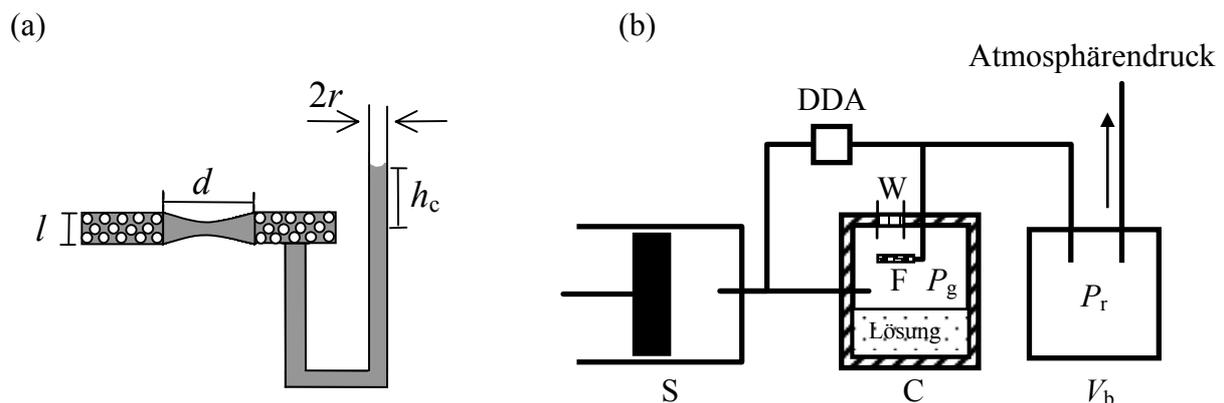
Die Kernstücke der Apparatur sind der Filmhalter, in dem der Film aufgespannt wird und die Messzelle, in die der Filmhalter eingespannt wird. Der Filmhalter besteht aus einer porösen Glasfritte, in die ein Loch mit dem Durchmesser  $d$  gebohrt ist. In diesem Loch wird der Film aufgespannt. An die Fritte ist ein dünnes Glasrohr angeschweißt, so dass eine ungehinderte Zirkulation der Flüssigkeit möglich ist. Der Filmhalter ist in Abb. 7.2 (a) schematisch dargestellt. Um einen möglichst großen Druckbereich vermessen zu können, ist die Porosität

der Glasfritte von großer Bedeutung. Sie gibt die Größe der Poren an. Dabei sind fünf verschiedene Größen wählbar, die in Tabelle 7.2 aufgeführt sind.

**Tab. 7.2:** Porositäten der Glasfritten.

Porosität	1	2	3	4	5
$\varnothing_{\text{Pore}} / \mu\text{m}$	160-101	100-41	40-17	16-11	10-4

Dabei gilt: Je größer die Poren, desto kleiner ist der Druck, den man benötigt, um die Flüssigkeit aus den Poren hinauszudrücken, d.h. Luft in die Fritte hineinzudrücken. Daraus ergibt sich, dass bei hohen Drücken möglichst kleine Porengrößen verwendet werden sollten. Zur Messung wird der Filmhalter in den Deckel der Messzelle (Abb. 7.2 (b)) eingesetzt und diese fest verschlossen. In der Zelle kann nun der gewünschte Druck angelegt werden. Die Filmdicke, die bei einem bestimmten Druck vorliegt, wird interferometrisch bestimmt (s. Kap. 7.4.3).



**Abb. 7.2:** (a) Schematische Darstellung des Filmhalters.  $l$  ist die Höhe der Fritte,  $d$  der Durchmesser des Lochs,  $h_c$  die Steighöhe der Flüssigkeit im Glasrohr über dem Niveau des Films und  $r$  der Radius des Glasrohrs.  $l = 2 \text{ mm}$ ,  $d = 1.5\text{-}2 \text{ mm}$  und  $r = 3 \text{ mm}$ . (b) Schematische Darstellung der Messzelle.  $P_r$  ist der Referenzdruck in einem Puffervolumen  $V_b$ , der gleich dem Atmosphärendruck ist,  $P_g$  ist der Gasdruck in der Zelle, der mit Hilfe der Spritze  $S$  eingestellt werden kann.  $F$  ist der Filmhalter, der in die Zelle  $C$  eingespannt wird,  $W$  ein Fenster, durch das man den Film beobachten kann. Der Druck wird mit Hilfe eines Differenzdruckaufnehmers  $DDA$  gemessen.

### 7.4.2 $\Pi$ -Bestimmung

Der Gasdruck  $P_g$  in der Zelle wird über zwei Spritzen eingestellt, die mit Schrittmotoren versehen sind und elektronisch gesteuert werden. Dabei können Druckdifferenzen zwischen  $10$  und  $10^5 \text{ Pa}$  erzeugt werden. Der ganze Druckbereich ist mit einer Spritze zugänglich, die zweite dient als Puffervolumen. Zur Einstellung eines hohen Drucks wird sie ganz vorgefahren, bei der Messung von kleinen Drücken hingegen ganz zurückgefahren, während

mit der anderen der Druck eingestellt wird. Dadurch wird die Genauigkeit der Druckeinstellung erhöht.

Gemessen wird nun die Differenz zwischen einem Referenzdruck, der dem Atmosphärendruck entspricht, und dem Gasdruck im Inneren der Zelle (vgl. Abb. 7.2 (b)). Zwischen dem Flüssigkeitsdruck  $P_l$  im Film und dem Gasdruck  $P_g$  in der Zelle besteht eine Druckdifferenz, die gleich dem Kapillardruck  $P_c$  ist. Dieser ist für einen Film im Gleichgewicht gleich dem Spaltdruck im Inneren des Films, wie Gleichung 7.7 zeigt [111].

$$P_g - P_l = P_c = \Pi \quad (7.7)$$

Für den Flüssigkeitsdruck gilt:

$$P_l = P_r - \frac{2\sigma}{r} + \Delta\rho gh_c, \quad (7.8)$$

wobei  $P_r$  der externe Referenzdruck,  $\sigma$  die Oberflächenspannung der Lösung,  $r$  der Radius des Glasrohrs,  $\Delta\rho$  die Dichtedifferenz zwischen Lösung und Luft,  $g$  die Erdbeschleunigung und  $h_c$  die Höhe der Lösung im Glasrohr oberhalb des Films ist. Setzt man Gleichung 7.8 in Gleichung 7.7 ein, erhält man einen Ausdruck zur Berechnung des Spaltdrucks.

$$\Pi = P_g - P_r + \frac{2\sigma}{r} - \Delta\rho gh_c \quad (7.9)$$

Experimentell wird die Druckdifferenz zwischen dem Gasdruck und dem Referenzdruck, d.h.  $P_g - P_r$ , eingestellt. Die beiden anderen Anteile am Spaltdruck sind mit Hilfe der Oberflächenspannung und der Steighöhe zu berechnen.

### 7.4.3 $h$ -Bestimmung

Die Filmdicke wird interferometrisch nach der von *Scheludko* [112] entwickelten Methode bestimmt. Ein Lichtstrahl parallelen Lichts fällt senkrecht auf den Film und wird dort reflektiert. Das reflektierte Licht wird in einem Photomultiplier, vor dem sich ein Interferenzfilter (546 oder 660 nm) befindet, detektiert. (Gleichzeitig wird das Bild des Films mit Hilfe einer CCD-Kamera auf einem Fernsehschirm abgebildet.) Aus der Intensität des reflektierten Lichts bei einer konstanten Wellenlänge kann mit Gleichung 7.10 die Dicke des Films berechnet werden [113, 114].

$$h = \left( \frac{\lambda}{2\pi n} \right) \arcsin \left( \frac{\Delta}{1 + (4R/(1-R)^2)(1-\Delta)} \right)^{0.5} \quad (7.10)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichts,  $n$  der Brechungsindex des Films,  $\Delta = (I - I_{\min}) / (I_{\max} - I_{\min})$  und  $R = (n-1)^2 / (n+1)^2$ . Ist das angrenzende Medium nicht Luft, so gilt  $R = (n_2 - n_1)^2 / (n_2 + n_1)^2$ .  $I$  ist die im Photomultiplier gemessene Intensität,  $I_{\max}$  und  $I_{\min}$  entsprechen dem Interferenzmaximum bzw. -minimum. Das eingestrahelte Licht wird sowohl an der oberen als auch an der unteren Grenzfläche des Films reflektiert und die reflektierten Strahlen interferieren miteinander. Für den Gangunterschied  $\Delta_r$  dieser reflektierten Strahlen gilt bei konstanter Wellenlänge folgende Beziehung [115]:

$$\Delta_r = 2hn_{\text{Film}} \cos\beta + \frac{\lambda}{2} \quad (7.11)$$

Dabei ist  $n_{\text{Film}}$  der Brechungsindex des Films,  $\beta$  ist der Austrittswinkel des Lichts und in unserem Fall immer  $0^\circ$ . Der Anteil  $\lambda/2$  entsteht durch die Reflexion des Primärstrahls an der Grenze zum optisch dichteren Medium. Dabei erfährt die Welle einen Phasensprung, der einem Gangunterschied von  $\lambda/2$  entspricht. Die Auslöschungsbedingung für die Reflexion lautet:

$$\Delta_r = (2n + 1) \frac{\lambda}{2} \quad (7.12)$$

Setzt man diese Gleichung in Gleichung 7.11 ein, erhält man die Filmdicken, für die vollständige Auslöschung auftritt.

$$h = \frac{n\lambda}{2n_{\text{Film}}} \quad \text{mit } n \geq 1 \quad (7.13)$$

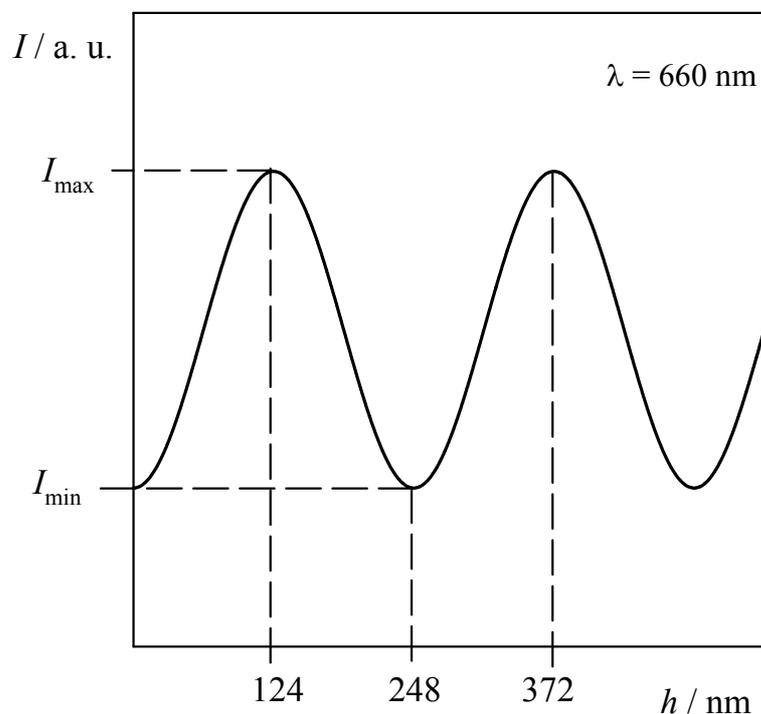
Es tritt demnach ein Intensitätsminimum auf, wenn die Filmdicke einem geradzahligen Vielfachen von  $\lambda/2n_{\text{Film}}$  entspricht. Für das Interferenzmaximum gilt für den Gangunterschied:

$$\Delta_r = n\lambda. \quad (7.14)$$

Analog erhält man daraus die Filmdicken, für die Interferenzmaxima auftreten.

$$h = (2n - 1) \frac{\lambda}{4n_{\text{Film}}} \quad \text{mit } n \geq 1 \quad (7.15)$$

Intensitätsmaxima treten also auf, wenn die Filmdicke einem ungeradzahligem Vielfachen von  $\lambda/4n_{\text{Film}}$  entspricht. Für  $\lambda = 660 \text{ nm}$  und  $n_{\text{Film}} = 1.33$  (reines Wasser) ergibt sich der in Abb. 7.3 skizzierte Verlauf der Intensität  $I$ .



**Abb. 7.3:** Schematische Darstellung des Verlaufs der Lichtintensität des reflektierten Lichts für  $\lambda = 660 \text{ nm}$ .

Für eine Intensität gibt es mehrere Werte für die Filmdicke, da es sich um eine sinusoidale Abhängigkeit der Filmdicke von der Intensität handelt. Im Falle bunter Filme, d.h. Filme, die dicker sind als  $\sim\lambda/4$ , kann die Filmdicke nur bestimmt werden, wenn bei zwei verschiedenen Wellenlängen gemessen wird. Denn nur dann kann man die gemessene Intensität eindeutig zuordnen. Im Falle grauer bzw. schwarzer Filme, die dünner sind als  $\lambda/4$ , muss hingegen nur der erste Ast der Intensitäts-Abstandskurve in Abb. 7.3 bis zum ersten Maximum betrachtet werden. Die gemessenen Intensitäten sind eindeutig einer Filmdicke zuzuordnen.

Da sich die Brechungsindizes von Wasser und niedrig konzentrierten Tensidlösungen nicht wesentlich unterscheiden, ist die Näherung zulässig, dass der Brechungsindex der

Tensidlösung gleich dem von Wasser ist. Wichtig ist allerdings, dass man bei sehr dünnen Filmen nicht mehr von einem homogenen Brechungsindex ausgehen kann. Strenggenommen muss man zwischen dem Wasserkern des Films und den Tensidmonolayern unterscheiden. Dazu wurde ein Dreischichtenmodell entwickelt, mit dem die tatsächliche Dicke des Films berechnet werden kann [116, 11]. Danach berechnet sich die reale Filmdicke  $h$  aus der gemessenen Filmdicke  $h_{\text{exp}}$  nach folgender Gleichung:

$$h = h_{\text{exp}} - 2h_{\text{hc}} \left( \frac{n_{\text{hc}}^2 - n_{\text{w}}^2}{n_{\text{w}}^2 - 1} \right) - 2h_{\text{pg}} \left( \frac{n_{\text{pg}}^2 - n_{\text{w}}^2}{n_{\text{w}}^2 - 1} \right). \quad (7.16)$$

Dabei ist  $h_{\text{hc}}$  die Dicke der Schicht der hydrophoben Tensidketten an der Grenzfläche,  $n_{\text{hc}}$  der Brechungsindex der hydrophoben Tensidkette (gleichzusetzen mit dem des korrespondierenden Öls),  $n_{\text{w}}$  der Brechungsindex der Tensidlösung (gleichzusetzen mit dem von Wasser),  $h_{\text{pg}}$  die Dicke der Schicht der hydrophilen Kopfgruppe des Tensids an der Grenzfläche und  $n_{\text{pg}}$  der Brechungsindex der hydrophilen Kopfgruppen (gleichzusetzen mit dem von Glucose im Fall von Alkylglukosiden bzw. von Ethylenglykol im Fall der Alkylpolyethylenoxide).

Zur Darstellung der Messergebnisse wird nun der Spaltdruck  $\Pi$  gegen die mit Gleichung 7.16 berechnete Filmdicke  $h$  aufgetragen und man erhält  $\Pi(h)$ -Kurven.

#### 7.4.4 Experimentelle Durchführung

Alle Glasgeräte wurden vor der Verwendung mit Deconex<sup>®</sup> der Firma Borer Chemie gereinigt. Dieses Reinigungsmittel wurde als Ersatz für Chromschwefelsäure eingesetzt. Zur Reinigung wurde eine 3-5%ige wässrige Deconex<sup>®</sup>-Lösung in einem großen Becherglas angesetzt und die zu reinigenden Glasgeräte darin für 2-3 Stunden gekocht. Anschließend wurden die Geräte sehr sorgfältig mit viel Millipore-Wasser abgespült, um alle Deconex-Reste zu entfernen. Die gereinigten Glasgeräte wurden, sofern sie nicht direkt verwendet wurden, mit Wasser gefüllt und fest verschlossen (Schraubdeckel und/oder Parafilm) aufbewahrt.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden in einem 100 ml-Maßkolben angesetzt. Dazu wurde die für eine bestimmte Konzentration nötige Menge an Tensid direkt in den Kolben eingewogen, der dann mit Millipore-Wasser bis zur Markierung aufgefüllt wurde. War die Menge an Tensid so klein, dass sie nicht genau eingewogen werden konnte, wurde eine konzentriertere Lösung angesetzt, die dann weiter verdünnt wurde. Bei den nichtionischen

Tensiden wurde zusätzlich eine konzentrierte NaCl-Lösung in der benötigten Konzentration zugegeben, bevor der Kolben mit Wasser aufgefüllt wurde.

Die Filmhalter wurden nach der Herstellung zwei Mal in Aceton und sechs Mal in Millipore-Wasser ausgekocht. Anschließend wurden mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe ca. 400 ml heißes Wasser durch den Filmhalter gezogen. Die so gereinigten Filmhalter wurden in Millipore-Wasser aufbewahrt. Vor der Messung wurden sie für mindestens 12 Stunden in die zu untersuchende Lösung gelegt, um die Frittenoberfläche mit der Lösung zu sättigen.

Direkt vor der Messung wurden mehrere Milliliter der zu vermessenden Lösung durch die Fritte gedrückt. So wurde gewährleistet, dass sich im Filmhalter und in der Fritte die gleiche Lösung befand. Weiterhin wurde etwas Lösung über die Fritte selbst geträufelt. Der Filmhalter wurde in die Messzelle eingespannt, die mit einem Plexiglasdeckel dicht verschlossen wurde. Am Ende des Glasrohrs, das aus dem Deckel ragt, wurde ein Schlauch angebracht, der den Filmhalter mit dem Referenzvolumen verbindet. Die Apparatur wurde mit Hilfe eines Ventils geschlossen. Vor Beginn der Messung wurden mindestens 3.5 Stunden gewartet, damit sich die Messzelle mit Lösungsdampf sättigen kann.

Nach der Wartezeit wurde vor Beginn der Messung  $I_{\max}$  durch Anlegen verschiedener Drücke zwischen 200 und 500 Pa bestimmt. Nach Anlegen des Drucks bildet sich ein Film und die höchste dabei gemessene Intensität wird bestimmt. Dieser Vorgang wird 5 - 10 Mal wiederholt und anschließend die höchsten Intensitätswerte gemittelt.  $I_{\min}$  wurde am Ende der Messung bestimmt, indem der Film durch Anlegen eines hohen Drucks zerstört wurde. War der Film zu stabil, um ihn zerstören zu können, wurde der Filmhalter aus der Messzelle entfernt und der Film mit einem Papiertuch zerstört. Anschließend wurde der Filmhalter wieder in die Messzelle eingebaut. Die Intensität, die dann vom Photomultiplier gemessen wurde, entsprach dem Interferenzminimum, also dem Fall, dass kein Licht reflektiert wird.

Vor der Messung wurden alle Parameter am Computer eingegeben, die für die Messung gebraucht wurden. Das waren hauptsächlich die Ansteuerung des Differenzdruckaufnehmers (es standen drei zur Auswahl), der für die Messung verwendet werden sollte und die Drucksequenz, die durchlaufen werden sollte. Weitere wichtige Parameter waren die Standardabweichung der Lichtintensität und die Dauer der Gleichgewichtseinstellung. Mit diesen Parametern wurde festgelegt, dass die Gleichgewichtsdicke dann erreicht ist, wenn die Standardabweichung  $\sigma$  der Lichtintensität über einen Zeitraum von  $t = 8$  min nicht mehr als 1% beträgt. War diese Bedingung erfüllt, stellte sich der nächste vorgegebene Druck ein. Die Größen  $\sigma$  und  $t$  konnten während der Messung verändert werden. Waren die Parameter eingestellt, wurde die Messung gestartet. Auf dem Monitor konnte die Entwicklung der

Messung beobachtet werden. Die Intensität und der Druck konnten als Funktion der Zeit beobachtet werden. Angezeigt wurden der momentan anliegende Druck, die Intensität  $I_0$  der Lichtquelle (gemessen mit einer Photodiode), die relative momentane Intensität  $I/I_0$  sowie die Dauer der Messung. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen wurden gespeichert und in einem Fenster angezeigt. Aus der angegebenen Intensität konnte nun, wie in Kap. 7.4.3 beschrieben, die Filmdicke  $h$  berechnet werden und aus dem dazugehörigen Druck gemäß Gleichung 7.9 der Spaltdruck  $\Pi$ .

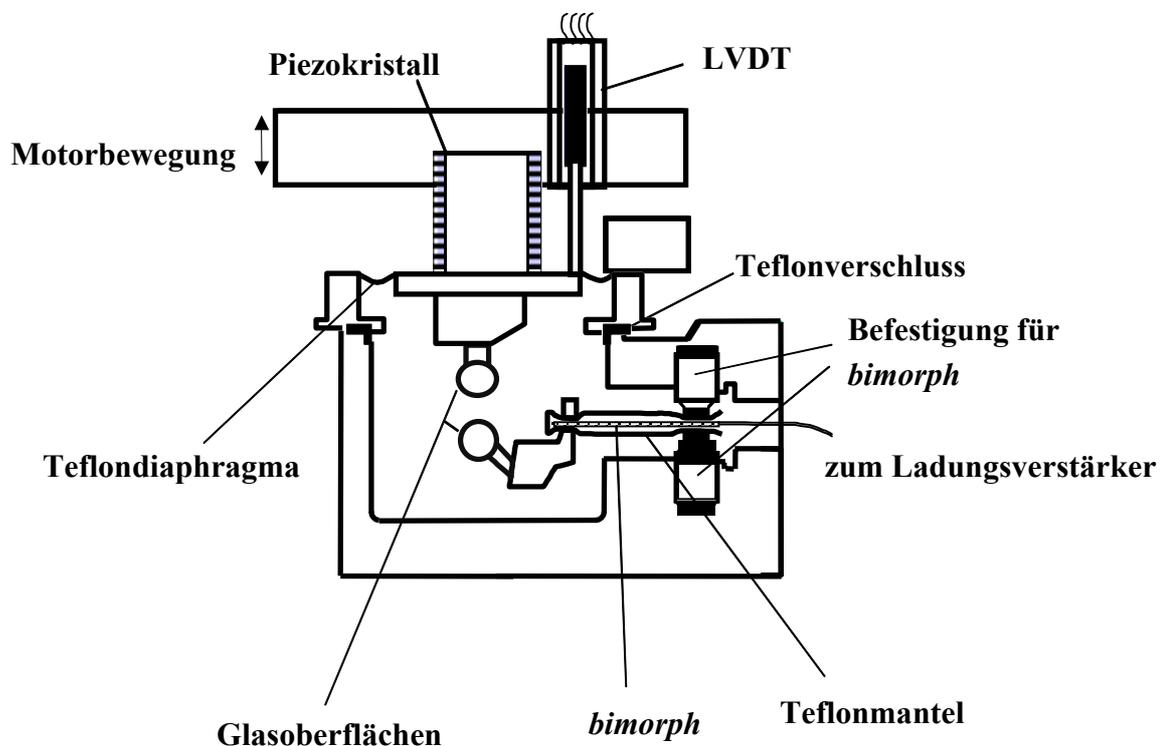
## 7.5 MASIF

Mit der MASIF- (Measurement and Analysis of Surface Interaction Forces) Technik [54, 55, 56] können Wechselwirkungen zwischen zwei kugelförmigen Glasoberflächen über einen Flüssigkeitsfilm gemessen werden. Als Ergebnis erhält man hier Kraft-Abstands-Kurven, die analog zu den  $\Pi(h)$ -Kurven betrachtet werden können. Im Folgenden soll der Aufbau dieser Apparatur beschrieben und anschließend auf die Auswertung der Messergebnisse eingegangen werden.

### 7.5.1 Aufbau

In Abb. 7.4 ist der schematische Aufbau der MASIF-Apparatur dargestellt. Die Messzelle der MASIF-Apparatur besteht aus rostfreiem Stahl und hat ein Volumen von etwa 10 ml. In ihr befinden sich zwei kugelförmige Oberflächen aus Borosilikatglas. Der obere Teil der Zelle wird auf den unteren Teil aufgesetzt und die Zelle durch ein Teflondiaphragma dicht verschlossen. Oberer und unterer Zellteil sind nicht fest miteinander verbunden. Der untere Teil kann unabhängig vom oberen in horizontaler Richtung bewegt werden, was beim Ausrichten der Oberflächen zueinander von Bedeutung ist. Der obere Teil des Aufbaus kann mit einem Motor vertikal bewegt werden, was zum Annähern der Oberflächen vor Beginn der Messungen wichtig ist. Dabei wird die Position der oberen Oberfläche durch eine Zahl zwischen  $-800$  und  $800$ , dem sogenannten *stage value*, angegeben, wobei diese Zahlen keinen absoluten Abstand angeben, sondern nur zur Orientierung dienen und daher für jedes Experiment neu bestimmt werden müssen. Die obere Oberfläche ist in eine Halterung geschraubt, die mit einem Piezokristall in kleinen Schritten horizontal bewegt werden kann. Die Bewegungen des Piezos werden vom Computer gesteuert und von einem LVDT (*Linear Variable Displacement Transducer*) detektiert. Die Verwendung eines LVDTs ist notwendig, um nichtlineare Ausdehnungen des Piezos zu kompensieren. Im unteren Teil der Zelle wird die untere Oberfläche in einer Halterung auf einem *bimorph* befestigt, der sich in einem Teflonmantel befindet. Der *bimorph* ist ein piezoelektrischer Überträger, der aus zwei

zusammengeklebten Piezokeramikplättchen besteht. Beide sind mit ihrer Polarisationsachse senkrecht zu den flachen Seiten des *bimorphs* orientiert. Wird der *bimorph* in eine Richtung gebogen, wird ein Plättchen gedehnt und das andere komprimiert, so dass die entstehenden Ladungen detektiert werden können. Das geschieht über die Metallbeschichtung der Plättchen, an die Elektroden angeschlossen werden. Der *bimorph* zeigt durch seine Auslenkung die Bewegung der unteren Oberfläche an, wenn es zu Wechselwirkungen oder Kontakt zwischen den Oberflächen kommt. Die gesamte Apparatur wird an drei Gummibändern aufgehängt, so dass ein guter Schutz vor mechanischen Schwingungen gewährleistet ist.



**Abb. 7.4:** Schematische Abbildung der MASIF-Apparatur [56]. In der Messzelle mit einem Volumen von ca. 10 ml befinden sich die Oberflächen. Die obere kann mit einem Piezokristall bewegt werden, die untere, die auf einem *bimorph* befestigt ist, reagiert auf die Bewegung der oberen, wenn es zu Wechselwirkungen oder Kontakt zwischen den beiden Oberflächen kommt. Das Signal, das bei Biegung des *bimorph* erzeugt wird, wird an einen Computer weitergegeben. Ein LVDT (*Linear Variable Displacement Transducer*) misst die Bewegung der oberen Oberfläche. Die Zelle wird durch ein Teflondiaphragma dicht verschlossen.

### 7.5.2 Herstellung der Glasoberflächen

Die verwendeten Oberflächen wurden aus Borosilikatglas hergestellt. Dazu wurde ein etwa 2 cm langes Stück von einem Borosilikatglasstab ( $\varnothing = 2 \text{ mm}$ ) abgeschnitten und nach Reinigung mit Ethanol in einer Sauerstoff/Butan-Flamme ( $1000^\circ\text{C}$ ) geschmolzen. Dabei bildete sich am unteren Ende des Stabes eine Kugel. Für die Messungen hat sich ein Kugeldurchmesser von etwa 4 mm als günstig erwiesen. Für die obere Oberfläche wurde die

Kugel senkrecht am Stab gebildet, für die untere war eine gewinkelte Geometrie erforderlich, was durch Kippen des Stabes während des Schmelzvorgangs gewährleistet wurde. Zur Herstellung von hydrophoben Glasoberflächen konnten zwei unterschiedliche Methoden gewählt werden, nämlich die Silanierung und die Thiolierung, die im Folgenden beschrieben werden.

Zur Silanierung wurden die hergestellten Glasoberflächen in einer speziellen Halterung in einen Exsikkator gestellt. Daneben wurden einige Tropfen (3,3-Dimethylbutyl)-dimethylchlorosilan gegeben, der Exsikkator fest verschlossen und das Ganze über Nacht (15 bis 20 Stunden) stehen gelassen. Die Silanierung erfolgte über die Gasphase, indem die Moleküle eine kovalente Bindung mit den freien OH-Gruppen der Silikate eingingen. Dadurch entstand eine Schicht aus (3,3-Dimethylbutyl)dimethylsilan-Ketten an der Oberfläche, durch welche die Oberfläche hydrophobisiert wurde. Vor Verwendung der Oberflächen in der Messzelle wurden sie mit Ethanol gereinigt und mit einem leichten N<sub>2</sub>-Strom getrocknet. Der Vorteil der Silanierung ist, dass sie einfach durchzuführen ist. Allerdings werden nicht an alle freien OH-Gruppen des Glases Silane kovalent gebunden, so dass eine Restladung auf den Oberflächen zurückbleibt. Ein weiterer Nachteil der Silanierung ist, dass sie nicht auf allen Stellen der Oberfläche gleich stark ist, die Hydrophobizität also unterschiedlich hoch ist.

Zur Thiolierung wurden die hergestellten Glasoberflächen in eine Halterung eingespannt und in einer Hochvakuum-Verdampfungsanlage der Firma *BOC Edwards (Edwards High Vacuum International, Sussex, UK, Modell Auto 306 Turbo)* im Elektronenstrahl mit 1 nm Titan und anschließend mit 10 nm Gold bedampft. Nach der Bedampfung wurden sie in eine 1 mM ethanolische Thiohexadekan-Lösung überführt, in der sie über Nacht zur Thiolierung aufbewahrt wurden. Durch die kovalente Bindung der Thiole auf der Oberfläche entstand eine gleichmäßig hydrophobe Oberfläche, die im Gegensatz zu der hydrophoben Oberfläche nach der Silanierung vollständig ungeladen war. Vor Verwendung der Oberflächen wurden sie 15 Minuten im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt, anschließend mit Ethanol abgespült und in einem leichten N<sub>2</sub>-Strom getrocknet.

### 7.5.3 Durchführung der Messungen

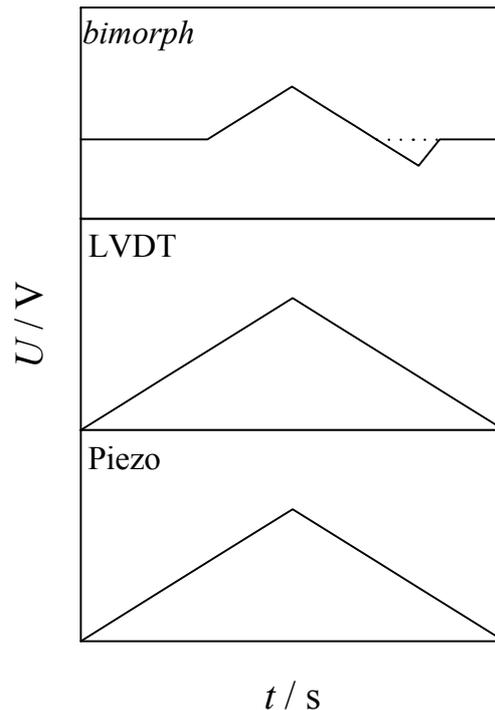
Bevor die Zelle mit Messlösung befüllt werden kann, müssen die beiden Oberflächen in die richtige Position zueinander gebracht werden. Dazu wird die obere Oberfläche mit Hilfe des Motors der unteren auf etwa 0.5 cm angenähert und dann der untere Teil der Apparatur mit Hilfe von zwei Schrauben verschoben. Die beiden Oberflächen müssen in einer Linie genau übereinander positioniert sein. Ist das erreicht, werden über eine Spritze 10 ml der zu

untersuchenden Lösung in die Zelle gefüllt. Dabei ist es wichtig, die Zelle blasenfrei zu füllen, weil sonst die Gasblasen auf den hydrophoben Glasoberflächen adsorbieren und die Messwerte verfälschen. Dazu wird zum einen die Lösung sehr langsam eingespritzt, zum anderen entgastes Wasser verwendet.

Anschließend muss der Drift des *bimorphs* ausgeglichen werden, was mit einem Computerprogramm geschieht. Dieser Drift entsteht, weil sich auch ohne Auslenkung die Ladung des *bimorph* durch den Ruhestrom an den Verstärkereingängen (ca.  $10^{-13}$  A) ändert. Dadurch zeigt das *bimorph*-Signal einen linearen Drift, der eliminiert werden muss. Das geschieht durch sogenanntes *drift adjustment*, wobei der Ruhestrom durch Erden auf eine virtuelle Masse minimiert wird. Das sollte vor jeder Messung wiederholt werden, um eine Verfälschung der Messwerte zu verhindern, weil dieser Strom auf jede Störung in der Umgebung reagiert und sich der Drift daher verändert.

Nachdem der Drift des *bimorph* ausgeglichen ist, werden die beiden Oberflächen in Kontakt gebracht. Durch langsames Annähern, das vom Piezo kontrolliert wird, wird gewährleistet, dass die Oberflächen langsam den Kontakt finden und nicht mit hoher Geschwindigkeit aufeinander treffen, wobei vermutlich die hydrophobe Schicht auf den Oberflächen beschädigt würde. Der *stage value* wird notiert und für die folgenden Messungen als Referenz benutzt. Allerdings kann eine leichte Verschiebung aufgrund mechanischer Störungen auftreten, der *stage value* ist also immer mit Vorsicht zu behandeln. Danach werden die Oberflächen wieder getrennt und die Messung kann beginnen.

Eine Messung erfolgt, indem man, von einem kleinen Abstand der Oberflächen ausgehend, die obere der unteren kontinuierlich annähert. Dabei kann die Dauer der Messung und damit auch die Annäherungsgeschwindigkeit vorgegeben werden. Je länger die Messung, also je langsamer die Geschwindigkeit, desto besser ist das Signal-Rausch-Verhältnis. Weiterhin wird die Amplitude der Messung vorgegeben, also die Distanz, die die obere Oberfläche zurücklegt und damit die Kraft, mit der die beiden Oberflächen zusammengedrückt werden. Neben der Bewegung des Piezos wird die Auslenkung des *bimorph* detektiert. Während der Messung kann man deren Verlauf auf dem Bildschirm verfolgen. Ein typisches Messprotokoll ist in Abb. 7.5 dargestellt.



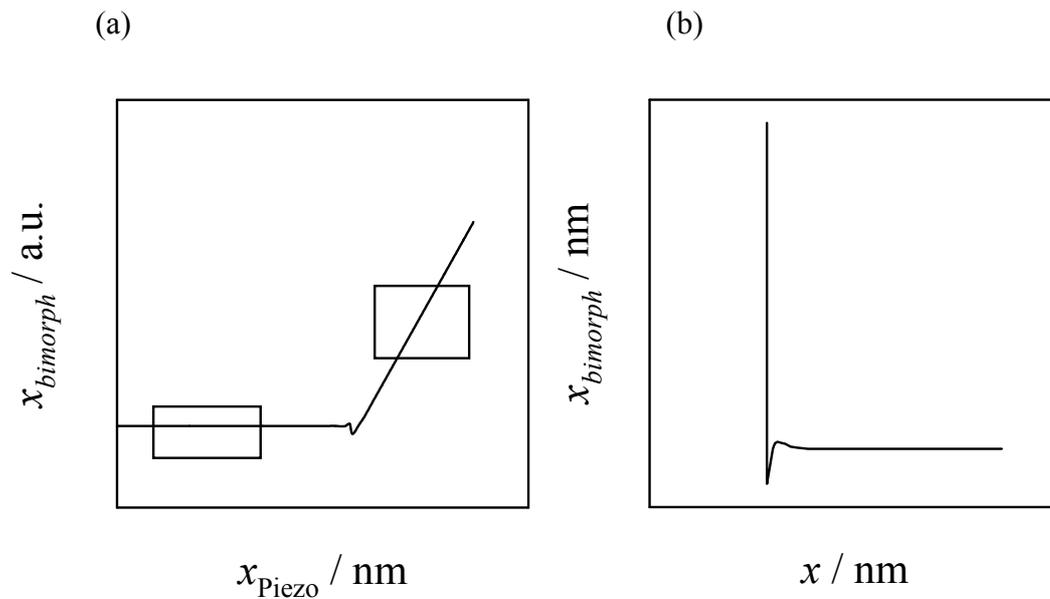
**Abb. 7.5:** Typisches Messprotokoll einer MASIF-Messung. Unten ist die Ausdehnung des Piezos als Funktion der Messzeit  $t$  dargestellt, über welche der Abstand zwischen den Oberflächen reguliert wird. In der Mitte ist das LVDT-Signal dargestellt, also die Bewegung der oberen Oberfläche, und oben das *bimorph*-Signal, das die Bewegung der unteren Oberfläche in Abhängigkeit von Wechselwirkungen bzw. Kontakt mit der oberen Oberfläche detektiert.

Das untere Feld in Abb. 7.5 zeigt die Spannung, die zur Ausdehnung des Piezos als Funktion der Messzeit angelegt wird. Die Ausdehnung des Piezos wird vom Computer gesteuert. Bis zur Spitze des Dreiecks wird die obere Oberfläche der unteren angenähert, weil sich der Piezo ausdehnt, und danach wird sie wieder zurückgefahren. Das mittlere Feld zeigt das LVDT-Signal, das die Bewegung der oberen Oberfläche detektiert. Es ist in guter Übereinstimmung mit der linearen Ausdehnung bzw. Kontraktion des Piezos. Das obere Feld zeigt das *bimorph*-Signal, welches die Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen dokumentiert. Zuerst finden keine Wechselwirkungen statt, die Oberflächen sind noch zu weit entfernt. Daher bleibt die untere Oberfläche in ihrer Position und das Signal des *bimorph* ändert sich nicht. Ab einem bestimmten Punkt sind die beiden Oberflächen in Kontakt und mit weiterer Abwärtsbewegung der oberen Oberfläche wird die untere nach unten gedrückt. Fährt die obere zurück, folgt die untere. Eventuelle attraktive oder repulsive Wechselwirkungen der beiden Oberflächen, bevor sie in Kontakt kommen, können mit dieser Auftragung nicht dargestellt werden, weil die Skala zu groß ist. Sie treten erst bei der Auswertung der Ergebnisse in Erscheinung. Existiert eine Adhäsion zwischen den beiden Oberflächen, bleibt der Kontakt länger bestehen als dem Einsetzen des Kontakts entsprechen würde. Erst bei einem größeren Abstand trennen sich die beiden Oberflächen und das *bimorph*-Signal

schwingt in seine Ausgangslage zurück. Dieser Fall ist in Abb. 7.5 dargestellt. Ist keine Adhäsion vorhanden, trennen sich die Oberflächen an der gleichen Stelle, an der der Kontakt erfolgt ist.

#### 7.5.4 Auswertung der Messergebnisse

Mit dem in Abb. 7.5 skizzierten Messprotokoll wird die Auswertung der Messung durchgeführt. Um das Rauschen des LVDT-Signals bei der Auswertung nicht berücksichtigen zu müssen, wird ein Polynom (2. – 4. Ordnung, je nach Situation) an die Daten angepasst und dieses zur weiteren Auswertung verwendet. Dadurch erhält man zu jedem *bimorph*-Datenpunkt einen Abstand und kann die *bimorph*-Auslenkung gegen die Piezo-Position auftragen. Das ist in Abb. 7.6 (a) gezeigt. Aus dieser Auftragung wird die Basislinie bestimmt. Dazu wählt man einen Teil der Kurve, der weit weg von dem Beginn der Wechselwirkungen liegt und legt einen linearen Fit durch diesen Teil (Kästchen links). Die Steigung dieses Bereichs wird von der gesamten Kurve abgezogen. Dadurch wird der lineare Drift des *bimorph*, der durch Ladungsaufbau durch Mängel am Ladungsverstärker entstehen kann, eliminiert. Jetzt muss noch die Piezo-Position in einen Abstand umgewandelt werden, was mit der Kalibrierung des Piezos geschieht, die für jeden Piezo einmal durchgeführt wurde. Um den Abstand der beiden Oberflächen zu bestimmen, verwendet man den sogenannten *constant compliance*-Bereich, in dem der Abstand zwischen den beiden Oberflächen Null ist, weil sie aufeinanderliegen. Man wählt einen Bereich dieses *hard wall contact* (Kästchen rechts), legt eine Gerade durch die Punkte und zieht diese von den Entfernungs-Daten ab. Dadurch erhält man die *bimorph*-Auslenkung als Funktion des Abstands der Oberflächen. Das ist in Abb. 7.6 (b) gezeigt. Die *bimorph*-Auslenkung kann nun in nm angegeben werden, weil die Strecke, die die obere Oberfläche zurücklegt, bekannt ist und gleich der Bewegung der unteren in der *constant compliance region* ist. Um aus dieser Auftragung eine Kraft-Abstands-Kurve zu erhalten, muss die Auslenkung  $x_{bimorph}$  mit der Federkonstante  $K$  des *bimorph* multipliziert werden.



**Abb. 7.6:** schematisch: (a) Beispiel zur Auswahl der Basislinie (Kasten links) und des *constant compliance*-Bereichs (Kasten rechts). Der lineare Bereich der ersteren wird von den *bimorph*-Daten abgezogen, der der letzteren von der Piezo-Bewegung. (b) Ergebnis der Auswertung: *bimorph*-Auslenkung gegen den Abstand. In diesem schematischen Beispiel ist eine elektrostatische Repulsion gefolgt von einer van der Waals-Anziehung dargestellt.

Zur Bestimmung der Federkonstanten wird nach Beendigung der Messung die Auslenkung des *bimorph*  $x_{bimorph}$  unter einem bestimmten Gewicht (hier 0.0996 g) gemessen. Dazu wird die Messlösung aus der Zelle entfernt, der obere Teil der Zelle vom unteren gelöst und der untere Teil mit Ethanol gespült und im  $N_2$ -Strom getrocknet (vor allem das Trocknen des *bimorph*, des Oberflächenhalters und der Oberfläche ist von großer Bedeutung, weil Reste von Flüssigkeiten die Werte der Federkonstanten verfälschen können). Die untere Oberfläche wird mit einem farbigen Strich markiert und durch ein Mikroskop-Objektiv betrachtet. In das Objektiv ist eine Skala eingezeichnet, auf der man die Auslenkung ablesen kann. Um diese zu bestimmen, wird der Nullpunkt bestimmt und anschließend die Position der Oberfläche mit dem Gewicht, das auf die Oberfläche aufgesetzt wird. Die Differenz ergibt die Auslenkung bei dem speziellen Gewicht. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt und der arithmetische Mittelwert der Auslenkung wurde zur Bestimmung der Federkonstanten verwendet. Die Bestimmung der Federkonstanten gehorcht dem *Hookschen* Gesetz:

$$F = K x_{bimorph} \quad (7.17)$$

Dabei ist  $F$  die angelegte Kraft (entspricht der Gewichtskraft des Gewichts, also  $F = m g$ , mit  $m$  = Masse des Gewichts und  $g$  = Gravitationskonstante),  $x_{bimorph}$  die Auslenkung der Feder und  $K$  die Federkonstante. Nach der gleichen Formel wird dann auch die Kraft für die Kraft-

Abstands-Kurve berechnet. Außerdem muss der Radius der Oberflächen gemessen werden, da die Kraft-Abstands-Kurven über den Radius normiert werden, es wird also nicht  $F$  sondern  $F/R$  aufgetragen. Das ist allerdings nur möglich, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Grenzflächen auf Distanzen stattfinden, die kleiner sind als der Radius. Diese Einschränkung basiert auf der Derjaguin-Näherung [68, 117], bei der Kräfte, die mit unterschiedlichen Methoden und unterschiedlichen Geometrien gemessen werden, über eine Normierung miteinander verglichen werden können. Allgemein geschieht diese Normierung über den Radius. Die Radien der oberen und unteren Oberflächen werden durch einfaches Messen mit einer Mikrometerschraube bestimmt und liegen im Bereich von 2 mm. Der harmonische Radius wird aus den beiden Einzelradien der oberen und unteren Oberfläche nach der Formel

$$R = \frac{2R_1R_2}{R_1 + R_2} \quad (7.18)$$

berechnet, wobei  $R_1$  und  $R_2$  die Radien der Oberflächen sind.

Bei der Auswertung der Daten muss man außerdem berücksichtigen, dass der Annäherung der beiden Oberflächen eine hydrodynamische Kraft  $F_H$  entgegenwirkt. Diese kann nach *Chan* und *Horn* [69] berechnet werden:

$$\frac{F_H}{R} = \frac{3\pi\eta R}{2D} \frac{d(D-2D_S)}{dt}, \quad (7.19)$$

wobei  $\eta$  die Viskosität der Lösung,  $R$  der Radius der Oberflächen und  $D$  der Abstand der Oberflächen ist.  $D_S$  ist der Abstand, der berechnet wird für die Situation, in der keine Wechselwirkung erfolgt.  $D_S$  ist also ein Maß für die Dicke einer unbeweglichen Flüssigkeitsschicht auf jeder Oberfläche. Die Annäherungsrate der Oberflächen  $d(D-2D_S)/dt$  liegt im Bereich von 20 – 120 nm s<sup>-1</sup>, zur Berechnung von  $F_H$  muss aber sie lokal berechnet werden, da repulsive und attraktive Kräfte zwischen den Grenzflächen die Geschwindigkeit beeinflussen. Diese Annäherungsrate kann aus den Datenpunkten errechnet werden, die in gleichen Zeitintervallen vom Computer aufgenommen werden. Ebenso beeinflusst der verstärkte hydrostatische Druck bei geringer werdendem Abstand der Grenzflächen die hydrodynamische Kraft [118].

## 7.6 Foam pressure drop technique

Zur Untersuchung makroskopischer Schäume wurde ein Foam Analyzer FA1 der Firma *Sinterface Technologies* verwendet. Dieser Anlage liegt die *foam pressure drop technique* zugrunde, die in Kap. 4.1 näher erläutert wird. An dieser Stelle soll der Aufbau der Apparatur und die Durchführung der Messungen beschrieben werden.

### 7.6.1 Aufbau

Die FA1 besteht aus drei Zellen, die in Abb. 7.7 dargestellt sind. Diese bestehen aus Glaszylindern, die durch poröse Glasfritten nach unten abgeschlossen werden. Hinter den drei Zellen befindet sich eine Ablaufrinne und ein Auffanggefäß für den überlaufenden Schaum. Die Zellen können aus zwei Vorratsflaschen befüllt werden. In der einen befindet sich Wasser zum Reinigen der Apparatur, in der anderen die zu untersuchende Lösung. Die Flüssigkeiten werden über ein Schlauchsystem in die jeweilige Zelle gepumpt. Im Folgenden sollen die drei einzelnen Messzellen in ihrem Aufbau und ihrer Funktion dargestellt werden.

Die mittlere Zelle in Abb. 7.7 ist der sogenannte Schaumgenerator, in dem der Schaum produziert wird. Der Glaszylinder dieser Zelle wird nach unten durch eine runde Frittenplatte mit einem Durchmesser von 4.5 cm und einer Porosität von 4 (vgl. Tab. 7.3) abgeschlossen. Oben auf dem Glaszylinder befindet sich ein Aufbau zum Überleiten des Schaums in die Messzellen. Der Schaum wird erzeugt, indem der Schaumgenerator zu ca. 2/3 mit Lösung gefüllt wird. Die Füllhöhe wird durch eine Kontaktelektrode kontrolliert, so dass die Befüllung des Schaumgenerators mit Messlösung gestoppt wird, wenn die Flüssigkeit diese Elektrode erreicht. Von unten wird ein Druck angelegt (bei Porosität 4  $P = 21000$  Pa), wodurch Luft durch die Fritte gepresst und der Schaum produziert wird. Dieser steigt im Glaszylinder hoch, bis er über den Aufbau in die Ablaufrinne läuft. Nach einer vorher eingestellten Zeit dreht sich der Schaumgenerator zur vorher bestimmten Messzelle und der Schaum läuft in diese Messzelle, wo nach vollständiger Füllung die Messung beginnt. Der Schaum wird nicht direkt in die Messzelle geleitet, weil der zu Beginn produzierte Schaum nicht homogen ist.

**Tab. 7.3:** Porositäten der Fritten der FA1.

Porosität	3	4	F
$\varnothing_{\text{Pore}} / \mu\text{m}$	40-16	16-10	5.5-4
operating pressure / Pa	18000	21000	40000



**Abb. 7.7:** Abbildung der FA1-Apparatur. Die mittlere Zelle ist der Schaumgenerator, in dem der Schaum über einer porösen Glasfritte durch Durchblasen von Luft hergestellt wird. Der Schaum kann dann wahlweise in die Drainage-Zelle (links) oder die Lebensdauer-Zelle (rechts) überführt werden, wo dann die Messung stattfindet.

In der linken Zelle in Abb. 7.7 kann die Drainage gemessen werden (Drainage-Zelle). Der Glaszylinder dieser Zelle wird nach unten ebenfalls durch eine runde Frittenplatte mit einem Durchmesser von 4.5 cm und einer Porosität von 4 (vgl. Tab. 7.3) abgeschlossen. Oben auf dem Zylinder befindet sich ein beweglicher Deckel. Die Füllhöhe der Messzelle mit Schaum bzw. Lösung wird wiederum durch eine Kontaktelektrode kontrolliert, die eine Füllung zu etwa  $2/3$  zulässt. Die Messgröße ist der Wassergehalt  $W$  des Schaums, der nur dann absolut gemessen werden kann, wenn vor Beginn der eigentlichen Messung eine Kalibrierung mit der Messlösung stattgefunden hat. Der Grund ist, dass der Wassergehalt des Schaums über die Leitfähigkeit desselben gemessen wird. Diese wird mit zwei plattenartige Elektroden gemessen, die kurz oberhalb des Zellenbodens angebracht sind. Um einen absoluten Wassergehalt messen zu können, muss die Leitfähigkeit für  $W = 100\%$  bekannt sein. Daher wird die Messzelle zuerst mit Lösung gefüllt und deren Leitfähigkeit gemessen, die dann der für  $W = 100\%$  entspricht. Die im Verlauf der Messung ermittelten Leitfähigkeiten des Schaums werden dann immer auf diese Referenz bezogen und daraus der Wassergehalt berechnet. Nach der Kalibrierung wird der Schaum in die Messzelle eingefüllt und ein Unterdruck unterhalb der Fritte angelegt, der vor jeder Messung vorgegeben wird und zwischen 100 und 9000 Pa wählbar ist. Durch den Druck wird zum einen die Drainage

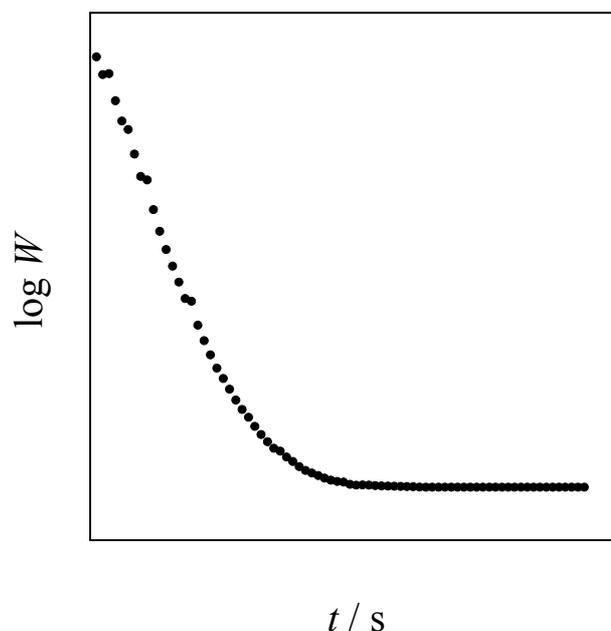
beschleunigt, zum anderen ist der Einfluss der Gravitation vernachlässigbar, sofern der angelegte Druck  $\geq 5000$  Pa ist (vgl. Kap. 4.1). Der Wassergehalt wird online unter Berücksichtigung der Kalibrierung über Gleichung 7.20 berechnet.

$$W = 100 B \left( \frac{\kappa_f}{\kappa_s} \right) \quad (7.20)$$

Dabei ist  $W$  der Wassergehalt in Volumen-%,  $\kappa_f$  die spezifische Leitfähigkeit des Schaums,  $\kappa_s$  die spezifische Leitfähigkeit der Lösung und  $B$  ein Parameter, der die Verteilung der Flüssigkeit zwischen den Plateauregionen und den Schaumfilmen im Schaum berücksichtigt. Er kann zwischen 1.5 und 3 variieren und wird während der Messung ständig vom Gerät neu berechnet:

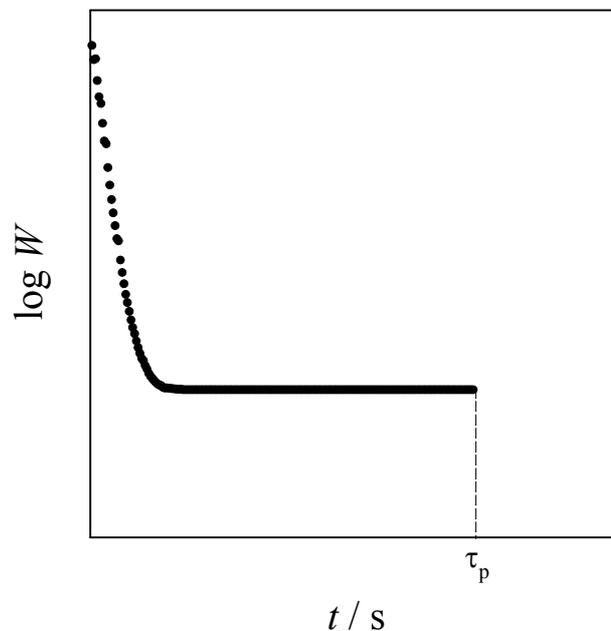
$$B = 3 - 2.5\kappa_d \frac{1}{3} + 0.5\kappa_d. \quad (7.21)$$

Dabei ist  $\kappa_d = \kappa_f / \kappa_s$ . Vom Gerät wird nun die Zeit  $t$  und der Wassergehalt  $W$  zur Zeit  $t$  gespeichert. Trägt man diese beiden Werte gegeneinander auf, erhält man Drainage-Kurven wie die in Abb. 7.8 für eine  $1 \cdot 10^{-3}$  M  $C_{14}$ TAB-Lösung dargestellte.



**Abb. 7.8:** Drainage-Kurve für eine  $1 \cdot 10^{-3}$  M  $C_{14}$ TAB-Lösung. Der Wassergehalt  $W$  nimmt mit steigender Messzeit  $t$  ab, bis eine Art Plateau erreicht wird. Dann ist das Ende der Drainage erreicht und es liegt ein trockener Schaum vor.

In der rechten Zelle in Abb. 7.7 kann die Lebensdauer des Schaums gemessen werden (Lebensdauer-Zelle). Der Glaszylinder dieser Zelle wird nach allen Seiten durch eine kerzenförmige Fritte mit der Porosität  $F$  (vgl. Tab. 7.3) abgeschlossen. Oben auf dem Zylinder befindet sich ein beweglicher Deckel. Die Füllhöhe des Schaums wird wiederum durch eine Kontaktelektrode kontrolliert, die eine fast vollständige Füllung der Lebensdauer-Zelle zulässt. Ist die Zelle mit Schaum gefüllt, wird ein recht hoher Unterdruck unter der Fritte angelegt (max. 20000 Pa bei einer Porosität  $F$ , vgl. Tab. 7.3), so dass sofort ein trockener Schaum entsteht. Auch hier wird der Wassergehalt des Schaums detektiert, allerdings nur relativ, so dass keine vorangehende Kalibrierung nötig ist. Der Wassergehalt als Funktion der Zeit wird ebenfalls über die elektrische Leitfähigkeit gemessen und die Daten im Rechner gespeichert. Dazu ragt eine Elektrode bis auf den Boden der Fritte, die andere Elektrode ist um die Fritte herumgewunden. Die Messung endet automatisch, wenn der Kontakt zwischen den beiden Elektroden abreißt, also keine Leitfähigkeit mehr gemessen wird. Dann ist der Schaum vollständig zerstört. Die Zeit, bei der die Messung beendet wird, also die Zeit, bei der der Schaum zerstört ist, ist die Lebensdauer des Schaums  $\tau_p$ . Diese Messungen können nun bei unterschiedlichen Unterdrücken durchgeführt werden und die so ermittelten Lebensdauern gegen den Unterdruck aufgetragen werden. Eine Messkurve für eine  $1 \cdot 10^{-3}$  M  $C_{14}$ TAB-Lösung ist in Abb. 7.9 dargestellt.



**Abb. 7.9:** Lebensdauer-Messung einer  $1 \cdot 10^{-3}$  M  $C_{14}$ TAB-Lösung. Der Wassergehalt nimmt mit der Zeit ab, bis es zum Filmriss kommt, bei dem die Messung automatisch beendet wird. Diese Zeit ist die Lebensdauer  $\tau_p$  des Schaums.

### 7.6.2 Experimentelle Durchführung

Vor jeder Messung wurde je etwa 1 l Millipore-Wasser durch die Fritten der drei Zellen gesaugt, um diese zu reinigen. Vor einem Wechsel des Tensidsystems wurden alle drei Zellen mit je mindestens 2 l warmem Millipore-Wasser gespült. Die Messlösungen wurden in einem 1 l Masskolben angesetzt, indem das Tensid direkt in den Kolben eingewogen wurde und dieser dann bis zur Markierung aufgefüllt wurde. Mit der Software wurde die Art der Messung ausgewählt (Drainage oder Lebensdauer) und die dazu gehörigen Parameter festgelegt. Bei der Drainage war das der Unterdruck, der angelegt wurde sowie die Zeit, in der die Messung laufen sollte. Bei der Lebensdauer war es nur der Unterdruck, der angelegt werden sollte. In beiden Fällen musste außerdem die Porosität der Fritte im Schaumgenerator angegeben werden, die festlegt, mit welchem Druck der Schaum hergestellt wird. Die gesamte Messung läuft voll automatisch.

#### **Ablauf der Messungen:**

Zu Beginn jeder Messung wird die jeweilige Zelle (Drainage- oder Lebensdauer-Zelle) mit etwa 20 ml Messlösung gefüllt, um die Fritte zu benetzen. Diese Lösung wird dann direkt wieder herausgesaugt. Das gleiche erfolgt anschließend mit dem Schaumgenerator.

Drainage: Zur Kalibrierung wird die Drainage-Zelle mit Lösung gefüllt, bis ein Kontakt zur oberen Elektrode hergestellt ist. Diese Lösung wird anschließend komplett wieder aus der Zelle gezogen. Anschließend wird der Schaumgenerator mit Lösung gefüllt, bis der Kontakt mit der oberen Elektrode hergestellt ist. Das Gerät beginnt nun mit der Schaumerzeugung, indem von unten Luft durch die Fritte gepresst wird, was zum Aufschäumen der Lösung führt. Der Schaum steigt im Schaumgenerator hoch und wird über den Aufsatz in die Ablaufrinne geleitet. Nach einer bestimmten Zeit (ca. 25 s) dreht sich der Schaumgenerator zur Drainage-Zelle und der Schaum wird in die Drainage-Zelle gefüllt, bis ein Kontakt mit der oberen Elektrode hergestellt ist, die Zelle also zu etwa 2/3 gefüllt ist. Nun fährt der Schaumgenerator zurück und die Messung beginnt. Unter der Drainage-Zelle wird ein Unterdruck mit der vorher bestimmten Größe angelegt, der die Drainage beschleunigt und gegebenenfalls die durch die Erdanziehung verursachte Drainage des Schaums vernachlässigbar macht. Alle zwei Sekunden wird ein Messpunkt aufgenommen, bei dem die Leitfähigkeit des Schaums gemessen wird. Diese Leitfähigkeit wird dann direkt in einen Wassergehalt umgerechnet (vgl. Kap. 7.6.1). Nach der vorgegebenen Zeit (15 Minuten sind meistens ausreichend) wird die Messung gestoppt und die Apparatur gereinigt. Dazu werden ca. 20 ml Millipore-Wasser in die Drainage-Zelle und den Schaumgenerator gepumpt und anschließend wieder

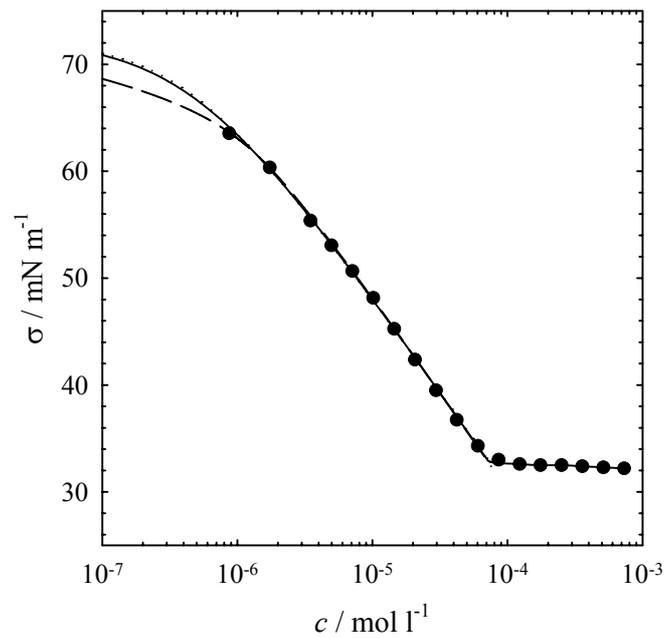
herausgezogen. Jede Zelle wird 5 Mal mit Wasser gereinigt. Am Ende der Messung können die Kalibrierung wie auch die Messdaten in Text-Dateien gespeichert werden und nach Übertragung nach SigmaPlot ausgewertet werden.

Lifetime: Nach Benetzung der beiden Fritten (wie oben beschrieben), wird der Schaum wie bei der Drainage-Messung erzeugt und in die Lebensdauer-Zelle gefüllt, bis ein Kontakt mit der oberen Elektrode hergestellt ist, die Messzelle also gefüllt ist. Unter der Lebensdauer-Zelle wird ein relativ hoher Unterdruck, der vorher festgelegt wird, angelegt, der die Drainage auf wenige Sekunden reduziert, so dass direkt der trockene Schaum entsteht. Alle fünf Sekunden wird nun ein Messpunkt aufgenommen, wobei die Leitfähigkeit des Schaums gemessen wird. Diese Leitfähigkeit wird dann direkt in einen relativen Wassergehalt umgerechnet (vgl. Kap. 7.6.1). Die Messdaten werden gespeichert. Die Messung endet automatisch, wenn der Kontakt zwischen den beiden unteren Elektroden abreißt, der Schaum also komplett zerstört ist. Anschließend wird die Apparatur wie oben beschrieben gereinigt. Die Lebensdauer des Schaums wird auf dem Monitor angegeben, die Messdaten können in einer Text-Datei gespeichert werden.

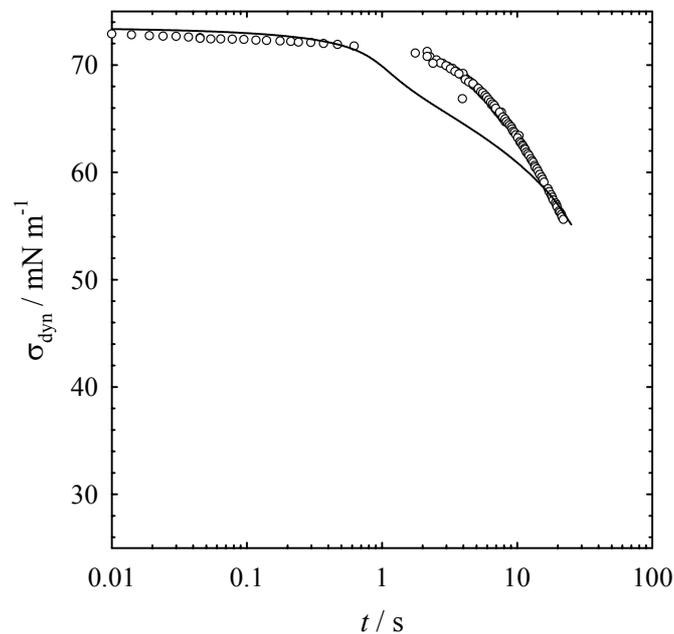
### **7.7 Anpassung der $\sigma(t)$ -Kurven für $C_{12}E_6$**

In Kapitel 2.3 wurden die  $\sigma(t)$ -Kurven für  $C_{10}E_4$  mit den in Kap. 2.1 vorgestellten Modellen angepasst. Eine solche Anpassung wurde auch für die Tenside  $C_{12}E_6$  und  $\beta$ - $C_{12}G_2$  versucht, die aber zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen führte. Beispielhaft soll hier die Anpassung der  $\sigma(t)$ -Kurven für  $C_{12}E_6$  vorgestellt werden.

Um die Parameter zu erhalten, die für die Anpassung der  $\sigma(t)$ -Kurven benötigt werden, muss zunächst die optimale Anpassung der  $\sigma(c)$ -Kurve erfolgen. Das Ergebnis ist in Abb. 7.10 gezeigt. Wie man erkennen kann, liefern alle drei Modelle zufriedenstellende Beschreibungen der Messdaten, sie unterscheiden sich erst im Bereich kleiner Konzentrationen. Aufgrund der für  $C_{10}E_4$  erhaltenen Ergebnisse wurde versucht, die  $\sigma(t)$ -Kurven für  $C_{12}E_6$  mit dem Reorientierungsmodell anzupassen, wobei die Annahme gemacht wurde, dass die Reorientierung der Tensidmoleküle an der Grenzfläche neben der Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Es sei hier darauf hingewiesen, dass der Versuch, die  $\sigma(t)$ -Kurven mit den anderen Modellen anzupassen, zu noch schlechteren Ergebnissen führte.



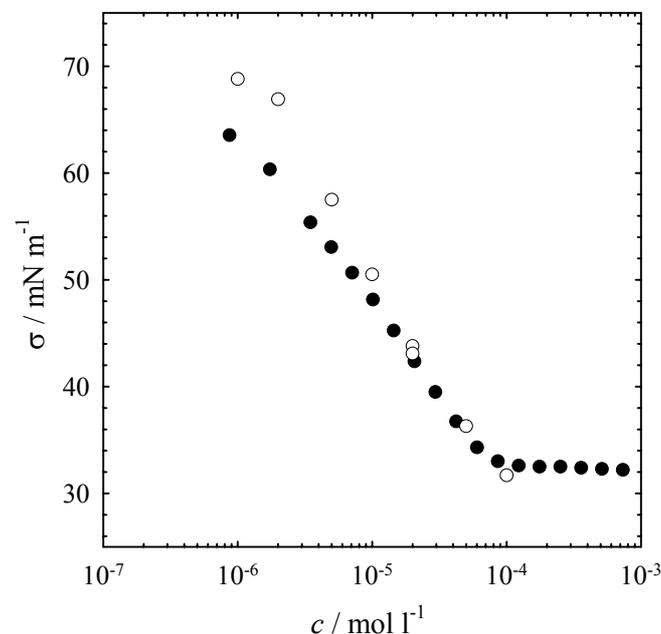
**Abb. 7.10:** Statische Oberflächenspannung  $\sigma$  als Funktion der Konzentration  $c$  für das nichtionische Tensid  $C_{12}E_6$ . Gezeigt sind Anpassungen für den Bereich  $c < cmc$  mit drei verschiedenen Modellen: *Langmuir-Szyszkowski*-Modell (durchgezogene Linie), *Frumkin*-Modell (gepunktete Linie) und Reorientierungsmodell (gestrichelte Linie).



**Abb. 7.11:** Dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn}}$  als Funktion der Zeit  $t$  für das Tensid  $C_{12}E_6$  bei einer Konzentration von  $c = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ . Weiterhin ist die Anpassung mit dem Reorientierungsmodell gezeigt, wobei die Annahme gemacht wurde, dass neben der Diffusion auch die Reorientierung der Tensidmoleküle an der Grenzfläche eine Rolle spielt.

In Abb. 7.11 ist beispielhaft die Anpassung der  $\sigma(t)$ -Kurve für  $c = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  gezeigt. Wie deutlich zu erkennen ist, ist das Reorientierungsmodell nicht in der Lage, die Messdaten zu beschreiben. Die gerechnete Kurve liegt im Bereich mittlerer Zeiten nicht auf den Messdaten und zeigt auch einen ganz anderen Verlauf.

Um das Reorientierungsmodell eventuell doch anwenden zu können, benötigt man Messungen von  $\sigma(c)$  bei kleineren Konzentrationen als in der vorliegenden Arbeit gemessen wurden. Dabei sind Messungen mit der Ringmethode nicht mehr möglich, da die Adsorptionskinetik so langsam ist, dass sie mit dieser Methode nicht mehr messbar ist. Daher müssen andere Methoden hinzugezogen werden, um den Bereich sehr kleiner Konzentrationen genauer auszumessen und dadurch genauere Parameter für die Beschreibungen der  $\sigma(c)$ -Kurve zu erhalten. Bei ersten Messungen mit dem *Profile Analysis Tensiometer* (PAT) wurden Werte für die Oberflächenspannung erhalten, die größer waren als die, die mit dem Ringtensiometer gemessen wurden. Diese Kurve ist in Abb. 7.12 im Vergleich zur Kurve, die in der vorliegenden Arbeit gemessen wurde, dargestellt. Die Ursache für die unterschiedlichen Werte ist bisher noch ungeklärt. Weitere Messungen und die Diskussion dieser Ergebnisse sind geplant.

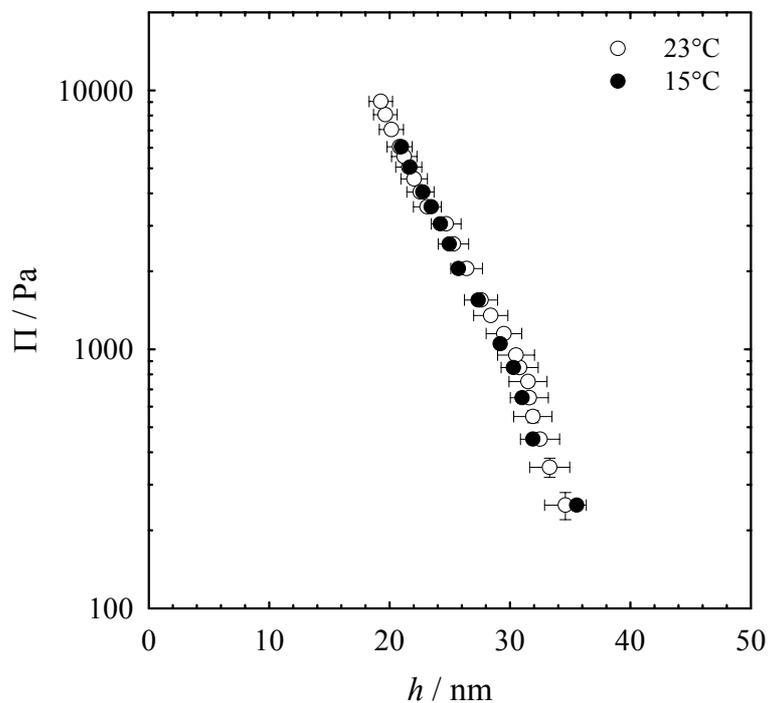


**Abb. 7.12:** Oberflächenspannung  $\sigma$  als Funktion der Konzentration  $c$  für  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  gemessen mit einem Ringtensiometer (●) und mit dem PAT (○). Die Ursache für die unterschiedlichen Werte ist noch unklar.

## 7.8 Auswirkungen eines Temperaturgradienten entlang des Filmhalters

### 7.8.1 Experimentelle Beobachtung

Die Temperaturabhängigkeit des Spaltdrucks ist bisher noch nicht im Detail untersucht worden. Setzt man jedoch voraus, dass sich das Adsorptionsgleichgewicht bei kleinen Änderungen der Temperatur nicht verschiebt, dann hat die Temperatur keinen wesentlichen Einfluss auf den Spaltdruck (vgl. Gl. 3.4 und 3.6). Die Temperaturunempfindlichkeit des Spaltdrucks ist in Abb. 7.13 am Beispiel einer  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung gezeigt.

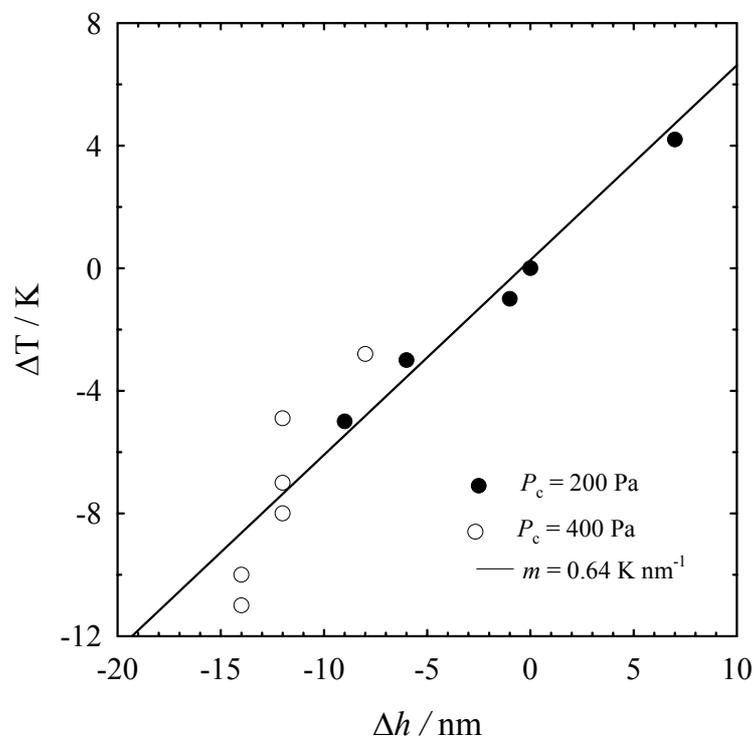


**Abb. 7.13:** Spaltdruck als Funktion der Filmdicke für eine  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung gemessen bei  $23^\circ\text{C}$  und  $15^\circ\text{C}$ . Die Werte für  $23^\circ\text{C}$  sind aus [39] entnommen.

Bislang sind nur zwei Arbeiten publiziert worden, in welchen die Filmdicke temperaturabhängig gemessen wurde [119, 120]. Da die Messungen jedoch an NBFs gemacht worden sind, ist ein Vergleich mit den hier vorliegenden Messungen nicht direkt möglich, weil die  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung einen CBF bildet.

Im Gegensatz zu der Beobachtung, dass zwei unabhängige Messungen bei  $15^\circ\text{C}$  und  $23^\circ\text{C}$  zu gleichen  $\Pi(h)$ -Kurven führen, hat ein Temperaturunterschied  $\Delta T = T_1 - T_2$  von  $8^\circ\text{C}$  zwischen dem Inneren ( $T_1$ ) und dem Äußeren ( $T_2$ ) der Messzelle einen dramatischen Einfluss. Dabei ist anzumerken, dass sich der größte Teil des Filmhalters in der thermostatisierbaren Messzelle befindet und damit die Temperatur  $T_1$  hat, während das Ende des Filmhalters aus der

Messzelle herausragt und die Temperatur  $T_2$  annimmt (vgl. Abb. 7.2). Je nach Vorzeichen des Temperaturgradienten kommt es zu einer Ab- bzw. Zunahme der Filmdicke im Vergleich zu der Filmdicke, die bei  $\Delta T = 0$  gemessen wird. Um den Einfluss des Temperaturgradienten zu messen, wurde die Messzelle nun auf Temperaturen unter- bzw. oberhalb Raumtemperatur gebracht, so dass das Innere der Messzelle und damit der zu untersuchende Film eine andere Temperatur als das sich außerhalb der Zelle befindende Ende des Filmhalters hat. Nach Erreichen des gewünschten Temperaturunterschieds wurde ein Druck  $P_c$  in der Messzelle angelegt und die sich einstellende Filmdicke  $h$  gemessen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 7.14 dargestellt.



**Abb. 7.14:** Dickendifferenz  $\Delta h$ , die sich bei einem Temperaturgradienten  $\Delta T$  einstellt, gemessen bei  $P_c = 200 \text{ Pa}$  (●) und  $P_c = 400 \text{ Pa}$  (○). Die lineare Abhängigkeit zeigt eine Steigung von  $m = 0.64 \text{ K nm}^{-1}$ .

In Abb. 7.14 ist zu sehen, dass die Filmdicke linear mit dem Temperaturgradienten variiert. Ist die Temperatur außerhalb der Messzelle größer als innerhalb ( $\Delta T < 0$ ), so ist der Film im Vergleich zu  $\Delta T = 0$  dünner ( $\Delta h < 0$ ). Umgekehrtes gilt für  $\Delta T > 0$ . Wie Abb. 7.14 zu entnehmen ist, verändert sich die Filmdicke bei einem Temperaturgradienten von nur  $0.64 \text{ K}$  um immerhin  $1 \text{ nm}$ . Des weiteren ist zu erkennen, dass der Quotient  $\Delta T/\Delta h$  unabhängig von dem angelegten Druck  $P_c$  ist. Auf die *thin film pressure balance* übertragen heißt diese Beobachtung, dass ein Temperaturunterschied zwischen dem Inneren und dem Äußeren der

Zelle, d.h. zwischen Film und dem in den Raum ragenden Teil des Glasrohrs, unbedingt vermieden werden muss. Dabei wird es nicht reichen, Filmhalter und Zelle bei einer Temperatur zu halten - auch alle Zu- und Ableitungen der Zelle müssen temperiert werden, um Temperaturgradienten zu vermeiden. Eine Box um die komplette Zelle (vgl. Abb. 7.16) ist dabei einem thermostatisierbaren Zellmantel (vgl. Abb. 7.15) aus zwei Gründen vorzuziehen: Zum einen wird bei letzterem der Film durch die durchlaufende Kühlflüssigkeit ständig gestört. Die durch die Kühlung entstehenden Vibrationen übertragen sich direkt auf den Filmhalter. Zum anderen ist dabei nur der Zellmantel thermostatisiert. Das aus der Zelle herausragende Glasrohr muss mit einem zweiten Kühlkreislauf auf die gleiche Temperatur wie das Innere der Zelle gebracht werden.

### 7.8.2 Erklärung des Phänomens

Für die experimentelle Beobachtung gibt es eine Reihe von Gründen, die ein Ausdünnen des Films bei  $\Delta T < 0$  bzw. eine Zunahme der Filmdicke bei  $\Delta T > 0$  zur Folge haben können. Es ist sicherlich vernünftig anzunehmen, dass jeder unten aufgezählte Grund einen Beitrag liefert, was eine Quantifizierung der einzelnen Komponenten sehr schwierig, wenn nicht unmöglich macht.

#### Thermomechanischer Effekt - stationärer Nichtgleichgewichtszustand

Wir betrachten zwei Teilsysteme, von denen das eine der Film und das andere das Ende des Glasrohrs ist, das aus der Zelle hinausragt. Zu Beginn des Experiments besteht zwischen den beiden Teilsystemen keine Druckdifferenz  $\Delta p$ , aber ein konstanter Temperaturunterschied  $\Delta T$ . Für den Massetransport  $dm/dt$  zwischen diesen beiden Teilsystemen gilt [121]:

$$dm/dt = a_{11}\Delta p + a_{12}\Delta T. \quad (7.22)$$

Es folgt, dass selbst für  $\Delta p = 0$  ein Massetransport stattfindet:

$$dm/dt = a_{12}\Delta T. \quad (7.23)$$

Der Koeffizient  $a_{11}$  ist die Permeabilität,  $a_{12}$  ist die sog. thermomechanische Permeabilität. Der Massetransport baut einen Druckunterschied zwischen den beiden Systemen auf, der wiederum den Massetransport dämpft, bis er schließlich verschwindet. Zwischen den beiden

Systemen hat sich ein stationärer Zustand ausgebildet, in dem  $dm/dt = 0$ . Der dann zwischen den Teilsystemen bestehende Druckunterschied ist

$$\Delta p = - a_{12}/a_{11} \Delta T. \quad (7.24)$$

Diese Größe heißt "thermodynamische Druckdifferenz" des Systems, sie ist proportional zu  $\Delta T$  und kann positiv oder negativ sein.

Übertragen auf die experimentelle Beobachtung heißt das, dass aufgrund des Temperaturunterschieds Flüssigkeit vom kälteren zum wärmeren Ort transportiert wird, bis es zu einem stationären Gleichgewicht kommt. Der Massetransport ist in diesem Zustand gleich Null, so dass sich stationär eine konstante Filmdicke einstellen kann, die gemessen wird. Die Filmdicke bleibt solange konstant bis eine neue Temperatur eingestellt wird.

Zur Veranschaulichung soll hier ein Rechenbeispiel angeführt werden: Ein Film, der einen Durchmesser von 600  $\mu\text{m}$  und eine Dicke von 20 nm besitzt, hat ein Volumen von 5650  $\mu\text{m}^3$ . Bei einer Dicke von 10 nm sind es nur noch 2825  $\mu\text{m}^3$ . Um eine Dickenabnahme des Films um circa 10 nm bei  $\Delta T = -5\text{K}$  zu erzielen, müssen demnach 2825  $\mu\text{m}^3$ , d.h.  $2.8 \cdot 10^{-9}$  ml fließen.

### **Thermodiffusion (Soret-Effekt) - stationärer Nichtgleichgewichtszustand**

Existiert in einem Mehrkomponentensystem ein Temperaturunterschied  $\Delta T = T_1 - T_2$ , so tritt als direkter irreversibler Prozess Wärmeleitung auf. Die Wärmeleitung ist gekoppelt mit einer Diffusion der Komponenten, der sog. Thermodiffusion. Die Abnahme von  $\Delta T$  ist also mit dem Aufbau eines Konzentrationsgradienten und damit mit einem Substanzfluss gekoppelt. Im Unterschied zum oben angesprochenen Massetransport kommt es hier zur Diffusion einer Komponente in Richtung  $T_1$  und der anderen Komponente in Richtung  $T_2$ . In einem geschlossenen System mit einem konstanten  $\Delta T$  wird sich nach einer gewissen Zeit ein stationärer Zustand einstellen, in dem der Diffusionsstrom und damit der Substanzfluss verschwinden. Die Wärmeleitung bewirkt also ein Anwachsen des Konzentrationsgradienten, die Diffusion dagegen eine Verminderung. Es gilt für den Konzentrationsgradienten  $\Delta\gamma$

$$\Delta\gamma/\Delta T = - L_{1q} (1-\gamma) / \mu_{11} T L_{11}, \quad (7.25)$$

wobei  $\gamma$  der Tensidmassenbruch ist [122]. Mit dem Diffusionskoeffizienten  $D = L_{11} \mu_{11} / (1-\gamma) T \rho$  und dem thermischen Diffusionskoeffizienten  $D' = L_{1q} / \gamma (1-\gamma) T^2 \rho$  folgt:

$$D'/D = -(1/\gamma(1-\gamma))(\Delta\gamma/\Delta T) \text{ für } dm/dt = 0. \quad (7.26)$$

Für  $\Delta T = \text{const.}$  liefert die letzte Gleichung den Konzentrationsgradienten  $\Delta\gamma$  der Komponente 1, der sich im stationären Zustand einstellt.  $D'/D$  ist der sog. *Soret*-Koeffizient. Ist  $D'/D > 0$ , so bedeutet das eine Anreicherung der Komponente 1 im Gebiet kleinerer Temperatur.

Um weitere Informationen zu dem beobachteten Phänomen, d.h. zur Variation der Filmdicke in Gegenwart eines Temperaturgradienten, zu erhalten, hat *Wiegand* Thermodiffusionsmessungen mit einer von ihr aufgebauten Apparatur [123, 124] durchgeführt. Die Messungen zeigen, dass das Tensid  $C_{14}TAB$  zum Ort mit der höheren Temperatur diffundiert. Obwohl die Messungen nicht einfach sind, weil der Messeffekt sehr gering ist, sind sie reproduzierbar. Zusätzlich zur Thermodiffusion könnte jedoch auch Konvektion eine Rolle spielen. Das Problem hierbei ist, dass Thermodiffusion und Konvektion nicht unbedingt immer gleichgerichtet sind. Interessant sind an dieser Stelle Ergebnisse anderer binärer Systeme. In den meisten bisher untersuchten binären Systemen diffundiert (a) die Minoritätskomponente und (b) das schwerere Molekül der Mischung zur kalten Seite [125]. Aufgrund dieser Ergebnisse ist bei einer wässrigen Tensidlösung zu erwarten, dass das Tensid zum Ort niedrigerer Temperatur diffundiert – das Gegenteil wurde jedoch beobachtet. Hier ist wichtig anzumerken, dass die Messung der Thermodiffusion ein ganz neues Forschungsgebiet ist und bisher keine systematischen Messungen durchgeführt worden sind. Auch liegen keine Vergleichsmessungen anderer Tenside vor, was eine abschließende Bewertung der durchgeführten Messungen unmöglich macht.

Die experimentellen Beobachtungen können damit erklärt werden, dass das Tensid aufgrund des Temperaturunterschieds vom kälteren zum wärmeren Ort transportiert wird, bis es zu einem stationären Nichtgleichgewicht kommt. Im Mittel wird mehr Tensid (inklusive Hydrathülle) von kalt nach warm als Wasser von warm nach kalt transportiert, wodurch es zur Ausdünnung des Films kommt.

Experimentell bestimmte *Soret*-Koeffizienten liegen in der Größenordnung von  $10^{-3}$  bis  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Bei einer  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $C_{14}TAB$ -Lösung (d.h. 117 mg  $C_{14}TAB$  auf 100 ml  $H_2O$ ) ergibt sich mit  $\gamma = 0.00117$  und  $\Delta T = -5 \text{ K}$  für den Konzentrationsgradienten  $\Delta\gamma = 5.84 \cdot 10^{-8} - 5.84 \cdot 10^{-6}$ .

### **Oberflächenspannungsgradient**

Entlang des Glasrohres kommt es aufgrund des Temperaturgradienten zu einem Oberflächenspannungsgradienten [126]. Da die Löslichkeit des ionischen Tensids C<sub>14</sub>TAB mit der Temperatur zunimmt, wird die Grenzflächenkonzentration abnehmen und damit die Oberflächenspannung zunehmen. Es resultiert ein "Zug" in Richtung der höheren Temperatur, d.h. in Richtung der höheren Oberflächenspannung, um den Oberflächenspannungsgradienten auszugleichen (*Gibbs-Marangoni-Effekt*). Dieser Effekt hat einen Flüssigkeitsfluss zur Folge. Schon kleinste Veränderungen der Form und/oder Höhe des Meniskus im Glasrohr (Durchmesser = 3 mm) reichen aus, um das Filmvolumen dramatisch zu ändern. Weiterhin wird sich mit Entstehen eines Oberflächenspannungsgradienten das Benetzungsverhalten der Flüssigkeit entlang des Glasrohrs ändern, was einen weiteren Beitrag zum Einfluss des Temperaturgradienten leistet [127].

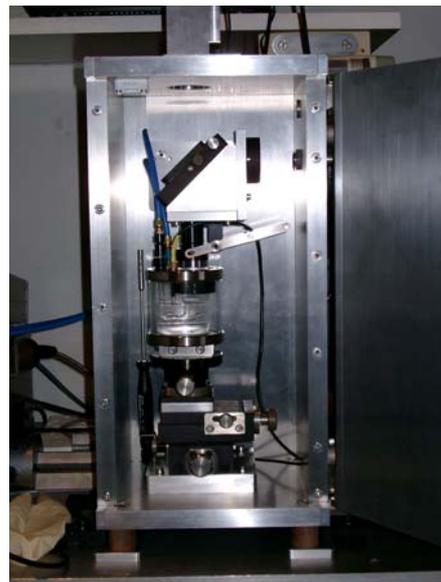
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einfluss eines Temperaturgradienten  $\Delta T$  auf die Filmdicke qualitativ erklärt werden kann. Quantitativ ist eine Erklärung allerdings noch nicht möglich, so dass diese Thematik in weiteren Arbeiten untersucht werden sollte. Gesichert ist allerdings, dass bei der Durchführung temperaturabhängiger Messungen das Vorhandensein eines Temperaturgradienten ausgeschlossen werden muss.

## 7.9 Umbau der *thin film pressure balance* im Sommer 2002

Im Sommer 2002 wurde der Aufbau der *thin film pressure balance* geändert, weil der Spaltdruck temperaturabhängig gemessen werden sollte und das, wie in Kap. 7.8 dargelegt wurde, mit dem alten Aufbau nicht möglich war. Der alte Aufbau ist in Abb. 7.15, der neue in Abb. 7.16 dargestellt.



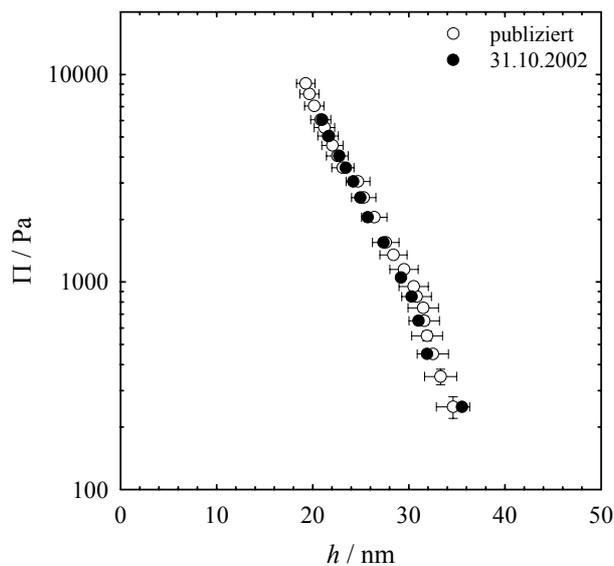
**Abb. 7.15:** Alter Aufbau ohne thermostatisierbare Box und mit einer undurchsichtigen Messzelle aus Hartgummi.



**Abb. 7.16:** Neuer Aufbau, bei der die Messzelle aus Plexiglas gefertigt wurde und komplett von einer thermostatisierbaren Box umschlossen wird.

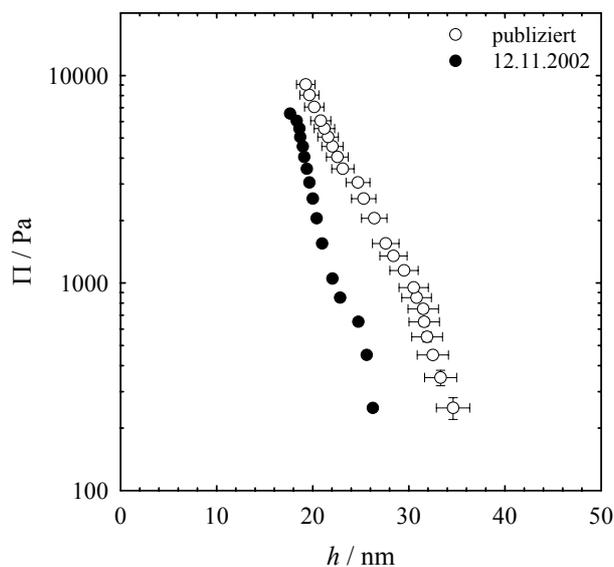
Hauptunterschied ist die thermostatisierbare Box im neuen Aufbau, die die Messzelle komplett umschließt und auch einen Teil der Optik mit einschließt. Weiterhin wurde die Messzelle ausgetauscht, die bisher aus Hartgummi bestand und im neuen Aufbau aus Plexiglas gefertigt wurde.

Die erste Messung nach diesem Umbau wurde am 31. Oktober 2002 mit einer  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung durchgeführt. Dabei wurde der Thermostatisiermantel direkt auf  $15^\circ\text{C}$  gekühlt. Diese Messung stimmte mit der publizierten Kurve überein (s. Abb. 7.17).



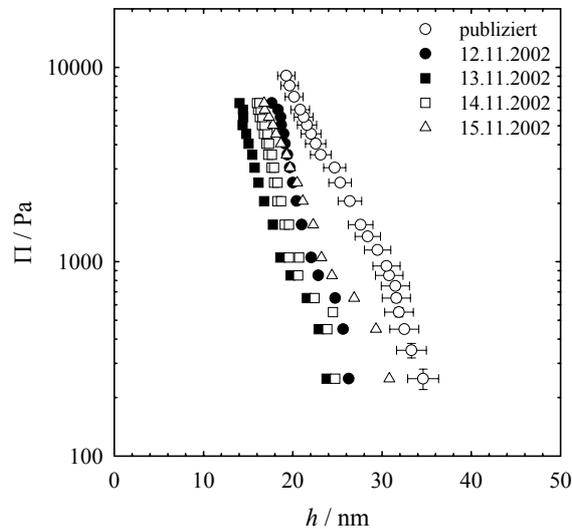
**Abb. 7.17:**  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung; publizierte und am 31.10.2002 bei  $15^\circ\text{C}$  gemessene Kurve.

Für alle weiteren Messungen ab dem 04.11.2002 zeigt sich, dass die gemessenen Filmdicken zu gering sind und die Steigung zu groß ist. Ein typisches Beispiel ist in Abb. 7.18 zu sehen.



**Abb. 7.18:**  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung; publizierte und am 12.11.2002 gemessene Kurve.

Dazu kommt, dass die Ergebnisse für jede Messung anders aussehen, d.h. keine Kurve verlässlich reproduziert werden kann. Ein Beispiel für vier Messungen an vier aufeinander folgenden Tagen ist in Abb. 7.19 zu sehen.

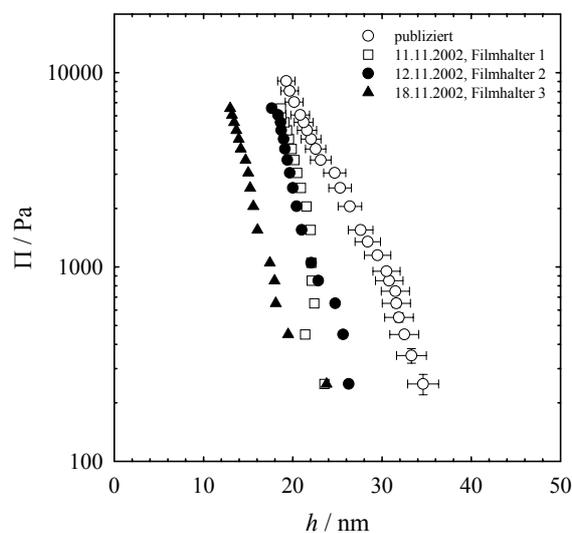


**Abb. 7.19:**  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung; publizierte Kurve und Kurven, die an verschiedenen Tagen gemessen wurden.

Um die Ursachen der experimentellen Schwierigkeiten zu finden, wurden verschiedene Parameter überprüft.

### Test des Einflusses der Filmhalter

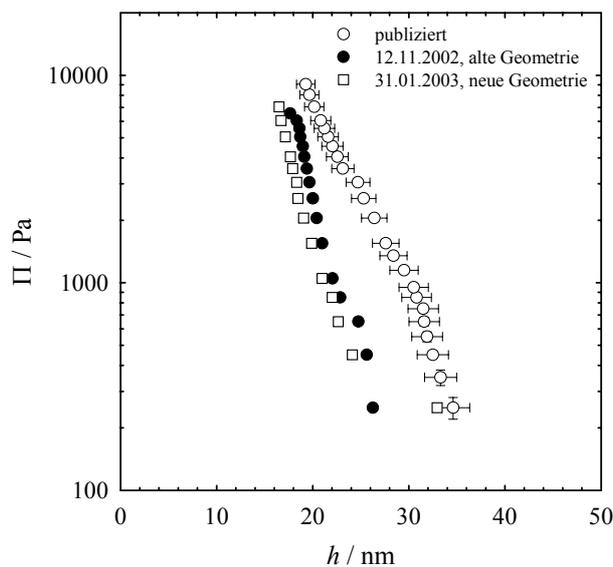
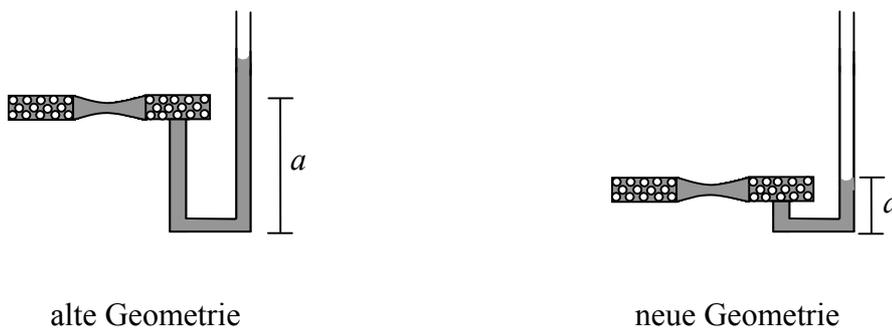
Als erstes wurde der Filmhalter mehrfach gewechselt, um auszuschließen, dass Verarbeitung oder Sauberkeit die Messergebnisse verfälschte. Messungen für drei verschiedene Filmhalter sind in Abb. 7.20 dargestellt.



**Abb. 7.20:**  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{C}_{14}\text{TAB}$ , publizierte Kurve und Kurven, die mit drei unterschiedlichen Filmhaltern gemessen wurden.

### Test des Einflusses der Geometrie der Filmhalter

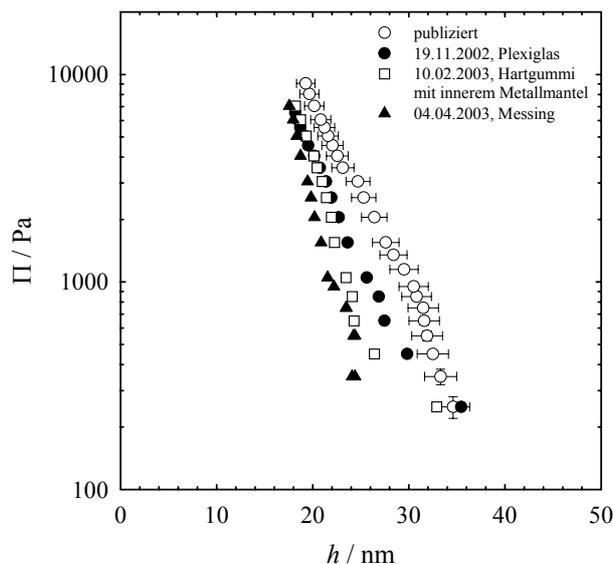
Als nächstes wurde die Geometrie der Filmhalter verändert, um zu verhindern, dass der Filmhalter mit der Messlösung in Kontakt kommt. Auf dem Foto des neuen Aufbaus (Abb. 7.16) ist zu sehen, dass sich das Glasrohr des Filmhalters sehr nah an der Flüssigkeitsoberfläche befindet, was leicht zu einem Eintauchen des Filmhalters führt. Deshalb ist der Abstand  $a$  zwischen poröser Fritte und unterem Rand des Filmhalters verkleinert worden. "Alte Geometrie" bedeutet ein großes  $a$ , "Neue Geometrie" ein kleines  $a$ . Die Ergebnisse sind in Abb. 7.21 zu sehen.



**Abb. 7.21:**  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung; publizierte Kurve und Kurven, die mit zwei unterschiedlichen Geometrien des Filmhalters gemessen wurden.

### Test des Einflusses der Messzelle

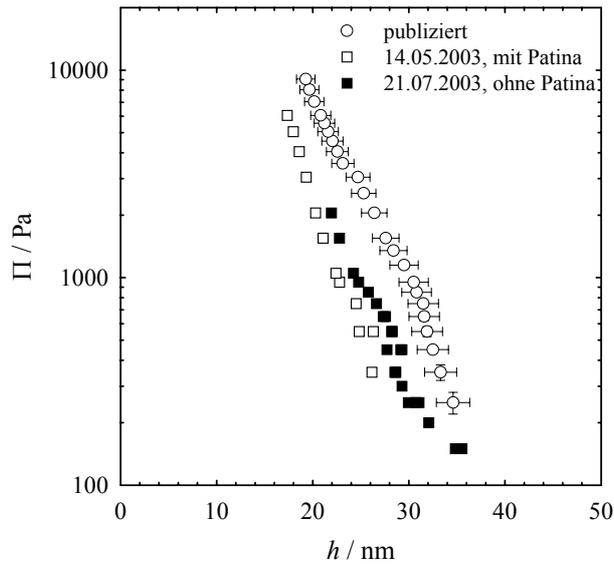
Da Reinheit, Verarbeitung und die Geometrie der Filmhalter offenbar keinen Einfluss haben, wurde als nächstes die Messzelle ausgetauscht. Statt der zuerst verwendeten Plexiglaszelle wurde die alte Messzelle eingebaut, die aus Hartgummi besteht und innen einen Metallmantel besitzt. Dieser Austausch führte zu keiner Verbesserung, woraufhin eine Metallzelle aus Messing angefertigt wurde. Aber auch hiermit konnte die publizierte Kurve nicht reproduziert werden, wie in Abb. 7.22 zu sehen ist.



**Abb. 7.22:**  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung; publizierte Kurve und Kurven, die in drei unterschiedlichen Messzellen gemessen wurden.

### Rückbau der Apparatur

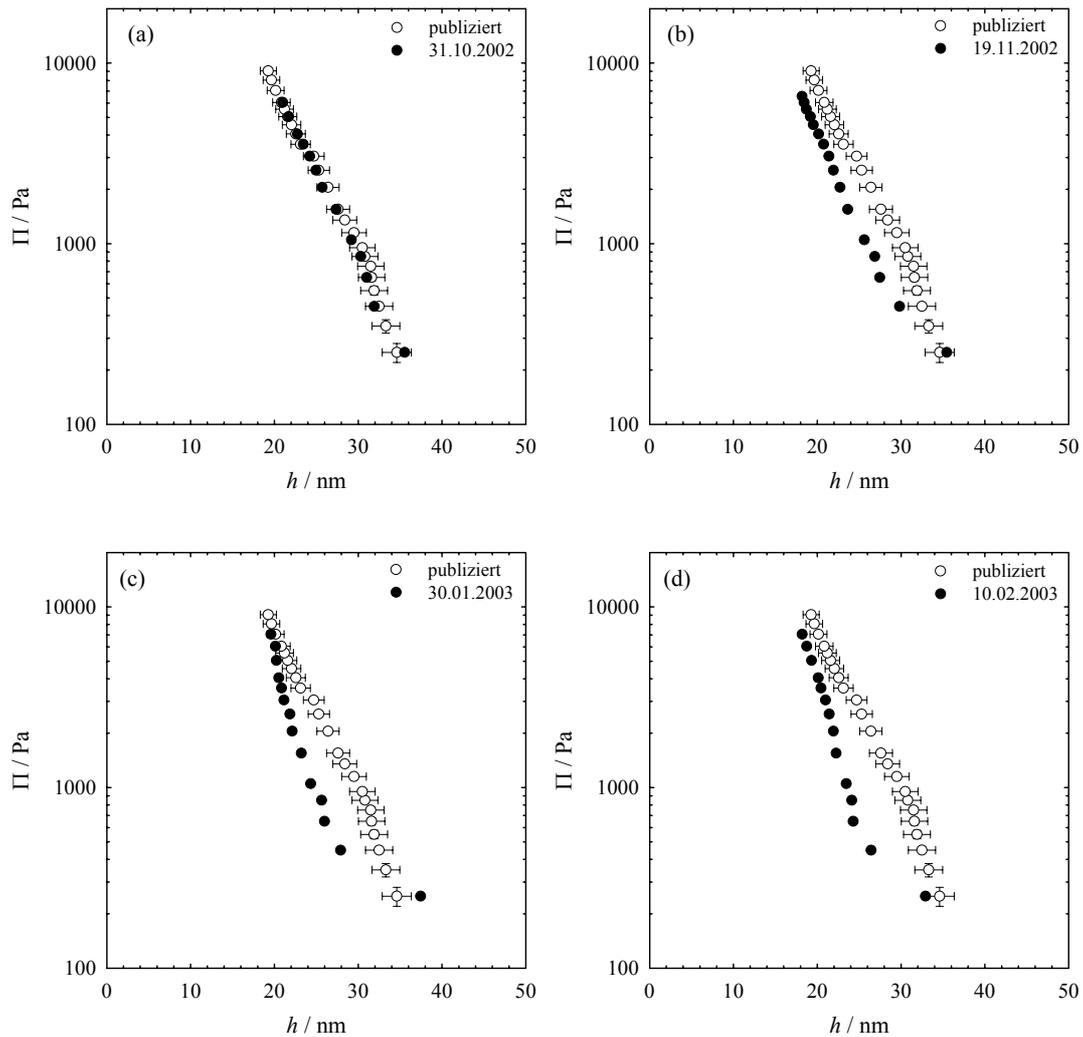
Als nächstes wurde der Thermostatisiermantel entfernt und die alte Apparatur (s. Abb. 7.13) wieder aufgebaut. Für die ersten Messungen wurde zunächst die alte Zelle verwendet, auf deren inneren Metallmantel sich im Laufe der Zeit eine Patina-Schicht gebildet hatte. Auch damit konnte die publizierte Kurve nicht reproduziert werden. Anschließend wurde die Zelle nassgestrahlt, d.h. die Patina entfernt. Zurück blieb die glänzende Messingzelle, mit der die publizierte Kurve aber ebenfalls nicht reproduziert werden konnte. Beides ist in Abb. 7.23 zu sehen.



**Abb. 7.23:**  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung; publizierte Kurve und Kurven aus Messungen mit dem alten Aufbau. Einmal wurde die Zelle verwendet, die innen mit Patina verschmutzt war, das andere Mal die nassgestrahlte (also gereinigte) Zelle.

### Zusammenfassung

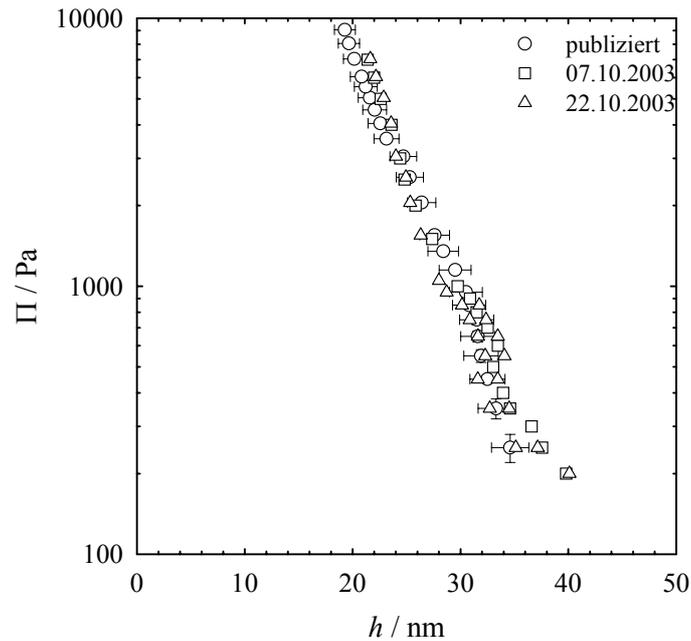
Es wurden 36 Messungen mit einer  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung durchgeführt, wovon nur eine Messkurve mit den publizierten Daten übereinstimmt. Bei drei weiteren Messungen konnte zumindest tendenziell der richtige Verlauf beobachtet werden. Diese vier Kurven sind in Abb. 7.24 dargestellt.



**Abb. 7.24:**  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung; publizierte Kurve und gute bzw. halbwegs akzeptable Kurven. (a) gute Kurve, gemessen am ersten Tag nach dem Umbau, Thermostat auf  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , Fritte 1; (b) halbwegs akzeptable Kurve, Fritte 3; (c) neue Geometrie des Filmhalters; (d) alte Zelle (Hartgummi mit Metallmantel im Inneren), alte Frittengeometrie.

### Umzug der Apparatur in einen anderen Raum

Im September 2003 wurde die Apparatur dann in einen anderen Raum gebracht. Messungen an verschiedenen Tagen ergaben dort, dass die publizierte Kurve reproduziert werden konnte. Das ist in Abb. 7.25 dargestellt.



**Abb. 7.25:**  $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$   $\text{C}_{14}\text{TAB}$ -Lösung; publizierte Kurve und Kurven, die im neuen Raum an zwei verschiedenen Tagen gemessen wurden.

### Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die einzige gute Messung im alten Raum am 31. Oktober 2002 gemacht wurde. Dieser Termin lag vor dem Zeitpunkt, an dem die Apparatur zur Keimbildung von Argon im Nebenraum wieder in Betrieb genommen wurde. Sollte ein Zusammenhang mit der Apparatur im Nebenraum bestehen, so ist er für den Zeitraum vom 07.03.2003 bis zum 21.07.2003 nicht klar. Die Tatsache, dass im neuen Raum die publizierte Kurve reproduziert werden konnte, scheint aber ein Indiz für einen Zusammenhang zu sein.

Wenn der Betrieb der Apparatur zur Keimbildung von Argon im Nebenraum unsere Messungen verfälscht, ist noch zu klären, wie lange dieser Effekt anhält, nachdem diese Apparatur wieder ausgeschaltet wurde. Da Baratronen, Thermostaten und andere Kleingeräte jedoch ständig angeschlossen und in Betrieb waren, ist vielleicht die Durchführung einer Messung an dieser Apparatur nicht zwingend notwendig, um unsere Messungen zu verfälschen.

## 8 Tabellen

### 8.1 Tabelle zu Kapitel 2

**Tab. 8.1:** Oberflächenspannung  $\sigma$  als Funktion der Tensidkonzentration  $c$  für die drei Tenside  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> und C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> bei  $T = 22^\circ\text{C}$ . (Abb. 2.2)

$c / \text{mol l}^{-1}$	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$	$c / \text{mol l}^{-1}$	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$	$c / \text{mol l}^{-1}$	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$
$\beta$ -C <sub>12</sub> G <sub>2</sub>	$\beta$ -C <sub>12</sub> G <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> E <sub>6</sub>	C <sub>12</sub> E <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> E <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> E <sub>4</sub>
4.68 10 <sup>-4</sup>	33.57	7.32 10 <sup>-4</sup>	32.20	9.00 10 <sup>-3</sup>	29.49
4.02 10 <sup>-4</sup>	33.67	5.13 10 <sup>-4</sup>	32.30	6.30 10 <sup>-3</sup>	29.49
3.42 10 <sup>-4</sup>	33.67	3.59 10 <sup>-4</sup>	32.40	4.41 10 <sup>-3</sup>	29.49
3.28 10 <sup>-4</sup>	33.77	2.51 10 <sup>-4</sup>	32.50	3.09 10 <sup>-3</sup>	29.29
2.90 10 <sup>-4</sup>	33.97	1.76 10 <sup>-4</sup>	32.50	2.16 10 <sup>-3</sup>	29.39
2.47 10 <sup>-4</sup>	34.17	1.23 10 <sup>-4</sup>	32.60	1.51 10 <sup>-3</sup>	29.39
2.10 10 <sup>-4</sup>	34.17	8.62 10 <sup>-5</sup>	33.00	1.06 10 <sup>-3</sup>	29.29
1.76 10 <sup>-4</sup>	34.17	6.03 10 <sup>-5</sup>	34.31	9.00 10 <sup>-4</sup>	29.09
1.49 10 <sup>-4</sup>	34.88	4.22 10 <sup>-5</sup>	36.75	4.52 10 <sup>-4</sup>	33.20
1.27 10 <sup>-4</sup>	35.38	2.96 10 <sup>-5</sup>	39.50	3.16 10 <sup>-4</sup>	37.15
1.08 10 <sup>-4</sup>	37.82	2.07 10 <sup>-5</sup>	42.37	2.05 10 <sup>-4</sup>	41.34
9.17 10 <sup>-5</sup>	39.45	1.45 10 <sup>-5</sup>	45.25	1.44 10 <sup>-4</sup>	44.43
7.79 10 <sup>-5</sup>	41.09	1.01 10 <sup>-5</sup>	48.16	1.01 10 <sup>-4</sup>	47.11
6.62 10 <sup>-5</sup>	42.62	7.10 10 <sup>-6</sup>	50.66	7.03 10 <sup>-5</sup>	49.72
5.63 10 <sup>-5</sup>	44.48	4.97 10 <sup>-6</sup>	53.06	4.92 10 <sup>-5</sup>	52.33
4.79 10 <sup>-5</sup>	46.23	3.48 10 <sup>-6</sup>	55.38	3.45 10 <sup>-5</sup>	54.95
4.07 10 <sup>-5</sup>	47.68	1.74 10 <sup>-6</sup>	60.35	2.41 10 <sup>-5</sup>	57.06
3.46 10 <sup>-5</sup>	50.07	8.69 10 <sup>-7</sup>	63.54	1.69 10 <sup>-5</sup>	59.60
2.94 10 <sup>-5</sup>	51.12			1.18 10 <sup>-5</sup>	61.46
2.50 10 <sup>-5</sup>	52.37			8.28 10 <sup>-6</sup>	62.37
2.12 10 <sup>-5</sup>	53.42			5.79 10 <sup>-6</sup>	62.04
1.81 10 <sup>-5</sup>	56.15			3.00 10 <sup>-6</sup>	67.20
1.53 10 <sup>-5</sup>	57.52			2.00 10 <sup>-6</sup>	68.80
1.30 10 <sup>-5</sup>	58.79			1.00 10 <sup>-6</sup>	70.00
1.11 10 <sup>-5</sup>	59.32			7.00 10 <sup>-7</sup>	70.60
8.31 10 <sup>-6</sup>	61.34			5.00 10 <sup>-7</sup>	70.40
6.24 10 <sup>-6</sup>	64.00				
4.68 10 <sup>-6</sup>	66.03				
3.51 10 <sup>-6</sup>	66.89				
2.63 10 <sup>-6</sup>	68.61				
1.97 10 <sup>-6</sup>	71.08				
1.48 10 <sup>-6</sup>	71.41				

## 8.2 Tabellen zu Kapitel 3

**Tab. 8.2:** Spaltdruck  $\Pi$  und dazugehörige Filmdicke  $h$  für das Tensid  $\beta$ -C<sub>12</sub>G<sub>2</sub> für vier verschiedene Konzentrationen in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl. (Abb. 3.3)

$\Pi / \text{Pa}$	$h / \text{nm}$		$h / \text{nm}$	
	$c = 6.80 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$	$c = 6.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$	$c = 1.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$c = 1.70 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
250	80.95	75.91	72.67	
350	72.21	68.67	57.34	
450	66.35	59.27	53.17	
550	60.53		47.37	6.04
650	55.81	49.85	40.73	
750	51.86		39.54	
850	48.20	40.62	34.53	
950	46.27		33.45	6.04
1050	44.53	33.57	29.61	
1350				6.04
1550	31.86	24.27	20.26 / 5.56	
1750				6.04
2050	26.22	19.75	14.26 / 5.27	
2150				6.04
2550	22.93	16.73	5.08	6.04
2950				6.04
3050	20.13	14.58	4.91	
3350				6.04
3550	18.05	13.05	4.82	
3750				6.04
4050	16.20	11.94	4.72	
4150				6.04
4550	14.69	12.20 / 4.29	4.73	6.04
5050	14.08	11.96 / 4.18	4.66	6.04
5550				6.04
6050	12.34	11.32	4.49	6.04
7050		4.45	4.43	
8050			4.26	
9050			4.16	

**Tab. 8.3:** Spaltdruck  $\Pi$  und dazugehörige Filmdicke  $h$  für das Tensid  $C_{12}E_6$  für drei verschiedene Konzentrationen in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl. (Abb. 3.4)

$\Pi / \text{Pa}$	$h / \text{nm}$		
	$c = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$	$c = 5.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$	$c = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
250	86.95	54.59	
350	75.36	42.34	
450	66.81	33.79	6.37
550	62.55	27.08	5.86
650	58.07	22.57	5.73
750	54.02	19.43	5.66
850	50.77	18.35	5.55
950	47.97	16.43	5.41
1050	45.12	14.68	5.35
1550	37.63	6.93	5.07
2050	30.11	5.42	5.06
2550	25.61	5.07	5.03
3050	22.51	4.84	5.03
3550	20.49	4.47	5.02
4050	18.50	4.29	5.06
4550	16.84		
5050	15.44	4.18	5.00
5550	14.35		
6050	13.33		4.97
7050	11.77		4.96
8050	10.39		
9050	9.51		

**Tab. 8.4:** Spaltdruck  $\Pi$  und dazugehörige Filmdicke  $h$  für das Tensid  $C_{10}E_4$  für drei verschiedene Konzentrationen in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl. (Abb. 3.5)

$\Pi / \text{Pa}$	$h / \text{nm}$		
	$3.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$	$1.05 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
150	95.44	90.73	95.55
200	84.48	80.79	86.09
250	75.73	73.16	75.59
300	70.67	67.12	68.92
350	64.82	61.46	61.29
400		57.99	56.27
450		54.33	51.28
500		52.37	52.69
550		52.22	51.01
650		48.23	45.51
750		44.07	38.94
850			35.39
950			32.60
1050			29.38

**Tab. 8.5:** Spaltdruck  $\Pi$  und dazugehörige Filmdicke  $h$  für das Tensid  $C_{10}E_4$  für drei verschiedene Konzentrationen in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl. (Abb. 3.6)

$\Pi / \text{Pa}$	$h / \text{nm}$		
	$2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
250	77.39	65.28	6.68
350	64.94	55.27	
450	58.95	47.84	6.06
550	51.71	47.32	
650	45.48	42.90	5.84
750	40.74	39.03	
850	36.39	34.94	5.74
950	33.00	32.24	
1050	30.72	30.95	5.55
1350	26.15	23.32	
1550	23.06	21.31	5.29
1850	19.55		
2050	17.88	15.46	5.14
2550	14.55	12.00	5.13
3050	12.02	5.00	5.10
3550	10.49	5.00	5.13
4050	9.09	5.00	5.04
4550		5.00	4.97
5050		5.00	4.99
5550		5.00	
6050		5.00	4.92
7050		5.00	4.84
8050		5.00	4.79
9050		5.00	4.73

**Tab. 8.6:** Spaltdruck  $\Pi$  und dazugehörige Filmdicke  $h$  für die verunreinigte Probe des Tensids  $C_{10}E_4$  bei drei verschiedenen Konzentrationen in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl. (Abb. 3.7 - 3.9)

$\Pi / \text{Pa}$	$h / \text{nm}$		
	$2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
250	55.14	46.76	
300		32.96	
350	42.07	4.87	6.25
400		4.42	
450	34.28	4.32	5.44
550	26.38	4.17	5.35
650	21.48	3.98	
750	15.79		5.66
850		4.00	
950			5.18
1050		3.96	4.19
1550			4.07
2050		3.77	3.94
2550			4.03
3050			3.97
3550			4.06
4050			3.99
5050			4.01
6050			3.90
7050			4.05

**Tab. 8.7:** Spaltdruck  $\Pi$  und dazugehörige Filmdicke  $h$  für die mit Dekanol im Verhältnis 50 : 1 versetzte Probe des Tensids  $C_{10}E_4$  bei drei verschiedenen Konzentrationen in  $1.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  NaCl. (Abb. 3.7 - 3.9)

$\Pi / \text{Pa}$	$h / \text{nm}$		
	$2.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$5.00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$	$7.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
250	68.17	67.51	
350	57.34	56.79	
450	48.83	49.03	6.35
550	42.65	43.00	
650	38.20	37.21	6.13
750	36.35	32.44	
850	31.91	28.48	5.93
950	28.92	24.83	
1050	25.96	21.46	5.91
1350	18.70	12.12	
1550	14.23	9.89	5.60
1850		4.47	
2050		4.39	5.60
2550		4.62	5.55
3050		4.54	5.59
3550		4.70	5.37
4050		4.38	5.42
4550		4.43	5.34
5050		4.35	5.41
6050			5.28
7050			5.41
8050			5.31
9050			5.42

## 8.4 Tabelle zu Kapitel 6

**Tab. 8.8:** Oberflächenspannung  $\sigma$  als Funktion der Tensidkonzentration  $c$  für  $C_{12}E_6$  gemessen mit dem PAT bei  $T = 22^\circ\text{C}$ . (Abb. 6.12)

$c / \text{mol l}^{-1}$	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$
$1.00 \cdot 10^{-4}$	31.70
$5.00 \cdot 10^{-5}$	36.30
$2.00 \cdot 10^{-5}$	43.10
$2.00 \cdot 10^{-5}$	43.80
$1.00 \cdot 10^{-5}$	50.50
$5.00 \cdot 10^{-6}$	57.50
$2.00 \cdot 10^{-6}$	66.90
$1.00 \cdot 10^{-6}$	68.80

## 8.5 Zusatzmessungen

**Tab. 8.9:** Mischungslücken für drei unterschiedliche Proben des Tensids  $C_{10}E_4$ : sauber, verunreinigt und gezielt mit Dekanol im Verhältnis 50 : 1 verunreinigtes Tensid. Die fett markierten Werte entsprechen dem jeweiligen kritischen Punkt. [41]

sauber		verunreinigt		+ Dekanol	
$\gamma$	$T / ^\circ\text{C}$	$\gamma$	$T / ^\circ\text{C}$	$\gamma$	$T / ^\circ\text{C}$
5.20	20.59	4.17	19.00	4.94	18.36
2.93	20.12	2.79	18.84	<b>2.62</b>	<b>17.83</b>
<b>2.60</b>	<b>20.10</b>	<b>2.60</b>	<b>18.80</b>	1.97	17.78
2.06	20.11	2.00	18.80	1.41	17.89
1.60	20.10	1.59	18.82	0.89	18.06
1.22	20.21	1.25	18.82	0.65	18.26
0.97	20.29	1.03	18.93	0.33	18.74
0.48	20.69	0.87	18.93	0.17	19.34
0.27	21.19	0.56	19.13	0.11	19.93
0.20	21.58	0.37	19.38	0.05	20.99
0.18	21.97	0.26	19.70		
0.08	23.15	0.19	19.99		
0.05	24.13	0.13	20.38		
		0.11	20.67		
		0.08	20.88		
		0.04	22.20		

**Tab. 8.10:** Oberflächenspannung  $\sigma$  als Funktion der Tensidkonzentration  $c$  für drei unterschiedliche Proben des Tensids  $C_{10}E_4$ : sauber, verunreinigt und gezielt mit Dekanol im Verhältnis 50 : 1 verunreinigtes Tensid gemessen bei  $T = 22^\circ\text{C}$ . [41]

sauber		verunreinigt		+ Dekanol	
$c / \text{mol l}^{-1}$	$\sigma$	$c / \text{mol l}^{-1}$	$\sigma$	$c / \text{mol l}^{-1}$	$\sigma$
$9.00 \cdot 10^{-3}$	29.49	$8.72 \cdot 10^{-4}$	28.79	$8.36 \cdot 10^{-4}$	28.26
$6.30 \cdot 10^{-3}$	29.49	$6.54 \cdot 10^{-4}$	29.69	$7.11 \cdot 10^{-4}$	28.76
$4.41 \cdot 10^{-3}$	29.49	$4.90 \cdot 10^{-4}$	30.89	$6.04 \cdot 10^{-4}$	30.25
$3.09 \cdot 10^{-3}$	29.29	$3.68 \cdot 10^{-4}$	32.80	$5.14 \cdot 10^{-4}$	31.56
$2.16 \cdot 10^{-3}$	29.39	$2.76 \cdot 10^{-4}$	35.73	$4.37 \cdot 10^{-4}$	33.37
$1.51 \cdot 10^{-3}$	29.39	$2.07 \cdot 10^{-4}$	38.37	$3.71 \cdot 10^{-4}$	34.88
$1.06 \cdot 10^{-3}$	29.29	$1.45 \cdot 10^{-4}$	41.03	$3.15 \cdot 10^{-4}$	35.69
$9.00 \cdot 10^{-4}$	29.09	$1.30 \cdot 10^{-4}$	44.63	$1.88 \cdot 10^{-4}$	37.82
$4.52 \cdot 10^{-4}$	33.20	$7.10 \cdot 10^{-5}$	47.74	$1.31 \cdot 10^{-4}$	41.09
$3.16 \cdot 10^{-4}$	37.15	$4.97 \cdot 10^{-5}$	50.45	$9.19 \cdot 10^{-5}$	44.06
$2.05 \cdot 10^{-4}$	41.34	$3.48 \cdot 10^{-5}$	53.06	$6.44 \cdot 10^{-5}$	46.54
$1.44 \cdot 10^{-4}$	44.43	$2.43 \cdot 10^{-5}$	55.48	$4.51 \cdot 10^{-5}$	49.76
$1.01 \cdot 10^{-4}$	47.12	$1.70 \cdot 10^{-5}$	57.70	$3.15 \cdot 10^{-5}$	52.37
$7.03 \cdot 10^{-5}$	49.72	$1.19 \cdot 10^{-5}$	59.60	$2.21 \cdot 10^{-5}$	54.89
$4.92 \cdot 10^{-5}$	52.33	$8.35 \cdot 10^{-6}$	61.62	$1.55 \cdot 10^{-5}$	57.31
$3.45 \cdot 10^{-5}$	54.95	$4.17 \cdot 10^{-6}$	64.72	$1.08 \cdot 10^{-5}$	59.53
$2.41 \cdot 10^{-5}$	57.06			$7.57 \cdot 10^{-6}$	61.87
$1.69 \cdot 10^{-5}$	59.60			$5.30 \cdot 10^{-6}$	64.64
$1.18 \cdot 10^{-5}$	61.46				
$8.29 \cdot 10^{-6}$	62.37				
$5.79 \cdot 10^{-6}$	65.04				

## 9 Literatur

- [1] Hooke, R., *Communications to the Royal Society*, March 28, **1831**.
- [2] Plateau, J. A. F., *Statique expérimente et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, Gauthier-Villars, Paris-London, **1873**.
- [3] Gibbs, J. W., *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, Dover, **1961**.
- [4] Gibbs, J. W., *The collected Works of J. Willard Gibbs*, Longmans, Green, **1931**.
- [5] Boys, C. V., *Soap Bubbles and the forces which mould them*, Society for the Promotion of Christian Knowledge, London, **1890**.
- [6] Thomson, D'Arcy W., *On Growth and Form*, Cambridge, **1961**.
- [7] Lawrence, A. S. C., *Soap Films, a study of molecular individuality*, Bell, **1929**.
- [8] Isenberg, C., in: *The Science of Soap Films and Soap Bubbles*, Dover Publications, New York, **1992**.
- [9] Derjaguin, B. V., Landau, L. D., *Acta Physicochim. USSR*, **1941**, 14, 633.
- [10] Verwey, E. J. W., Overbeek, J. T. G., in: *The theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, **1948**.
- [11] Bergeron, V., Waltermo, A., Claesson, P. M., *Langmuir*, **1996**, 12, 1336.
- [12] Waltermo, A., Claesson, P.M., Simonsson, S., Manev, E., Johansson, I., Bergeron, V., *Langmuir*, **1996**, 12, 5271.
- [13] Bergeron, V., *Langmuir*, **1997**, 13, 3474.
- [14] Langevin, D., *Current Opinion in Colloid & Interfac Sci.*, **1998**, 3, 600.
- [15] Young, T., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **1805**, 1, 65, 84.
- [16] Young, T., *A Course of Lectures on Natural Philosophy and the Mechanical Arts, Vol. I*, **1807**.
- [17] Young, T., *Proc. Roy. Soc.*, **1805**, 95, 65.
- [18] Laplace, P. S., *Mécanique céleste* (Impr. Imperiale), **1806**.
- [19] Weaire, D., Hutzler, S., in: *The Physics of Foams*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [20] Bergeron, V., Radke, C. J., *Langmuir*, **1992**, 8, 3020.
- [21] Monin, D., Espert, A., Colin, A., *Langmuir*, **2000**, 16, 3873.
- [22] Laughlin, R. G., in: *The aqueous phase behavior of surfactants*, Academic press London, **1996**.
- [23] Schwuger, M. J., *Fluide Grenzflächen*, in: *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, M. J. Schwuger (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.

- [24] Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1917**, *39*, 1848.
- [25] Szyzkowski, B. von, *Z. Phys. Chem.*, **1908**, *64*, 385.
- [26] Frumkin, A., *Z. Phys. Chem.*, **1925**, *116*, 466.
- [27] Kolev, V. L., Danov, K. D., Kralchevsky, P. A., Broye, G., Mehreteab, A., *Langmuir*, **2002**, *18*, 9106.
- [28] Fainerman, V. B., Miller, R., *Langmuir*, **1996**, *12*, 6011.
- [29] Fainerman, V. B., Lucassen-Reynders, E. H., Miller, R., *Coll. Surf. A*, **1998**, *143*, 141.
- [30] Fainerman, V. B., Miller, R., Möhwald, H., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 809.
- [31] Ward, A. F. H., Tordai, L., *J. Chem. Phys.*, **1946**, *14*, 453.
- [32] Fainerman, V. B., Miller, R., Joos, P., *Colloid Polym. Sci.*, **1994**, *272*, 731.
- [33] Joos, P., Fang, J. P., Serrien, G., *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, *151*, 144.
- [34] Eastoe, J., Dalton, J. S., Rogueda, P. G. A., Crooks, E. R., Pitt, A. R., Simister, E. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, *188*, 423.
- [35] Liu, J., Messow, U., *Coll. Polym. Sci.*, **2000**, *278*, 124.
- [36] Liu, J., *Dissertation*, Leipzig, **2000**.
- [37] Miller, R., Aksenenko, E. V., Liggieri, L., Ravera, F., Ferrari, M., Fainerman, V. B., *Langmuir*, **1999**, *15*, 1328.
- [38] Miller, R., Fainerman, V. B., Möhwald, H., *J. Coll. Interf. Sci.*, **2002**, *247*, 193.
- [39] Stubenrauch, C., Schlarmann, J., Strey, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 4504; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 2736.
- [40] Schlarmann, J., Stubenrauch, C., *Tenside Detergents Surfactants*, **2003**, *40*, 190.
- [41] Schlarmann, J., Stubenrauch, C., Strey, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 184.
- [42] Persson, C. M., Kjellin, U. R. M., Eriksson, J. C., *Langmuir*, **2003**, *19*, 8152.
- [43] Meguro, K., Ueno, M., Esumi, K., *Surfactant Science Series*, **1987**, *Vol. 23*, p. 109, Marcel Dekker, New York.
- [44] Lin, S.-Y., Lee, Y.-C., Yang, M.-W., Liu, H.-S., *Langmuir*, **2003**, *19*, 3164.
- [45] Persson, C. M., Kumpulainen, A. J., Eriksson, J. C., *Langmuir*, **2003**, *19*, 6110.
- [46] Lyle, I. G., Tiddy, G. J. T., *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *124*, 432.
- [47] Israelachvili, J., Wennerström, H. J., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 520.
- [48] Lee, Y.-C., Liu, H.-S., Lin, S.-Y., *Coll. Surf. A*, **2003**, *212*, 123.
- [49] Fainerman, V. B., Möbius, D., Miller, R., *in: Surfactants - Chemistry, Interfacial Properties, Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.

- [50] Mysels, K. J., Jones, M. N., *Disc. Faraday Soc.*, **1966**, 42, 42.
- [51] Exerowa, D., Scheludko, A., *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **1971**, 24, 47.
- [52] Exerowa, D., Kolarov, T., Khristov, K., *Coll. Surf.*, **1987**, 22, 171.
- [53] Stubenrauch, C., Klitzing, R. v., *J. Physics: Condensed Matter*, **2003**, 15, R1197.
- [54] Parker, J. L., *Langmuir*, **1992**, 8, 551.
- [55] Parker, J. L., *Progr. Surf. Sci.*, **1994**, 47, 205.
- [56] Claesson, P. M., Ederth, T., Bergeron, V., Rutland, M. W., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 67, 119.
- [57] Derjaguin, B. V., Obuchov, E., *Acta Physica USSR*, **1936**, 5, 1.
- [58] Hamaker, H. C., *Physica*, **1937**, 4, 1058.
- [59] Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press, San Diego, **1991**.
- [60] Dzyaloshinskii, I. E., Lifshitz, E. M., Pitaevskii, L. P., *Adv. Phys.*, **1961**, 10, 165.
- [61] Hunter, R. J., in: *Foundations of colloid science*, Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- [62] Karraker, K. A., *Dissertation*, Berkeley, **1999**.
- [63] Bergeron, V., *J. Phys.: Condens. Matter*, **1999**, 11, R215.
- [64] Chan, D. Y., Pashley, R. M., White, L. R., *J. Coll. Interf. Sci.*, **1980**, 77, 283.
- [65] Exerowa, D., Kruglyakov, P. M., in: *Foam and Foam films – Theory, Experiment, Application*. Möbius, D, Miller, R. (eds.), Elsevier, Amsterdam, **1998**.
- [66] Claesson, P. M., Kjellin, U. R. M., in: *Modern Characterization Methods of Surfactant Systems*, ed. Binks, B. P., Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [67] Rippner, B., Boschkova, K., Claesson, P. M., Arnebrant, T., *Langmuir*, **2002**, 18, 5213.
- [68] Derjaguin, B. V., *Kolloid-Z.*, **1934**, 69, 155.
- [69] Chan, D. Y. C., Horn, R. G. J., *Chem. Phys.*, **1985**, 83, 5311.
- [70] Vinogradova, O. I., *Langmuir*, **1996**, 12, 5963.
- [71] Stubenrauch, C., Rojas, O. J., Schlarmann, J., Claesson, P. M., *Langmuir*, **2004**, 20, 4977.
- [72] Kolarov, T., Cohen, R., Exerowa, D., *Colloids Surfaces*, **1989**, 42, 49.
- [73] Karraker, K. A., Radke, C. J., *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2002**, 96, 231.
- [74] Muruganathan, R. M., Krustev, R., Ikeda, N., Müller, H. J., *Langmuir*, **2003**, 19, 3062.
- [75] Khristov, K., Exerowa, D., Yankov, R., *Coll. Surf. A*, **1997**, 129-130, 257.
- [76] Schubert, K.-V., Strey, R., Kahlweit, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, 141, 21.

- [77] Schubert, K.-V., Strey, R., Kahlweit, M., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **1991**, *84*, 103.
- [78] Schlarmann, J., *Diplomarbeit*, Köln, **2001**.
- [79] Exerowa, D., *Kolloid-Zeitschrift*, **1969**, *232*, 703.
- [80] Marinova, K. G., Alargova, R. G., Denkov, N. D., Velev, O. D., Petsev, D. N., Ivanov, I. B., Borwankar, R. P., *Langmuir*, **1996**, *12*, 2045.
- [81] Manev, E.D., Pugh, R.J., *Langmuir*, **1991**, *7*, 2253.
- [82] Exerowa, D., Sheludko, A., in: *Chemistry, Physics and Application of Surface Active Substances*, Vol. II, J. Th. G. Overbeek (ed.), Gordon & Breach Sci. Publ., London, **1964**.
- [83] Manev, E., Sheludko, A., Exerowa, D., *Coll. Polym. Sci.*, **1974**, *252*, 586.
- [84] Waltermo, A., Manev, E., Pugh, R., Claesson, P., *J. Dispersion Sci. Technol.*, **1994**, *15*, 273.
- [85] Persson, C. M., Claesson, P. M., Lunkenheimer, K., *J. Coll. Interf. Sci.*, **2002**, *251*, 182.
- [86] Stubenrauch, C., *Tenside Surf. Det.*, **2001**, *38 (6)*, 350.
- [87] Monroy, F., Giermanska-Khan, J., Langevin, D., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1998**, *143*, 251.
- [88] Fruhner, H., Wantke, K.-D., Lunkenheimer, K., *Coll. Surf. A*, **2000**, *162*, 193.
- [89] Giasson, S., Kuhl, T.L., Israelachvili, J.N., *Langmuir*, **1998**, *14*, 891.
- [90] Krustev, R., Müller, H. J., *Langmuir*, **1999**, *15*, 2134.
- [91] Stubenrauch, C., Kashchiev, D., Strey, R., *J. Coll. Interf. Sci.*, **2004**, submitted.
- [92] Stubenrauch, C., Strey, R., *Langmuir*, **2004**, *20*, 5185.
- [93] Ninham, B. W., Parsegian, V. A., *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 4578.
- [94] Ederth, T., Claesson, P. M., Liedberg, B., *Langmuir*, **1998**, *14*, 4782.
- [95] Persson, C. M., Kumpulainen, A. J., *Coll. Surf. A*, **2004**, *233*, 43.
- [96] Persson, C. M., *Thesis*, Stockholm, **2002**.
- [97] Christenson, H. K., Claesson, P. M., *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **2001**, *91*, 391.
- [98] Persson, C. M., Claesson, P. M., Johansson, I., *Langmuir*, **2000**, *16*, 10227.
- [99] Kjellin, M., Claesson, P.M., Vulfson, E.N, *Langmuir*, **2001**, *17*, 1941.
- [100] Kjellin, U. R. M., Claesson, P. M., *Langmuir*, **2002**, *18*, 6754.
- [101] Kruglyakov, P. M., in: *Thin liquid films*, Ivanov, I. B. (ed.), Marcel Dekker, New York, **1988**.

- [102] Khristov, K. I., Krugljakov, P. M., Exerowa, D. R., *Coll. Polym. Sci.*; **1979**, 257, 506.
- [103] Khristov, K. I., Exerowa, D. R., Krugljakov, P. M., *Coll. Polym. Sci.*; **1983**, 261, 265.
- [104] Khristov, K., Exerowa, D., Malysa, K., in: *Foams, Emulsions and their Application*, Zitha, P., Banhart, J., Verbist, G. (editors), Verlag MIT Publishing, Bremen, **2000**.
- [105] Stubenrauch, C., Makievski, A. V., Khristov, K., Exerowa, D., Miller, R., *Tenside Surf. Det.*, **2003**, 40, 196.
- [106] Khristov, K., Exerowa, D., *Coll. Surf. A*, **1995**, 94, 303.
- [107] Khristov, K., Jachimska, B., Malysa, K., Exerowa, D., *Coll. Surf. A*, **2001**, 186, 93.
- [108] Khristov, K., Exerowa, D., Minkov, G., *Coll. Surf. A*, **2002**, 210, 159.
- [109] Paddy, J. F., *Theory of surface tension in surface and colloid science*, Vol. 1, Wiley-Interscience, **1969**.
- [110] Harkins, W. D., Jordan, H. F., *J. Colloid Interface Sci.*, **1930**, 52, 1751.
- [111] Toshev, B. V., Ivanov, I. B., *Coll. Polym. Sci.*, **1975**, 253, 558.
- [112] Scheludko, A., *Kolloid Zeit.*, **1957**, 155, 39.
- [113] Scheludko, A., Platikanov, D., *Kolloid Zeit.*, **1961**, 175, 150.
- [114] Scheludko, A., *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. Ser. B*, **1962**, 97.
- [115] Bormann, M., *Experimentalphysik Bd. 3*, Studienverlag Dr. N. Brockmeyer, Bochum, **1986**.
- [116] Duyvis, E. M., *Thesis*, Utrecht, **1962**.
- [117] White, L. R., *J. Coll. Interf. Sci.*, **1983**, 1, 286.
- [118] Ederth, T., *PhD Thesis*, Stockholm, **1999**.
- [119] Exerowa, D., Nikolova, A., *Langmuir*, **1992**, 8, 3102.
- [120] Toca-Herrera, J. L., Krustev, R., Müller, H.-J., Möhwald, H., *Coll. Polym. Sci.*, **2000**, 278, 771.
- [121] Keller, J. U., in: *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, de Gruyter, Berlin New York, **1977**.
- [122] Kammer, H.-W., Schwabe, K., in: *Thermodynamik irreversibler Prozesse*, VCH-Verlag, Weinheim, **1985**.
- [123] Köhler, W., *J. Chem. Phys.*, **1992**, 98, 660.

- [124] Perronace, A., Leppla, C., Leroy, F., Rousseau, B., Wiegand, S., *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 3718.
- [125] de Gans, B.-J., Kita, R., Müller, B., Wiegand, S., *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, 8073.
- [126] Brenner, H., Edwards, D. A., Wasan, D. T., in: *Interfacial transport processes and rheology*, Butterworth-Heinemann, Boston, **1991**.
- [127] Lyklema, J., persönliche Mitteilung.
- [128] Strey, R., Viisanen, Y., Aratono, M., Kratochvil, J.P., Yin, Q., Friberg, S.E., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 9112.
- [129] Lu, J. R., Li, Z. X., Thomas, R. K., Staples, E. J., Tucker, I., Penfold, J., *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 8012.
- [130] Lu, J. R., Li, Z. X., Thomas, R. K., Binks, B. P., Crichton, D., Fletcher, P. D. I., McNab, J. R., Penfold, J., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 5785.
- [131] Eastoe, J., Dalton, J., Rogueda, P., Sharpe, D., Dong, J., *Langmuir*, **1996**, *12*, 2706.



Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Reinhard Strey betreut worden.

Köln, den 2. März 2004



**Teilpublikationen:**

Stubenrauch, C., Schlarman, J., Strey, R., A disjoining pressure study of n-dodecyl- $\beta$ -D-maltoside foam films, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 4504; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 2736.

Schlarman, J., Stubenrauch, C., Strey, R., Correlation between film properties and the purity of surfactants, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 184.

Schlarman, J., Stubenrauch, C., Stabilization of foam films with non-ionic surfactants: Alkyl polyglycol ether compared with Alkyl polyglycosides, *Tenside Detergents Surfactants*, **2003**, 40, 190.

Stubenrauch, C., Rojas, O. J., Schlarman, J., Claesson, P. M., Interactions between non-polar surfaces coated with the non-ionic surfactant Hexaoxyethylene Dodecylether C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> and the origin of surface charges at the air/water interface, *Langmuir*, **2004**, 20, 4977.



## **Lebenslauf**

Geburtsdatum 16.04.1976  
Geburtsort Osnabrück  
Familienstand ledig

### **Schulbildung**

1982-1986 Franziskus-Grundschule Lohne  
1986-1988 Orientierungsstufe II Lohne  
1988-1995 Allgemeines Gymnasium Lohne  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

### **Studium**

1995 - 1996 Studium an der Hochschule für Musik zu Köln  
Studienrichtung: Instrumentalpädagogik, Hauptfach Blockflöte,  
Nebenfach Gesang

1996 - 2001 Studium der Chemie an der Universität zu Köln  
Abschluss: Diplom-Chemikerin lt. Zeugnis vom 02.07.2001  
Hauptfach Physikalische Chemie  
Titel der Diplomarbeit: "Gewinnung und Charakterisierung  
grenzflächenreiner Tenside"

Juli 2001 - Mai 2004 Promotion in Physikalischer Chemie an der Universität zu Köln  
zum Thema "Grenzflächenverhalten nichtionischer Tenside:  
Adsorption, Oberflächenkräfte, Filmstabilität".

Okt. 2002 / März 2003 Aufenthalte an der Königlich Technischen Hochschule in  
Stockholm, Schweden, in der Gruppe von Per Claesson zur  
Durchführung von Messungen an der MASIF-Apparatur.





