



Judith Schlarman (Autor)

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

Judith Schlarman

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



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2906>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

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].

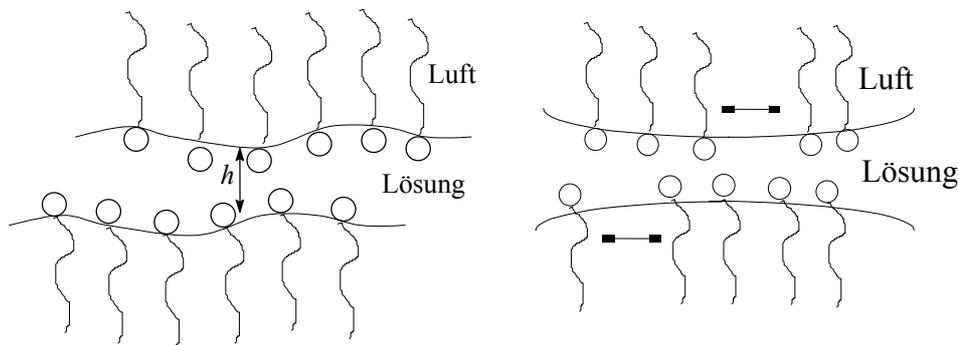


Abb. 1.1: Schematische Darstellung von Dickenvariationen im Film (links) und Konzentrationsvariationen an der Grenzfläche (rechts), wie sie in einem dünnen Film auftreten können.

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 σ wichtig, die Auskunft über die im Gleichgewicht an der Grenzfläche adsorbierte Tensidmenge gibt. Neben Untersuchungen an Monolayern im Gleichgewicht ist die dynamische Oberflächenspannung σ_{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.

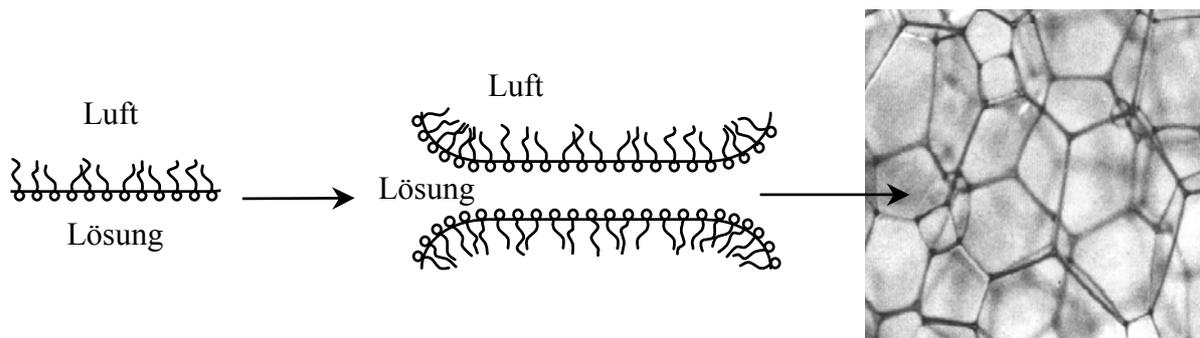


Abb. 1.2: Das Verhalten komplexer Systeme ist auf das Verhalten einfacher Systeme zurückzuführen. Die Eigenschaften eines tensidbeladenen Monolayers bestimmen unter anderem die Eigenschaften eines dünnen Flüssigkeitsfilms. Dessen Eigenschaften wiederum sind bedeutend für das Verhalten eines makroskopischen 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- β -D-Maltosid (β -C₁₂G₂) und die beiden Alkylpolyglykolether Hexaethylglykol-Monododecylether (C₁₂E₆) und Tetraethylglykol-Monododecylether (C₁₀E₄).

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

adsorbierten Tensids gibt. Zum anderen sollte die dynamische Oberflächenspannung σ_{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.