

Dynamische Grenzflächeneigenschaften wässriger Tensidlösungen



DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER
NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.) DER FAKULTÄT FÜR
CHEMIE UND PHARMAZIE

DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

Robert Weigl

aus Regensburg

2013

Promotionsgesuch eingereicht am: 26.02.2013

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Hubert Motschmann

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Georg Schmeer (Vorsitzender)
Prof. Dr. Hubert Motschmann
PD Dr. Hans Riegler
Prof. Dr. Alkwin Slenczka

Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum zwischen November 2009 und März 2013 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Regensburg verfasst.

Hiermit möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich im Laufe dieser Arbeit unterstützt und zum erfolgreichen Gelingen beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Hubert Motschmann für die Vergabe des sehr interessanten Themas und die jahrelange Unterstützung während der Entstehung der Arbeit. Hubert Motschmann hatte zu jeder Zeit ein offenes Ohr für Fragen und nahm sich stets Zeit für fachliche Diskussionen.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. Peter Karageorgiev für die tatkräftige Unterstützung bei den Untersuchungen mit der Summenfrequenz-Spektroskopie und für seine wertvollen und fachmännischen Ratschläge.

Zudem möchte ich mich bei Thomas Rück vom Sensorik - ApplikationsZentrum (SappZ) der Technischen Hochschule Regensburg für die Hilfestellung bedanken, die er mir bei den Untersuchungen mit dem Laservibrometer gegeben hat.

Ich bedanke mich auch bei den Mitarbeitern der Feinmechanik, der Glasbläserei und der Elektronikwerkstatt der Chemiefakultät, insbesondere bei den Herren Peter Fuchs, Gerhard Armer und Matthias Kainz. Sie standen mir bei technischen Schwierigkeiten und Fragestellungen jederzeit zur Seite. Zudem wurden von ihnen vielzählige mechanische und elektrische Bauteile mit viel Sachverstand angefertigt, ohne die ein Fortschreiten der Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Großer Dank gilt zuletzt all meinen Kolleginnen und Kollegen des Lehrstuhls, besonders Thomas Sonnleitner, Josef Eiblmeier und Rainer Müller, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die außeruniversitären Unternehmungen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	3
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Dilatationsrheologie von Grenzflächen	7
2.1.1	Grenzflächenelastizität	12
2.1.2	Grenzflächenviskoelastizität	15
2.2	Schäume und Schaumstabilität	16
2.2.1	Stabilität von Schäumen	17
2.2.2	Relation von Schaumstabilität und Grenzflächenviskoelastizität . .	21
3	Messung des Grenzflächendilatationsmoduls	23
3.1	Methode der oszillierenden Blase	24
3.2	Bestimmung der Schwingungsamplitude	28
3.3	Untersuchung der oszillierenden Blase mithilfe eines Laservibrometers . .	30
3.3.1	Funktionsprinzip des Laservibrometers PSV-400-M von Polytec . .	31
3.3.2	Ergebnisse der Untersuchungen	32
4	Weitere experimentelle Methoden	37
4.1	Grenzflächenspannung	37
4.2	Schaumstabilität und Schäumbarkeit	38
4.3	Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie	39
5	Experimenteller Teil	42
5.1	Aufgabenstellung und Zielsetzung	42

5.2	Einfluss von Grenzflächenviskoelastizität auf den Aufprall eines Tensid- tropfens	43
5.3	Einfluss von Ce^{4+} -Ionen auf Grenzflächenrheologie und Schaumstabilität einer Natriumdodecylsulfat-Lösung	49
5.3.1	Materialien und Experimente	50
5.3.2	Ergebnisse: Einfluss von Ce^{4+} auf Natriumdodecylsulfat	51
5.3.3	Diskussion der Ergebnisse	54
5.4	Polyethylenglykol-basierende Tenside: Einfluss der Kopfgruppe und Alkyl- Kettenlänge auf die Grenzflächenrheologie und Schaumstabilität	59
5.4.1	Materialien	60
5.4.2	Untersuchung der Grenzflächenspannung	61
5.4.3	Einfluss der Anzahl an Ethoxy-Einheiten auf die Eigenschaften von C_{10} -Polyethylenglykolen	62
5.4.4	Einfluss der Kohlenwasserstoff-Kettenlänge auf die Eigenschaften von Polyethylenglykolen	68
5.4.5	Konzentrationsabhängigkeit von Grenzflächenrheologie und Schaum- stabilität verschiedener Polyethylenglykole	76
5.4.6	Untersuchung der Schaumdichte und des Schaumzerfalls von Po- lyethylenglykolen verschiedener Kettenlängen	85
5.5	Einfluss von Tributylphosphat (TBP) auf die Oberflächeneigenschaften von C_{10} DMPO	89
5.5.1	Materialien und Experimente	90
5.5.2	Ergebnisse	90
5.6	Einfluss der Kohlenwasserstoff-Kettenlänge auf die Grenzflächeneigenschaf- ten von Phosphinoxiden	103
6	Zusammenfassung	110

1 Einführung

Tenside besitzen aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften einen wichtigen Stellenwert in vielen Bereichen unseres heutigen Lebens. In Lebensmitteln kommen sie in natürlicher Form vor, finden dort aber auch ihren Einsatz als Emulgatoren. Ihr Zusatz führt zu einer Verbesserung der Kneteigenschaften von Teigen oder sie werden als Geliemittel verwendet.¹⁻³ Bei Wasch- und Reinigungsmitteln sind sie dafür verantwortlich, dass Fett- und Schmutzpartikel gelöst werden.⁴⁻⁶ Auch in der Industrie ist der Gebrauch von Tensiden in vielen Bereichen unumgänglich. Sie finden ihren Gebrauch zum Beispiel in der Papierindustrie,⁷⁻⁹ der Metallbearbeitung^{10,11} oder bei Dispergierungsprozessen und der Flotation.¹²⁻¹⁴

Aufgrund ihrer molekularen Asymmetrie lagern sich Tensidmoleküle in wässrigen Lösungen spontan an der Oberfläche an. Dabei ragen die hydrophoben Reste aus der Lösung heraus, während die hydrophilen Kopfgruppen direkt an der Oberfläche zu finden sind. Bei löslichen Amphiphilen liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Grenzschicht und der Volumenphase vor. Die spontane Anlagerung führt zu einer Veränderung vielzähliger Eigenschaften, wie der Grenzflächenspannung oder des Grenzflächenelastizitäts- beziehungsweise Grenzflächendilatationsmoduls.¹⁵

Die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung wird durch die typischen Adsorptionsisotherme dargestellt, die schematisch in Abbildung 1.1 wiedergegeben sind. Die Zunahme der Tensidkonzentration führt zu einer Abnahme der Grenzflächenspannung, da sich die Moleküle bevorzugt an der Grenzfläche anlagern. Sobald die Grenzfläche vollständig belegt ist, lagern sich die Amphiphile zu sogenannten Mizellen zusammen. Oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration bleibt nicht nur die Grenzflächenspannung konstant, sondern es kommt zu einer Veränderung der Konzentrationsabhän-

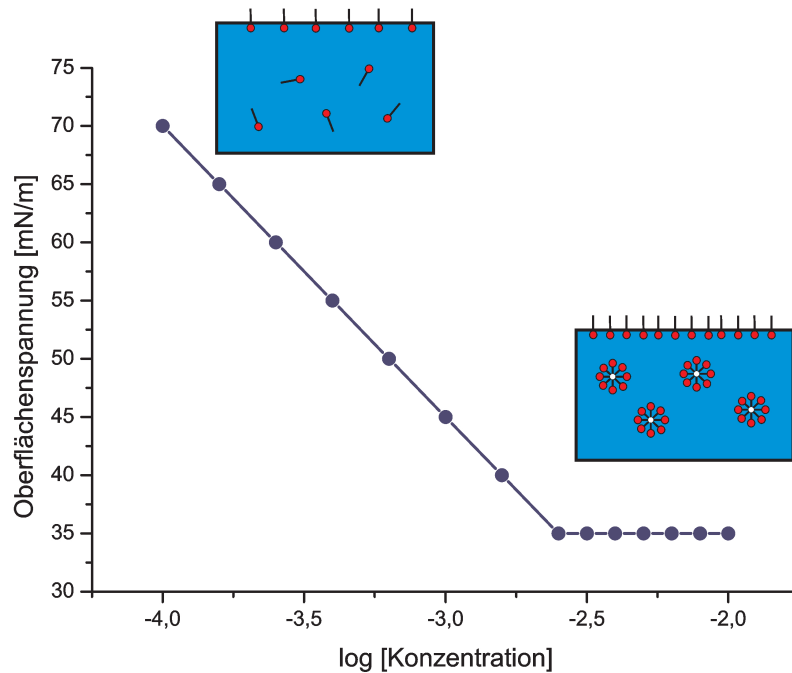


Abbildung 1.1 – Verlauf der Grenzflächen­spannung einer Tensidlösung in Abhängigkeit der Konzentration. Sobald die Grenzfläche vollständig besetzt ist, kommt es zu einer Aggregation der Amphiphile.

gigkeit vieler weiterer Eigenschaften, zum Beispiel der Leitfähigkeit.¹⁶

Thermodynamische Größen werden mitunter falsch beziehungsweise überinterpretiert, beispielsweise bei der Oberflächen­spannung von Elektrolytlösungen. So zeigen deren Adsorptionsisotherme, die schematisch in Abbildung 1.2 dargestellt sind, eine Zunahme der Grenzflächen­spannung. Die alleinige Interpretation des Verlaufs lässt auf eine Verarmung an der Grenzschicht schließen. Verschiedene Untersuchungen konnten jedoch beweisen, dass an der Grenzschicht ein nichtmonotones Konzentrationsprofil vorliegt.^{17–20} Das Integral über die gesamte Schicht gibt dagegen eine zur Volumenphase verringerte Konzentration wieder, die die positive Steigung der Grenzflächen­spannung erklärt.

Im Gegensatz zur Oberflächen­spannung spiegelt die Grenzflächen- oder Dilatationsrheologie Nichtgleichgewichtszustände wider. Sobald sich die Grenzschicht eines Tensidsystems in einem Nichtgleichgewichtszustand befindet, kommt es zu Relaxationsprozessen zwischen Volumenphase und Grenzschicht, die durch das Grenzflächendilatations-

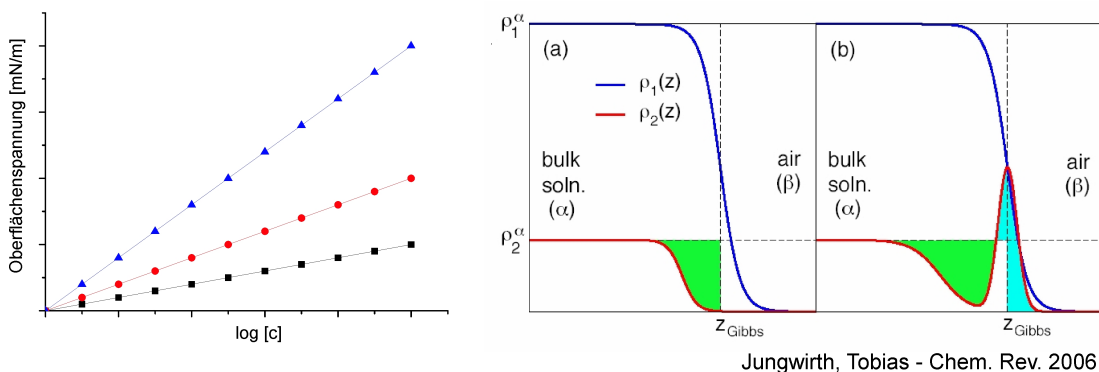


Abbildung 1.2 – Links: Grenzflächenspannung von Elektrolytlösungen. Eine Erhöhung der Konzentration führt zu einem Anstieg der Grenzflächenspannung. Rechts: Nichtmonotoner Konzentrationsverlauf von geladenen Teilchen an der Wasser-Luft-Grenzschicht.

modul E beschrieben werden. Diese Eigenschaften spielen vor allem bei dynamischen Prozessen eine wichtige Rolle, zum Beispiel in der Stabilisierung von Schäumen oder auch in der Mikrofluidik.^{21,22}

Im folgenden Kapitel wird zunächst der theoretische Hintergrund erklärt, auf dem die Grenzflächenrheologie basiert. Danach erfolgt eine genaue Beschreibung der „Oscillating Bubble Technique“, mit der alle für die Dilatationsrheologie relevanten Parameter wässriger Tensidsysteme bestimmt werden können (Kapitel 3). Ein Teil der Arbeit bestand darin, den Aufbau der Apparatur zu verbessern. Deshalb wird in Kapitel 3.2 beschrieben, wie mithilfe der Installation einer Hochgeschwindigkeitskamera die Reproduzierbarkeit der Messungen erhöht werden konnte. Da die oszillierende Blase ein gegenüber äußeren Einflüssen sehr empfindliches System darstellt, wurde das Kammerdesign optimiert und mithilfe eines Schwingungsvibrometers untersucht, ob Kammer-schwingungen und externe Einflüsse die Messergebnisse beeinflussen (Kapitel 3.3).

Dem apparativen Teil dieser Arbeit folgt die Untersuchung verschiedener Tensidsysteme, um Einflüsse der Molekülstruktur auf die Grenzflächenrheologie und Schaumstabilität zu erfassen. Dazu wird in Kapitel 5.3 beschrieben, wie hoch geladene Cer^{4+} -Ionen die Grenzflächeneigenschaften des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat beeinflussen. In Kapitel 5.4 wird gezeigt, wie Grenzflächenrheologie und Schaumstabilität mit der Struktur und der Zahl an EO-Einheiten von Polyethylenglykolen zusammenhängen.

Zuletzt wird in den Kapiteln 5.5 und 5.6 die Grenzflächenrheologie und Schaumstabilität von Phosphinoxiden dargestellt und der Einfluss des Antischäumers Tributylphosphat auf diese erklärt. Zudem wird in Kapitel 5.2 der Aufprall eines fallenden Tensid-Tropfen auf eine Wasseroberfläche untersucht, um die Auswirkung der Grenzflächenrheologie darauf zu erfassen, da neue Erkenntnisse über die Eigenschaften des Tropfenaufpralls dabei helfen können, Formulierungen für industrielle Prozesse zu optimieren. Ein Beispiel hierfür sind Pflanzenschutzmittel, deren Qualität im wesentlichen von der Menge beeinflusst wird, die auf dem Blatt haften bleibt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Dilatationsrheologie von Grenzflächen

Die Zugabe von Amphiphilen in eine wässrige Lösung führt zu einer spontanen Anlagerung an der Oberfläche und damit zu einer Abnahme der Grenzflächenspannung. Diese Eigenschaft von Tensiden wurde bereits in der Einleitung beschrieben und ist in Abbildung 1.1 graphisch dargestellt. Der resultierende Oberflächendruck Π ist durch die Differenz der Grenzflächenspannung der reinen Wasseroberfläche γ_{H_2O} und der Grenzflächenspannung der mit Tensid bedeckten Oberfläche γ_{ads} definiert.

$$\Pi = \gamma_{H_2O} - \gamma_{ads} \quad (2.1)$$

Die adsorbierten, löslichen Tensidmoleküle befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Volumenphase. Die Anreicherung von Tensidmolekülen an der Oberfläche wird durch den Oberflächenüberschuss Γ (mol/m^2) beschrieben, der proportional zur Ableitung der Grenzflächenspannung γ nach dem Logarithmus der Volumenkonzentration c ist.

$$\Gamma \propto \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \quad (2.2)$$

Unsere Vorstellung von einer Grenzphase geht davon aus, dass die Grenzschicht aus einem Monolayer und einem darunter liegenden Sublayer aufgebaut ist. In Abbildung 2.1 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass auch Amphiphile, die sich im Sublayer befinden, zu den Grenzflächeneigenschaften beitragen. Der Sublayer kann sich über mehrere Moleküllagen erstrecken und je nach Tensidsystem stark

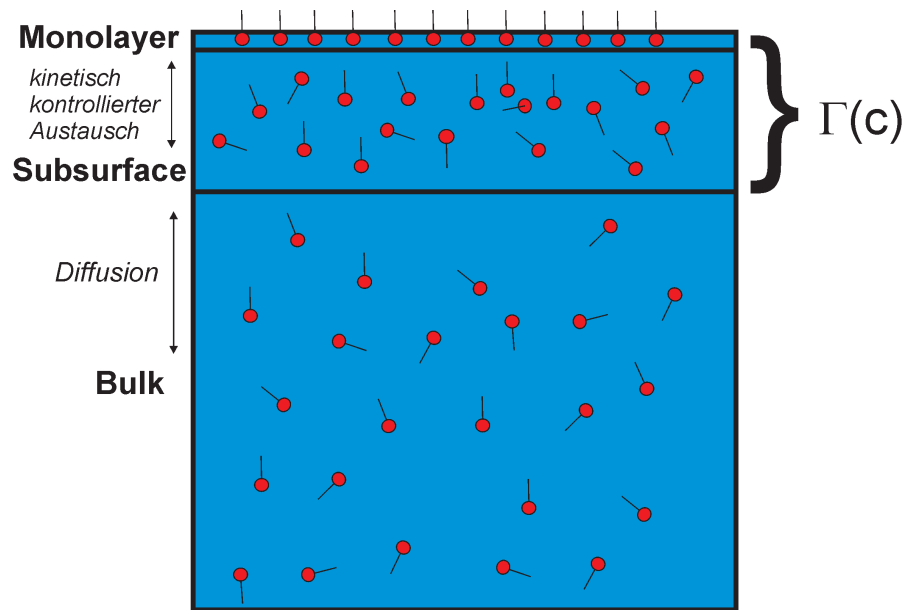


Abbildung 2.1 – Schematisches Modell einer Wasser-Luft-Grenzschicht. Sowohl die Tensidmoleküle in der obersten Monolage als auch im Sublayer tragen zu den Eigenschaften der Grenzfläche bei.

variieren.^{23–25}

Solange sich ein wässriges Tensidsystem im Gleichgewicht befindet, liegt in der Grenzschicht eine konstante Zahl an Tensidmolekülen $\Gamma(c)$ vor. Der Austausch von Molekülen wird zum einen durch Diffusion aus der Volumenphase und zum anderen durch kinetisch kontrollierten Austausch zwischen Sublayer und Monolayer bestimmt. Diese Austauschprozesse spielen eine entscheidende Rolle, sobald sich das System in einem Nichtgleichgewichtszustand befindet. Dabei beschreibt die Grenzflächenrheologie die Reaktion auf einen solchen Zustand.

Im Allgemeinen charakterisiert Rheologie das Deformations- und Fließverhalten von Materie. Untersucht wird dabei die Auswirkung von mechanischer Deformation auf Flüssigkeiten, Gase und Festkörper, aber auch auf Grenzflächen. Bei der Betrachtung eines Festkörpers ist die gerichtete Scherspannung σ_{st} (stress) proportional zur verursachten Längendeformation ϵ_{sr} (strain). Der Proportionalitätsfaktor ist hierbei das Dilatationsmodul des Festkörpers E_{Fk} .²⁶

$$\sigma = \epsilon \cdot E_{Fk} \quad (2.3)$$

In Analogie zur Bulk-Rheologie ist das Oberflächendilatationsmodul E definiert als die Änderung des Oberflächendrucks Π , verursacht durch eine Vergrößerung oder Verkleinerung der relativen Oberfläche $\Delta A/A$.²⁷

$$E = -A \frac{\partial \Pi}{\partial A} = -\Gamma \frac{\partial \Pi}{\partial \Gamma} \quad (2.4)$$

Somit beschreibt das Oberflächendilatationsmodul die Reaktion des Systems, also die Anpassung der Grenzflächenspannung nach einer Dilatation der Oberfläche. Daraus lässt sich ablesen, dass zur Charakterisierung des Oberflächendilatationsmoduls E die Bestimmung der dynamischen Grenzflächenspannung während einer harmonischen Expansion beziehungsweise Kompression nötig ist. So kann aus der relativen Flächenänderung $\Delta A/A$ und der daraus resultierenden Änderung der Grenzflächenspannung $\Delta \gamma$ das Oberflächendilatationsmodul bestimmt werden.

$$E = -\Delta \gamma \frac{A}{\Delta A} \quad (2.5)$$

Da eine Phasenverschiebung zwischen der Änderung der Oberfläche und der daraus resultierenden Änderung der Grenzflächenspannung auftreten kann, ist das Oberflächendilatationsmodul eine komplexe Funktion, die von der Frequenz und der Konzentration abhängig ist:

$$E(\omega, c) = E(\omega, c) \exp(i\phi(\omega, c)) \quad (2.6)$$

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dass zur Untersuchung von Dilatationsrheologie ein experimenteller Aufbau nötig ist, mit dem zum einen die Änderung der Oberfläche $\Delta A/A$ und zum anderen die Änderung der Grenzflächenspannung $\Delta \gamma$ detektiert werden kann. Die einfachste denkbare Messanordnung stellt die Filmwaage dar, deren Schema in Abbildung 2.2 gezeigt wird. Hierbei kann ein beweglicher Balken die Oberfläche einer Tensidlösung vergrößern beziehungsweise verkleinern. Gleichzeitig wird die Änderung

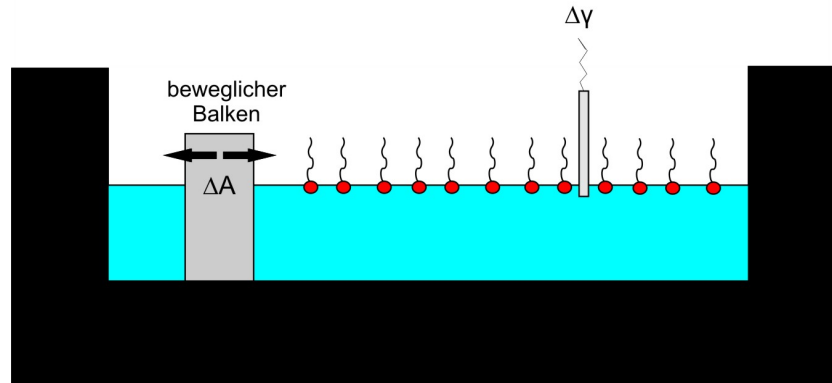


Abbildung 2.2 – Schema der Filmwaage: Ein beweglicher Balken vergrößert/verkleinert die Oberfläche. Der Oberflächendruck wird mit Hilfe einer Mikrowaage anhand der Wilhelmy-Methode bestimmt.

des Oberflächendrucks Π anhand der Wilhelmy-Methode bestimmt.²⁸

Allerdings können mit der Filmwaage nur äußerst langsame Frequenzen (bis etwa 0.1 Hz) untersucht werden, weshalb diese Methode für die meisten Amphiphile ungeeignet ist. Für die Untersuchung großer Moleküle, zum Beispiel Proteine, die sehr langsame Diffusionszeiten zwischen Volumenphase und Grenzschicht aufweisen, wird die achsensymmetrische Tropfenformanalyse (ADSA) verwendet. Die Form eines hängenden Tropfens wird dabei zum einen durch die Grenzflächenspannung und zum anderen durch die Erdanziehung beeinflusst. Durch Auswertung mithilfe der Gauß-Laplace-Gleichung kann somit die Änderung der Grenzflächenspannung nach einer Änderung der Oberfläche bestimmt werden. Diese Methode eignet sich allerdings nur für Frequenzen bis etwa 1 Hz.²⁹⁻³² Große Frequenzen ($>1\text{kHz}$) können durch die Anregung von Kapillarwellen an Oberflächen untersucht werden. Dies betrifft vor allem sehr kleine Moleküle, deren Austausch zwischen Oberfläche und Volumenphase in der Zeitskala unterhalb einer Millisekunde abläuft.³³⁻³⁵

Zur Untersuchung von Tensiden ist der Zugang zum mittleren Frequenzbereich zwischen 1 und 1000 Hz nötig. Zu diesem Zweck wurde die Methode der oszillierenden Blase entwickelt. An der Spitze einer Kapillare, die in eine abgeschlossene Kammer taucht, wird

eine halbkugelförmige Blase ausgebildet. Aufgrund der Krümmung liegt eine Druckdifferenz an der Grenzfläche vor. Die Blase wird nun zu einer harmonischen Oszillation angeregt, während ein Drucksensor die dynamische Änderung des Laplace-Drucks (Δp_L) innerhalb der Kammer detektiert. Durch Analyse der resultierenden Druckamplitude kann die dynamische Oberflächenspannung beziehungsweise das Oberflächendilatationsmodul über die Young-Laplace-Gleichung bestimmt werden:

$$\gamma(t) = p_L(t) \frac{r(t)}{2} \quad (2.7)$$

Die Wahl des richtigen Zeitfensters ist bei der Untersuchung löslicher grenzflächenaktiver Substanzen sehr wichtig, damit Austauschprozesse, die zwischen der Oberfläche und Volumenphase stattfinden, korrekt detektiert werden können. Die Zugabe eines löslichen Tensids zu einer wässrige Lösung führt dazu, dass sich eine bestimmte Menge in der Volumenphase löst, während sich der restliche Teil der Amphiphile im Sublayer und an der Oberfläche befindet. Dabei stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den gelösten und den adsorbierten Molekülen ein.

Eine Störung des Gleichgewichts, zum Beispiel durch Expansion und Kompression der Oberfläche, führt zu einem Nichtgleichgewichtszustand. Damit das System sein Gleichgewicht wiedererlangt, kommt es zu einer Adsorption beziehungsweise Desorption von Tensidmolekülen. Dieser Zusammenhang wird durch das Grenzflächenelastizitätsmodul E beschrieben, das die Reaktion des Systems ($\Delta\gamma$) auf einen Nichtgleichgewichtszustand (ΔA) wiedergibt.

Bei Oszillationen der Oberfläche, die deutlich langsamer sind als die molekularen Austauschprozesse, befindet sich der Monolayer im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Volumenphase. Somit zeigt die Grenzschicht keinen Widerstand gegenüber der Dilatation, also keine Elastizität ($E = 0$). Mit Erhöhung der Frequenz kann nur noch ein Teil der Tensidmoleküle der Auslenkung folgen, wodurch die lokale Oberflächenkonzentration vom thermodynamischen Gleichgewicht abweicht ($\Delta\Gamma$). Die daraus resultierende Abweichung der Oberflächenspannung beziehungsweise des Laplace-Drucks ($\Delta p \propto \Delta\gamma$) führt zu einer Zunahme des Oberflächendilatationsmoduls. Bei weiterer Erhöhung der

Frequenz wird schließlich eine Oszillationsgeschwindigkeit erreicht (bei etwa 100 Hz), die schneller ist als der molekulare Austausch zwischen Grenzschicht und Volumenphase. An diesem Punkt ist die Grenzfläche von der Volumenphase „entkoppelt“, weshalb E ein Maximum erreicht. Grenzschichten, deren Oberflächenelastizitätsmodul durch ein Plateau bei hohen Frequenzen gekennzeichnet ist, werden als „grenzflächenelastisch“ bezeichnet. Untersuchungen der dynamischen Grenzflächeneigenschaften haben jedoch gezeigt, dass eine Vielzahl an Tensidlösungen durch eine Zunahme des E-Moduls bei hohen Frequenzen gekennzeichnet ist. Deshalb werden diese Tensidsysteme als „grenzflächenviskoelastisch“ deklariert. Im Folgenden sollen beide Gruppen von Tensidsystemen im Detail betrachtet werden.

2.1.1 Grenzflächenelastizität

Bei elastischen Grenzflächen zeigt der Verlauf des Grenzflächendilatationsmoduls einen Anstieg bei kleinen Frequenzen. Diese Zunahme bedeutet, dass sich das System in diesem Frequenzbereich viskoelastisch verhält. Die daraus resultierenden dissipativen Verluste sind durch die Diffusion von Amphiphilen zwischen Grenzschicht und Volumenphase bestimmt. Bei hohen Frequenzen kann sich kein Gleichgewicht zwischen Monolayer und Volumenphase einstellen. Somit treten keine Austauschprozesse während der Oszillation auf, woraus resultiert, dass E ein Maximum erreicht. Diese Situationen sind schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass bei der Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit der oszillierenden Blase ein Unterschied zur Gibbs-Elastizität auftritt, die sich aus den Adsorptionsisothermen bestimmen lässt. Diese Abweichung kann durch den Einfluss des Sublayers erklärt werden.

Die Entwicklung des Oberflächendilatationsmoduls E ist in Abbildung 2.4 dargestellt (schwarze Vierecke). Bei kleinen Frequenzen bedingt die Bulk-Diffusion einen stetigen Anstieg, der stark abflacht und schließlich bei Frequenzen oberhalb von 100 Hz ein Plateau erreicht. Abbildung 2.5 zeigt den Verlauf der Phasenverschiebung. Der Austausch zwischen Oberfläche und Volumenphase bewirkt bei niedrigen Frequenzen dissipative Verluste, aus denen eine Phasendifferenz zwischen Dilatation der Oberfläche und Änderung der Grenzflächenspannung resultiert. Sobald keine molekularen Austauschprozesse

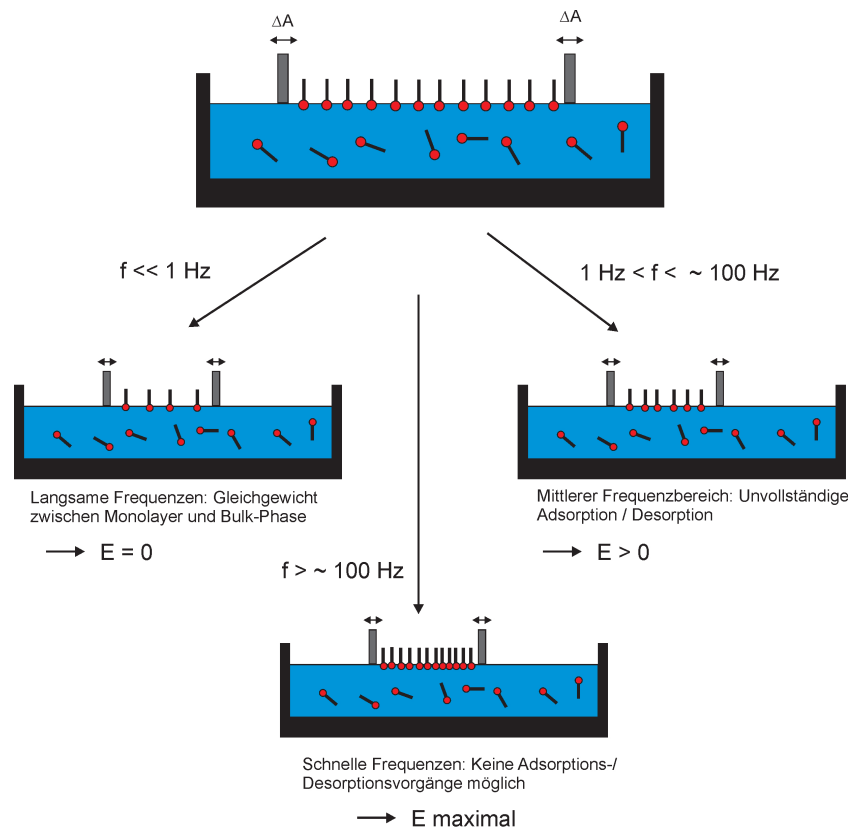


Abbildung 2.3 – Vorgänge bei Kompression/Expansion eines Monolayers. Bei langsamen Frequenzen ist der Monolayer im Gleichgewicht mit der Volumenphase. Mit Erhöhung der Frequenzen können immer weniger Moleküle der Auslenkung folgen, bis hin zu einer Frequenz bei der keinerlei Austauschprozesse mehr stattfinden.

mehr stattfinden können, zeigt die verschwindende Phasenverschiebung ($\phi \rightarrow 0$), dass keine dissipativen Verluste mehr auftreten.

Dieses Verhalten kann durch das Lucassen-van-den-Tempel-Hansen (LvdTH-Modul) beschrieben werden:³⁶

$$\epsilon_{LvdTH}(\omega, c) = E(\omega, c) \exp(i\phi(\omega, c)) = \epsilon_m \frac{1 + X + iX}{1 + 2X + 2X^2} \quad (2.8)$$

$\omega = 2\pi f$ gibt die Frequenz an, $\epsilon_m = -\frac{d\gamma}{d \ln \Gamma}$ die Elastizität des Monolayers und $X = \sqrt{\frac{D(dc/d\Gamma)^2}{2\omega}}$ ist ein Koeffizient, der den durch Diffusion kontrollierten Austausch zwischen Volumenphase und Monolayer bestimmt.^{37,38}

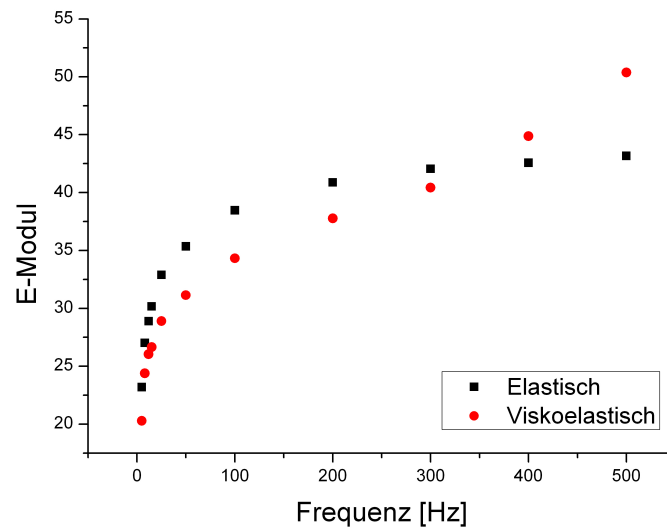


Abbildung 2.4 – Verlauf des E-Moduls bei elastischem (schwarze Vierecke) und viskoelastischem (rote Kreise) Verhalten

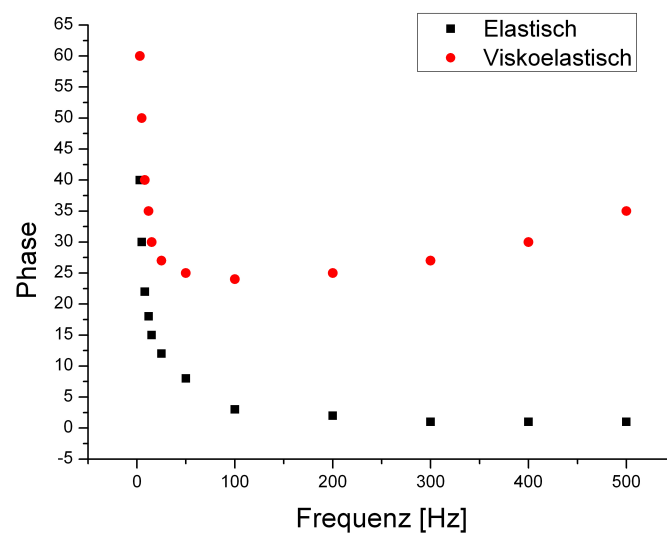


Abbildung 2.5 – Verlauf der Phasenverschiebung bei elastischem (schwarze Vierecke) und viskoelastischem (rote Kreise) Verhalten

Dieses Modell beruht auf der Annahme, dass die Grenzfläche aus einem Monolayer aufgebaut ist, der sich mit der darunter liegenden Volumenphase im Gleichgewicht befindet. Das thermodynamische Gleichgewicht soll sich nach Auslenkung durch Expansion oder Kompression unverzüglich einstellen. Dies bedeutet, dass die Oberflächenkonzentration Γ nur von der Tensidkonzentration abhängig ist. Das führt zu folgenden Charakteristiken

für ϵ_{LvdTH} nach Gleichung 2.8: Bei kleinen Frequenzen ($\omega \ll \omega_g$) besitzt das Oberflächendilatationsmodul niedrige Werte, steigt jedoch mit zunehmender Frequenz an. Bei sehr hohen Frequenzen ($\omega \gg \omega_g$) erreicht ϵ_{LvdTH} ein Plateau mit $\epsilon_{LvdTH} = \epsilon_m$, was bedeutet, dass sich die adsorbierten Tensidmoleküle gemäß eines unlöslichen Monolayers verhalten. Der Betrag und der Frequenzbereich, in dem dieses Plateau erreicht wird, ist im Allgemeinen von den molekularen Eigenschaften und der Konzentration des jeweiligen Amphiphils abhängig.

2.1.2 Grenzflächenviskoelastizität

Bei viskoelastischem Verhalten ist das Elastizitätsmodul E durch einen Anstieg bei hohen Frequenzen gekennzeichnet. Darüber hinaus liegt über dem gesamten Frequenzbereich eine Phasenverschiebung $\phi > 0^\circ$ vor. In den Abbildungen 2.4 und 2.5 (rote Kreise) ist diese Charakteristik veranschaulicht. Oftmals zeigen elastische und viskoelastische Grenzflächen bei niedrigen Frequenzen einen ähnlichen Verlauf, erst bei hohen Frequenzen macht sich ein deutlicher Unterschied bemerkbar. Während bei niedrigen Frequenzen viskoelastisches Verhalten durch Bulk-Diffusion bestimmt ist, kann bei Frequenzen über 100 Hz nur ein anderer Mechanismus für das Zustandekommen von Grenzflächenviskoelastizität verantwortlich sein, da die Grenzschicht in diesem Frequenzbereich von der Volumenphase entkoppelt ist. Es muss also zu einer Dissipation von Energie innerhalb der Grenzschicht kommen, die durch die intrinsische Oberflächenviskosität κ definiert wird. Dieser Mechanismus wurde bereits durch Oberflächenkompressibilität,³⁹ Oberflächenreaktionen⁴⁰ oder Reorientierung von Tensiden⁴¹ dargestellt. Jedoch kann keines dieser Modelle Grenzflächenviskoelastizität bei großen Frequenzen vollständig erklären.

Um den Anstieg des Elastizitätsmoduls E bei hohen Frequenzen zu beschreiben, muss das „LvdTH-Modul“ mit der intrinsischen Oberflächendilatationsviskosität κ erweitert werden. Zudem wird in der Funktion für X der Nichtgleichgewichtszustand innerhalb der Grenzschicht berücksichtigt, so dass X mit $\Psi = h(\omega)X$ ersetzt wird. $h(\omega)$ ist eine Funktion die den molekularen Austausch zwischen Monoschicht und Sublayer beschreibt.^{42,43} Somit ergibt sich folgende Funktion:⁴⁴

$$\epsilon'_{LvdTH}(\omega, c) = E(\omega, c) \exp(i\phi(\omega, c)) = \epsilon_m \frac{1 + \Psi + i\Psi}{1 + 2\Psi + 2\Psi^2} + i\kappa\omega \quad (2.9)$$

2.2 Schäume und Schaumstabilität

Ein Schaum ist eine Dispersion, in der Gas in Form von kleinen Bläschen in einer Flüssigkeit, einem Feststoff oder in einem Gel dispergiert ist.⁴⁵ Stabile Schäume können nur dann generiert werden, wenn sich grenzflächenaktive Substanzen an deren Wasser-Luft-Grenzfläche anlagern. Bei Flüssigkeiten lassen sich Schäume in zwei verschiedene Strukturen unterteilen, was in Abbildung 2.6 zu erkennen ist: in Kugelschaum und Polyederschaum. Die Kugelschaum-Struktur liegt direkt nach beziehungsweise während der Bildung eines Schaums vor und besteht aus Bläschen, die in in einer Flüssigkeit dispergiert sind.

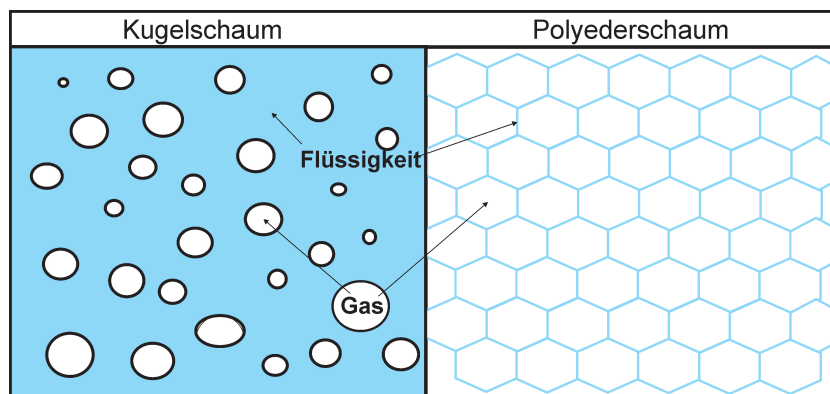


Abbildung 2.6 – Schematische Darstellung von Kugel-, beziehungsweise Polyederschaum. Kugelschäume bestehen aus Bläschen, die z.B. in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Polyederschäume bestehen aus polyedrischen Gaszellen, deren Wände über *Plateau-Borders* verbunden sind.

Diese Struktur bleibt jedoch nicht bestehen, stattdessen bilden sich daraus polyedrische, wabenförmige Gaszellen mit Wänden, die aus einem Flüssigfilm (Schaumlamelle) bestehen, an dessen Oberfläche grenzflächenaktive Substanzen adsorbiert sind. In der Polyederschaum-Struktur grenzen die Zellen über sogenannte *Plateau-Borders* aneinander (Abbildung 2.7). Durch die Krümmung der Grenzfläche ist der Druck innerhalb

dieser Plateau-Borders verringert, wodurch ein Fluss hervorgerufen wird, der schließlich zur Ausdünnung des Films führt.⁴⁶

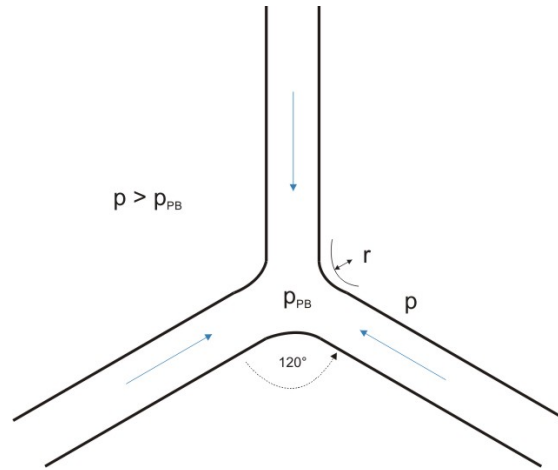


Abbildung 2.7 – Struktur eines *Plateau-Borders*. Die Druckdifferenz führt zu einem Strom von Flüssigkeit, aus dem die Ausdünnung der Lamelle resultiert.

Aufgrund ihrer großen Oberfläche besitzen Schäume eine sehr hohe Gibbs-Energie, die sich beim Zerfall stark verringert. Aus diesem Grund sind Schäume thermodynamisch instabil und können ausschließlich kinetisch stabilisiert werden. Schäume lassen sich deshalb anhand zweier verschiedener Typen klassifizieren – instabile und metastabile Schäume. Instabile Schäume brechen sofort zusammen, während metastabile Schäume über Tage, Wochen und sogar Jahre bestehen können. Klassische Beispiele für instabile und metastabile Schäume sind Champagner und Bier.⁴⁷

2.2.1 Stabilität von Schäumen

Wie bereits dargestellt wurde, bilden sich in Schäumen planparallele Filme aus, die über *Plateau-Borders* verbunden sind. Aufgrund der Krümmung ist der Druck innerhalb der *Plateau-Borders* im Vergleich zum Druck in der Schaumlamelle verringert. Diese Druckdifferenz führt zu einem Flüssigkeitsstrom, wodurch die Lamelle ausdünn, bis schließlich eine kritische Dicke erreicht wird ($50-100 \text{ \AA}$) und der Film reißt. Auch externe Einflüsse, die zur Dehnung der Lamelle führen, können den Zerfall verursachen. Zudem begünstigt die Erdanziehung das Abfließen von Flüssigkeit (Drainage), aus der schließlich

eine Abnahme der Lamellendicke resultiert.

Eine weitere Ursache, die den Zerfall von Schaumlamellen hervorruft, ist der Laplace-Druck. Die reziproke Abhängigkeit von Druck und Blasenradius bedingt, dass eine Abnahme der Bläschengröße zu einer Zunahme des Drucks im Inneren führt. Die daraus resultierende Druckdifferenz kann zur Ausdehnung einer Zelle und schließlich zur Fusion benachbarter Zellen führen (Disproportionierung). Jedoch muss eine Disproportionierung von Schäumen nicht zwingend zum Zusammenbruch führen, da in Polyederschäumen die Druckdifferenz zwischen benachbarten Zellen oftmals nur sehr gering ist.⁴⁸

Bei Schäumen, die in Säulen gebildet werden, brechen so oftmals höhere Bereiche schneller zusammen, während tiefere Regionen deutlich länger stabil sind. Offensichtlich dünnen die Lamellen in diesen Regionen schneller aus. Abbildung 2.8 stellt den Verlauf eines Schaumzerfalls schematisch dar:

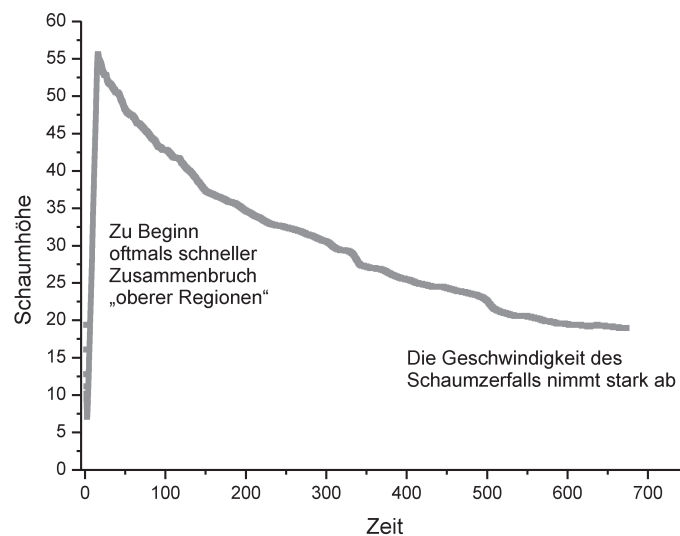


Abbildung 2.8 – Schematischer Verlauf des Schaumzusammenbruchs in einer Säule. In oberen Regionen bricht der Schaum oftmals sehr schnell zusammen. Mit abnehmender Höhe nimmt der Schaumzerfall meist stark ab, so dass „Schaumreste“ geringer Höhe oftmals extrem lange bestehen bleiben.

Da verschiedene Eigenschaften und Effekte zur Schaumstabilität beitragen, gibt es sehr

viele Systeme, die trotz der zahlreichen destabilisierenden Einflüsse Schäume mit sehr hoher Lebensdauer ausbilden können. Im Folgenden sind die wichtigsten Mechanismen erklärt, die eine Stabilisierung von Schaumlamellen bewirken:

1. Bulk-Viskosität: Eine erhöhte Viskosität verlangsamt den Fluss innerhalb der Schaumlamelle und damit die Ausdünnung. Zudem werden äußere und innere Einflüsse, die das Gleichgewicht stören, gedämpft.⁴⁹
2. Grenzflächen-Viskosität: Grenzflächen-Viskosität spiegelt die Relaxationsvorgänge nach Störung des Gleichgewichts wider. Zudem ist sie ein Maß für die Energie, die in der Grenzschicht dissipiert wird. In viskoelastischen Schaumlamellen werden dadurch äußere Einflüsse gedämpft, wodurch die Stabilität des Schaums erhöht wird.⁴⁶ Zudem wurde anhand des Moleküls Dimethylpyridiniumbromid gezeigt, dass dieses Amphiphil nur dann Schäume ausbilden kann, falls die Tensidlösung grenzflächenviskoelastischen Charakter besitzt.⁵⁰
3. Gibbs-Marangoni-Effekt: Bei Ausdünnung oder Dehnung der Lamelle vergrößert sich deren Oberfläche, wodurch eine lokale Abreicherung von Amphiphilen und somit eine Erhöhung der Oberflächenspannung bewirkt wird. Allerdings besitzt das System einen Widerstand, um der Ausdünnung entgegenzuwirken. Dieser Widerstand wird durch das Oberflächendilatationsmodul E beschrieben und spiegelt die Fähigkeit des Films wider, die Grenzflächenspannung bei Auslenkung aus dem Gleichgewicht wiederherzustellen. Also kennzeichnet E die Fähigkeit des Film dem „Reißen“ entgegenzuwirken. In Analogie zu Gleichung 2.5 ist das Oberflächendilatationsmodul des Schaumfilms gegeben als:

$$E_{Film} = -2 \frac{d\gamma}{d \ln l} \quad (2.10)$$

l gibt die Dicke des Films an, der Faktor 2 berücksichtigt die beiden Oberflächen der Schaumlamelle. Somit ist E sowohl von der Filmdicke als auch von der Oberflächenkonzentration abhängig. Bei Dehnung einer Schaumlamelle entsteht ein Oberflächenspannungsgradient, dem der Marangoni-Effekt durch Induktion ei-

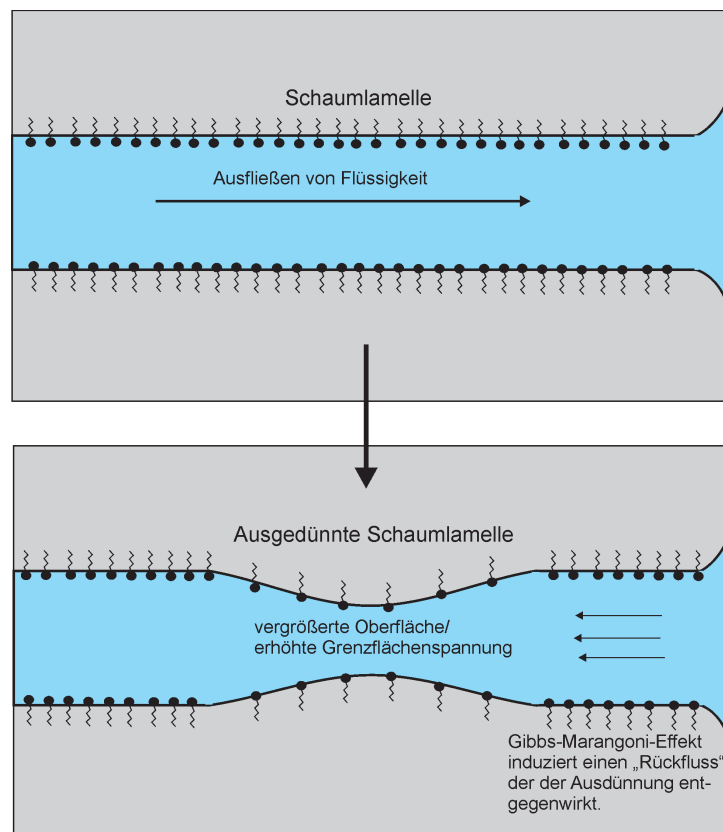


Abbildung 2.9 – Gibbs-Marangoni-Effekt: Durch die Ausdünnung der Schaumlamelle entsteht ein lokaler Gradient der Oberflächenspannung. Ein Rückfluss von Tensid- und Wassermolekülen bewirkt die Wiederherstellung der ursprünglichen Filmdicke.

nes Rückflusses von Tensid- und Wassermolekülen entgegenwirkt. Dadurch kann die ursprüngliche Dicke einer Schaumlamelle wiederhergestellt werden. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt.⁵¹

Bei niedriger Tensidkonzentration an der Oberfläche, ist dieser Gradient zu gering um der Zerstörung der Schaumlamelle entgegenzuwirken. Bei sehr konzentrierten Lösungen wird der Gradient durch schnelle Diffusion von Tensidteilchen aus der Volumenphase ohne Transport von Wassermolekülen abgebaut. Dadurch bleibt der ausgedünnte Film bestehen. Somit besitzt jedes Tensid eine Konzentration, bei der die Schaumstabilität ein Maximum erreicht.⁴⁶

4. Spaltdruck (*Disjoining Pressure*): In einer Schaumlamelle liegen neben dem Ka-

pillardruck auch weitere Wechselwirkungen vor: elektrostatische Abstoßung der beiden Monolayer, van-der-Waals-Wechselwirkungen und sterische Abstoßung. Zusammen ergibt sich daraus der Spaltdruck $\Pi_d = \Pi_{el} + \Pi_{vdw} + \Pi_{st}$. Der Spaltdruck ist sowohl vom Packungsgrad als auch von der Art des Tensids abhängig und kann beispielsweise durch Elektrolytzugabe beeinflusst werden. Stabile Schaumfilme lassen sich ausbilden, falls der Kapillardruck durch den Spaltdruck kompensiert wird. Dadurch kann die Existenz von Newton-Black-Films und Common-Black-Films beschrieben werden.⁴⁶

2.2.2 Relation von Schaumstabilität und Grenzflächenviskoelastizität

Eine zentrale Frage in dieser Arbeit ist, welchen Einfluss die Grenzflächenrheologie auf die Eigenschaften von Schaumlamellen besitzt. Im vorherigen Abschnitt wurde der stabilisierende Effekt dissipativer Prozesse, die in der Grenzschicht stattfinden, bereits kurz erläutert. Im Folgenden soll dieser Zusammenhang nochmals genauer betrachtet werden.

Wie in Kapitel 2 dargestellt, spiegelt Grenzflächenrheologie die Reaktion des Systems wider, sobald sich die Grenzfläche in einem Nichtgleichgewichtszustand befindet. Demnach gibt das Grenzflächendilatationsmodul E den Zusammenhang zwischen einer Dilatation (ΔA) und der Antwort des Systems ($\Delta\gamma$) wider. Zwischen ΔA und $\Delta\gamma$ kann eine Phasenverschiebung ϕ auftreten, die durch dissipative Verluste bewirkt wird. Bei langsamen Dilatationen ist dieser Verlust durch Bulkdiffusion bestimmt, während bei sehr schnellen Expansions- beziehungsweise Kompressionszyklen ($f > 100$ Hz) nur Prozesse innerhalb des Sublayers die Dissipation von Energie bewirken können.

Mechanische und thermische Störungen, die sich entlang einer Schaumlamelle ausbreiten, können deren Reißen verursachen. Zudem sind oftmals nur minimale Deformationen ausreichend, um den Zerfall des Schaumfilms hervorzurufen. Die Geschwindigkeit dieser Deformationen und die Zerfallsgeschwindigkeit der Lamelle liegen dabei im Bereich weniger Millisekunden beziehungsweise darunter – also in einem Bereich, in dem Austauschprozesse zwischen Grenzfläche und Volumenphase nicht zur Stabilisierung beitragen können. Damit diese Störungen gedämpft werden, muss es zu einer Dissipation von Energie im Bereich des Sublayers kommen. Somit sollten Tensidlösungen mit visko-

elastischen Grenzflächen stabilere Schäume ausbilden als Tenside, die elastische Grenzflächen hervorbringen.^{52–54} Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit bei der Analyse der Grenzflächenrheologie besonders die Charakteristik bei hohen Frequenzen betrachtet.

Die Dilatationsrheologie wird vor allem bei der Stabilität von *wet foams* eine Rolle spielen, in denen die Schaumlamellen sehr dick sind und folglich viel Wasser enthalten. Nur dann ist der Abstand beider Grenzflächen groß genug, so dass die gegenseitigen Wechselwirkungen beider Tensid-Monolayer vernachlässigt werden können. Infolgedessen kann eine Schaumlamelle in *wet foams* wie eine doppelte Wasser-Luft-Grenzfläche betrachtet werden. Sobald die Lamellen ausgedünnt sind, ist die stabilisierende Wirkung vor allem durch den *Disjoining-Pressure* bestimmt. In Abbildung 2.10 wird eine Schaumlamelle vor und nach dem Ausdünnen gezeigt.

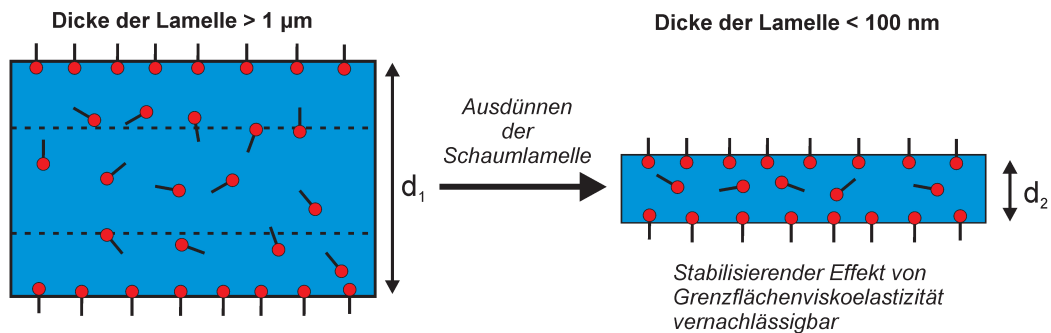


Abbildung 2.10 – Einfluss des Sublayers auf die Stabilität einer Schaumlamelle: Dissipative Prozesse im Sublayer können nur dann zum Tragen kommen, falls die Schaumlamelle eine ausreichende Dicke besitzt. Sobald eine kritische Dicke unterschritten wird, spielt Grenzflächenviskoelastizität nur noch eine untergeordnete Rolle.

Folglich ist zu erwarten, dass Grenzflächendilatationsrheologie direkt nach der Schaumbildung für die Stabilisierung verantwortlich ist. Schäume enthalten zu Beginn noch sehr viel Wasser und liegen in der Kugelschaum-Struktur vor. Sobald die Ausdünnung fortgeschritten ist und ein Übergang in die Polyederschaum-Struktur stattgefunden hat, ist der Abstand zwischen den beiden Monolagen so gering, dass der stabilisierende Effekt von Grenzflächenrheologie vernachlässigt werden kann.

3 Messung des Grenzflächendilatationsmoduls

Zur Bestimmung der Grenzflächenrheologie beziehungsweise des Grenzflächendilatationsmoduls E muss zum einen die relative Änderung der Oberfläche $\Delta A/A$ und zum anderen die daraus resultierende Änderung der Oberflächenspannung $\Delta\gamma$ bestimmt werden. Um Austauschprozesse im mittleren Frequenzbereich erfassen zu können, wurde die Methode der oszillierenden Blase entwickelt. Mithilfe dieser Methode können molekulare Austauschprozesse von Tensiden untersucht werden, die im Zeitfenster zwischen einer Millisekunde und einer Sekunde liegen.

In dieser Untersuchungsmethode wird eine halbkugelförmige Blase (Durchmesser = 0.3 mm) zu einer harmonischen Oszillation angeregt und die daraus resultierende Änderung des Laplace-Drucks mithilfe eines Drucksensors detektiert. Durch Auswertung der Amplitude und der Phasenlage kann das Grenzflächendilatationsmodul bestimmt werden.

Da die Methode der oszillierenden Blase sehr empfindlich gegenüber verschiedensten Einflüssen ist, wurde im Laufe dieser Arbeit eine Hochgeschwindigkeitskamera in das System integriert, um die Amplitude der Oszillation korrekt bestimmen zu können, woraus eine deutlich verbesserte Reproduzierbarkeit resultiert. Zusätzlich wurden mithilfe eines Schwingungsvibrometers äußere Einflüsse detektiert, die sich unter Umständen auf die Genauigkeit der Messungen auswirken können. Zunächst wird jedoch der Aufbau und die Funktionsweise der „Oscillating Bubble Technique“ erläutert, woraufhin in den weiteren Abschnitten eine Beschreibung aller Modifikationen und Untersuchungen folgt.

3.1 Methode der oszillierenden Blase

Das Grundprinzip der oszillierenden Blase ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Mithilfe einer Kapillare, die in die abgeschlossene Messkammer ragt, wird eine halbkugelförmige Blase ausgebildet. Ein Piezoaktuator erzeugt nun sinusförmige, harmonische Oszillationen der Blase mit einer genau definierten Amplitude ΔA . Ein Drucksensor, der am Boden der Kammer eingebaut ist, detektiert die daraus resultierende Druckänderung, die proportional zur Änderung der Oberflächenspannung ist ($\Delta p \propto \Delta \gamma$).

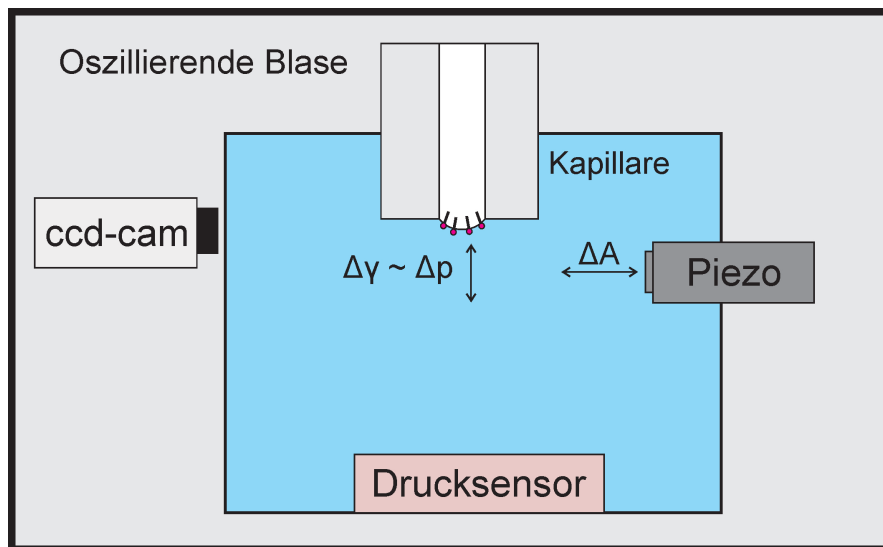


Abbildung 3.1 – Schema der oszillierenden Blase: Ein Piezoaktuator erzeugt eine harmonische Schwingung der Blase. Die daraus resultierende Druckänderung wird durch einen Drucksensor detektiert.

Aufgrund der Krümmung der Blase und dem daraus resultierenden Laplace-Druck liegt ein Druckunterschied zwischen dem Inneren der Kapillare und der Messkammer vor. Um nun eine dynamische Änderung des Drucks hervorzurufen, wird die Blase über einen hochauflösenden Piezoaktuator (P830.40, Physik Instrumente), auf den eine sinusförmige Wechselspannung mithilfe eines ADDA-Wandlers (ADwin-light-16, Jäger Computergesteuerte Messtechnik GmbH) übertragen wird, zu einer harmonischen Oszillation angeregt. Da die Flüssigkeit inkompressibel ist, wird die Amplitude des Piezoaktuators vollständig auf die Blase übertragen. Der ADDA-Wandler besitzt einen programmierba-

ren Prozessor, mit dessen Hilfe Prozesse in Echtzeit gesteuert werden können. Folglich werden alle zeitkritischen Aufgaben über diesen kontrolliert und die Daten anhand des Lock-in-Prinzips ausgewertet.

Aus den erzeugten Schwingungen der Blase resultiert eine harmonische Oszillation des Drucks in der Kammer, dessen Amplitude proportional zur Änderung der Oberflächenspannung $\Delta\gamma$ beziehungsweise zum Oberflächendilatationsmodul E und zur Änderung der Oberfläche $\Delta A/A$ ist ($\Delta p \propto \Delta\gamma = E \frac{\Delta A}{A}$). Die Druckänderung innerhalb der Kammer wird mit Hilfe eines Quarzkristall-Niederdrucksensors (Typ 7261, Kistler), der am Boden der Kammer eingebaut ist, detektiert. Da das erzeugte elektrische Wechselsignal schwach ist, wird es verstärkt und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit Hilfe der Lock-in-Technik gefiltert. So erfasst der Drucksensor zum einen die Änderung des Drucks, deren Amplitude proportional zum Oberflächendilatationsmodul ist. Zum anderen wird die Phasenverschiebung aufgezeichnet, die zwischen der Dilatation der Oberfläche ($\Delta A/A$, stress) und der Änderung der Grenzflächenspannung ($\Delta\gamma$, strain) auftreten kann. Das Prinzip der Bestimmung von E und ϕ ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

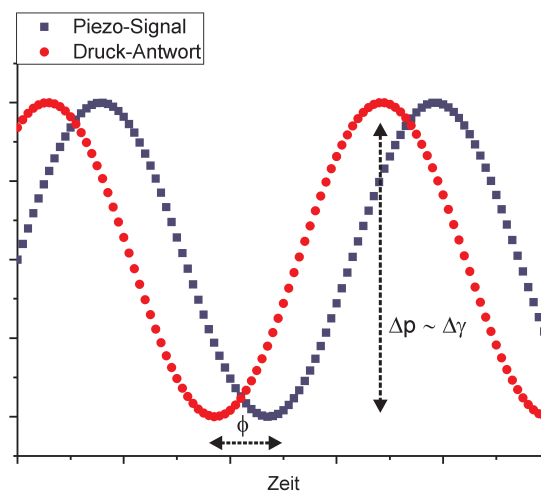


Abbildung 3.2 – Prinzip der Bestimmung des Grenzflächenelastizitätsmoduls E und der Phasenverschiebung ϕ . Die Amplitude der Druckantwort ist proportional zum E-Modul, während ϕ aus der Phasenverschiebung zwischen der Piezoschwingung und der Druckoszillation bestimmt wird.

Anhand Gleichung 3.1 ist zu erkennen, dass neben der Grenzflächenspannung zwei weitere Terme den Druck in der Kammer beeinflussen.

$$\Delta p = -\frac{2}{r_0} \Delta \gamma + 2 \frac{\gamma}{r_0^2} \Delta r + H(f) \quad (3.1)$$

Da diese beiden Beiträge zu abweichenden Messergebnissen führen, müssen Maßnahmen getroffen werden, um deren Einfluss zu eliminieren. Die Auswirkung des Radius-terms Δr wird durch die Verwendung einer halbkugelförmigen Geometrie der Blase minimiert. Der Hydrodynamik-Term $H(f)$ tritt erst bei Frequenzen oberhalb von 200 Hz in Erscheinung und kann mithilfe von Eichmessungen einer vollständig grenzflächenelastischen Tensidlösung normalisiert werden. Die dazu verwendete Decansäure (0.2 mmol/L) zeigt ein Plateau des E-Moduls und eine verschwindende Phasenverschiebung bei hohen Frequenzen. Im Experiment treten allerdings oberhalb von 200 Hz leichte Abweichungen auf, die dem Hydrodynamik-Beitrag zugeschrieben werden. Mithilfe dieser Eichmessung lassen sich somit alle weiteren Messungen normalisieren.

Die Kapillare besitzt einen Radius von etwa 0.3 mm. Aufgrund der reziproken Abhängigkeit zwischen Laplace-Druck und Kapillar- beziehungsweise Blasendurchmesser muss der Radius möglichst klein gehalten werden. Nur dann ist der Druck in der Kammer ausreichend groß, damit der Drucksensor die Druckänderungen detektieren kann. Bei einem Kapillarradius von 0.3 mm variiert die Amplitude des Drucks während der Oszillation zwischen 50 und 100 Pa. Die Amplitude ist dabei von der jeweiligen Änderung der Oberflächenspannung abhängig.

Die Kapillaren wurden vor ihrer Verwendung silanisiert und geschnitten, damit die Oberfläche im Inneren hydrophob ist, während ihr Äußeres hydrophil bleibt und somit gut von wässrigen Lösungen benetzt werden kann. Dadurch kann gewährleistet werden, dass die Blase in der richtigen Form fixiert ist und nicht über die Kante hinausragt, wie in Abbildung 3.3 zu erkennen ist.

Der kleine Kapillardurchmesser garantiert zwar einerseits ausreichend große Druckunterschiede, andererseits ist das System dadurch sehr gegenüber Temperatur- und Druckschwankungen innerhalb der Kammer anfällig. So dauert es oftmals über eine Stunde,

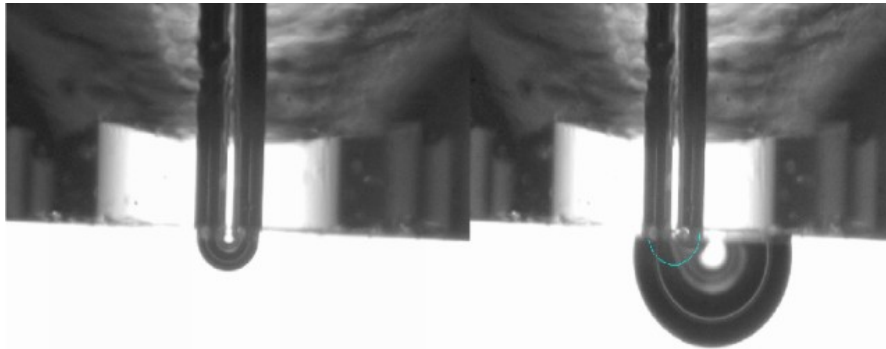


Abbildung 3.3 – Links: Blase besitzt die gewünschte Form. Rechts: Blase ragt über die Kante hinaus.

bis die Temperatur der Lösung konstant ist und somit eine Messung durchgeführt werden kann. Aus diesem Grund wurde ein Piezomotor (NanoPZ, Newport) in das System integriert, um die gewünschte Form der Blase einzustellen und Abweichungen, die aus Temperaturdrifts resultieren, zu korrigieren. Dazu ragt ein zylinderförmiger Stab (Durchmesser etwa 1 mm) in die Kammer, der mithilfe des Motors bewegt werden kann. Mithilfe einer ccd-Kamera kann die Blase in der Steuersoftware abgebildet und deren Größe nach Bedarf verändert werden.

Zudem können Bläschen, die beim Füllvorgang der Kammer entstehen, zu einer Verfälschung der Messung führen. Je mehr unerwünschte Luftblasen in der Kammer eingeschlossen sind, desto stärker wird die Oszillation abgeschwächt, woraus abweichende Messergebnisse resultieren. Um dieses Problem zu minimieren, müssen die Tensidlösungen vor ihrer Verwendung entgast werden. Zusätzlich ist eine Hochgeschwindigkeitskamera in das System integriert, mit der bei jeder Messung die Amplitude der Schwingung bestimmt wird (siehe Abbildung 3.4). Durch Videoanalyse der Oszillation hat sich gezeigt, dass die Piezoamplitude bis zu 80 Prozent auf die Blase übertragen werden kann. Bei über 80 Prozent der Messungen liegt die Amplitude jedoch bei etwa 50 % der Piezoschwingung. Um die Reproduzierbarkeit weiter zu erhöhen, wurde der Verlauf des E-Moduls und der Phasenverschiebung bei Decansäure für verschiedene Amplituden bestimmt und dann normiert. Mit Hilfe dieser Normierung wurden die Daten anderer Substanzen korrigiert, so dass diese untereinander vergleichbar sind.

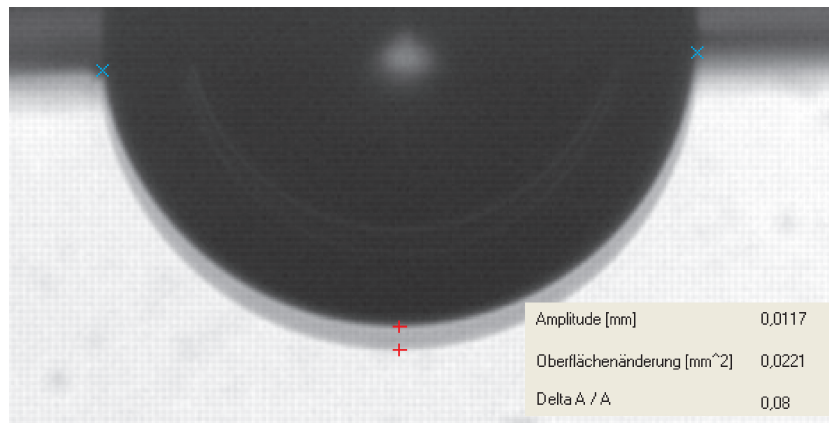


Abbildung 3.4 – Bestimmung der Amplitude der Blase mithilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera

3.2 Bestimmung der Schwingungsamplitude

Wie im vorherigen Abschnitt dargelegt wurde, ist die Methode der oszillierenden Blase sehr anfällig gegenüber Bläschen, die sich bei der Befüllung ausbilden können. Der Piezoaktuator verdrängt je nach angelegter Spannung ein definiertes Volumen. Jedoch schaffen weitere Bläschen eine Nachgiebigkeit, die eine reduzierte Amplitude zur Folge hat. Dieses Problem kann durch Entgasung der Lösungen minimiert, allerdings nicht vollständig unterdrückt werden. Diese Blasen führen zu einer Dämpfung, also zu einer Verringerung der Oszillationsamplitude, und somit zu einer Verfälschung des ermittelten Drucksignals.

Aufgrund dieser Anfälligkeit wurde eine Hochgeschwindigkeitskamera (C10, Fa. Citius Imaging) installiert, um die Amplitude jeder Messung zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Kamera lässt sich die Oszillation detektieren und korrigieren, woraus die Reproduzierbarkeit der Messungen verbessert wird. Im Folgenden werden nun der Funktionsmechanismus und die Ergebnisse dieser Modifikation erklärt.

In der Hochgeschwindigkeitskamera ist eine Triggerfunktion integriert, die es dem Benutzer möglich macht, zu beliebig gewählten Zeitpunkten Bilder aufzunehmen. Mithilfe dieser Triggerfunktion wird die Kamera mit der Oszillation synchronisiert und Bilder bei Blasenminima und -maxima abgespeichert. Um dies zu gewährleisten, muss der Trigger

mit der Ansteuerung des Piezoaktuators abgeglichen werden.

Der Piezoaktuator wird über einen ADDA-Wandler angesteuert. Die Signalerzeugung arbeitet mit 40 kHz, weshalb in der Steuersoftware ein Sinus generiert wird, in dem eine Periode in 40000 Punkte geteilt ist. An jedem Punkt wird eine Spannung ausgegeben, so dass je nach Schrittweite eine beliebige Frequenz eingestellt werden kann. Um beispielsweise eine Frequenz von 1 Hz zu generieren, muss jeder der 40000 Punkte durchlaufen werden. Für eine Frequenz von 500 Hz werden lediglich 80 Punkte durchlaufen. Dadurch kann der Kameratrigger so konfiguriert werden, dass an den Maxima und Minima ein Signal auf die Kamera ausgegeben wird. Dieses Prinzip ist in Abbildung 3.5 anschaulich dargestellt. Somit kann mithilfe der Amplitudenbestimmung die Reproduzierbarkeit deutlich erhöht werden. Dazu wurden mit Decansäure (0.2 mmol/L) Referenzmessungen bei verschiedenen Amplituden durchgeführt, mit denen alle anderen Substanzen normiert werden.

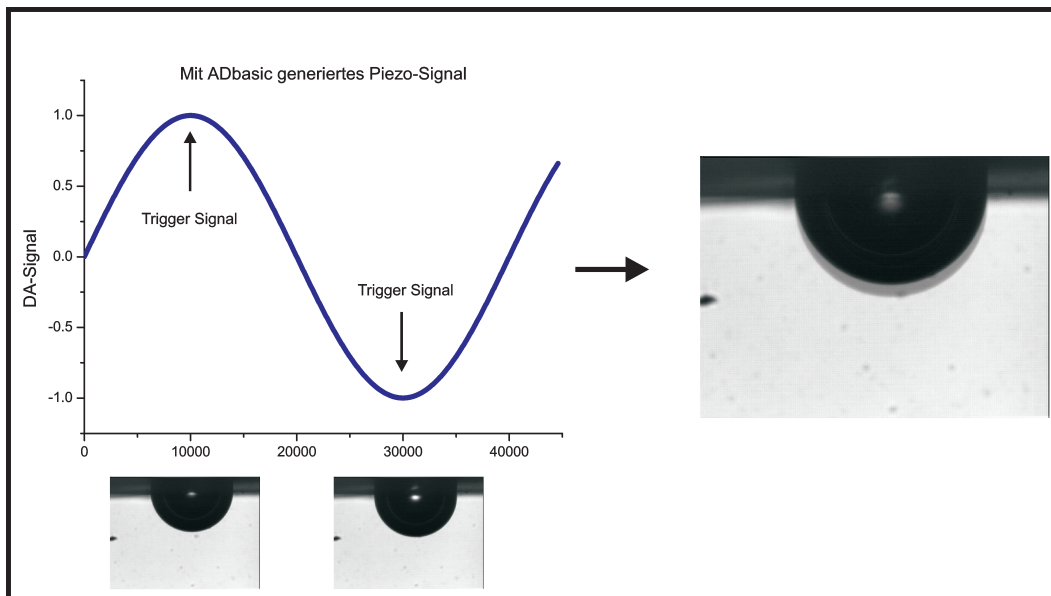


Abbildung 3.5 – Prinzip der Amplitudenbestimmung: An den Maxima und Minima der generierten Sinusfunktion wird ein Signal am Trigger-Eingang der Hochgeschwindigkeitskamera erzeugt, wodurch die Amplitude der Oszillation detektiert werden kann.

Um zu überprüfen, ob Resonanzen im Messsystem auftreten und ob der Piezo die Schwingung vollständig übertragen kann, wurde die Amplitude der Oszillation bei ver-

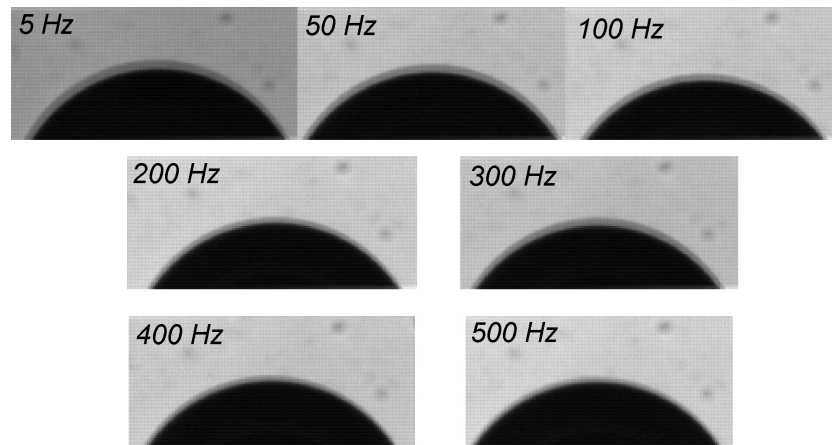


Abbildung 3.6 – Amplituden bei verschiedenen Frequenzen. Es ist kein wesentlicher Unterschied zu erkennen. Dabei ist zu beachten, dass die Schärfe der Bilder mit zunehmender Frequenz stark abnimmt.

schiedenen Frequenzen mit der Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichnet. In Abbildung 3.6 ist zu erkennen, dass lediglich minimale Unterschiede vorliegen. Dabei ist zu beachten, dass die Bilder der Hochgeschwindigkeitskamera mit zunehmender Frequenz an Schärfe verlieren. Da die Eichmessungen mit Decansäure den Kurvenverlauf des Elastizitätsmoduls und der Phasenverschiebung richtig wiedergeben, kann die Annahme getroffen werden, dass die Schwingung bei allen Frequenzen bis zu 500 Hz identisch übertragen wird.

3.3 Untersuchung der oszillierenden Blase mithilfe eines Laservibrometers

Bei Messungen mit der Oszillierenden Blase ist ein sehr kleiner Kapillardurchmesser (hier 0.3 mm) notwendig, damit ein detektierbarer Laplace-Druck beziehungsweise Druckunterschied in der Kammer herrscht. Aufgrund des Aufbaus der verschiedenen Komponenten ist die Geometrie der Messzelle in gewissen Grenzen vorgegeben. Deshalb steht der halbkugelförmigen Blase (Radius = 0.15 mm) ein großes Volumen der Flüssigkeit (rund 20 mL) gegenüber. Somit ist das System sehr anfällig gegenüber Störungen. Diese internen und externen Einflüsse können in Resonanz mit dem Messsystem treten und

somit zu falschen Messergebnissen führen. Aus diesem Grund wurde die Messkammer mit einem Schwingungs-Laservibrometer (PSV-400-M4S Scanning Vibrometer, Fa. Polytec) auf Gehäuseschwingungen untersucht, um potentielle Störquellen zu detektieren, die Resonanzen hervorrufen können.

3.3.1 Funktionsprinzip des Laservibrometers PSV-400-M von Polytec

Mit dem Laservibrometer, dessen Aufbau in Abbildung 3.7 dargestellt ist, lassen sich Schwingungsgeschwindigkeit und Schwingweg mithilfe eines optischen Sensors detektieren, der mit dem Laser-Doppler-Prinzip arbeitet. Die Schwingungen werden über Änderungen in der Frequenz des Lichts, das vom Objekt zurückgestreut wird, ermittelt. Das Prinzip der Messung basiert auf dem Dopplereffekt. Eine Lichtwelle, die von einem bewegten Objekt reflektiert wird, erfährt eine Frequenzverschiebung von $f_D = \frac{2v}{\lambda} \cdot \lambda$ spiegelt hierbei die Wellenlänge des Lichts und v die Geschwindigkeit des Objekts wider. Aus dieser Frequenzverschiebung lassen sich mit Hilfe eines Interferometers Informationen bezüglich Weg und Geschwindigkeit des Messobjekts bestimmen.

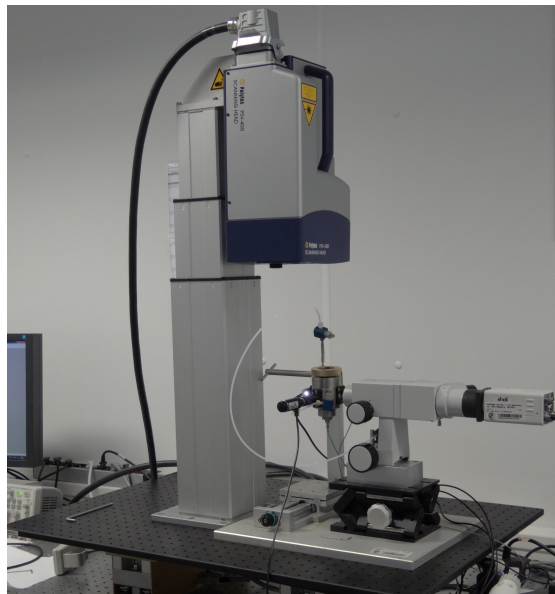


Abbildung 3.7 – Aufbau für die Schwingungsmessungen mit dem PSV-400-M Laservibrometer. Der Messkopf des Vibrometers ist in dieser Konfiguration auf die Oberseite der Kammer fokussiert.

Ein Helium-Neon-Laser (633 nm, Klasse 2) wird von einem Strahlteiler in einen Referenz- und einen Messstrahl, der auf das Objekt gerichtet ist, aufgeteilt. Der vom Objekt reflektierte Messstrahl wird wiederum mit dem Referenzstrahl überlagert, wodurch die Bewegung des Messobjekts ein Hell-Dunkel Muster erzeugt. Dabei entspricht ein ganzer Hell-Dunkel-Zyklus einer Verschiebung des Objekts von einer halben Wellenlänge des verwendeten Lichts. Um die Bewegungsrichtung zu bestimmen, muss man sich einem zusätzlichen Hilfsmittel bedienen, da eine Bewegung hin zum Laser beziehungsweise weg davon das gleiche Interferenzmuster erzeugt. Aus diesem Grund wird der Referenzstrahl moduliert, wodurch eine Frequenzverschiebung um 40 MHz erzeugt wird. Eine Bewegung des Objekts führt nun zu einer Veränderung der Modulationsfrequenz (Bewegung hin zum Interferometer bewirkt Erniedrigung der Modulationsfrequenz, weg vom Interferometer einer Erhöhung), wodurch die Bewegungsrichtung sehr genau bestimmt werden kann. Um neben Schwingungsgeschwindigkeiten auch die direkten Wege zu messen, werden einfach die Hell-Dunkel-Übergänge gezählt und daraus der Weg bestimmt. Dadurch können Oberflächen bis in den pm-Bereich abgerastert werden.⁵⁵⁻⁵⁷

3.3.2 Ergebnisse der Untersuchungen

Zunächst wurde die Außenseite der Kammer auf Resonanzen im Frequenzbereich zwischen 0 und 500 Hz untersucht. Um die gleichen Verhältnisse wie bei einer richtigen Messung zu schaffen, ist die Kammer mit einer Tensidlösung befüllt und die Blase zu einer Schwingung angeregt worden. Schließlich wurde der Laser so auf die Außenseite der Messkammer fokussiert, dass der Detektor des Schwingungsvibrometers ein deutliches Signal empfangen hat. Die Gehäuseschwingungen sind nun bei Oszillationsfrequenzen zwischen 5 und 500 Hz untersucht worden.

Repräsentativ für kleine Frequenzen wird in Abbildung 3.8 eine Schwingungsmessung bei einer Piezofrequenz von 15 Hz gezeigt. Es ist deutlich ersichtlich, dass aufgrund von Überlagerungen mit anderen Schwingungen keine Resonanz bei 15 Hz erkennbar ist. Das Hintergrundrauschen bei niedrigen Frequenzen ist vermutlich auf Gebäudeschwingungen zurückzuführen, die trotz Verwendung eines schwingungsdämpfenden Tisches nicht vollständig eliminiert werden konnten. Da der Frequenzbereich dieses Hintergrundsignals bis

etwa 25 Hz reicht, könnte dieses Rauschen ein Grund für leichte Abweichungen der Messergebnisse bei kleinen Frequenzen sein. Jedoch liegen diese Hintergrundschwingungen im Bereich weniger Nanometer, weshalb keine wesentliche Beeinträchtigung der Messung erwartet werden kann.

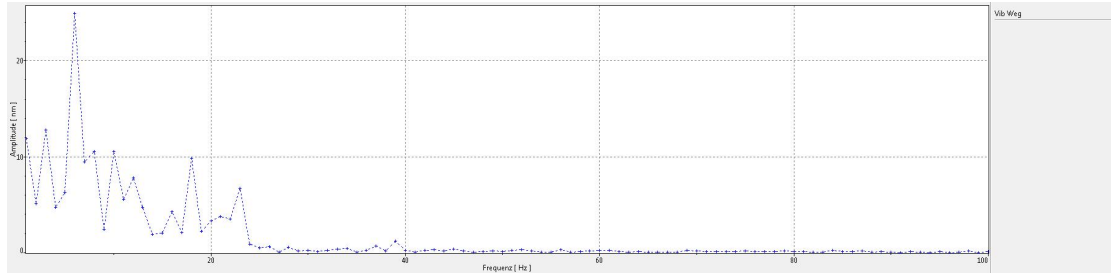


Abbildung 3.8 – Schwingungsmessung bei einer Piezo-Anregung von 15 Hz. Bei kleinen Frequenzen ist die Resonanz aufgrund der starken Hintergrundschwingungen nicht zu detektieren.

Bei hohen Frequenzen konnte für das letztendlich verwendete Kammerdesign die Vermutung widerlegt werden, dass externe oder interne Resonanzen zu einer Verzerrung von Messergebnissen führen. In Abbildung 3.10 wird eine Schwingungsmessung bei 300 Hz gezeigt. Es ist zu erkennen, dass neben der Resonanz bei 300 Hz keine anderen starken Resonanzen vorhanden sind. Falls trotzdem falsche beziehungsweise unstimmmige Messergebnisse bei hohen Frequenzen detektiert werden, ist die Fehlerquelle in anderen Quellen zu suchen, und zwar unter der Voraussetzung, dass das Messsystem keinen extrem starken Hintergrundschwingungen ausgesetzt ist.

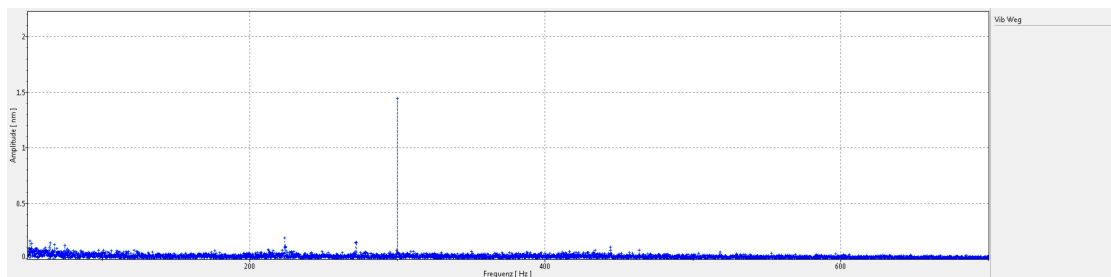


Abbildung 3.9 – Schwingungsmessung bei einer Anregungsfrequenz von 300 Hz. Es sind keine Störsignale zu erkennen.

Um darzustellen, wie sensibel das Messsystem auf äußere Einflüsse reagiert, wurde

eine Schwingungsmessung bei 350 Hz aufgenommen, nachdem zuvor vorsichtig auf den Tisch geklopft wurde. So wird dadurch eine Vielzahl weiterer Resonanzen angeregt, die allerdings keinen Einfluss auf die Messergebnisse bewirkten. Zu diesem Beweis wurde das Elastizitätsmodul bei ruhigem System und nach Klopfen auf den Tisch mehrmals hintereinander bestimmt. Dabei ließen sich jedoch keine Auswirkung auf das Messergebnis feststellen.

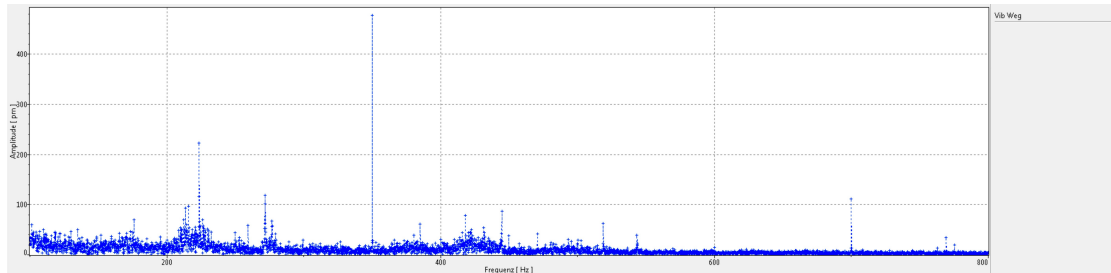


Abbildung 3.10 – Schwingungsmessung bei einer Anregungsfrequenz von 350 Hz. Die verschiedenen Störsignale verdeutlichen die Empfindlichkeit des Systems.

Bei den eben beschriebenen Messungen wurde jeweils ein Punkt an der Außenhülle der Kammer fokussiert und der Frequenzbereich von 0 bis etwa 800 Hz abgerastert. Falls dabei keine äußeren Einflüsse vorhanden sind, so ist die Resonanz der Piezofrequenz deutlich zu erkennen. Die Oszillation des Piezos regt demzufolge die Messkammer zu einer harmonischen Schwingung an. Dieses Schwingungsmuster wurde an verschiedenen Stellen mit dem Laservibrometer untersucht.

In Abbildung 3.11 wird das Schwingungsmuster bei einer Piezofrequenz von 350 Hz dargestellt. In dieser Konfiguration ist der Piezoaktuator gegenüber dem Laservibrometer platziert. Es zeigt sich eine harmonische Schwingung parallel zur Achse Laser-Piezoaktuator mit einer Amplitude von etwa 1.5 nm. Bei genauer Betrachtung fällt zudem eine leichte Verzögerung der Schwingung hin zum oberen Bereich der Kammer auf.

In Abbildung 3.10 ist der gesamte Frequenzbereich bei einer Anregung von 350 Hz dargestellt. Neben den vielen, nichtresonanten Störsignalen ist ein Signal genau bei doppelter Anregungsfrequenz, also bei 700 Hz, zu erkennen. Nach genauer Untersuchung stellte sich heraus, dass die Kammer bei dieser Frequenz ebenfalls ein charakteristisches

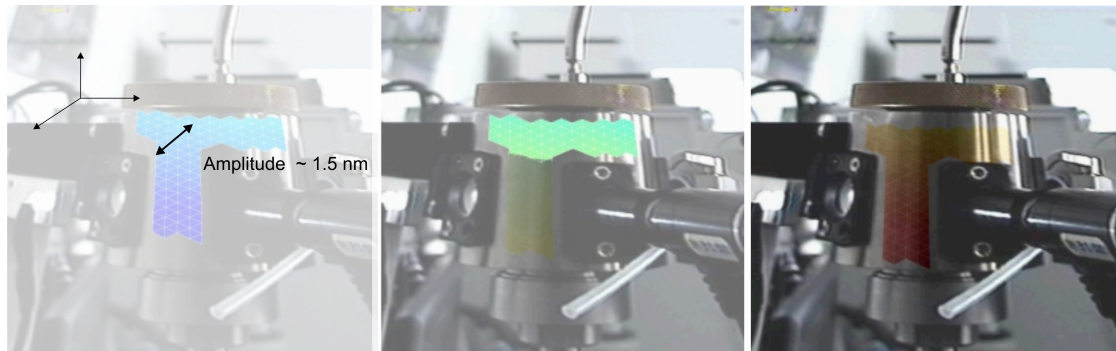


Abbildung 3.11 – Schwingungsmuster der Kammer an der zum Piezoaktuator gegenüberliegenden Seite bei einer Frequenz von 350 Hz. Es zeigt sich eine Schwingung in Richtung zum/weg vom Laser.

Schwingungsmuster zeigt. Diese Schwingung besitzt die Form einer „Wippe“, jedoch bei einer deutlich geringeren Amplitude, wie in Abbildung 3.12 zu erkennen ist. In Abbildung 3.13 wird das Schwingungsmuster senkrecht zum Piezoaktuator dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass hierbei eine leicht verzögerte „Wipp-Schwingung“ auftritt, deren Amplitude mit 5 nm deutlich höher liegt, als auf der dem Piezo gegenüberliegenden Seite.

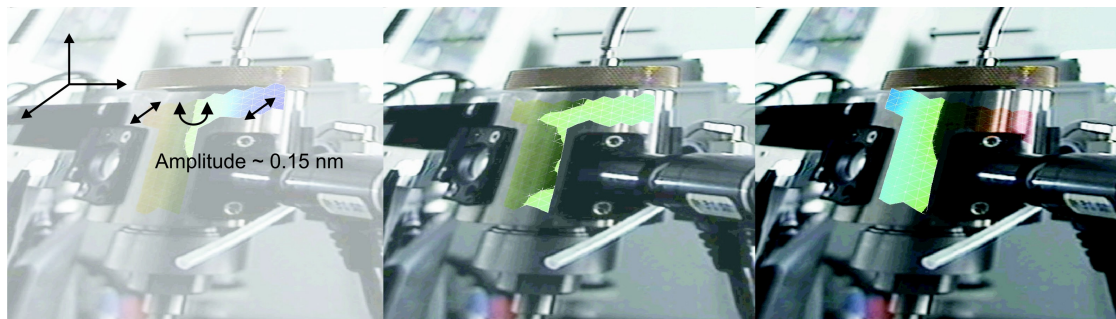


Abbildung 3.12 – Schwingungsmuster bei 700 Hz (Piezofrequenz ist 350 Hz).

Zuletzt wurde auch die Oberseite der Messkammer mit dem Laservibrometer abgerastert. Die Messungen dokumentieren eine Auf- und Ab-Bewegung, welche eine anisotrope Form annimmt. Während der obere Bereich mit einer Amplitude von etwa 1 nm schwingt, was in Abbildung 3.14 gut zu erkennen ist, scheint der äußere Randbereich kaum zu oszillieren.

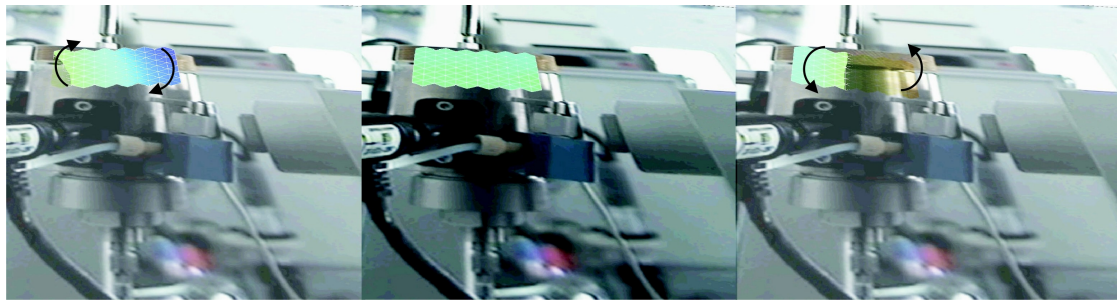


Abbildung 3.13 – Schwingungsmuster senkrecht zum Piezoaktuator. Es zeigt sich eine „Wippschwingung“.

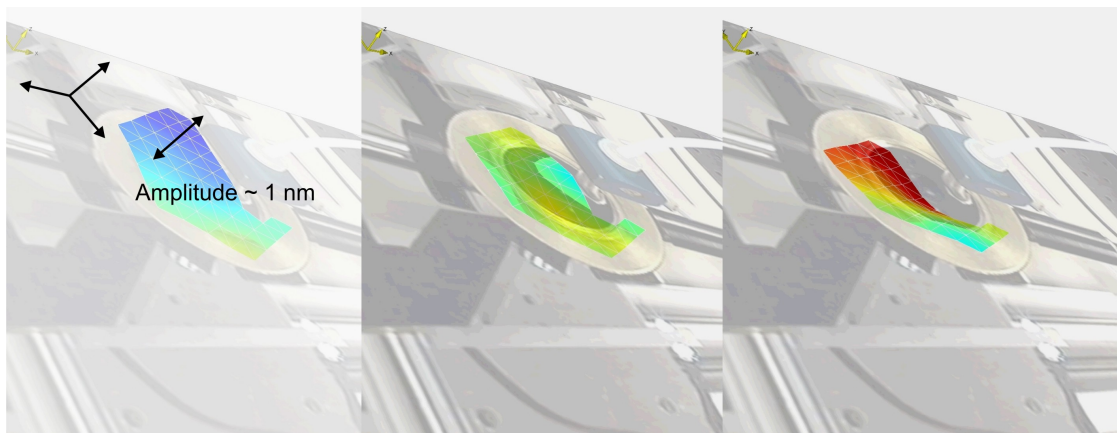


Abbildung 3.14 – Schwingungsmuster von oben. Es ist eine Auf- und Ab-Bewegung zu erkennen.

Die Zusammenfassung der Messergebnisse, die mit dem Laservibrometer erzielt wurden, spiegelt vor allem eine wichtige Information wider. So zeigt sich, insofern keine Erschütterungen in der Umgebung auftreten, dass annähernd über den gesamten Frequenzbereich keine störenden Resonanzen auftreten. Somit wird die Bestimmung des Grenzflächendilatationsmoduls nicht beeinträchtigt. Die Visualisierung der Schwingungsmuster dokumentiert, dass die Oszillation des Piezoaktuators das gesamte Messgehäuse zu einer anisotrop verteilten Schwingung anregt. Die geringe Amplitude (bis maximal 5 nm) sollte die reale Messung jedoch nicht beeinträchtigen. Mit einer zusätzlichen Stabilisierung des gesamten Aufbaus könnten diese Schwingungen noch weiter gedämpft werden.

4 Weitere experimentelle Methoden

4.1 Grenzflächenspannung

Die Untersuchungen der Oberflächenspannung und der Adsorptionsisotherme wurden mithilfe des Tensiometer K100 (KRÜSS GmbH) mit automatischem Dosiersystem bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt. Das Prinzip der Messung beruht auf der Ringmethode.⁵⁸ Dabei taucht ein Ring in die Tensidoberfläche ein und zieht die anhaftende Lamelle heraus. Beim Herausziehen wird ein Kraftmaximum durchlaufen, bei dem der Kraftvektor parallel zur Bewegungsrichtung verläuft und der Kontaktwinkel 0° beträgt. Aus der Maximalkraft kann so die Oberflächen- beziehungsweise Grenzflächenspannung sehr exakt bestimmt werden.

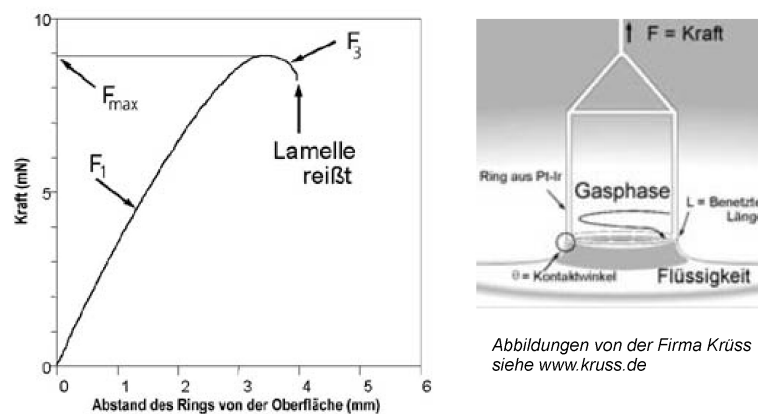


Abbildung 4.1 – Bestimmung der Grenzflächenspannung mit der Ringmethode: Am Maximum beträgt der Kontaktwinkel genau 0°. Deshalb kann aus der Kraft, die am höchsten Punkt auf den Ring wirkt, die Grenzflächenspannung berechnet werden.

4.2 Schaumstabilität und Schäumbarkeit

Die Untersuchungen der Schaumstabilität beziehungsweise der Schäumbarkeit wurden mit der Apparatur DFA100 (Dynamic Foam Analyzer, KRÜSS GmbH) durchgeführt. Eine Tensidlösung wird in eine Säule gefüllt, an deren Boden sich eine Fritte befindet. Durch die Fritte wird ein definierter Gasstrom gepumpt, der zum Aufschäumen der Lösung führt. An beiden Seiten der Säule befindet sich ein LED-Array, womit der zeitliche Verlauf der Höhe des Schaums detektiert werden kann. Somit kann mithilfe dieser Apparatur sowohl die Schäumbarkeit (maximale Höhe der Schaumsäule) als auch die Schaumstabilität (Halbwertszeit der Schaumsäule) bestimmt werden. Der Mechanismus ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Bei allen Messungen wurden 50 mL Tensidlösung bei einem Gasdurchfluss $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für 15 Sekunden aufgeschäumt und der darauf folgende Zerfall analysiert. Bei der Analyse von Schaumeigenschaften ist anzumerken, dass alle Messergebnisse spezifisch für die jeweilige Apparatur sind. Daher können für Schaumstabilität und Schäumbarkeit nur relative Größen detektiert werden, die mit Messungen mit anderen Apparaturen nicht vergleichbar sind.

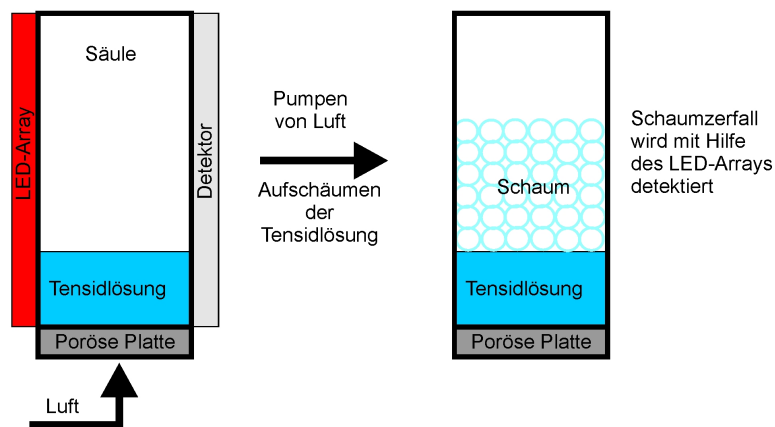


Abbildung 4.2 – Prinzip der Untersuchung von Schaumstabilität und Schäumbarkeit. Eine Tensidlösung wird mit Luft, die durch eine poröse Platte strömt, aufgeschäumt und der daraus resultierende Schaumzerfall mittels eines LED-Arrays zeitlich verfolgt.

4.3 Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie

Die Summenfrequenz-Spektroskopie ist eine sehr sensitive Methode, mit der Schwingungsspektren von Molekülen an Oberflächen und Grenzflächen erhalten werden. Das Prinzip dieser Technik basiert auf der Untersuchung des nichtlinearen Anteils der Wechselwirkung von Licht mit Materie.

Die Basis dieses Experiments liefern zwei intensive Laserpulse, die räumlich und zeitlich überlappend auf die Probe gerichtet werden. Die Energie des einen Laserpulses (ω_{IR}) liegt im mittleren Infrarotbereich und kann innerhalb gewisser Grenzen variiert werden. Der zweite Laserpuls (ω_{VIS}) besitzt eine Frequenz im sichtbaren Bereich. Aufgrund der Wechselwirkung beider Pulse mit der Probe mischen sich die Frequenzen unter Abstrahlung von Photonen der Summenfrequenz ($\omega_{SFG} = \omega_{VIS} + \omega_{IR}$). Dieser Vorgang ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Dabei dürfen die Laserpulse nur eine extrem kurze Dauer besitzen (piko-/femto-Sekunden), damit die für die nichtlinearen optischen Effekte notwendigen Intensitäten die Probe nicht zerstören. Die Oberflächenselektivität dieses Prozesses basiert auf der Tatsache, dass nur die Moleküle zum Signal beitragen, die an der Grenzfläche adsorbiert sind.

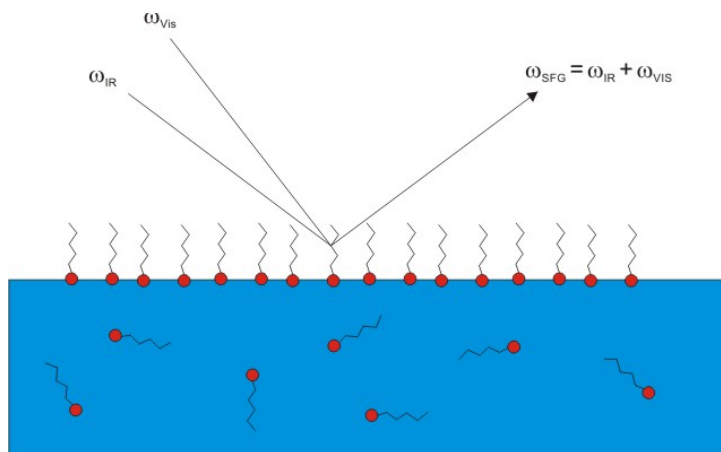


Abbildung 4.3 – Prinzip der Summenfrequenzspektroskopie: Ein IR- und VIS-Laser werden räumlich und zeitlich überlappend auf eine Oberfläche fokussiert. Durch Wechselwirkung mit den adsorbierten Molekülen wird Strahlung bei der Summenfrequenz beider Laser generiert und detektiert.

Aus mikroskopischer Sicht kann dieser Summenfrequenz-Prozess mit Hilfe zweier Elementarvorgänge beschrieben werden. Der durchstimmbare IR-Puls regt die Moleküle zu einer Schwingung an, die in Resonanz zur einstrahlenden Frequenz tritt, falls die Energie im Bereich einer Eigenschwingung des Moleküls liegt. Somit schwingen die Moleküle mit dem Infrarotfeld im Gleichtakt. Der zweite Prozess beruht darauf, dass Photonen der sichtbaren Laserstrahlung an den vibronisch angeregten Molekülen inelastisch gestreut werden. Diese Wechselwirkung führt dazu, dass zum einen die Molekülschwingungen abgeregt werden. Zum anderen werden die Laserphotonen mit der energetisch höheren Summenfrequenz gestreut, vergleichbar mit der Raman-Streuung, wo die Schwingungen allerdings thermisch angeregt sind.

Die Grenz- beziehungsweise Oberflächensensitivität beruht dabei auf der Tatsache, dass die Summenfrequenz ($\omega_{VIS} + \omega_{IR}$) nur dann generiert werden kann, falls die molekularen Dipole eine Vorzugsrichtung besitzen. In Flüssigkeiten gilt dies nur für Moleküle, die sich an Oberflächen und Grenzflächen befinden. Somit kann die Oberflächenbelegung von Tensiden mit Hilfe der SFG-Spektroskopie sehr exakt detektiert werden. Die Oberflächenspezifität ist darin begründet, dass zentrosymmetrische Medien keinen Beitrag zum SFG-Signal liefern. Die nichtlineare Polarisierung zweiter Ordnung ($P^{(2)}$) kann durch folgenden Zusammenhang erfasst werden:

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_{VIS} E_{IR} \quad (4.1)$$

E_{VIS} und E_{IR} sind die Feldstärken der beiden einstrahlenden Laserpulse, ϵ_0 die Vakuumdielektrizitätskonstante und $\chi^{(2)}$ die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung. $\chi^{(2)}$ spiegelt also den Zusammenhang zwischen den einfallenden Feldern E_{VIS}/E_{IR} und der resultierenden Polarisierung zweiter Ordnung $P^{(2)}$ wider. Eine Betrachtung der Symmetrie zeigt, dass Medien mit Inversionssymmetrie kein SFG-Signal liefern können, da $P^{(2)}$ gleich null wird. So liefert die Volumenphase in isotropen Medien, wie Flüssigkeiten, keinen Beitrag. Im Gegensatz dazu ist an Grenzflächen die Inversionssymmetrie gebrochen, weshalb ausschließlich Moleküle zum Signal beitragen, die an der Oberfläche adsorbiert sind.

Die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung ist eine makroskopische Größe, die mit der mikroskopischen Größe Hyperpolarisierbarkeit β verknüpft ist. So kann die nichtlineare Suszeptibilität vereinfacht als die Summe aller Hyperpolarisierbarkeiten beschrieben werden. Dadurch beinhaltet $\chi^{(2)}$ sowohl die Teilchenzahl, als auch eine Information über die räumliche Orientierung der Moleküle an der Oberfläche. Zudem enthält $\chi^{(2)}$ neben dem resonanten Anteil $\chi_R^{(2)}$ auch einen nichtresonanten Anteil $\chi_{NR}^{(2)}$, so dass die detektierte Intensität von beiden Faktoren abhängt: $I_{SFG} \propto |P_{SFG}|^2 \propto |\chi_R^{(2)} + \chi_{NR}^{(2)}|^2$.

Somit liefert die SFG-Spektroskopie die Möglichkeit die Struktur amphiphiler Moleküle an Wasser-Luft Grenzflächen zu untersuchen. Bei Betrachtung einer perfekt gepackten Oberfläche ist ersichtlich, dass alle Kohlenwasserstoff-Ketten parallel zueinander in trans-Symmetrie angeordnet sind. Die vorliegende Symmetrie bewirkt, dass die CH_2 -Schwingungen nicht zum SFG-Signal beitragen und ausschließlich die CH_3 -Banden im Spektrum zu sehen sein sollten. Mit zunehmender Zahl an cis-Defekten tragen auch CH_2 -Schwingungen zum Signal bei, wodurch aus dem Verhältnis der Intensitäten von CH_2 zu CH_3 die Menge an cis-Defekten bestimmt werden kann.^{59–61}

5 Experimenteller Teil

5.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

In den einleitenden Kapiteln wurde die Methode der oszillierenden Blase ausführlich erläutert. So erlaubt diese Technik zum einen die Bestimmung des Oberflächendilationsmoduls E , das ein Maß für molekulare Austauschprozesse von Amphiphilen an Grenzflächen ist. Zum anderen kann die Phasenverschiebung ϕ bestimmt werden, die Aufschluss auf dissipative Prozesse in der Grenzschicht gibt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde somit die Frequenzabhängigkeit dieser beiden Parameter bei einer Vielzahl verschiedener Tensidsysteme untersucht, um so neue Erkenntnisse über die Eigenschaften von Tensiden und die Bedeutung der Grenzflächenrheologie zu gewinnen. Darüber hinaus kann das Zustandekommen von Grenzflächenviskoelastizität bei hohen Frequenzen noch nicht vollständig erklärt werden. Deshalb werden alle erhaltenen Ergebnisse besonders auf ihre Eigenschaften bei Frequenzen oberhalb von etwa 50-100 Hz analysiert, um so neue Einblicke zu erhalten.

Um eine anschauliche Vorstellung zu bekommen, was Grenzflächenviskosität bedeutet und wie sie sich auswirkt, wurde der Aufprall und das „Zurückspringen“ eines auf eine Wasseroberfläche fallenden Tropfens untersucht. Da bisher nur sehr wenige Daten zur Grenzflächenrheologie von Tensidsystemen existieren, besteht ein Schwerpunkt dieser Arbeit darin, den Einfluss von Strukturelementen auf diese Eigenschaften darzustellen. Deshalb wurde der Einfluss der Alkyl-Kettenlänge, der Löslichkeit, der Konzentrationsabhängigkeit und der Kopfgruppeneinfluss verschiedener Tenside, wie zum Beispiel Polyethylenglykole, untersucht.

Ein weiteres Ziel ist es, Korrelationen zwischen den Eigenschaften von Schäumen und

der Dilatationsrheologie aufzudecken. Da Schäume verschiedenen externen Einflüssen ausgesetzt sind, die zu deren Zerfall führen, sind unterschiedliche Mechanismen dafür verantwortlich, dass Schäume überhaupt bestehen können. In Bezug auf die Grenzflächenrheologie wird von der Modellvorstellung ausgegangen, dass dissipative Prozesse, die durch Grenzflächenviskoelastizität bestimmt sind, äußere Einflüsse dämpfen und somit die Stabilität von Schäumen erhöhen. Dazu muss in erster Linie die Phasenverschiebung mit der Schaumstabilität korreliert werden, da diese ein Maß für die in der Grenzschicht dissipierten Energie ist.

In diesem Zusammenhang wird deshalb zum einen der Einfluss von Ce^{4+} auf die Eigenschaften des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat untersucht. Des Weiteren widmet sich ein Kapitel der Wirkungsweise des Entschäumers Tributylphosphat. Zudem wird die Grenzflächenrheologie bei allen weiteren Untersuchungen mit den Eigenschaften der Schäume korreliert, um dadurch Einsichten über den Einfluss der Molekülstruktur zu erhalten.

5.2 Einfluss von Grenzflächenviskoelastizität auf den Aufprall eines Tensidtropfens

Dissipative Verluste an Grenzflächen können eine sehr wichtige Rolle bei dynamischen Prozessen einnehmen. Beispiele sind Mikrofluidik und Pflanzenschutzmittel, wo Grenzflächenviskoelastizität helfen kann, dass beim Versprühen der Pflanzenschutzformulierungen die Tropfen beim Aufprall auf das Blatt gedämpft werden und somit nur ein geringer Teil abprallt und auf den Boden fällt.

Um zu veranschaulichen, wie sich die Dissipation von Energie aufgrund von Grenzflächenviskoelastizität auswirkt, wurden Tropfen verschiedener Tensidlösungen auf eine Wasseroberfläche getropft und das resultierende „Zurückprallen“ detektiert. Ziel dieser Experimente ist es zu untersuchen, ob und in welcher Art und Weise sich Grenzflächenrheologie auf den Tropfen aufprall auswirkt.

Dazu wurde eine Bürette etwa 25 cm oberhalb eines Gefäßes, das mit Millipore-Wasser gefüllt ist, platziert. Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu garantieren, wurde das Gefäß

immer mit exakt 50 mL Wasser gefüllt und nach jedem Versuch sehr sorgfältig gereinigt. Die Tropfen wurden so generiert, dass sie eine einheitliche Größe besitzen (rund 0.3 cm), zudem wurde das Experiment für jedes Tensid 10-mal durchgeführt. Beim Herunterfallen passieren die Tropfen eine Lichtschranke, die wiederum eine Hochgeschwindigkeitskamera aktiviert. Mit Hilfe dieser Kamera kann der Vorgang sehr genau aufgenommen werden.

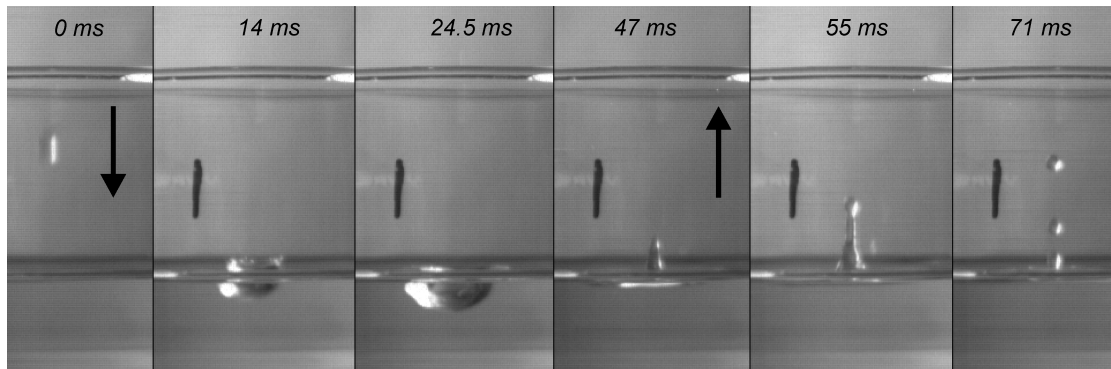


Abbildung 5.1 – Aufzeichnung des Tropfenexperiments: Ein Tropfen wird aus 25 cm Höhe auf eine Wasseroberfläche fallen gelassen und das resultierende „Zurückspringen“ detektiert.

Dieser Prozess ist in Abbildung 5.1 dargestellt: Der Tropfen fällt auf die Wasseroberfläche mit einer Geschwindigkeit von etwa 2.2 m/s, deformiert diese wie ein Trampolin und wird wieder zurückgeschleudert. Die Eintauchzeit des Tropfens ist im Bereich von etwa 10 ms. Durch den Aufprall wird der Tropfen deformiert, woraus eine Änderung der Oberfläche ΔA resultiert. Aufgrund von Grenzflächenviskoelastizität kann es wiederum zu dissipativen Verlusten innerhalb der Grenzschicht kommen, die eine Dämpfung des Tropfens hervorrufen sollten.

Die Phasenverschiebung ist das Maß für die Energie, die während der Dilatation von Oberflächen dissipiert wird. Um diese folglich mit den Tropfenaufprall-Experimenten vergleichen zu können, muss die Deformationszeit mit der passenden Frequenz korreliert werden. Da die Dilatationszeit des Tropfen im Bereich von etwa 10 ms liegt, wird ϕ bei 100 Hz mit der Höhe der zurückprallenden Tropfen korreliert, um so Aufschlüsse über Zusammenhänge zu erhalten. Je höher die Phasenverschiebung im jeweiligen Zeitfenster ist, desto größer sollten die dissipativen Verluste ausfallen. Deshalb ist zu erwarten, dass

ein Tensidtropfen, der vollständig elastisches Verhalten aufweist, weit zurückgeschleudert wird, während ein viskoelastischer Tropfen stark gedämpft werden sollte. Schematisch ist dieser Vorgang in Abbildung 5.2 dargestellt.

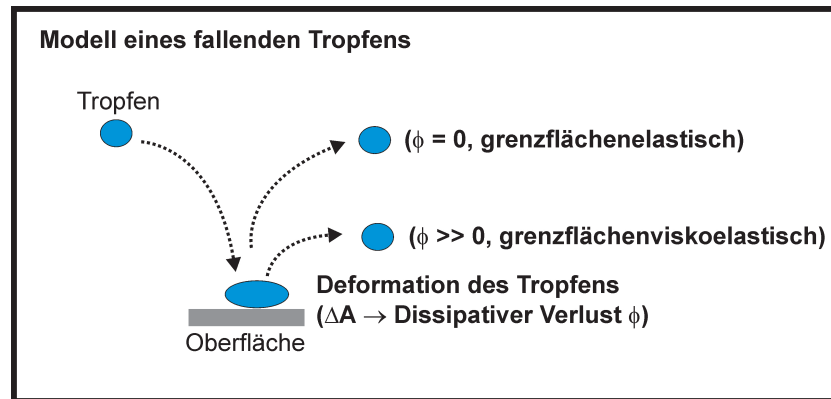


Abbildung 5.2 – Schema des Tropfenaufpralls: Der Tropfen trifft auf die Oberfläche und wird durch den Aufprall deformiert. Durch die Deformation entsteht ein dissipativer Verlust in der Grenzschicht, abhängig von den Eigenschaften des Tensids. Das Zurückspringen des Tropfens sollte stark von Grenzflächenviskoelastizität beziehungsweise Grenzflächenelastizität beeinflusst werden.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Tropfenexperimente sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Darin ist zu erkennen, dass ein Zusammenhang zwischen der Phasenverschiebung und der Höhe des zurückspringenden Tropfens vorliegt. Mit Decansäure, die sich vollständig elastisch bei hohen Frequenzen verhält und mit 7.5° eine sehr geringe Phasenverschiebung bei 100 Hz besitzt, erreicht der Tropfen die größte Höhe. Im Gegensatz dazu zeigt der Tropfen von Decyldimethylphosphinoxid (4.2 mmol/L) mit Zusatz von Tributylphosphat die geringste Höhe. Dieses System besitzt mit 52° eine sehr große Phasenverschiebung.

Graphisch wird dieser Zusammenhang in Abbildung 5.3 dargestellt. In dieser ist eine nahezu exponentielle Abnahme der Höhe mit zunehmend viskoelastischem Charakter zu erkennen. Dieses Bild wird in Abbildung 5.4 veranschaulicht, wo klar zu sehen ist, dass Tenside, die bei hohen Frequenzen eine große Phasenverschiebung aufweisen, stark gedämpft werden. Somit veranschaulicht dieses Experiment den Einfluss dissipativer Ef-

Tabelle 1 – Experiment: Zurückspringende Tropfen

Substanz	Additiv	c (mmol/L)	γ (mN/m)	Tropfenhöhe (cm)	ϕ (100 Hz)
Decansäure		0.2	42	4.25	6
C ₁₀ DMPO		1.2	40	2.88	11.5
C ₁₀ DMPO	TBP	1.2	37	2.33	21.3
C ₁₀ DMPO		4.2	30	1.08	47.5
C ₁₀ DMPO	TBP	4.2	27	0.87	52
C ₁₃ -EO8		3.3	26.5	2.47	19.75
SDS		3.0	50	2.45	21
SDS		5.5	40	1.66	26.5

fekte auf den Tropfenaufprall, da eine eindeutige Korrelation zwischen den Eigenschaften der Grenzflächenrheologie und der Dämpfung der Tropfen vorliegt.

Bei genauer Betrachtung von Abbildung 5.3 beziehungsweise von Tabelle 1 fällt auf, dass die maximale Tropfenhöhe von C₁₃EO8 und SDS (3.0 mmol/L) nahezu gleich groß ist, obwohl die beiden Systeme sehr unterschiedliche Oberflächenspannungen besitzen. Folglich beeinflusst die Oberflächenspannung das Zurückprallen der Tropfen offensichtlich nicht oder nur unwesentlich. Zudem ist anzumerken, dass der Einfluss der Bulk-Viskosität vernachlässigt werden kann, da die Konzentration der Lösungen sehr gering ist und außerdem (mit Ausnahme von C₁₃EO8 und C₁₀DMPO bei 4.2 mmol/L (knapp oberhalb der cmc)) im submizellaren Bereich liegt.

Diese Ergebnisse sind daher die Bestätigung für das Modell, welches anhand Abbildung 5.2 schematisch dargestellt und diskutiert wurde. Der Tropfen trifft auf die Oberfläche und wird dabei deformiert. Durch diese Deformation kommt es zu dissipativen Vorgängen, die durch die Phasenverschiebung beschrieben werden. Bei hohen Phasenverschiebungen wird die Energie des Tropfens enorm gedämpft beziehungsweise dissipiert. Tensid-Tropfen, die stark viskoelastischen Charakter besitzen, werden demnach sehr stark gedämpft, so dass sie fast auf der Oberfläche liegen bleiben. Bei Tropfen, deren Grenzschicht elastisch ist, wird bei schnellen Vorgängen (>100 Hz) keine Energie aufgrund ihrer Deformation dissipiert. Infolgedessen bewirkt die Dilatation des Tropfens während des Aufpralls keinen beziehungsweise fast keinen Energieverlust. Deshalb wird

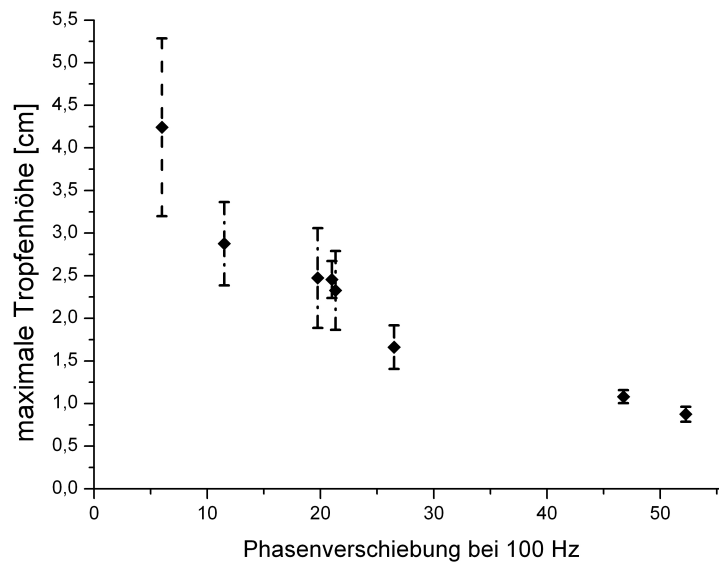


Abbildung 5.3 – Auftragung der Höhe des zurückspringenden Tropfens gegen die Phasenverschiebung. Mit zunehmender Phasenverschiebung wird der Tropfen immer stärker gedämpft.

ein elastischer Tropfen wie ein „Flummiball“ zurückgeschleudert.

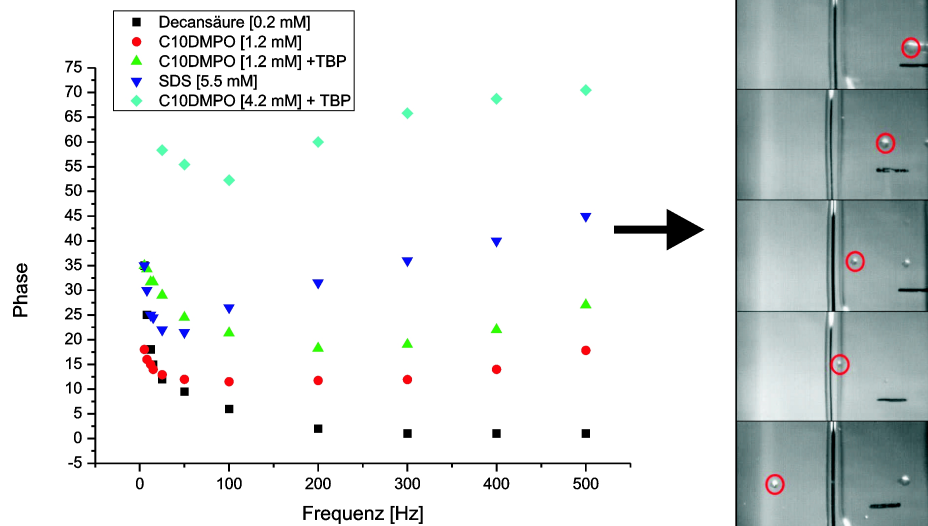


Abbildung 5.4 – Vergleich des Verlaufs der Phasenverschiebung mit der maximalen Höhe der zurückspringenden Tropfen. Es zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Phase bei hohen Frequenzen und der Tropfenhöhe.

Da in der heutigen Zeit dynamische Prozesse und kleine Volumina eine immer wichtigere Rolle spielen, können diese Einblicke dabei helfen, verschiedene Vorgänge zu optimieren. Besonders bei großem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis spielen die Eigenschaften von Grenzflächen eine ausschlaggebende Rolle. So ist zu erwarten, dass Dilatationsrheologie beispielsweise eine wichtige Rolle bei der Mikrofluidik spielt. Auch bei dynamischen Sprühprozessen ist es denkbar, dass diese von grenzflächenviskoelastischen Eigenschaften beeinflusst werden. Ein Beispiel ist der bereits diskutierte Pflanzenschutz. Eine Relevanz ist jedoch auch in vielen anderen dynamischen Prozessen mit kleinen Volumina denkbar.

Fazit

Das „Zurückprallen“ eines auf eine Wasseroberfläche fallenden Tropfens wird deutlich von seinen grenzflächenrheologischen Eigenschaften bestimmt. Ein grenzflächenelastischer Tropfen wird sehr stark zurückgeschleudert, während ein grenzflächenviskoelastischer Tropfen enorm gedämpft wird und somit fast auf der Oberfläche liegen bleibt. Folglich können diese Ergebnisse dabei helfen, industrielle Formulierungen zu verbessern. Als Beispiel hierfür sind die bereits diskutierten Pflanzenschutzmittel anzuführen.

5.3 Einfluss von Ce^{4+} -Ionen auf Grenzflächenrheologie und Schaumstabilität einer Natriumdodecylsulfat-Lösung

Eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration beziehungsweise die Zugabe von Gegen- oder Co-Ionen kann das Schäumungsverhalten und die Grenzflächenrheologie eines Tensidsystems stark beeinflussen. In Bezug auf die Eigenschaften von Schäumen wurden auf diesem Gebiet bereits verschiedenste Systeme mit mono- und bivalenten Anionen und Kationen untersucht.^{62,63} Allerdings gibt es bisher keine Daten, die den Einfluss von höher geladenen Kationen auf die Dilatationsrheologie im Zusammenhang mit Schaumstabilität beschreiben.

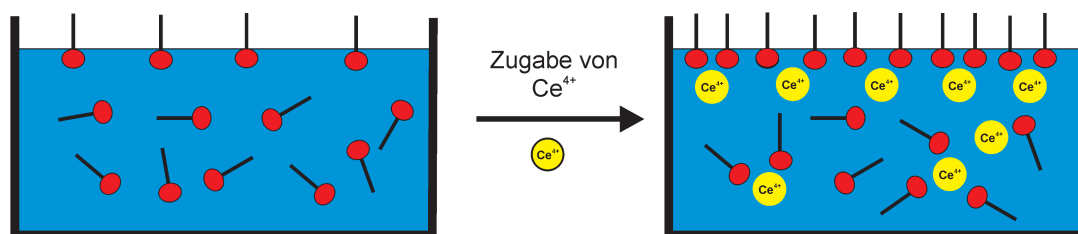


Abbildung 5.5 – Schematische Darstellung des erwarteten Einflusses von Ce^{4+} -Ionen auf ein anionisches Tensid. Die Verminderung der elektrostatischen Abstoßungen zwischen den Kopfgruppen sollte zum einen zu einer Erhöhung der Grenzflächenbelegung und zum anderen zu einer Veränderung der Mobilität der Amphiphile im Sublayer und in der Volumenphase führen.

Aus diesem Grund wurde der Einfluss von Ce^{4+} -Ionen auf das anionische Tensidsystem Natriumdodecylsulfat (SDS) untersucht. Zu erwarten ist dabei, dass die Zugabe der hochgeladenen Cer-Ionen einerseits eine Veränderung der Löslichkeit bewirkt. Andererseits sollten die Ce^{4+} -Kationen die elektrostatischen Abstoßungen zwischen den anionischen Kopfgruppen von SDS herabsetzen. Deshalb ist damit zu rechnen, dass die Zugabe von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ eine Veränderung der Oberflächenaktivität und der kritischen Mizellbildungskonstante hervorruft.

Grundsätzlich ist anzunehmen, dass die Grenzflächenaktivität eines Tensids ein bestimmender Faktor bei der Stabilisierung von Schäumen ist. Allerdings könnte die Zuga-

be der 4-wertigen Kationen gleichzeitig dazu führen, dass sich Kontaktionenpaare zwischen Ce^{4+} -Ionen und den Sulfat-Kopfgruppen ausbilden. So sollte sich die Bindung eines Cer-Ions zu mehreren SO_4^{2-} -Kopfgruppen, in der Mobilität der Tenside bemerkbar machen. Deshalb ist zu vermuten, dass Ce^{4+} -Ionen genauso die Dilatationsrheologie von Natriumdodecylsulfat beeinflussen. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt gezeigt werden, in welcher Form hoch geladene Ce^{4+} -Ionen Einfluss auf die Grenzflächeneigenschaften und die Schaumstabilität von SDS nehmen, um daraus ein besseres Verständnis für den Zusammenhang zwischen Grenzflächenaktivität, Grenzflächenviskoelastizität und deren Wirkung auf die Eigenschaften von Schäumen entwickeln zu können.

5.3.1 Materialien und Experimente

Als anionisches Tensid wurde Natriumdodecylsulfat (>99 %, Merck) verwendet. Davon wurden Konzentrationen bei 5.5 mmol/L (nahezu maximale Oberflächenbelegung) und bei 3 mmol/L untersucht. Cer(IV)-sulfat Tetrahydrat (p.a., Merck) wurde in einer Konzentration von 20 mol% zu den SDS-Lösungen gegeben. Da die Zugabe des anorganischen Salzes die Grenzflächenaktivität von SDS ändert, wurden die gemischten SDS/ Ce^{4+} -Lösungen so vorbereitet, dass die Grenzflächenspannung der reinen SDS-Lösungen entspricht. Dadurch können die Resultate anhand der unterschiedlichen Volumen- und Sublayer-Eigenschaften interpretiert werden. Von den vier Systemen wurde jeweils die Grenzflächenspannung, die Grenzflächendilatationsrheologie und die Schaumstabilität beziehungsweise Schäumbarkeit untersucht.

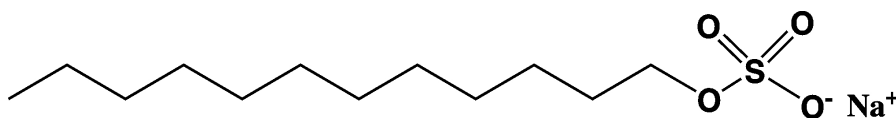


Abbildung 5.6 – Struktur von Natriumdodecylsulfat

5.3.2 Ergebnisse: Einfluss von Ce^{4+} auf Natriumdodecylsulfat

Untersuchung der Grenzflächenspannung

Der Verlauf der Grenzflächenspannung einer reinen SDS-Lösung und einer SDS-Lösung, der Ce(IV)-sulfat Tetrahydrat zugegeben wurde, ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die reine SDS-Lösung besitzt eine kritische Mizellbildungskonzentration von etwa 8.1 mmol/L, welche gut mit anderen Quellen übereinstimmt.^{64,65} Die Zugabe von Ce^{4+} -Ionen führt oberhalb der cmc lediglich zu einer minimalen Änderung der Oberflächenspannung. Im Gegensatz dazu zeigt sich unterhalb der cmc eine deutlich erhöhte Oberflächenaktivität sowie eine Abnahme der kritischen Mizellbildungskonzentration auf etwa 3.0 mmol/L. Da die Zugabe von Ce(IV)-sulfat Tetrahydrat die Grenzflächenspannung stark herabsetzt, wurde je einer SDS-Lösung bei 0.65 mmol/L und einer bei 1.5 mmol/L 20 mol% $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugegeben. So kann gewährleistet werden, dass sowohl die reine SDS-Lösung als auch die SDS/ Ce^{4+} -Lösung eine vergleichbare Anzahl von SDS-Molekülen an der Grenzfläche besitzt. Folglich kann der Einfluss von Ce^{4+} auf die Oberflächeneigenschaften von SDS richtig interpretiert werden.

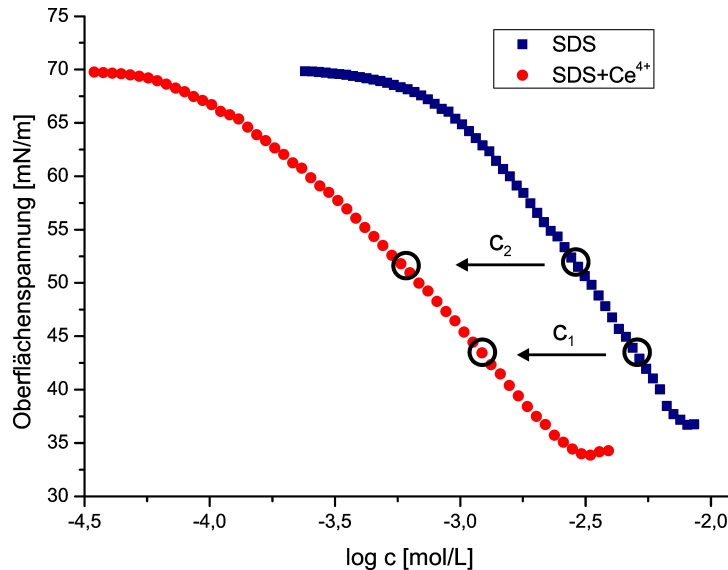


Abbildung 5.7 – Isotherme von reinem SDS (schwarze Kreise) und SDS+ Ce^{4+} (rote Dreiecke). Die Zugabe von Ce(IV)-sulfat Tetrahydrat bewirkt eine Erhöhung der Grenzflächenaktivität und eine Abnahme der cmc von 8.1 mmol/L auf etwa 3.0 mmol/L.

Untersuchung von Schäumbarkeit und Schaumstabilität

Die Ergebnisse, die bei der Untersuchung von Schaumstabilität und Schäumbarkeit erhalten wurden, sind in den Abbildungen 5.8 und 5.9 veranschaulicht. Bei Betrachtung der maximalen Schaumhöhe, die das Maß für die Schäumbarkeiten der Systeme darstellt, zeigt sich bei beiden Systemen eine minimale Abnahme mit Zugabe der Ce^{4+} -Kationen von 70 mm auf 65 mm beziehungsweise von 63 mm auf 55 mm.

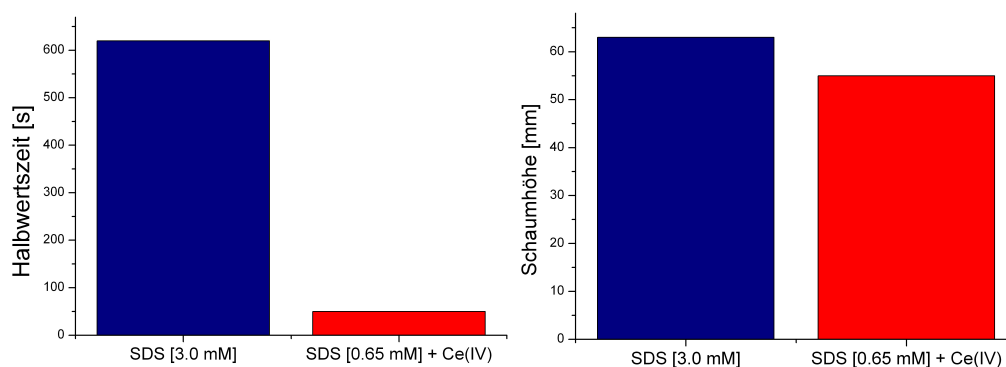


Abbildung 5.8 – Schaumstabilität und Schäumbarkeit von SDS (3.0 mmol/L) und von SDS (0.65 mmol/L + 20 mol% $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Die Analyse der Schaumstabilitäten liefert einen – im Gegensatz zur Schäumbarkeit – deutlicheren Effekt. Dabei ist die Schaumstabilität der reinen SDS-Lösungen durch eine sehr deutliche Konzentrationsabhängigkeit gekennzeichnet, was durch den Anstieg von etwa 620 Sekunden bei 3.0 mmol/L auf 2300 Sekunden bei 5.5 mmol/L zu erkennen ist. Die Betrachtung der Systeme, denen $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugegeben wurde, zeigt dagegen eine deutliche Abnahme der Lebensdauer des Schaums, obwohl vergleichbare Oberflächenkonzentrationen von SDS vorliegen. So sinkt die Halbwertszeit von 2300 auf 300 Sekunden beziehungsweise von 620 auf 50 Sekunden.

Diese Ergebnisse dokumentieren, dass die Ce^{4+} -Ionen zu einer Destabilisierung des Schaums führen. Da bei beiden Systemen eine nahezu identische Zahl an SDS-Molekülen adsorbiert ist, kann diese enorme Abnahme der Schaumstabilität nicht mit statischen Oberflächenphänomenen erklärt werden. Stattdessen ist hierfür eine Änderung dynamischer Oberflächeneigenschaften realistisch.

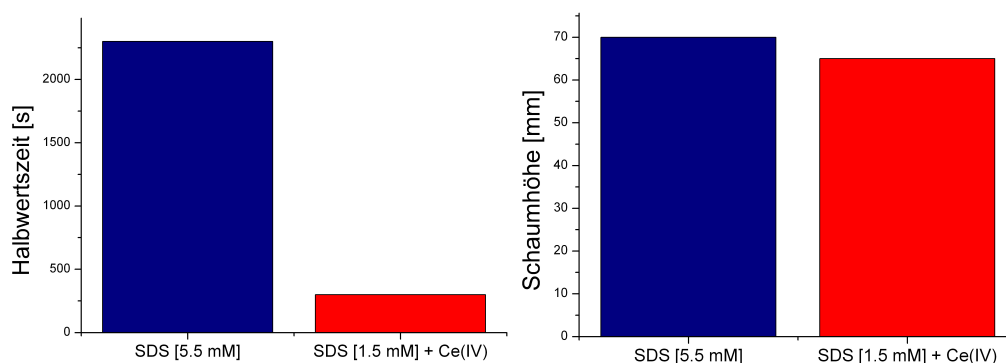


Abbildung 5.9 – Schaumstabilität und Schäumbarkeit von SDS (5.5 mmol/L) und von SDS (1.5 mmol/L + 20 mol% Ce^{4+})

Untersuchung der Grenzflächenrheologie

Der Verlauf des Elastizitätsmoduls der SDS-Lösung bei einer Konzentration von 3.0 mmol/L beziehungsweise bei 0.65 mmol/L + 20 mol% $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Während die reine SDS-Lösung eine Zunahme über den gesamten Frequenzbereich offenbart, steigt das E-Modul der SDS/ Ce^{4+} -Lösung nur bei kleinen Frequenzen stark an. Oberhalb von etwa 100 Hz flacht die Zunahme ab, bis E schließlich nahezu ein Plateau erreicht. Somit führt die Zugabe von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu einer deutlichen Abnahme des viskoelastischen Charakters der SDS-Lösung. Bei 5.5 mmol/L zeigt sich gleichermaßen eine deutliche Zunahme des Betrags von E mit Zugabe von Ce^{4+} -Kationen. Die Charakteristiken beider Systeme sind denen der niedriger konzentrierten Lösungen sehr ähnlich. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass das E-Modul bei 5.5 mmol/L beziehungsweise bei 1.5 mmol/L stärker zunimmt.

Auch die Phasenverschiebung bei 3.0 mmol/L und bei 5.5 mmol/L besitzt einen deutlichen Unterschied im Vergleich zu den SDS/ Ce^{4+} -Systemen, wie in Abbildung 5.11 zu erkennen ist. Die beiden reinen SDS-Lösungen sind durch eine sehr große Phasenverschiebung im gesamten Frequenzbereich zwischen 3 und 500 Hz gekennzeichnet. Zudem ist zu erkennen, dass die Phase von der Konzentration abhängig ist, da bei 5.5 mmol/L eine im Vergleich zu 3.0 mmol/L deutlich größere Phasenverschiebung auftritt.

Die Zugabe von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beeinflusst die Grenzflächenrheologie beider Systeme sehr stark. Bei kleinen Frequenzen bis etwa 15 Hz stellt sich heraus, dass die Zugabe

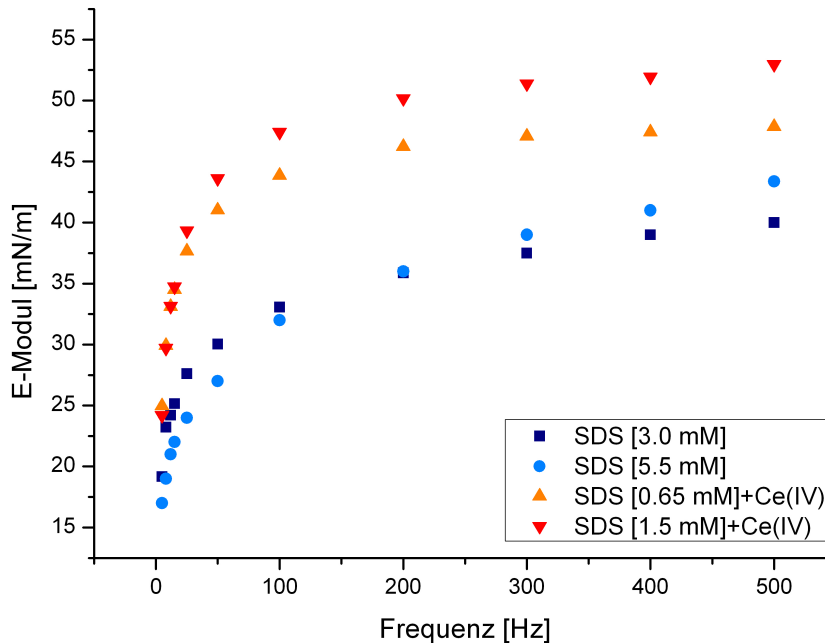


Abbildung 5.10 – E-Modul von SDS (3.0 mmol/L, 5.5 mmol/L) und SDS (0.65 mmol/L, 1.5 mmol/L) + Ce(IV)-Sulfat Tetrahydrat

von Ce^{4+} -Ionen eine leichte Vergrößerung der Phasenverschiebung bewirkt. Bei höheren Oszillationsgeschwindigkeiten ist zu erkennen, dass beide SDS/ Ce^{4+} -Lösungen eine deutlich verringerte Phasenverschiebung aufweisen. So dokumentiert der Verlauf von ϕ bei hohen Frequenzen eine nahezu verschwindende Phasenverschiebung. Somit besitzen beide reinen SDS-Lösungen stark viskoelastischen Charakter, während die Zugabe von Ce^{4+} -Ionen dazu führt, dass ein Übergang zu einer nahezu vollständig elastischen Grenzschicht stattfindet.

5.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Ziel dieser Experimente war es, den Einfluss von hoch geladenen Kationen – in diesem Fall Ce^{4+} – auf die Grenzflächenrheologie und die Eigenschaften der Schäume von Natriumdodecylsulfat aufzuklären. Eine Modellvorstellung ist, dass Wechselwirkungen zwischen den Ce^{4+} -Ionen und den Amphiphilen auftreten, wodurch verschiedene Eigenschaften wie Grenzflächenaktivität, molekulare Austauschprozesse, Schaumstabilität oder Diffusion verändert werden. Im Folgenden soll nun diskutiert werden, in welcher

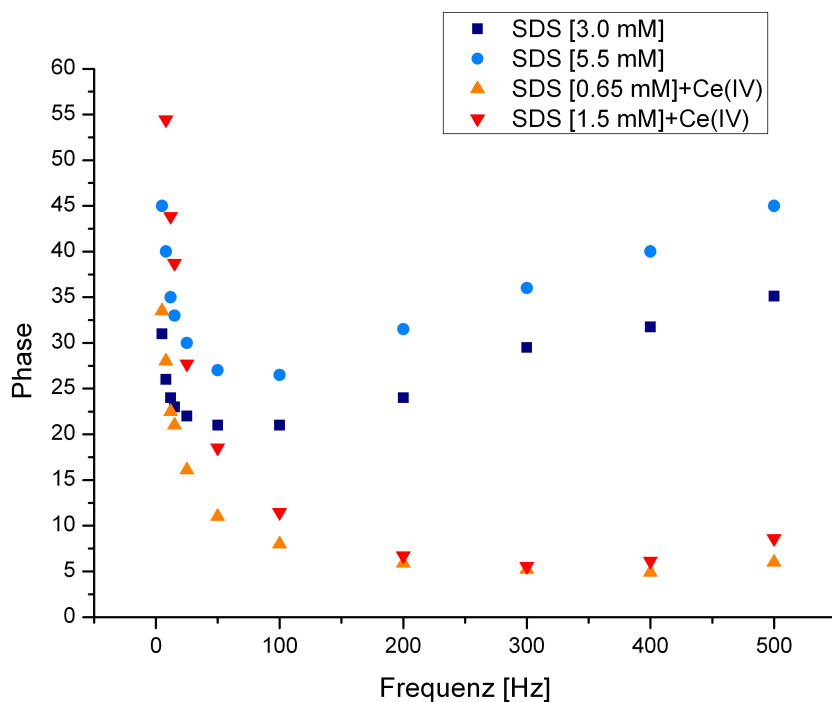


Abbildung 5.11 – Phasenverschiebung von SDS (3.0 mmol/L, 5.5 mmol/L) und SDS (0.65 mmol/L, 1.5 mmol/L) + Ce(IV)-Sulfat Tetrahydrat

Art und Weise diese Modellvorstellung zutrifft.

Bei Betrachtung der Schäumbarkeit der vier Lösungen zeigt sich kein gravierender Unterschied. So nimmt die Schäumbarkeit nach Zugabe von Cer(IV)-Sulfat Tetrahydrat zwar ab, allerdings nur gering. Die Untersuchung der Schaumstabilität zeigt dagegen einen viel deutlicheren Unterschied. So führt die Zugabe von Ce^{4+} -Ionen zu einer starken Destabilisierung des Schaumes. Während der Schaum bei 1.5 mmol/L noch relativ stabil ist, zeigt die Lösung bei 0.65 mmol/L eine Halbwertszeit von etwa 50 Sekunden. Im Gegensatz dazu ist die Stabilität bei reinen SDS-Lösungen deutlich höher.

Die Ergebnisse der Schaumstabilität lassen sich dabei gut mit der Charakteristik des Oberflächendilatationsmoduls und der Phasenverschiebung in Einklang bringen. Beide SDS-Lösungen sind durch eine Zunahme des E-Moduls bei hohen Frequenzen und zudem durch eine Phasenverschiebung $\phi > 0$ bei allen Frequenzen gekennzeichnet. Dieser Verlauf spiegelt eine viskoelastische Grenzflächencharakteristik über den gesamten Frequenzbereich wider und lässt sich gut mit bereits vorhandenen Daten, die Schaumstabilität und

Grenzflächenrheologie verknüpfen, korrelieren.⁵⁰

Mit zunehmender Konzentration steigt somit der viskoelastische Charakter, was anhand der erhöhten Phasenverschiebung der 5.5 mmol/L Lösung zu erkennen ist. Die Zunahme der Phasenverschiebung korreliert dabei zudem sehr gut mit der Zunahme der Schaumstabilität. Daher zeigt sich auch anhand der beiden reinen SDS-Lösungen, dass offensichtlich ein Zusammenhang zwischen Grenzflächenviskoelastizität und Schaumstabilität besteht.

Die Zugabe von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ruft eine deutliche Änderung des Elastizitätsmoduls und der Phasenverschiebung hervor. Bei beiden SDS/ Ce^{4+} -Lösungen erreicht das E-Modul nahezu ein Plateau bei Frequenzen oberhalb von etwa 200 Hz. Gleichzeitig nimmt die Phasenverschiebung bei hohen Frequenzen deutlich ab. Zudem ist auffällig, dass beide SDS/ Ce^{4+} -Lösungen – also bei 0.6 mmol/L und bei 1.5 mmol/L – eine nahezu identische Phasenverschiebung bei hohen Frequenzen aufweisen. Folglich dokumentieren diese Ergebnisse, dass die Zugabe von Ce^{4+} -Ionen eine enorme Abnahme des viskoelastischen Charakters bewirkt. Da Grenzflächenelastizität durch eine verschwindende Phasenverschiebung beschrieben wird, sollte in diesem Fall von einer sehr schwach viskoelastischen Grenzschicht gesprochen werden.

Die Schaumstabilität beider Systeme korreliert sehr gut mit den Eigenschaften der Dilatationsrheologie. So bewirkt die Zugabe von Ce^{4+} -Ionen eine deutliche Abnahme der Stabilität. Dieses Verhalten demonstriert deshalb den Zusammenhang zwischen Grenzflächenviskoelastizität und Schaumstabilität sehr anschaulich. Der abnehmende viskoelastische Charakter, widergespiegelt durch eine geringere Phasenverschiebung, korreliert mit einer deutlichen Abnahme der Halbwertszeit des Schaums. Zu beachten ist dabei, dass bei kleinen Frequenzen kein wesentlicher Unterschied der Phasenverschiebung zwischen der reinen SDS- und der SDS/ Ce^{4+} -Lösung auftritt. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass dissipative Prozesse bei schnellen Dilatationen (< 10 ms) beziehungsweise Grenzflächenviskoelastizität bei hohen Frequenzen (> 100 Hz) ein wichtiger Faktor bei der Stabilisierung von Schäumen ist. Diese Vorgänge laufen in einem Zeitbereich ab, in dem ausschließlich Prozesse im Sublayer stattfinden können. Trotzdem zeigen die Schäume, die mit den SDS/ Ce^{4+} -Lösungen ausgebildet wurden, eine gewisse Stabilität. Darum

tragen neben der Grenzflächendilatationsrheologie offensichtlich noch weitere Faktoren zur Schaumstabilität dieser Systeme bei.

Da Grenzflächenviskoelastizität bei hohen Frequenzen den Eigenschaften des Sublayers zugeschrieben wird, ist zu erwarten, dass die Zugabe von Ce^{4+} -Ionen Veränderungen in dieser Schicht hervorruft. Denkbar ist dabei, dass die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Tensidmolekülen eine wichtige Rolle spielen. Während bei den reinen SDS-Lösungen starke Abstoßungen aufgrund der geladenen Kopfgruppen vorhanden sind, sollte die Zugabe der großen und hoch geladenen Ce^{4+} -Ionen eine Verringerung dieser abstoßenden Kräfte hervorrufen. Möglicherweise ist die Ausbildung von Hemimizellen beziehungsweise deren Zerfall für die Grenzflächenviskoelastizität verantwortlich. In diesem Fall wäre die Korrelation mit den intermolekularen Wechselwirkungen unterhalb der Tensidmoleküle durchaus denkbar. Je stärker die anziehenden Wechselwirkungen sind, desto geringer sollte die Reaktion auf Dilatationen ausfallen.

Einen Hinweis darauf liefert die Betrachtung der langsamen Relaxationszeit von Mizellen (τ_2). Eine Untersuchung von SDS hat dokumentiert, dass τ_2 bei niedrigen Konzentrationen ($c \approx \text{cmc}$) im Bereich von etwa 1 ms liegt, was einer Oszillationsfrequenz von 1000 Hz entspricht.⁶⁶ Darüber hinaus führt die Zugabe von Dodecanol zu einer Zunahme von τ_2 auf 230 ms (etwa 4.3 Hz). Somit wird die Mizellstabilität deutlich erhöht. Gleichzeitig hat die Untersuchung der Grenzflächenrheologie von SDS-Lösungen demonstriert, dass die Zugabe von Dodecanol eine deutlichen Abnahme der Phasenverschiebung – also des viskoelastischen Charakters – bewirkt.⁶⁷ Somit finden im Zeitfenster zwischen 2 ms und 20 ms (50-500 Hz) keine oder kaum Zerfallsprozesse von Mizellen statt, womit sich die Charakteristik der Grenzflächenrheologie begründen ließe. Die Zugabe von Ce^{4+} könnte ähnliche Effekte erzielen, da die hoch geladenen Ionen die Kopfgruppenabstoßung herabsetzen. Dabei ist allerdings anzumerken, dass ein Vergleich von kugelförmigen Mizellen und planaren Hemimizellen nur im begrenzten Maße gültig ist. Daher ist ein möglicher Zusammenhang reine Hypothese. Um eine vollständigere Interpretation liefern zu können, sind weitere Experimente nötig.

Fazit

Die Zugabe von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu einer wässrigen SDS-Lösung führt zu einer deutlichen Verringerung der Oberflächenspannung. Zum anderen bewirken die Ce^{4+} -Ionen, dass der grenzflächenviskoelastische Charakter der SDS-Lösungen deutlich abnimmt. Es findet ein nahezu vollständiger Übergang in einen grenzflächenelastischen Zustand statt. Gleichzeitig ist eine deutliche Abnahme der Schaumstabilität zu beobachten. Folglich liegt ein ersichtlicher Zusammenhang zwischen Grenzflächenrheologie und Schaumstabilität vor.

5.4 Polyethylenglykol-basierende Tenside: Einfluss der Kopfgruppe und Alkyl-Kettenlänge auf die Grenzflächenrheologie und Schaumstabilität

Polyethylenglykole (PEG) sind eine Substanzklasse, die heutzutage in vielen Bereichen der Industrie eine wichtige Rolle spielen. Sie sind oftmals ein Bestandteil in nichtionischen Tensiden und finden so Anwendung in einer großen Menge an Produkten. Aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit eignen sich Polyethylenglykole sehr gut als Detergentien, weshalb sie in einer Reihe an Reinigungsmitteln vertreten sind.⁶⁸ Oftmals werden Polyethylenglycole auch in Hautcremes verwendet, um Fette und Wasser vermischen zu können.⁶⁹ Unter anderem finden sie auch Anwendung in pharmazeutischen Produkten,⁷⁰ Nahrungsmitteln² und sogar als Ionenleiter.⁷¹ Dabei ist vor allem die relativ geringe Toxizität der Polyethylenglycole ein großer Vorteil.⁷² Aufgrund dieser Biokompatibilität finden PEG ihren Einsatz auch in Herzschrittmachern, wo sie auf den Elektroden immobilisiert sind, um die Bildung von Thromben zu verhindern.⁷³

Die größte Besonderheit von Polyethylenglykolen ist die gute Wasserlöslichkeit. Diese Eigenschaft ist darauf zurückzuführen, dass der Abstand der sich wiederholenden Sauerstoffatome in der EO-Kette etwa dem Abstand der O-Atome im Wasserstoffbrückennetzwerk entspricht. Dadurch können sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen und den PEG ausbilden. Im Vergleich dazu ist die Wechselwirkung von Wasser mit Polypropylenglykolen (PPG), in denen die Abstände der Sauerstoffatome gleich denen der PEG sind, durch die hydrophoben Methylgruppen gestört. Deshalb sind PPG sehr schlecht wasserlöslich und weisen somit andere Eigenschaften als die PEG auf. Die Strukturelemente von Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

Darüber hinaus ist bei PEG-basierenden Tensiden ist zu beachten, dass diese nur unterhalb der kritischen Entmischungstemperatur vollständige Wasserlöslichkeit zeigen. Nur dann sind die Wechselwirkungen zwischen den PEG- und den Wassermolekülen optimal. Oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur löst sich nur ein Teil der Moleküle, weshalb die daraus resultierende Trübung viele Untersuchungen behindert.⁷⁴

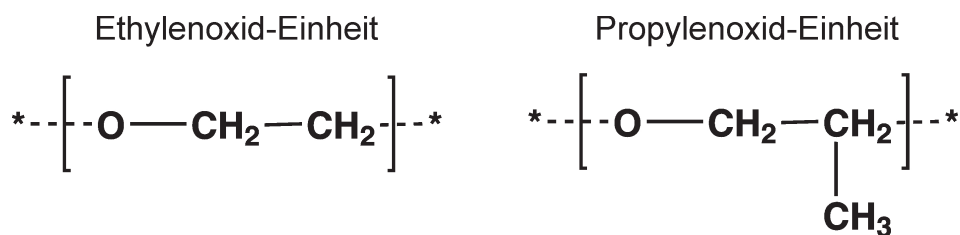


Abbildung 5.12 – Grundstruktur einer Ethylenoxid- (EO) und einer Propylenoxid-Einheit (PO)

In dieser Arbeit wurden sowohl die Grenzflächenaktivität und die Grenzflächenrheologie als auch das Schäumungsverhalten unterschiedlicher kurzkettiger und gut löslicher PEG untersucht. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen ist dabei auf den Einfluss des Ethoxylierungsgrades gerichtet. Zudem sollen Auswirkung der Kohlenwasserstoff-Kettenlänge und von Polypropyleneinheiten in der EO-Kette betrachtet werden.

5.4.1 Materialien

Die verwendeten Polyethylenglykole wurden von der Firma BASF bereitgestellt. Untersucht wurden folgende Tenside: $\text{C}_{10}\text{EO}(X)$ ($X = 4, 7, 10, 14$; Lutensol XP50/70/100/140), $\text{C}_{12}\text{EO}8$ (Lutensol T08), $\text{C}_{12/14}\text{EO}5\text{PO}4$ (Dehypon LS54) und $\text{C}_{16/18}\text{EO}11$ (Lutensol AT11). Mithilfe dieser nichtionischen Tenside kann der Einfluss von Kettenlänge und Ethoxylierungsgrad systematisch untersucht werden. Die Grundstruktur ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Eigenschaften der PEG zum einen durch die Länge der unpolaren Alkylkette und zum anderen durch die Zahl der polaren EO-Gruppen bestimmt werden.

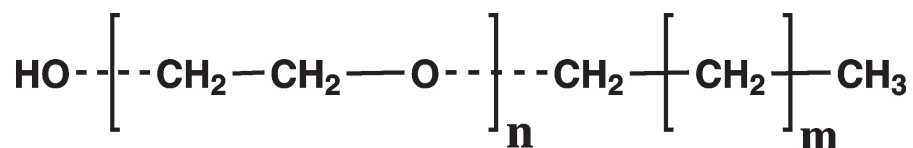


Abbildung 5.13 – Struktur des Polyethylenglykol-Grundgerüsts. Die Alkyl-Kettenlänge und die Zahl an EO- beziehungsweise PO-Einheiten bestimmen die Eigenschaften dieser Substanzen.

5.4.2 Untersuchung der Grenzflächenspannung

Bei allen Substanzen wurden die Adsorptionsisotherme mit der Ringmethode bestimmt. Bei den PEG, die ein C_{10} -Grundgerüst besitzen, zeigt die cmc einen Anstieg mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad, was in Abbildung 5.14 dokumentiert ist. Diese Charakteristik lässt sich mit der zunehmenden Löslichkeit, die mit der ansteigenden Zahl an polaren EO-Einheiten korreliert, erklären. Der Vergleich verschiedener PEG mit unterschiedlichen Kettenlängen und Ethoxylierungsgraden zeigt, dass die kritische Mizellbildungskonzentration von der Kohlenwasserstoff-Kettenlänge dominiert wird. Wie in Abbildung 5.15 dargestellt, resultiert aus der Zunahme der Kettenlänge eine Abnahme der kritischen Mizellbildungskonzentration. Zudem ist anzumerken, dass die gemischtkettinge Substanz $C_{16/18}EO11$ keine gute Reproduzierbarkeit und keinen scharfen Übergang bei der cmc aufweist, was offensichtlich auf die unterschiedlichen Grenzflächenaktivitäten von $C_{16}EO11$ und $C_{18}EO11$ zurückzuführen ist.

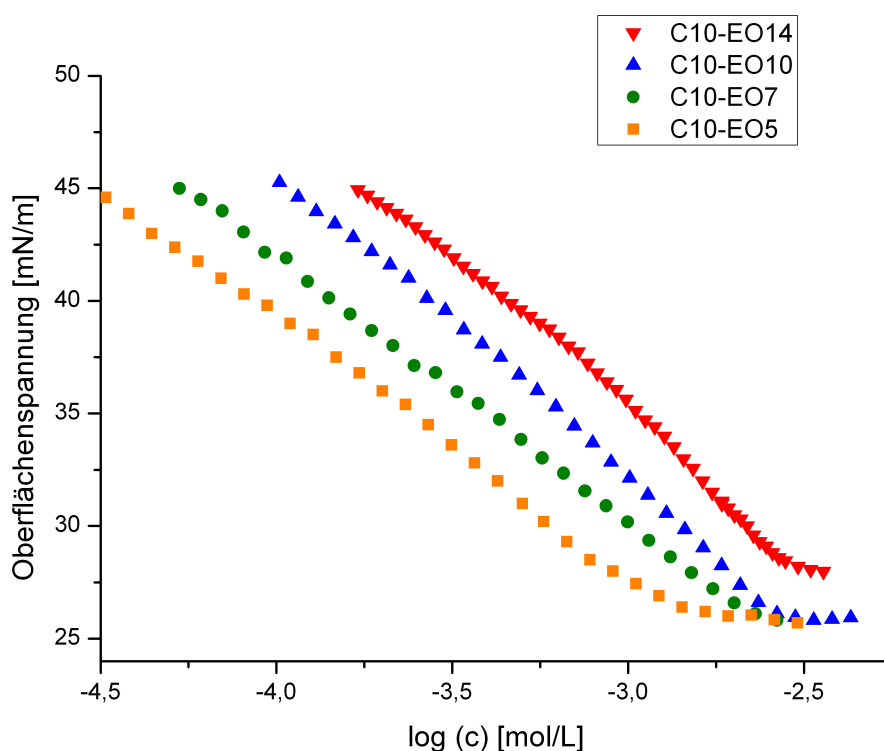


Abbildung 5.14 – Grenzflächenspannungsisotherme von $C_{10}EO(X)$ ($X=4,7,10,14$). Mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad erhöht sich die cmc.

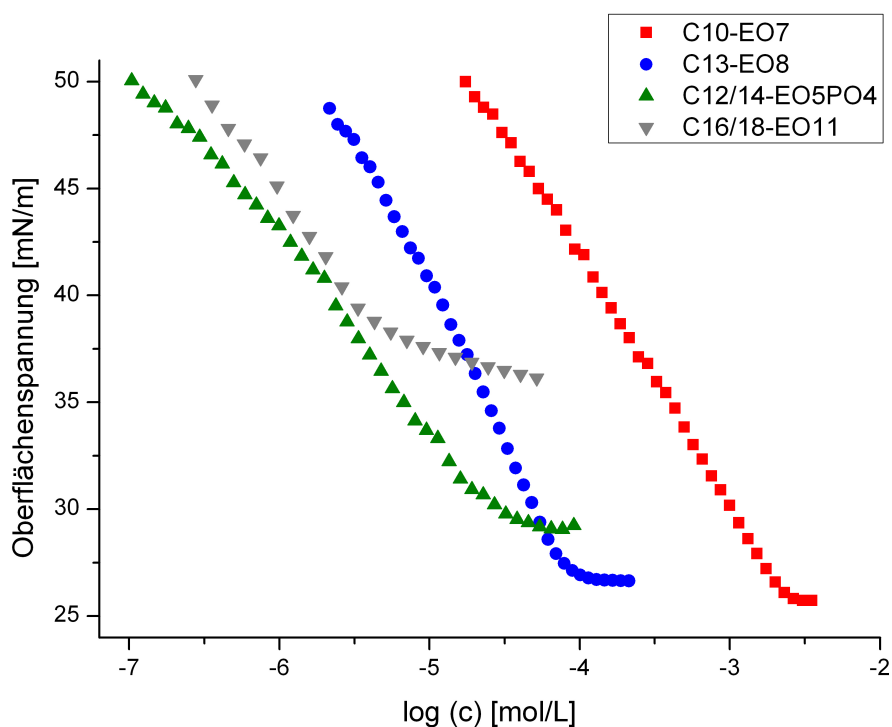


Abbildung 5.15 – Adsorptionsisotherme von Ethylenoxiden mit unterschiedlichen Kettenlängen. Es zeigt sich, dass die cmc durch die Länge der Alkylkette dominiert wird.

In den durchgeführten Experimenten wurden je Substanz zwei Konzentrationen untersucht. Eine Konzentration unterhalb der cmc bei vergleichbarer Oberflächenspannung und eine Konzentration knapp darüber. Bei Konzentrationen, die über der cmc liegen, ist zum einen maximale Oberflächenbelegung garantiert, zum anderen kann ein möglicher Einfluss von Mizellbildung dargestellt werden. Der Vergleich beider Lösungen liefert zudem Erkenntnisse zur Konzentrationsabhängigkeit des jeweiligen Tensids.

5.4.3 Einfluss der Anzahl an Ethoxy-Einheiten auf die Eigenschaften von C₁₀-Polyethylenglykolen

Untersuchung der Grenzflächenrheologie

Bei Betrachtung des Oberflächendilatationsmoduls unterhalb der cmc, das in Abbildung 5.16 dargestellt ist, lassen sich C₁₀EO5 und C₁₀EO7 grob von C₁₀EO10 und C₁₀EO14 abgrenzen. Während die beiden erst genannten Substanzen annähernd ein Plateau bei

hohen Frequenzen aufweisen, zeigen die beiden höher ethoxylierten PEG eine leichte Zunahme oberhalb von etwa 150 Hz. Zudem fällt auf, dass der Betrag des E-Moduls von EO14 nach EO7 zunimmt, EO5 jedoch deutlich von dieser Tendenz abweicht. Eine sehr genaue Analyse des Verlaufs bei hohen Frequenzen macht deutlich, dass die Steigung mit zunehmender Zahl an EO-Einheiten größer wird.

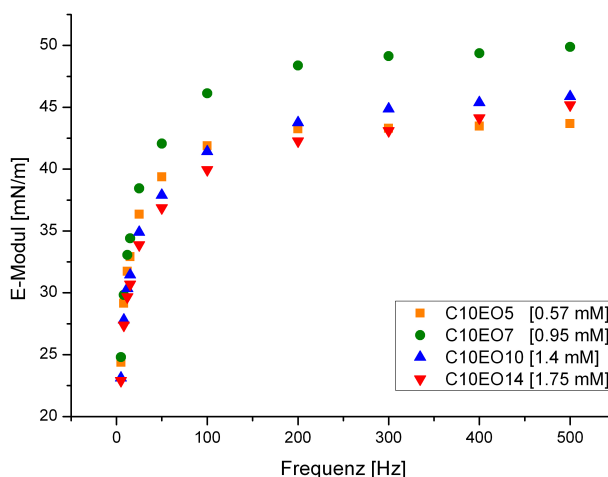


Abbildung 5.16 – Elastizitätsmodul von $C_{10}EO(X)$ ($X=5,7,10,14$) bei einer Konzentration unterhalb der cmc. Es zeigt sich eine Zunahme des E-Moduls von EO14 bis EO7. EO5 weicht von dieser Tendenz ab.

Die Phasenverschiebung ist durch deutlichere Unterschiede gekennzeichnet, wie in Abbildung 5.17 zu erkennen ist. Während die Phase von $C_{10}EO5$ bei Frequenzen oberhalb von 100 Hz sehr geringe Werte aufweist, führt eine Erhöhung des Ethoxylierungsgrades zu einer deutlichen Zunahme von ϕ . So besitzt $C_{10}EO5$ nahezu elastisches Verhalten, da die Phasenverschiebung ein Minimum von etwa 5° bei hohen Frequenzen erreicht. Im Gegensatz dazu weisen $C_{10}EO10$ und $C_{10}EO14$ eine deutliche Zunahme von ϕ bei hohen Frequenzen auf. Generell zeigt die Phasenverschiebung eine kontinuierliche Zunahme von $C_{10}EO5$ bis $C_{10}EO14$. Die zunehmende Steigung des Elastizitätsmoduls und das Verhalten der Phasenverschiebung bei hohen Frequenzen bedeutet somit, dass der viskoelastische Charakter der Grenzschichten mit der Zahl an EO-Einheiten zunimmt.

Der Verlauf des Elastizitätsmoduls bei Konzentrationen oberhalb der cmc ist in Abbildung 5.18 zu erkennen. Hierbei weicht die Charakteristik deutlich von den Konzen-

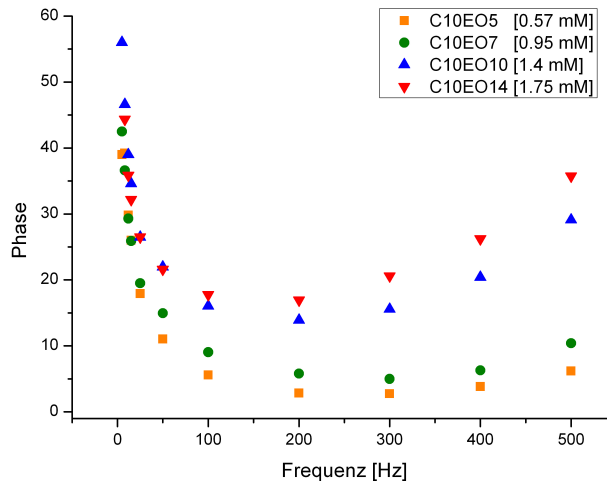


Abbildung 5.17 – Phasenverschiebung von $C_{10}EO(X)$ ($X=5,7,10,14$)-Ethxylenoxiden bei einer Konzentration unterhalb der cmc. Eine zunehmende Zahl an EO-Einheiten führt zu einem Anstieg der Phasenverschiebung.

trationen unterhalb der cmc ab. $C_{10}EO10$ und $C_{10}EO14$ sind bei kleinen Frequenzen durch einen schwächeren Anstieg von E gekennzeichnet, der mit Erhöhung der Oszillationsfrequenz stark zunimmt. Bei $C_{10}EO7$ hebt sich der Verlauf des Elastizitätsmoduls von dem der beiden anderen Substanzen ab. Bei kleinen Frequenzen weist die Substanz einen höheren Betrag des E-Moduls auf, während bei hohen Frequenzen die Zunahme von E deutlich schwächer ausfällt.

Anhand von Abbildung 5.19 ist zu erkennen, dass die Phasenverschiebung bei allen drei Substanzen sehr hoch ist. $C_{10}EO7$ besitzt die geringste und $C_{10}EO10$ die größte Phasenverschiebung über nahezu den gesamten Frequenzbereich. Die hohe Phasenverschiebung der Substanzen reflektiert eine hohe „Grenzflächenviskoelastizität“ und somit einen großen Betrag an dissipierter Energie innerhalb der Grenzschicht bei einer Dilatation. Die größere Phasenverschiebung von $C_{10}EO10$, die im Vergleich zu $C_{10}EO14$ in einer höheren Konzentration untersucht wurde, ist ein Hinweis darauf, dass die Konzentration einen wesentlichen Einfluss auf Grenzflächenviskoelastizität besitzt. Auch die Gleichgewichtsgrenzflächenspannung oberhalb der cmc, die bei $C_{10}EO10$ niedriger als bei $C_{14}EO10$ ist, bietet einen Ansatzpunkt, um diese Charakteristik zu erklären.

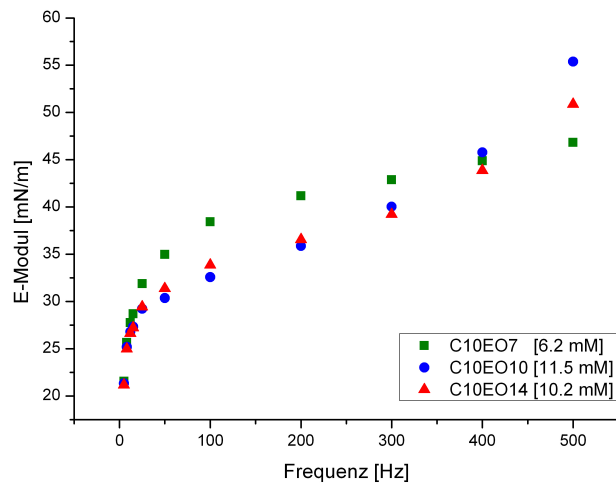


Abbildung 5.18 – Oberflächendilatationsmodul von $C_{10}EO(X)$ ($X=7,10,14$)-Ethylenoxiden oberhalb der cmc. Besonders auffallend ist das unterschiedliche Verhalten bei hohen Frequenzen.

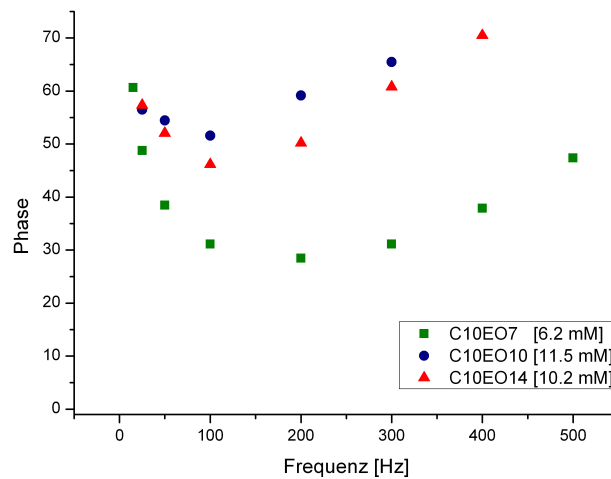


Abbildung 5.19 – Phasenverschiebung von $C_{10}EO(X)$ ($X=7,10,14$)-Ethylenoxiden oberhalb der cmc. $C_{10}EO10$ und $-EO14$ weisen im Vergleich zu $C_{10}EO7$ eine deutlich höhere Phasenverschiebung auf.

Untersuchung von Schäumarkeit und Schaumstabilität

Die Schaumstabilität und die Schäumarkeit der PEG sind in den Abbildungen 5.20 und 5.21 dargestellt. Unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration zeigt sich vor allem bei der Schaumstabilität eine deutliche Tendenz. Während $C_{10}EO_{14}$ den stabilsten Schaum ausbildet, bleibt der Schaum von $C_{10}EO_5$ nur für wenige Sekunden bestehen. Insgesamt zeigt sich eine stufenweise Abnahme von $C_{10}EO_{14}$ hin zu $C_{10}EO_5$. Bei der Schäumarkeit ist eine ähnliche Tendenz – mit Ausnahme von $C_{10}EO_{10}$ – zu erkennen.

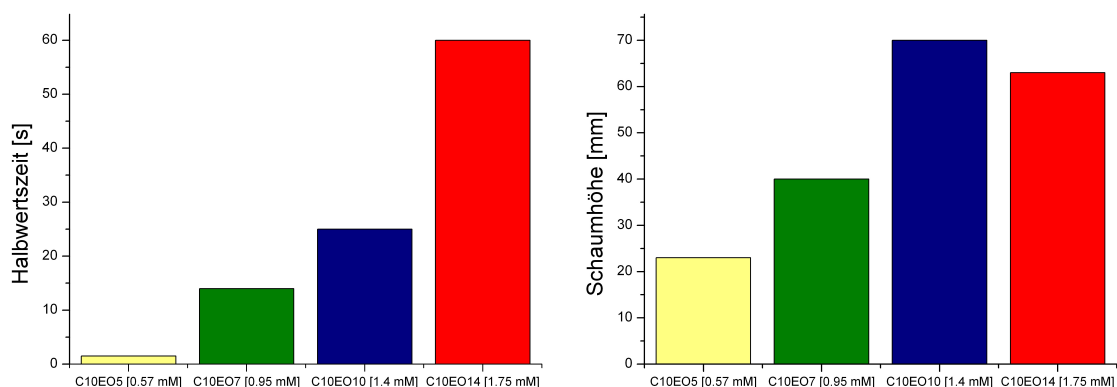


Abbildung 5.20 – Schaumhöhe und Schaumstabilität von $C_{10}EO(X)$ ($X=5,7,10,14$) bei einer Konzentration unterhalb der cmc

Oberhalb der cmc ist die Schäumarkeit aller Substanzen annähernd gleich. Bei Betrachtung der Schaumstabilität ist erkennbar, dass $C_{10}EO_{10}$ und $C_{10}EO_{14}$ einen sehr stabilen Schaum ausbilden. Ein genauer Vergleich beider Substanzen ist jedoch sehr gewagt, da die Reproduzierbarkeiten von Schaumstabilitätsmessungen schlecht sind. Im Vergleich dazu ist der mit $C_{10}EO_7$ ausgebildete Schaum deutlich weniger stabil.

Diskussion der Ergebnisse

Ziel dieser Experimente ist es zum einen, den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenrheologie der PEG und deren Schaumstabilität zu finden und zum anderen den Einfluss der Ethylenoxid-Einheiten zu erfassen. Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Dilationsrheologie und Schaumstabilität wurden in Abschnitt 5.3 bereits erste Ergebnisse aufgeführt, die zeigen, dass mit Zunahme des viskoelastischen Charakters einer Grenz-

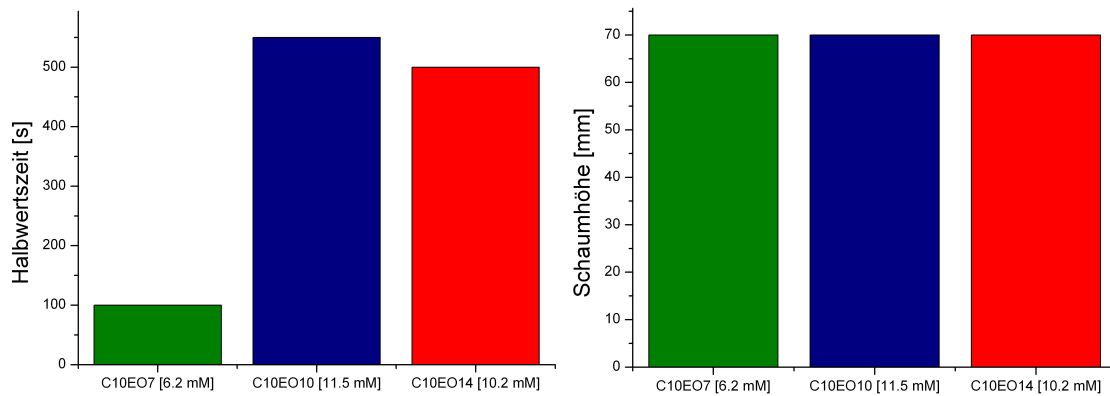


Abbildung 5.21 – Schaumhöhe und Schaumstabilität von $C_{10}EO(X)$ ($X=7,10,14$) bei einer Konzentration oberhalb der cmc

schicht die Stabilität der Schäume ansteigt. Ein Maß dafür ist die Phasenverschiebung, die widerspiegelt, wie viel Energie innerhalb einer Grenzschicht dissipiert wird. Eine einfache Modellvorstellung besagt daher, dass eine Schaumlamelle, die eine viskoelastische Grenzschicht aufweist, äußere Störungen besser dämpfen kann und dadurch eine höhere Stabilität erzielt.

Zunächst sollen die erzielten Resultate bei Konzentrationen unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration korreliert werden. Demnach zeigen die Substanzen eine Zunahme des viskoelastischen Charakters mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad – von $C_{10}EO5$ hin zu $C_{10}EO14$ – der durch die Zunahme der Phasenverschiebung bei hohen Frequenzen sichtbar wird. Auch im Verlauf des Elastizitätsmoduls lässt sich dieser Übergang ablesen. Das Wachstum des viskoelastischen Charakters macht sich durch einen starken Anstieg von E bei hohen Frequenzen bemerkbar, was in diesen Systemen deutlich zu erkennen ist. Während $C_{10}EO5$ und $C_{10}EO7$ nahezu ein Plateau erreichen, verzeichnen $C_{10}EO10$ und $C_{10}EO14$ einen Anstieg oberhalb von 100 Hz. Analog zur Entwicklung der Grenzflächenviskoelastizität zeigt sich eine Erhöhung der Schaumstabilität mit ansteigender Zahl an EO-Gruppen.

Auch bei Konzentrationen oberhalb der cmc liegen ähnliche Tendenzen vor. So besitzen alle drei Substanzen stark viskoelastischen Charakter, wobei ein deutlicher Unterschied zwischen $C_{10}EO7$ und $C_{10}EO14$ beziehungsweise $C_{10}EO10$ vorhanden ist. Diese Diffe-

renz spiegelt sich gleichermaßen im Verlauf des Elastizitätsmoduls wider. Simultan zum Anstieg der Phasendifferenz, also zur Zunahme des viskoelastischen Charakters, ist wiederum ein Anstieg der Schaumstabilität zu beobachten. $C_{10}EO_{10}$, für das im Vergleich zu $C_{10}EO_{14}$ eine etwas höhere Konzentration gewählt wurde, weicht von dieser Tendenz ab. Diese Abweichung legt nahe, dass der Gesamt-Tensidkonzentration bei Grenzflächenviskoelastizität und Schaumstabilität eine große Bedeutung zukommt.

Daher zeigen die Polyethylenglykole $C_{10}EO(X)$ ($X=5,7,10,14$) bei beiden Konzentrationen einen direkten Zusammenhang zwischen Oberflächenviskoelastizität und Schaumstabilität. Mit zunehmendem Ethoxylierungsgrad der PEG steigt der polare Charakter der Kopfgruppen und somit die Löslichkeit in wässrigen Lösungen, was gleichzeitig mit einer Zunahme der cmc verbunden ist. Bei vergleichbarer Oberflächenbelegung unterscheiden sich die vier Systeme folglich im Wesentlichen durch die unterschiedliche Volumenkonzentration. Daran ist offensichtlich ein zunehmend viskoelastischer Charakter geknüpft, welcher von Prozessen innerhalb des Sublayers abhängig ist. Infolgedessen geben diese Experimente einen Hinweis darauf, dass eine erhöhte Konzentration beziehungsweise die damit verbundene Löslichkeit von Tensiden eine sehr wichtige Rolle bei Grenzflächenviskoelastizität spielt.

Fazit

Die Eigenschaften der Grenzflächenrheologie von $C_{10}EO(X)$ -Polyethylenglykolen wird von der Anzahl an EO-Einheiten bestimmt. Mit zunehmender Länge der Ethylenoxid-Kette steigt der viskoelastische Charakter der Grenzflächen. Parallel dazu kommt es zu einem Anstieg der Schaumstabilität.

5.4.4 Einfluss der Kohlenwasserstoff-Kettenlänge auf die Eigenschaften von Polyethylenglykolen

Um den Einfluss von Kohlenwasserstoff-Kettenlänge und Struktur der Kopfgruppen auf Grenzflächenrheologie und Schäumungsverhalten zu erfassen, wurden die Polyethylenglykole $C_{10}EO_7$, $C_{13}EO_8$ und $C_{12/14}EO_5PO_4$ untersucht. Der Vergleich von $C_{10}EO_7$ und $C_{13}EO_8$, das aufgrund der schlechteren Löslichkeit von $C_{13}EO_7$ verwendet wurde, liefert

Einblicke über den Einfluss der Kettenlänge auf die Eigenschaften der Grenzflächenrheologie von Polyethylenglykolen. Mithilfe des Tensids $C_{12/14}EO_5PO_4$, dessen Kopfgruppe aus fünf EO- und vier PO-Einheiten besteht, können Schlüsse auf die Auswirkungen der Polarität der Kopfgruppe und somit der Löslichkeit gezogen werden. Analog zu den vorherigen Experimenten wurde je eine Konzentration unterhalb und eine Konzentration oberhalb der cmc untersucht.

Untersuchung der Grenzflächenrheologie

Bei Betrachtung des Grenzflächendilatationsmoduls unterhalb der cmc (Abbildung 5.22) wird deutlich, dass die drei Substanzen lediglich durch minimale Unterschiede gekennzeichnet sind. Dabei fällt vor allem die Abweichung bei hohen Frequenzen ins Auge. Hier erreicht $C_{12/14}EO_5PO_4$ ein Plateau, während $C_{10}EO_7$ und $C_{13}EO_8$ durch eine Zunahme des E-Moduls oberhalb von 200 Hz charakterisiert sind. Die Phasenverschiebung besitzt eine deutliche Abweichung zwischen $C_{10}EO_7$ und $C_{12/14}EO_5PO_4/C_{13}EO_8$, wie in Abbildung 5.23 zu erkennen ist. Dieser Unterschied ist vor allem bei kleinen Frequenzen ersichtlich, wo $C_{10}EO_7$ einen deutlich größeren Phasenunterschied dokumentiert. Zudem ist zu beobachten, dass $C_{10}EO_7$ die größte und $C_{12/14}EO_5PO_4$ die geringste Phasenverschiebung bei hohen Frequenzen aufzeigt.

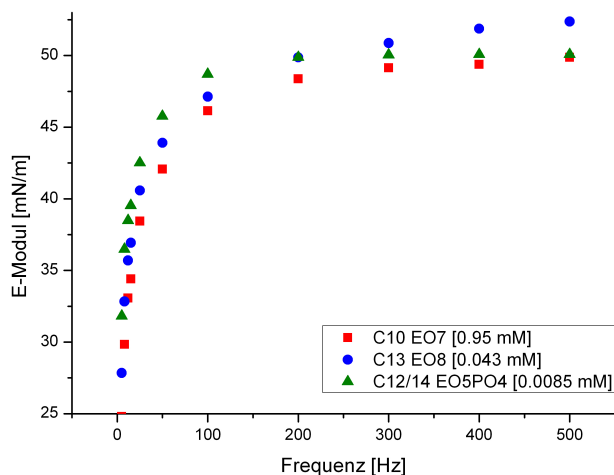


Abbildung 5.22 – Elastizitätsmodul von $C_{10}EO_7$, $C_{13}EO_8$ und $C_{12/14}EO_5PO_4$ bei einer Konzentration unterhalb der cmc

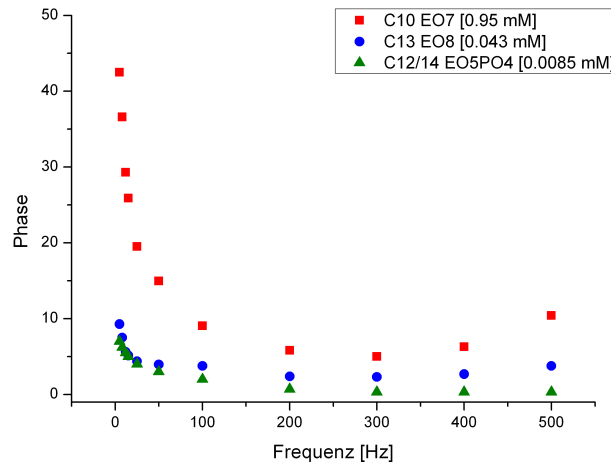


Abbildung 5.23 – Phasenverschiebung von C10-EO7, C13-EO8 und C12-EO5PO4 bei einer Konzentration unterhalb der cmc

Oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration zeigen die Charakteristiken des E-Moduls ebenfalls einen deutlichen Unterschied, wie in Abbildung 5.24 zu erkennen ist. C₁₀EO7 weist bei kleinen Frequenzen die geringste Zunahme auf, bei hohen Frequenzen ist dennoch weiterhin ein Anstieg des Elastizitätsmoduls zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist zwischen C_{12/14}EO5PO4 und C₁₃EO8 bei kleinen Frequenzen nur ein geringer Unterschied erkennbar. Oberhalb von 100 Hz erreicht das Elastizitätsmodul von C_{12/14}EO5PO4 ein Maximum, während C₁₃EO8 durch einen kontinuierlichen Anstieg gekennzeichnet ist.

In der Phasenverschiebung sind für C₁₃EO8 und C_{12/14}EO5PO4 nur minimale Unterschiede wahrzunehmen. Beide Substanzen erreichen annähernd ein Minimum bei hohen Frequenzen, lediglich bei C_{12/14}EO5PO4 macht sich eine geringe Zunahme oberhalb von etwa 200 Hz bemerkbar. Dagegen fällt der Unterschied zu C₁₀EO7 deutlich ins Auge, wie in Abbildung 5.25 zu erkennen ist. Über den gesamten Frequenzbereich besitzt C₁₀EO7 die größte Phasenverschiebung, zudem kommt es zu einer deutlichen Zunahme von ϕ oberhalb von 200 Hz. Diese Charakteristik lässt darauf schließen, dass bei C₁₀EO7 eine starke Energiedissipation innerhalb der Grenzschicht bei hohen Frequenzen auftritt. Somit verfügt die Adsorptionsschicht von C₁₀EO7 einen stark viskoelastischen Charakter. Im Gegensatz dazu bedeutet die deutlich geringere Phasenverschiebung für C₁₃EO8

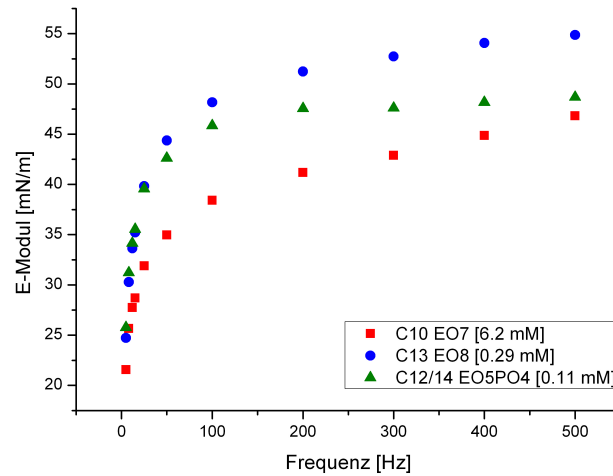


Abbildung 5.24 – Elastizitätsmodul von $C_{10}EO7$, $C_{13}EO8$ und $C_{12/14}EO5PO4$ bei einer Konzentration oberhalb der cmc

und $C_{12/14}EO5PO4$, dass diese Tenside nahezu vollständig elastische Grenzschichten ausbilden. Während $C_{13}EO8$ oberhalb von 200 Hz ein konstantes Minimum der Phasenverschiebung von etwa 5° erreicht, ist bei $C_{12/14}EO5PO4$ ein leichter Anstieg in diesem Bereich dokumentiert.

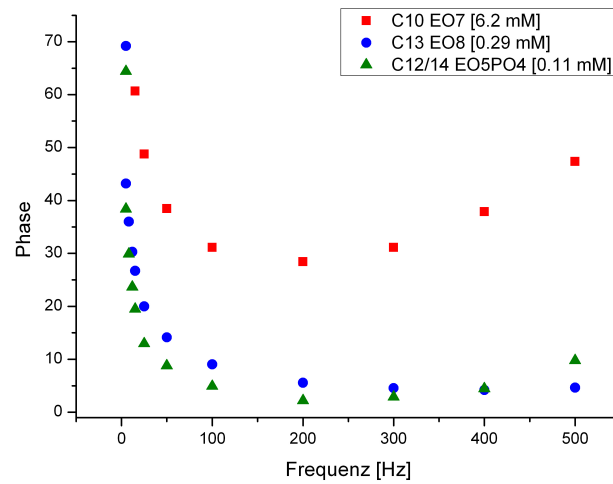


Abbildung 5.25 – Phasenverschiebung von $C_{10}EO7$, $C_{13}EO8$ und $C_{12/14}EO5PO4$ bei einer Konzentration oberhalb der cmc

Untersuchung von Schäumbarkeit und Schaumstabilität

Die Ergebnisse der Experimente bezüglich der Schaumstabilität und der Schäumbarkeit sind in den Abbildungen 5.26 und 5.27 zusammengefasst. Unterhalb der cmc zeigt $C_{13}EO8$ die größte Stabilität. Der Schaum von $C_{10}EO7$ bleibt nur wenige Sekunden bestehen, während $C_{12/14}EO5PO4$ keinen Schaum bildet. Die Schäumbarkeit von $C_{10}EO7$ ist im Vergleich zu $C_{13}EO8$ leicht erhöht, was wahrscheinlich auf die schnellere Diffusion der kleineren Moleküle zur Grenzschicht bei der Bildung des Schaumes zurückzuführen ist. Auch oberhalb der cmc bleibt diese Abstufung bestehen. $C_{13}EO8$ bildet den stabilsten, $C_{12/14}EO5PO4$ den am wenigsten stabilen Schaum aus. Die Schäumbarkeit zeigt eine Abnahme von $C_{10}EO7$ hin zu $C_{12/14}EO5PO4$.

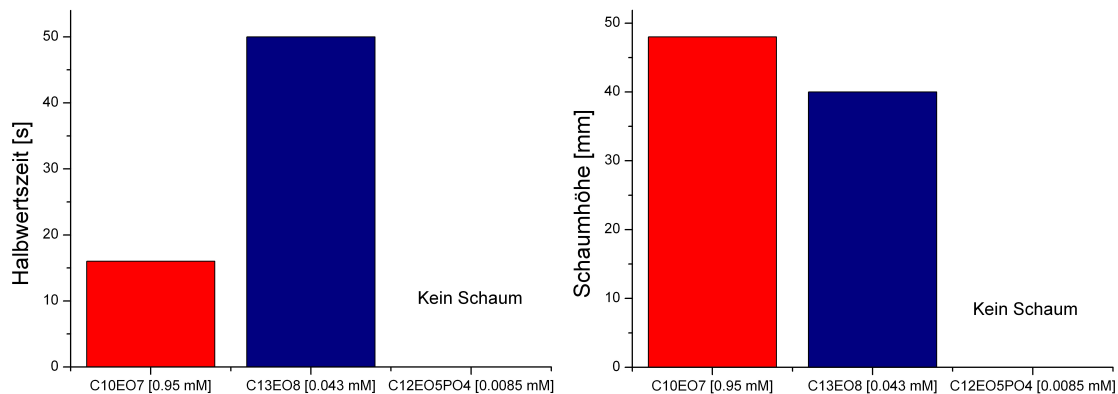


Abbildung 5.26 – Schaumhöhe und Schaumstabilität von $C_{10}EO7$, $C_{13}EO8$ und $C_{12/14}EO5PO4$ unterhalb der cmc

Diskussion der Ergebnisse

Die Korrelation von Grenzflächenrheologie – also Elastizitätsmodul und Phasenverschiebung – mit der Schaumstabilität deckt sich nicht mit den Ergebnissen in Abschnitt 5.4.3. Bei Betrachtung des Grenzflächendilatationsmoduls unterhalb der cmc zeigen die drei Substanzen einen sehr ähnlichen Verlauf. Die Zunahme von E bei hohen Frequenzen ist ein Indiz dafür, dass $C_{10}EO7$ und $C_{13}EO8$ eine viskoelastische Grenzschicht ausbilden. Allerdings besitzt die zuletzt genannte Substanz eine sehr geringe Phasenverschiebung oberhalb von 200 Hz. Bei $C_{10}EO7$ korreliert das E-Modul dabei sehr gut mit der Pha-

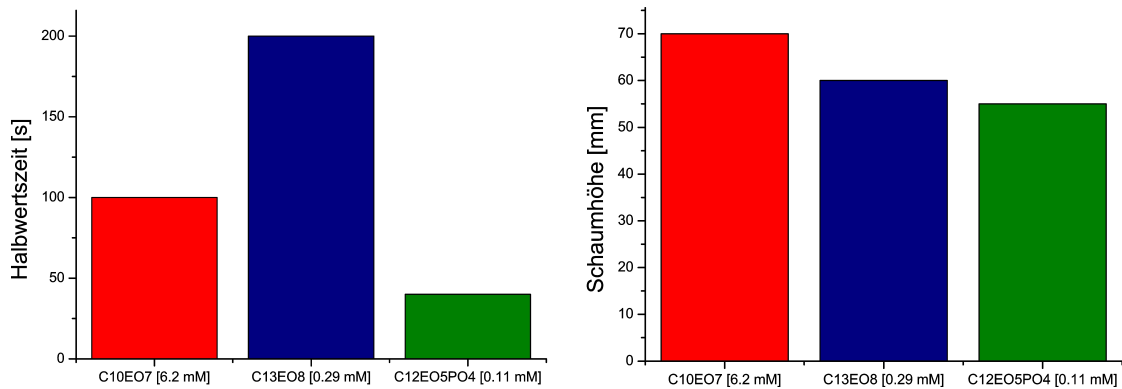


Abbildung 5.27 – Schaumhöhe und Schaumstabilität von $C_{10}EO7$, $C_{13}EO8$ und $C_{12/14}EO5PO4$ oberhalb der cmc

senverschiebung, was zuvor bereits diskutiert wurde. Bei $C_{12/14}EO5PO4$ läuft ϕ mit zunehmender Frequenzen gegen 0° . Somit bildet diese Substanz eine vollständig elastische Grenzschicht aus. Da $C_{13}EO8$ durch eine nahezu verschwindende Phasenverschiebung bei hohen Frequenzen gekennzeichnet ist, ist davon auszugehen, dass die Grenzfläche dieses Tensids einen sehr schwach viskoelastischen Charakter besitzt.

Die Korrelation des Verlaufs von E und ϕ mit den Ergebnissen der Schaumstabilität zeigt daher, dass der Trend, den die $C_{10}EO(X)$ -Polyethylenglykole aufzeigen, nicht bestätigt wird. Dass $C_{12/14}EO5PO4$ keinen Schaum ausbilden kann, lässt sich mit dem vollständig elastischen Charakter der Grenzschicht begründen. Jedoch dokumentiert der Vergleich von Schaumstabilität und Phasenverschiebung bei $C_{10}EO7$ und $C_{13}EO8$ einen gegenläufigen Trend. So liefert $C_{10}EO7$ eine deutlich größere Phasenverschiebung, es bildet allerdings – im Vergleich zu $C_{13}EO8$ – einen deutlich weniger stabilen Schaum aus.

Bei Betrachtung der Konzentrationen oberhalb der cmc zeigen sich deutliche Unterschiede beim Verlauf des E-Moduls. $C_{13}EO8$ weist den größten Betrag auf, zudem ist ein deutlicher Anstieg bei hohen Frequenzen zu erkennen. $C_{10}EO7$ besitzt einen ähnlichen Trend, allerdings liegen die Beträge des Elastizitätsmoduls bei deutlich niedrigeren Werten. Dieser Unterschied hängt vermutlich mit der schnelleren Diffusion der C_{10} -Moleküle zusammen und begründet somit die bessere Schäumbarkeit. Bei dem schlechter löslichen $C_{10}EO5PO4$ liegt im Vergleich zu den beiden anderen Substanzen lediglich ein minimaler

Anstieg von E bei hohen Frequenzen vor.

Der Verlauf der Phasenverschiebung lässt erkennen, dass $C_{10}EO7$ grenzflächenviskoelastischen Charakter zeigt. Bei $C_{12/14}EO5PO4$ und $C_{13}EO8$ fällt die deutlich größere Phasendifferenz im Vergleich zur submizellaren Konzentration bei kleinen Frequenzen auf. Diese Charakteristik lässt sich mit der größeren dynamischen Oberflächenspannung begründen, die aus einer erhöhten Tensidkonzentration resultiert.⁷⁵ Oberhalb von 200 Hz sind beide Substanzen durch einen schwach viskoelastischen Charakter gekennzeichnet. Die Untersuchung der Schaumstabilität liefert für $C_{12/14}EO5PO4$ die geringste Halbwertszeit. Analog zu den Konzentrationen unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration bildet $C_{13}EO8$ trotz der geringeren Phasenverschiebung den stabileren Schaum aus.

Diese Resultate zeigen deutlich, dass Grenzflächenviskoelastizität eine starke Abhängigkeit zur Kettenlänge aufweist. Der viskoelastische Charakter von $C_{10}EO7$ ist konzentrationsabhängig, da eine deutlich höhere Phasenverschiebung bei einer größeren Tensidmenge vorliegt. Im Vergleich zu den Amphiphilen mit den längeren C_{12}/C_{13} -Ketten weist $C_{10}EO7$ aufgrund der geringeren Molekülgröße zum einen einen größeren Diffusionskoeffizienten und zum anderen eine bessere Löslichkeit auf, womit sich mögliche Ursachen begründen lassen. Im Gegensatz dazu besitzt das längerkettige $C_{13}EO8$ -Molekül bei hohen Frequenzen lediglich eine minimale Abhängigkeit von der Konzentration. Somit kann die ermittelte Schaumstabilität nicht mit dem viskoelastischen Charakter bei hohen Frequenzen begründet werden. Die im Vergleich zu $C_{10}EO7$ größere Halbwertszeit des Schaums könnte mit der größeren Grenzflächenaktivität zusammenhängen. Zudem liegen zwischen $C_{13}EO8$ -Molekülen stärkere Anziehungskräfte vor, die sich im „Spaltdruck“ bemerkbar machen sollten.

Bei $C_{12/14}EO5PO4$ bewirkt die Anwesenheit der vier Propylenoxid-Einheiten eine starke Abnahme der Polarität und somit der Löslichkeit in Wasser. Daraus resultiert – wie zu erwarten – eine starke Abnahme der kritischen Mizellbildungskonzentration. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die verminderte Löslichkeit von $C_{12/14}EO5PO4$ für die Eigenschaften der Grenzflächenrheologie und der Schaumstabilität verantwortlich ist. Vor allem die Beobachtung, dass die niedriger konzentrierte Lösung ($c < c_{mc}$, 0.0085

mmol/L) vollständig grenzflächenelastisches Verhalten besitzt und gleichzeitig keinen Schaum ausbilden kann, ist äußerst aufschlussreich. So deckt sich diese Erkenntnis mit bereits vorhandenen Ergebnissen.⁵⁰

Zusammenfassend kann der Schluss gezogen werden, dass Viskoelastizität an Grenzflächen von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Während kurzkettige Tenside, wie C₁₀EO7, Grenzflächen mit einem stark ausgeprägten viskoelastischen Charakter ausbilden können, der zudem sehr konzentrationsabhängig ist, sind längerkettige Tenside durch Abweichungen von dieser Charakteristik gekennzeichnet. An den Beispielen C₁₃EO8 und C_{12/14}EO5PO4 ist zu erkennen, dass Löslichkeit und Alkyl-Kettenlänge einen erheblichen Einfluss auf die Dilatationsrheologie besitzen. Zudem sind diese Ergebnisse ein Hinweis darauf, dass der Einfluss von Grenzflächenviskoelastizität auf Schaumstabilität nur bei kurzkettigen beziehungsweise gut löslichen Amphiphilen eine Rolle spielt.

Fazit

Polyethylenglykole mit längeren Alkylketten und weniger polaren Kopfgruppen bilden eher elastische Grenzflächen aus, während der grenzflächenviskoelastische Charakter ihrer kürzerkettigen Homologe stärker ausgeprägt ist. Die Schaumstabilität wird offensichtlich von der Alkyl-Kettenlänge dominiert, da C₁₃EO8 trotz des nahezu elastischen Verhaltens den stabilsten Schaum ausbildet. Mit Tensidlösungen, die vollständig grenzflächenelastisches Verhalten besitzen (C_{12/14}EO5PO4 bei 0.0085 mmol/L), ließen sich keine Schäume ausbilden.

5.4.5 Konzentrationsabhängigkeit von Grenzflächenrheologie und Schaumstabilität verschiedener Polyethylenglykole

In den vorherigen Abschnitten hat sich bereits angedeutet, dass die Dilatationsrheologie von Tensidsystemen von mehreren Faktoren abhängig ist. So zeigen die Substanzen, deren Ergebnisse in den vorherigen Kapiteln diskutiert wurden, zum Teil eine sehr deutliche Konzentrationsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls und der Phasenverschiebung. Da die Konzentration möglicherweise einen erheblichen Einfluss auf Prozesse im Sublayer besitzt, soll die Konzentrationsabhängigkeit explizit für die untersuchten Substanzen dargestellt werden, um den Einfluss auf die Dilatationsrheologie und die Schaumstabilität zu verdeutlichen. Zu diesem Zweck werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse der Dilatationsrheologie und der Schaumstabilität bei den Konzentrationen unterhalb und oberhalb der cmc gegenübergestellt und diskutiert.

Tabelle 2 – Schaumstabilität und Schäumbarkeit der untersuchten Polyethylenglykole

Substanz	Konzentration (mmol/L)	Halbwertszeit (s)	Schaumhöhe (mm)
C ₁₀ EO5	0.57	1.5	23
C ₁₀ EO7	0.95	14	40
	6.2	100	70
C ₁₀ EO10	1.4	25	70
	11.5	550	70
C ₁₀ EO14	1.75	60	63
	10.2	500	70
C ₁₃ EO8	0.043	50	40
	0.29	200	60
C _{12/14} EO5PO4	0.0085	0	0
	0.11	40	55
C _{16/18} -EO11	0.001	20	35
	0.65	300	55

Bei den C₁₀EO(X)-Polyethylenglykolen (X=7,10,14) zeigen die Ergebnisse den erwarteten Trend, wie in den Abbildungen 5.28 bis 5.33 gut zu erkennen ist. Der Verlauf des Elastizitätsmoduls zeigt bei allen drei Substanzen eine ähnliche Charakteristik. Bei der

niedrigen Konzentration ($c < \text{cmc}$) verzeichnet E einen schwachen, nahezu linearen Anstieg bei Frequenzen oberhalb von etwa 100 Hz. Bei Konzentrationen oberhalb der cmc steigt das Elastizitätsmodul bei niedrigen Frequenzen relativ schwach an. Im Gegensatz zur submizellaren Konzentration ist mit zunehmender Oszillationsgeschwindigkeit ein starker Anstieg des E -Moduls zu beobachten, der besonders bei $\text{C}_{10}\text{EO}10$ und $-\text{EO}14$ ersichtlich ist. Die Phasenverschiebung ist bei allen drei Substanzen durch eine starke Zunahme von ϕ bei Konzentrationen oberhalb der cmc gekennzeichnet. Auch die Schaumstabilität dokumentiert einen deutlichen Trend, da die Erhöhung der Tensidkonzentration eine Zunahme Halbwertszeit des Schaums bewirkt. Bei der Schäumbarkeit scheint die Konzentration nur bei $\text{C}_{10}\text{EO}7$ Einfluss zu besitzen.

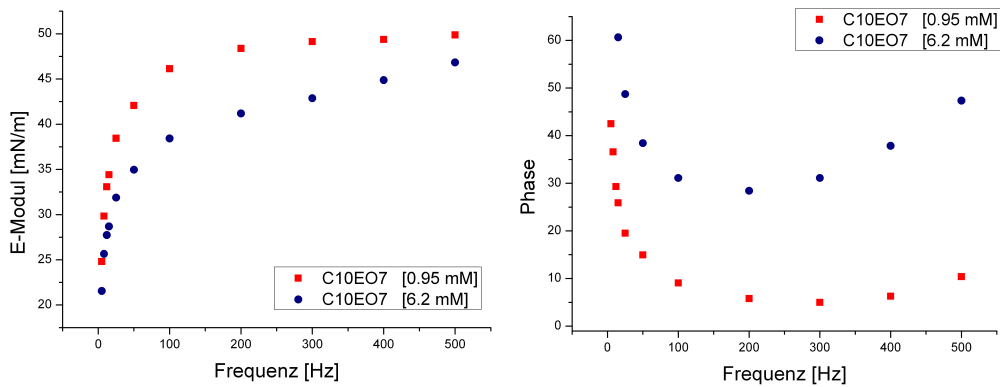


Abbildung 5.28 – E-Modul und Phasenverschiebung von $\text{C}_{10}\text{EO}7$ bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc .

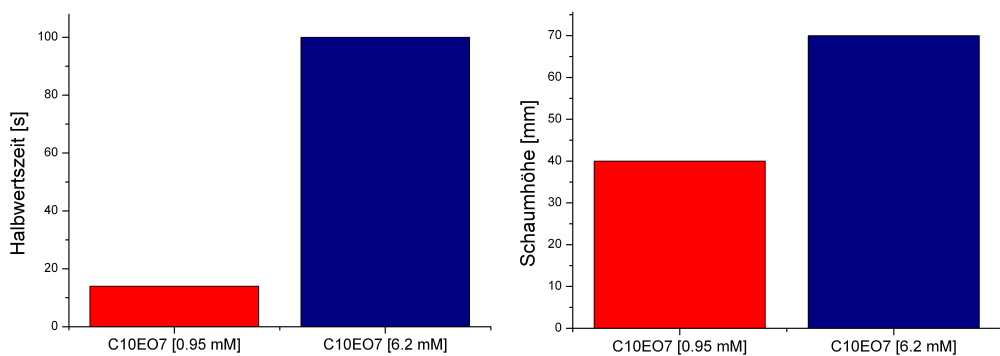


Abbildung 5.29 – Schaumstabilität und Schäumbarkeit von $\text{C}_{10}\text{EO}7$ bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc .

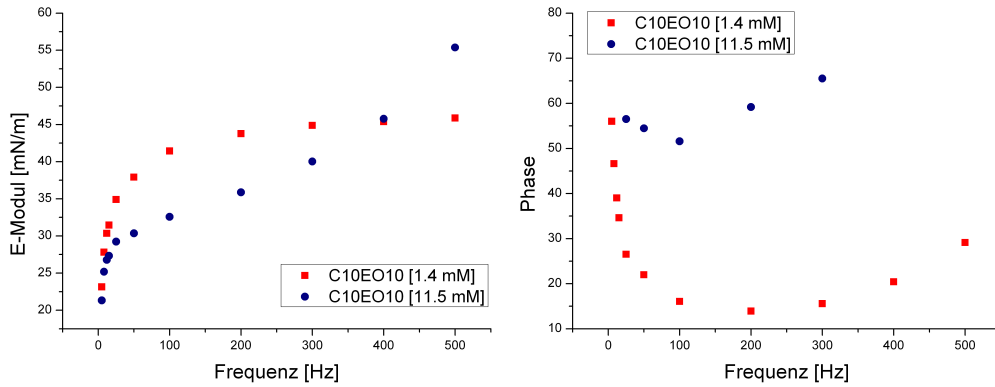


Abbildung 5.30 – E-Modul und Phasenverschiebung von C₁₀EO₁₀ bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc.

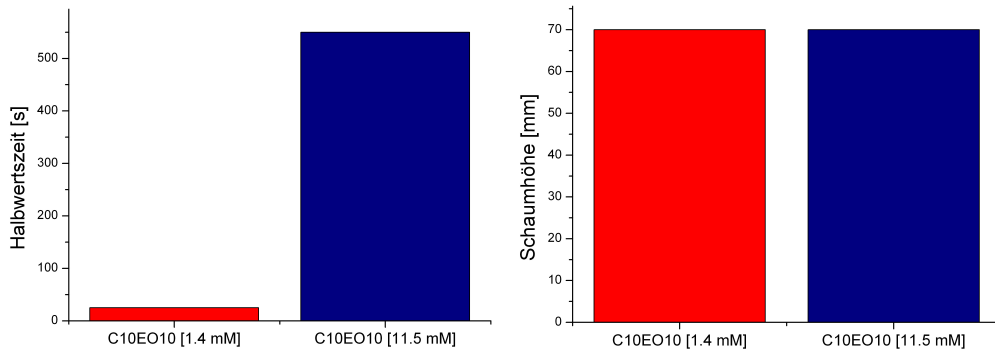


Abbildung 5.31 – Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C₁₀EO₁₀ bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc.

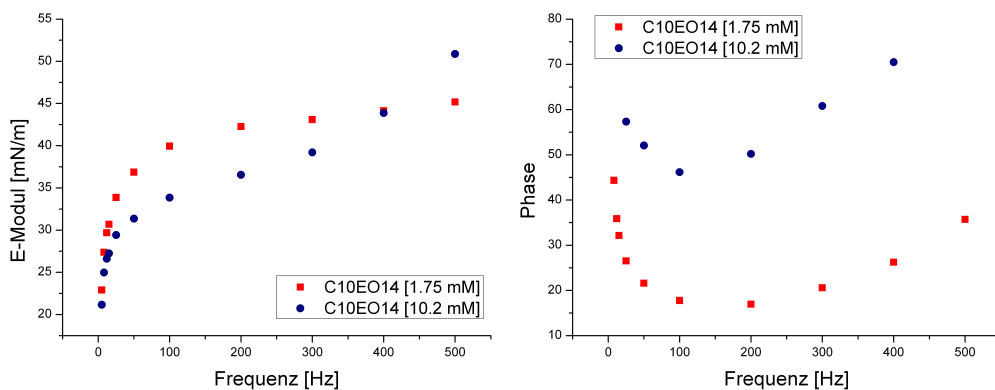


Abbildung 5.32 – E-Modul und Phasenverschiebung von C₁₀EO₁₄ bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc.

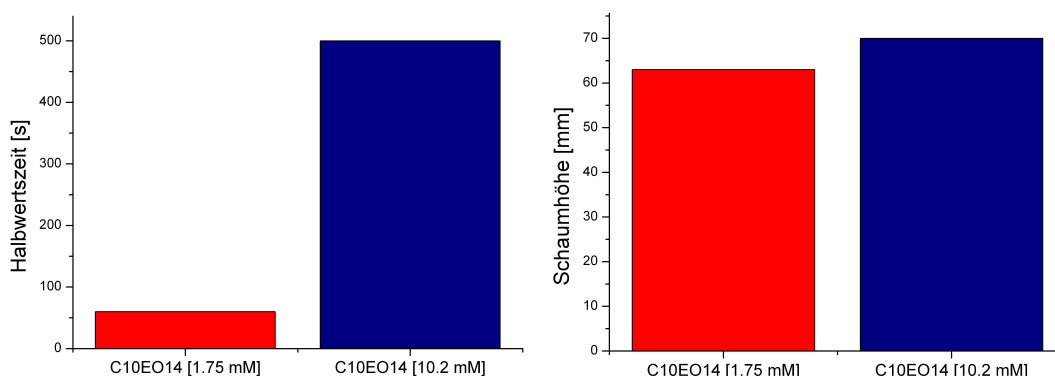


Abbildung 5.33 – Schaumstabilität und Schäumbarkeit von $C_{10}EO_{14}$ bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc

Dieser eindeutige Trend, der bei den $C_{10}EO(X)$ -PEG auftritt, setzt sich bei den länger-kettigen Polyethylenglykolen nicht fort. Die Grenzflächenrheologie der $C_{13}EO_8$ -Lösungen weist lediglich einen geringen Unterschied auf, was in Abbildung 5.34 dargestellt ist. Am auffälligsten ist die Differenz bei hohen Frequenzen, bei denen die 0.29 mmol/L Lösung einen stärkeren Anstieg von E aufzeigt. Die Phasenverschiebung ist vor allem bei niedrigen Frequenzen durch einen markanten Unterschied gekennzeichnet, der auf die Geschwindigkeit der Bulk-Diffusion zurückzuführen ist, die mit der Konzentration stark zunimmt. Mit Erhöhung der Oszillationsfrequenz gleichen sich die Werte immer stärker an. Dieses Verhalten ist ein Indiz dafür, dass Grenzflächenviskoelastizität vor allem bei Tensiden mit kurzer Kohlenwasserstoff-Kette auftritt. Die Untersuchung der Schaumeigenschaften bestätigte die vorherigen Ergebnisse, so dass auch hier die höher konzentrierte Lösung einen deutlich stabileren Schaum ausbildet. Die Gründe wurden bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert.

$C_{12/14}EO_5PO_4$ besitzt eine gemischte Kopfgruppe aus 5 Ethylenoxid- und 4 Propylenoxid-Einheiten, was sich stark in der Löslichkeit durch die zunehmenden hydrophoben Charakter der PO-Einheiten bemerkbar macht. Bei 0.0085 mmol/L zeigt sich ein Plateau im Elastizitätsmodul und eine verschwindende Phasenverschiebung. Im Vergleich dazu besitzt die höher konzentrierte Lösung ein niedrigeres E-Modul und eine größere Phasenverschiebung über den gesamten Frequenzbereich. Die Abnahme des E-Moduls – mit Zunahme der Konzentration – kann damit begründet werden, dass eine schnellere Dif-

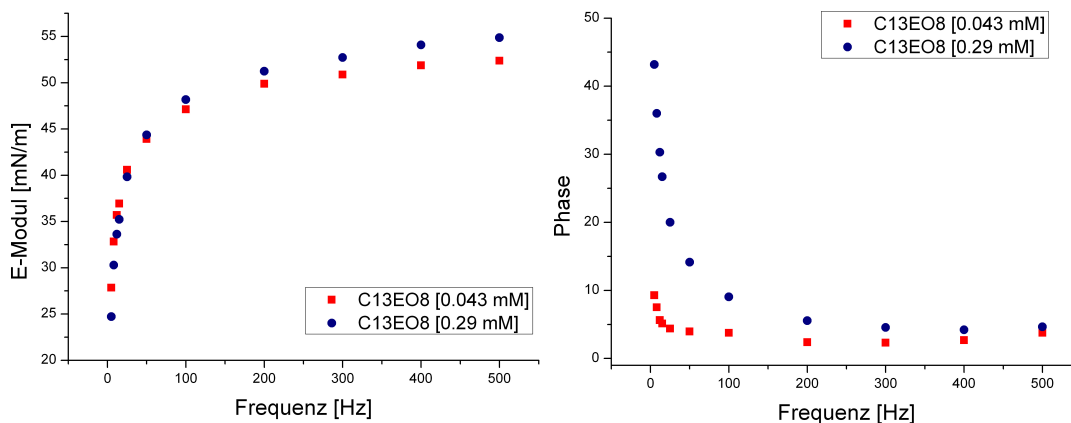


Abbildung 5.34 – E-Modul und Phasenverschiebung von $C_{13}EO8$ bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc. Nur bei niedrigen Frequenzen unterscheidet sich die Phasenverschiebung deutlich.

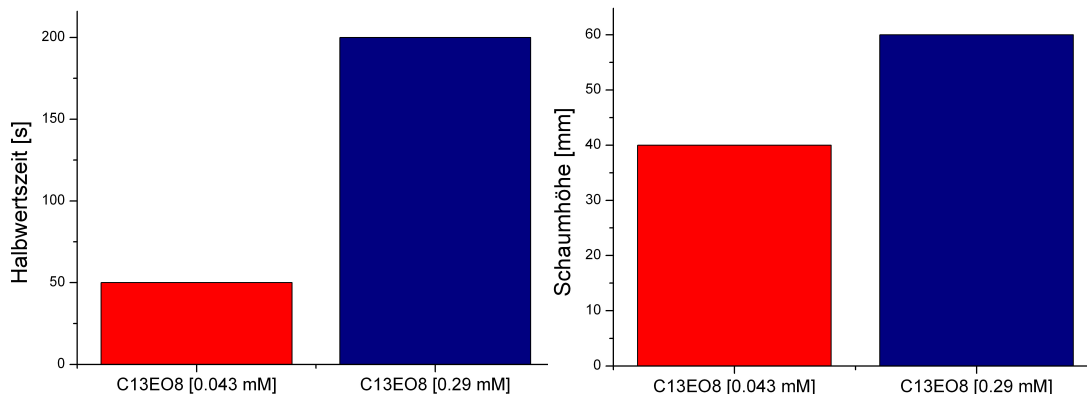


Abbildung 5.35 – Schaumstabilität und Schäumbarkeit von $C_{13}EO8$ bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc. Beide Eigenschaften hängen deutlich von der Konzentration ab.

fusion der Amphiphile stattfindet. Auffällig ist die leichte Zunahme von E und ϕ bei hohen Frequenzen (siehe Abbildung 5.36). Abbildung 5.37 zeigt die Schaumstabilität und Schäumbarkeit. Dabei ist zu erkennen, dass bei 0.11 mmol/L einen kurzzeitig stabilen Schaum ausbildet, während sich bei 0.0085 mmol/L kein Schaum produzieren lässt.

Das ungewöhnlichste Ergebnis aller PEG zeigt $C_{16/18}EO11$ (Abbildungen 5.38 und 5.39), das aus einer Mischung von $C_{16}EO11$ und $C_{18}EO11$ besteht. Der Verlauf des E-Moduls ist bei allen Konzentrationen annähernd gleich, selbst weit oberhalb der cmc.

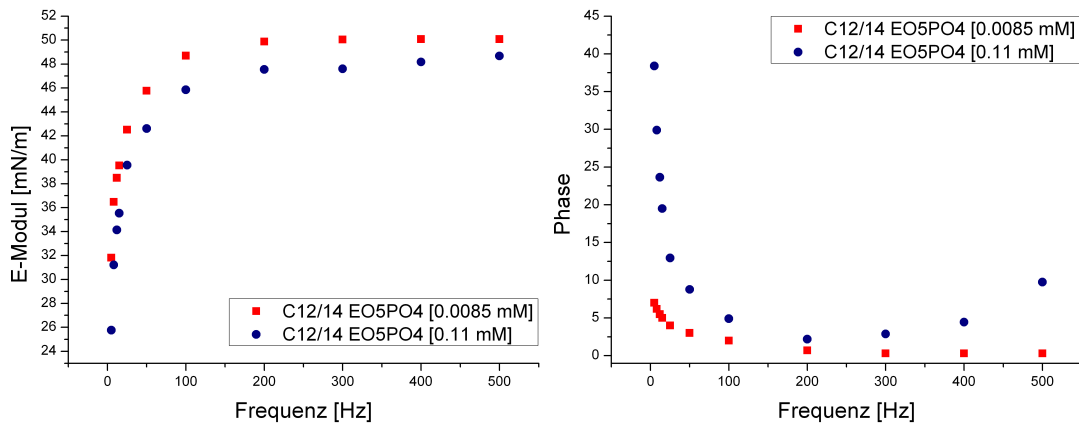


Abbildung 5.36 – E-Modul und Phasenverschiebung von $C_{12/14}EO_5PO_4$ bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc. In der Zunahme der Konzentration spiegelt sich eine Zunahme des viskoelastischen Charakters wider, der besonders oberhalb von 300 Hz ins Auge fällt. Die Lösung bei 0.0085 mmol/L zeigt vollständig grenzflächenelastischen Charakter.

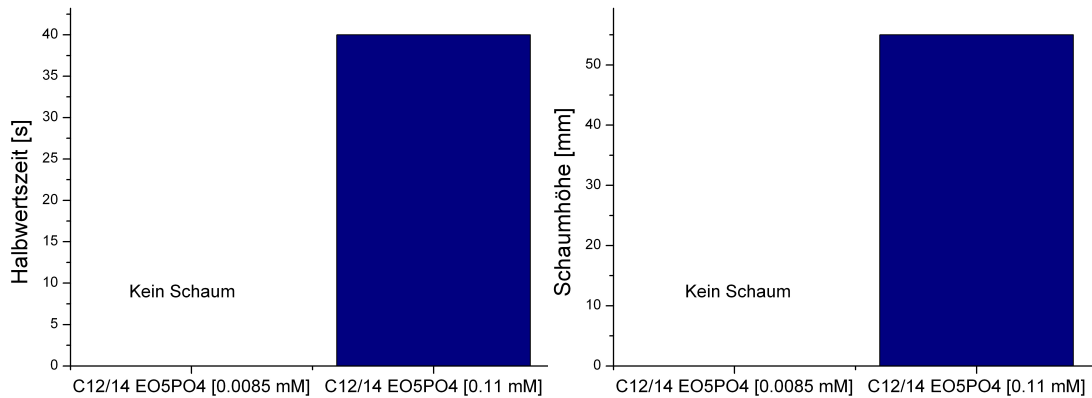


Abbildung 5.37 – Schaumstabilität und Schäumbhöhe von $C_{12/14}EO_5PO_4$ bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc

Erstaunlich ist auch die Tatsache, dass die Phasenverschiebung aller Konzentrationen nahezu identisch ist. Es sind ausschließlich minimale Unterschiede zu beobachten, die im Rahmen der Messungenauigkeit nicht deklariert werden können. Im Gegensatz zu den Gemeinsamkeiten der Grenzflächenrheologie zeigt die Schaumstabilität deutliche Unterschiede. So bildet die Lösung bei 0.65 mmol/L einen sehr stabilen Schaum aus, während der Schaum der niedrigeren Konzentration bereits nach kurzer Zeit zerfallen

ist.

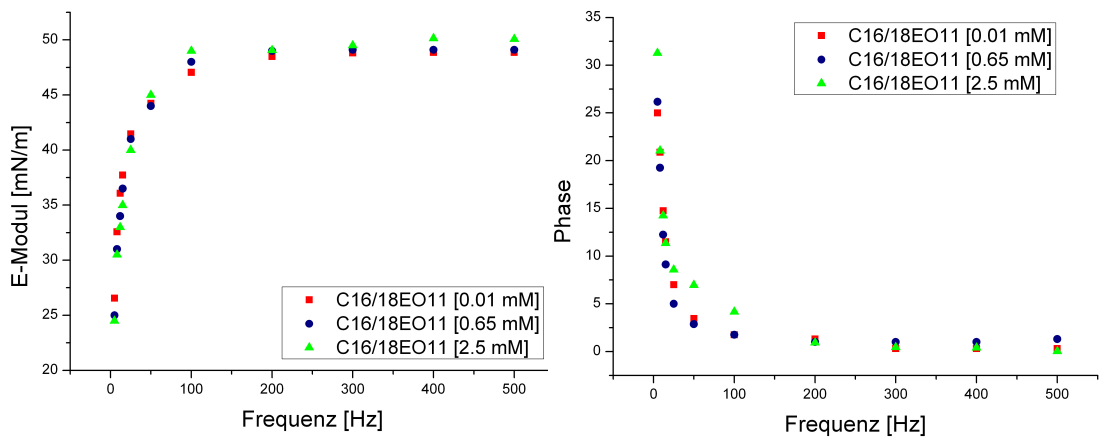


Abbildung 5.38 – E-Modul und Phasenverschiebung von C_{16/18}-EO11 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc. Zusätzlich wurde eine Konzentration weit oberhalb der cmc hinzugefügt, deren Charakteristik keinen Unterschied aufzeigt.

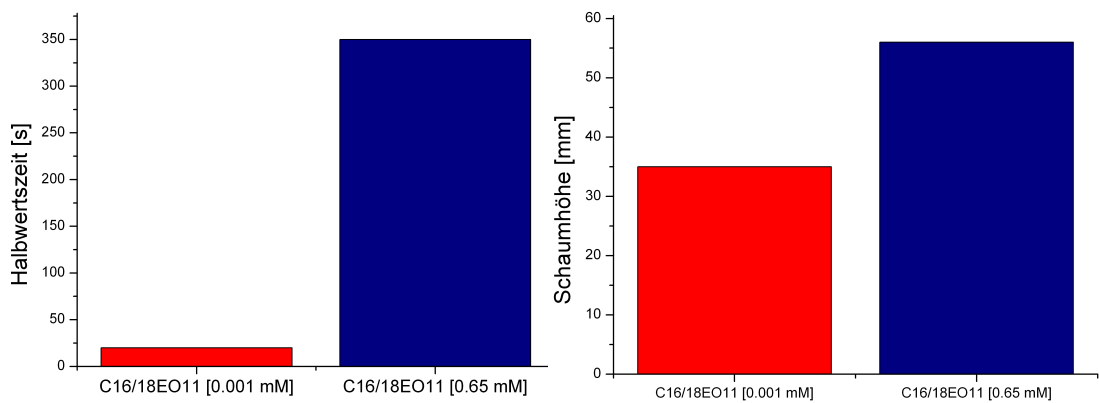


Abbildung 5.39 – Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C_{14/16}-EO11 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc

Diskussion der Ergebnisse

Der Zusammenhang zwischen Grenzflächenrheologie und Schaumstabilität ist bei C₁₀EO7, C₁₀EO10 und C₁₀EO14 sehr deutlich zu erkennen. Bei den niedrigeren Konzentrationen weist das Elastizitätsmodul einen schwachen Anstieg bei Frequenzen über 100 Hz auf. Dagegen zeigt sich oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration eine starke Zu-

nahme von E mit zunehmender Oszillationsfrequenz. Der Verlauf des Elastizitätsmoduls und die Zunahme der Phasenverschiebung bedeuten somit, dass mit Erhöhung der Tensidkonzentration der viskoelastische Charakter der Grenzschicht größer wird. Da sich die Stabilität des Schaums ebenfalls erhöht, ist dieses Verhalten ein deutlicher Hinweis darauf, dass ein Zusammenhang zwischen Schaumstabilität und Grenzflächenviskoelastizität besteht.

Ein ähnliches Ergebnis liefern auch die Experimente mit $C_{12/14}EO_5PO_4$. Die Untersuchungen bei 0.0085 mmol/L liefern eine nahezu verschwindende Phasenverschiebung und ein Plateau des Elastizitätsmoduls bei hohen Frequenzen. Bei der höher konzentrierten Lösung ist bei großen Frequenzen eine leicht ansteigende Phasenverschiebung zu verzeichnen, zudem weist das E-Modul eine schwache Steigung auf. Somit bildet $C_{12/14}EO_5PO_4$ bei 0.0085 mmol/L einen elastischen Monolayer aus, während die Daten bei 0.11 mmol/L Lösung darauf hindeuten, dass hier ein schwach viskoelastischer Charakter vorliegt. Mithilfe des vollständig elastischen Grenzflächencharakters lässt sich folglich auch erklären, warum $C_{12}EO_5PO_5$ bei der gewählten Konzentration keinen Schaum ausbilden kann.

Dass dieser Zusammenhang nicht universell gültig ist, zeigen die Ergebnisse der länger-kettigen Ethylenoxide. So ist die Phasenverschiebung von $C_{13}EO_8$ bei hohen Frequenzen durch nahezu identische Werte gekennzeichnet. Lediglich der Betrag des Elastizitätsmoduls bei Frequenzen über 100 Hz ist ein Indiz dafür, dass die höher konzentrierte Lösung einen stärker viskoelastischen Charakter besitzt. Dieser minimale Unterschied kann jedoch keine vollständige Erklärung für den deutlichen Unterschied in der Schaumstabilität sein. Noch ungewöhnlicher sind die Ergebnisse des Elastizitätsmoduls und der Phasenverschiebung, die $C_{16/18}EO_{11}$ liefert. So zeigen alle drei Lösungen ein nahezu identisches Verhalten in Bezug auf die Grenzflächenrheologie, selbst bei sehr unterschiedlichen Konzentrationen. Andererseits bilden die höher konzentrierten Lösungen deutlich stabilere Schäume.

Mit den erhaltenen Daten der untersuchten Polyethylenglykole können einige Schlüsse gezogen werden. So zeigen sich vor allem bei Frequenzen über 100 Hz interessante Tendenzen. Während die kurzkettigen PEG sehr viskoelastische Monolayer ausbilden, besitzen diese nichtionischen Tenside ab einer Kettenlänge von etwa C_{13} eine nahezu

verschwindende Phasenverschiebung bei hohen Frequenzen. Dabei ist zu beachten, dass mit zunehmender Kettenlänge die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenrheologie sehr stark abnimmt. So zeigt C_{16}/C_{18} -EO11 selbst bei einer Konzentration, die 500-mal größer als die cmc ist, eine nahezu verschwindende Phasenverschiebung.

Bisher kann das Auftreten von viskoelastischem Verhalten bei hohen Frequenzen mit keiner Theorie vollständig begründet werden. Diese Daten können jedoch hilfreich sein, da offensichtlich eine Abhängigkeit zur Kohlenwasserstoff-Kettenlänge vorliegt. Mit zunehmender Zahl an CH_2 -Einheiten sinkt der viskoelastische Charakter der Grenzschichten beziehungsweise dessen Konzentrationsabhängigkeit.

Zusammengefasst deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass Grenzflächenrheologie bei der Schaumstabilität der kurzkettigen PEG wie $C_{10}\text{EO}(X)$ ein entscheidender Faktor ist. Mit zunehmend viskoelastischem Charakter der Wasser-Luft-Grenzschicht steigt gleichermaßen die Stabilität der ausgebildeten Schäume. Bei den längerkettigen Substanzen (oberhalb von etwa C_{13}) gilt dieser Zusammenhang nicht mehr in dieser Form. Hierbei zeigte sich trotz ähnlichem oder gleichem Verlauf von E-Modul und Phasenverschiebung ein deutlicher Unterschied der Schaumstabilität. Eine mögliche Erklärung der Schaumstabilität muss somit in anderen Charakteristiken, wie den statischen Grenzflächeneigenschaften, gesucht werden.

Um die Zusammenhänge zwischen Schaumstabilität und Viskoelastizität an Grenzflächen besser zu verstehen, könnte eine genauere Untersuchung der Schäume hilfreich sein. Dabei ist zu erwarten, dass Grenzflächenviskoelastizität nur dann eine Rolle bei der Stabilisierung von Schäumen spielt, falls die Lamellen eine ausreichend große Dicke besitzen. So legen die bisherigen Ergebnisse nahe, dass kurzkettige und gut lösliche Tenside, wie $C_{10}\text{EO}(X)$, den Schaum nur stabilisieren können, solange dieser noch viel Wasser enthält. Im Gegensatz dazu lässt sich bei langkettigen Tensiden vermuten, dass die Schaumlamellen zwar schneller entwässern, diese jedoch selbst stark ausgedünnte Lamellen noch gut stabilisieren können.

Fazit

Polyethylenglykole mit kurzen Alkylketten (C_{10}) zeigen eine deutliche Erhöhung der Phasenverschiebung – also des viskoelastischen Charakters – mit zunehmender Konzentration. Polyethylenglykole mit langer Alkylkette ($C_{16/18}$) verhalten sich grenzflächenelastisch und zeigen keinerlei Abhängigkeit zur Konzentration. Selbst weit oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration ist keine Veränderung der Eigenschaften zu beobachten. Die Schaumstabilität weist bei allen untersuchten Tensiden eine Zunahme mit Erhöhung der Konzentration auf.

5.4.6 Untersuchung der Schaumdichte und des Schaumzerfalls von Polyethylenglykolen verschiedener Kettenlängen

In den vorherigen Abschnitten wurde der Zusammenhang zwischen Grenzflächenrheologie und den Eigenschaften der Schäume, die mit PEG-Lösungen gebildet wurden, analysiert und diskutiert. Dabei hat sich gezeigt, dass bei kurz-kettigen PEG (C_{10}) eine deutlich ersichtliche Korrelation zwischen Schaumstabilität und Grenzflächenviskoelastizität vorliegt, bei langkettigen PEG ($\gtrsim C_{13}$) jedoch nicht mehr. Zudem bilden langkettige Tenside deutlich stabilere Schaumlamellen aus. Um folglich mögliche Ursachen für diese Charakteristiken zu finden, wurden die Schäume und deren Zerfall visuell untersucht.

Zunächst wurde die Dichte der Schaumsäule von $C_{10}EO7$, $C_{13}EO8$ und $C_{16/18}EO11$ bei Konzentrationen knapp oberhalb der cmc analysiert. Dazu ist in Abbildung 5.40 die Schaumstruktur gezeigt, nachdem etwa ein Drittel des Schaums zerfallen ist. Es ist zu erkennen, dass $C_{10}EO7$ ein sehr dichtes Schaumnetzwerk ausbildet, wohingegen der Schaum der beiden länger-kettigen PEG weniger engmaschig ist. Besonders bei $C_{16/18}EO11$ ist dies deutlich zu sehen. Hierbei bleibt ein Schaumskelett mit großen wabenförmigen „Zellen“ sehr lange bestehen.

Um eine Aussage treffen zu können, muss der Zerfall exakt analysiert werden. In Abbildung 5.41 ist der „Einsturz“ des mit $C_{10}EO7$ erzeugten Schaums abgebildet. Dabei wird die Schaumsäule zu verschiedenen Zeitpunkten gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der Schaum zu jedem Zeitpunkt eine große Dichte besitzt und zu keinem Zeitpunkt ausdünnt.

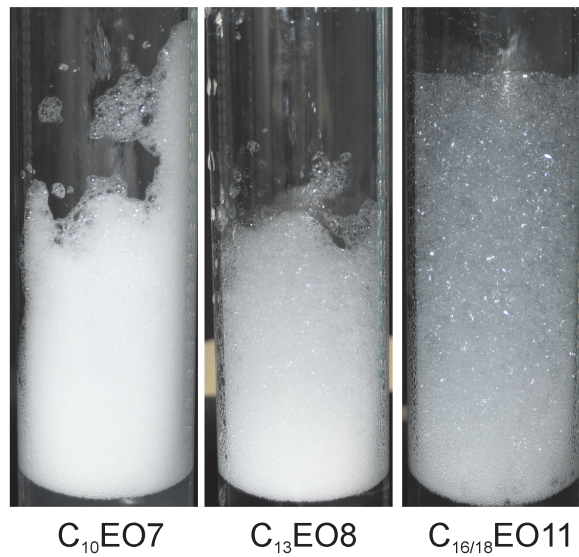


Abbildung 5.40 – Schaumstruktur von C₁₀EO7, C₁₃EO8 und C_{16/18}EO11. Es zeigt sich eine Abnahme der Schaumdichte mit zunehmender Kettenlänge.

Zudem brechen teilweise ganze „Schaumregionen“, die sich über mehrere Zentimeter erstrecken, plötzlich zusammen.

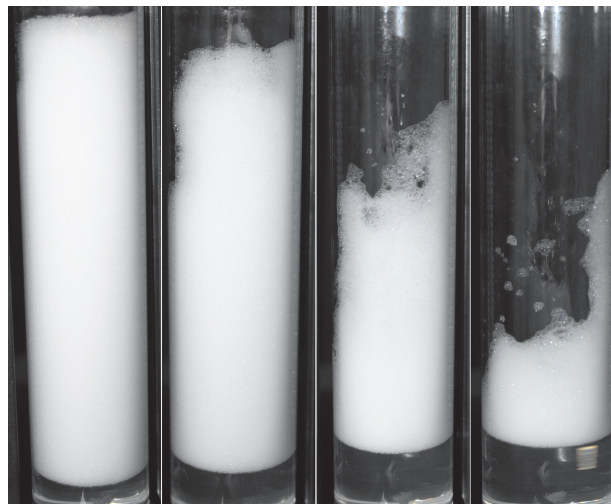


Abbildung 5.41 – Zerfall eines mit C₁₀EO7 gebildeten Schaums. Es zeigt sich ein nahezu stufenförmiger Zerfall, ohne eine Ausdünnung zu beobachten.

Im Gegensatz dazu ist bei C₁₃EO8 und C_{16/18}EO11 zu Beginn des Zerfalls eine Ausdünnung zu beobachten, wie bereits anhand von Abbildung 5.40 erläutert wurde. Erst

nachdem die Ausdünnung eine gewisse Zeit fortgeschritten ist, zerfallen die Lamellen kontinuierlich. Dazu ist in Abbildung 5.42 der Unterschied zwischen dem Schaumzerfall des kurz- und des langkettigen Tensids schematisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Schaumsäule von $C_{10}EO7$ mitunter stufenweise zusammenbricht, während der Zerfall von $C_{16/18}EO11$ durch eine kontinuierliche Abnahme gekennzeichnet ist.

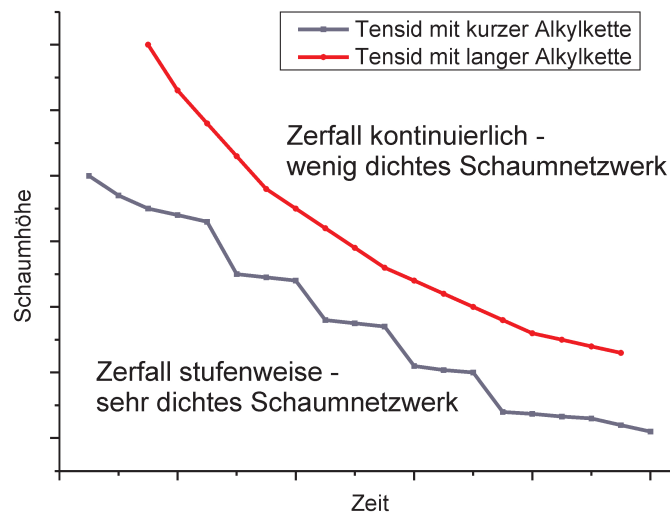


Abbildung 5.42 – Schematischer Schaumzerfall eines kurz-kettigen ($C_{10}EO7$) und eines langkettigen Tensids ($C_{16/18}EO11$). Bei den untersuchten Konzentrationen war zu beobachten, dass der Schaum von Tensiden mit kurzen Alkylketten stufenweise Zusammenbricht, während bei den länger-kettigen Homologen ein kontinuierlicher Zerfall auftritt.

Diese Ergebnisse können ein Hinweis darauf sein, in welcher Art und Weise Grenzflächenviskoelastizität bei der Stabilisierung von Schäumen eine Rolle spielt. So unterscheidet sich die Schaumstruktur und der Zerfall bei $C_{10}EO7$ von den Schäumen der länger-kettigen PEG. Gleichzeitig bildet $C_{10}EO7$ eine Grenzschicht mit stark viskoelastischem Charakter, während die langkettigen Tenside eher elastische Grenzflächen hervorrufen. Deshalb könnten die Ergebnisse so interpretiert werden, dass der Schaum von $C_{10}EO7$ deutlich dichter ist, viel Wasser enthält und demnach in der Kugelschaum-Struktur vorliegt. Dadurch können äußere Störungen so lange gedämpft werden, bis eine kritische Lamellendicke unterschritten ist und der Sublayer, der für die Dissipation von Energie verantwortlich ist, keinen Einfluss mehr hat und der Schaum zerfällt. Offensichtlich

findet hierbei kein oder nur ein kurzzeitiger Übergang in die Polyederschaum-Struktur statt, in der die Lamellen eine deutlich geringere Dicke besitzen. Im Gegensatz dazu erfolgt bei langkettigen Tensiden ein Übergang in die Polyederschaum-Struktur, in der die Lamellen einen deutlich geringeren Durchmesser besitzen und somit die statischen Grenzflächeneigenschaften für deren Stabilisierung verantwortlich sind. Mit sehr dünnen Schaumfilmen wurden bereits Untersuchungen durchgeführt, die zeigen, dass langkettige Tenside Lamellen mit einer deutlich höheren Stabilität ausbilden als ihre kürzerkettigen Homologe.^{76,77} Um jedoch bessere Aussagen auf den Einfluss von Grenzflächenrheologie treffen zu können, müssen Schäume und deren Lamellendicke noch besser untersucht werden, solange sie als Kugelschaum beziehungsweise *wet foam* vorliegen.

5.5 Einfluss von Tributylphosphat (TBP) auf die Oberflächeneigenschaften von C₁₀DMPO

In einer Vielzahl von industriellen Prozessen kann unerwünschte Schaumbildung zu Problemen führen, weshalb Antischäumer in vielfältiger Weise eingesetzt werden. So führt die Bildung von Schäumen oftmals zu einer Verminderung der Effizienz von Produktionsschritten oder zu Verarbeitungsfehlern.⁷⁸ Aus diesem Grund werden Antischäumer beispielsweise beim Altpapier-Recycling,⁷⁹ bei der Reinigung von Schmutzwasser, das beim Färben von Textilien entsteht,⁸⁰ oder auch in der Ölförderung⁸¹ verwendet. Häufig finden Antischäumer ihren Einsatz auch bei der Produktion von Nahrungsmitteln⁸² oder Farben.⁸³ Die Auswahl des jeweiligen Antischäumers richtet sich dabei nicht immer nach der Effizienz, hierbei spielen beispielsweise auch Toxizität und Anschaffungskosten eine wichtige Rolle.⁸⁴

Um Schaumbildung zu verhindern beziehungsweise bestehende Schäume zu zerstören, gibt es zahlreiche Substanzen, die zum Einsatz kommen. Hydrophobe feste Partikel wie PTFE besitzen einen begrenzten Kontaktwinkel an Oberflächen und führen so zum sofortigen Zerfall des Schaums. Andere Antischäumer bilden unlösliche Linsen auf der Oberfläche und führen dadurch zu einer mechanischen Zerstörung von Schäumen, zum anderen bewirken sie eine Änderung verschiedener Oberflächeneigenschaften, wodurch eine Destabilisierung von Schaumlamellen hervorgerufen wird. Früher wurde oftmals angenommen, dass diese Substanzen nur dann als Entschäumer wirken können, wenn sie ihre Löslichkeitsgrenze überschreiten. Experimente mit TBP zeigten jedoch, dass diese Chemikalie auch in gelöster Form eine Destabilisierung von Schäumen bewirken kann.^{46,84–87}

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, dass Grenzflächenviskoelastizität einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität von Schäumen besitzen kann. Besonders bei kurz-kettigen Tensiden zeigt sich eine eindeutige Korrelation zwischen der Lebensdauer von Schäumen und der Grenzflächenviskoelastizität. Um den Einfluss eines typischen Entschäumers auf ein Tensidsystem genauer darzustellen, wurde Tributylphosphat (TBP) dem Tensid Decyldimethylphosphinoxid (C₁₀DMPO) zugesetzt und dessen Wirkung

auf verschiedene Eigenschaften analysiert. Zum einen wurde dabei dessen Wirkung auf die Schaumstabilität und die Grenzflächendilatationsrheologie untersucht. Zum anderen wurden die Auswirkungen von TBP auf die statischen Oberflächeneigenschaften von C₁₀DMPO analysiert.

5.5.1 Materialien und Experimente

Für die Untersuchungen wurden das Tensid Decyldimethylphosphinoxid (Fa. Convertex) und der Antischäumer Tributylphosphat (>99%, Sigma Aldrich) verwendet. Der molekulare Aufbau der beiden Substanzen wird in Abbildung 5.43 gezeigt. Zunächst waren die Adsorptionsisotherme von C₁₀DMPO sowie der Einfluss von TBP darauf zu ermitteln. Für die weiteren Experimente wurde je eine Konzentration unterhalb und eine Konzentration oberhalb der cmc untersucht ($c_1 = 1.2 \text{ mM}$ ($c < \text{cmc}$), $c_2 = 4.2 \text{ mM}$ ($c > \text{cmc}$)). Um den Einfluss des Antischäumers zu analysieren, sind etwa $10 \mu\text{L}$ TBP zu 50 mL der C₁₀DMPO-Lösungen gegeben worden. Die Grenzflächenrheologie wurde mit der oszillierenden Blase, die Schaumstabilität mit dem DFA100 untersucht. Um die störenden Methyl-Signale von TBP aus dem oberflächenspezifischen IR-Spektrum zu entfernen, ist bei den SFG-Messungen ein deuteriertes Tributylphosphat (Fa. CDNIsoptes) verwendet worden.

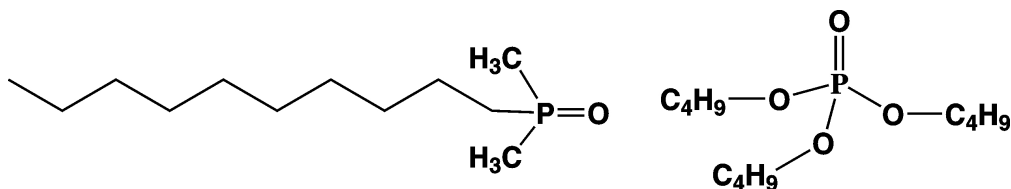


Abbildung 5.43 – Struktur von Tributylphosphat und Decyldimethylphosphinoxid

5.5.2 Ergebnisse

Grenzflächenspannung C₁₀DMPO und TBP

Die Adsorptionsisotherme von C₁₀DMPO mit und ohne Zusatz von Tributylphosphat sind in Abbildung 5.44 dargestellt. Daraus ergibt sich eine kritische Mizellbildungskonzentration von etwa 3.8 mmol/L , die mit bereits vorhandenen Daten übereinstimmt.⁸⁸

Die Zugabe von $10 \mu\text{L}$ Tributylphosphat verändert die cmc nicht, führt jedoch zu einer Abnahme der Grenzflächenspannung um etwa 3 mN m^{-1} .

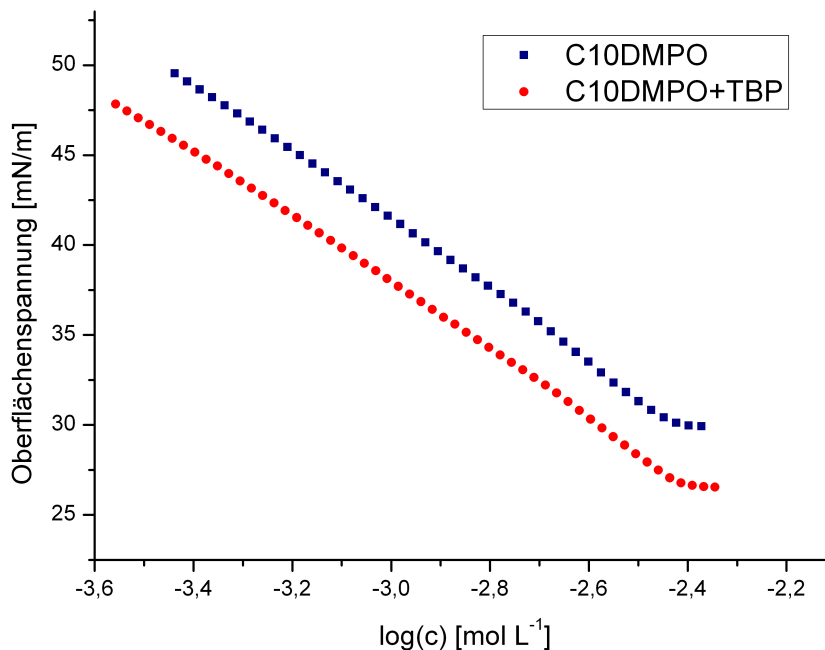


Abbildung 5.44 – Adsorptionsisotherme von C_{10}DMPO und $\text{C}_{10}\text{DMPO} + \text{TBP}$. Die Zugabe von TBP führt zu einer Abnahme der Grenzflächenspannung von etwa 3 mN m^{-1} .

Untersuchung von Schaumstabilität und Schäumbarkeit

In Tabelle 3 wird dargestellt, wie sich TBP auf die Eigenschaften der mit C_{10}DMPO hergestellten Schäume auswirkt. Es ist dabei zu beachten, dass bei diesen Untersuchungen TBP vollständig gelöst war. Es zeigt sich, dass vollständig gelöstes TBP keinen stark destabilisierenden Einfluss auf die Schaumstabilität und keine wesentliche Änderung der Schäumbarkeit bewirkt. Die Zugabe führt lediglich zu einer sehr geringen Abnahme, was in den Abbildungen 5.45 und 5.46 deutlich zu erkennen ist. Bei zusätzlichen Experimenten, bei denen sich noch ungelöste Linsen von TBP auf der Oberfläche befanden, war keine Schaumbildung möglich.

Trotz des schwachen Einflusses von Tributylphosphat wurden die weiteren Experimente durchgeführt, um mehr Verständnis über dessen Einfluss auf die Grenzflächeneigen-

KAPITEL 5. EXPERIMENTELLER TEIL

schaften von Tensiden zu erlangen.

Tabelle 3 – Einfluss von TBP auf Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C₁₀DMPO

Substanz	Konzentration (mmol/L)	Halbwertszeit (s)	Schaumhöhe (mm)
C ₁₀ DMPO	1.2	27	60
C ₁₀ DMPO+TBP	1.2	23	55
C ₁₀ DMPO	4.2	200	80
C ₁₀ DMPO+TBP	4.2	170	70

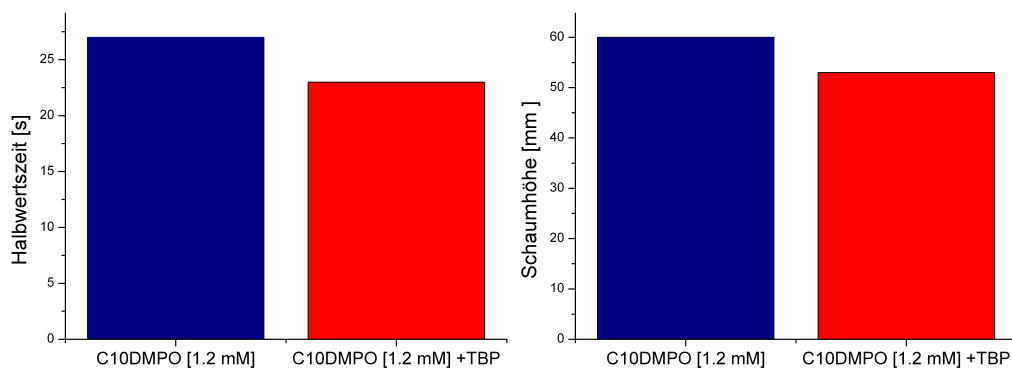


Abbildung 5.45 – Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C₁₀DMPO mit und ohne Zugabe von Tributylphosphat bei 1.2 mmol/L

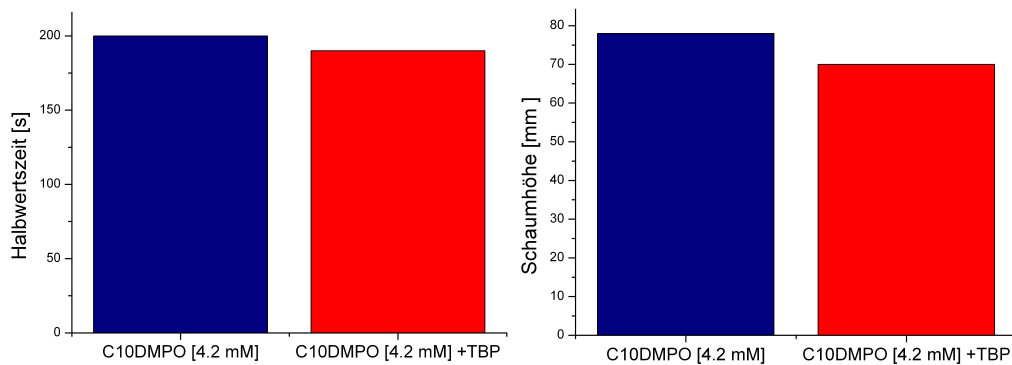


Abbildung 5.46 – Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C₁₀DMPO mit und ohne Zugabe von Tributylphosphat bei 4.2 mmol/L

Untersuchung der Grenzflächenrheologie

Der Verlauf des Grenzflächendilatationsmoduls bei 1.2 mmol/L wird in Abbildung 5.47 gezeigt. Reines C₁₀DMPO weist bei kleinen Frequenzen den typischen Verlauf auf. Bei hohen Frequenzen ($f > 100$ Hz) ist ein schwacher Anstieg erkennbar. Eine Zugabe von Tributylphosphat führt vorrangig zu einer Abnahme des E-Moduls um etwa 5 mN/m. Der Verlauf ist dem von reinem C₁₀DMPO sehr ähnlich, bei genauer Betrachtung ist eine stärkere Zunahme oberhalb von 200 Hz zu beobachten.

Bei 4.2 mmol/L weicht die Entwicklung des Elastizitätsmoduls deutlich von der geringer konzentrierten Lösung ab. C₁₀DMPO ist durch einen schwächeren Anstieg unterhalb von 100 Hz gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu ist bei hohen Frequenzen eine deutlich stärkere Zunahme ersichtlich. Der Verlauf ist dem der beiden Polyethylenoxide C₁₀EO10 und C₁₀EO14 sehr ähnlich. Im Vergleich zur submizellaren Konzentration c_1 macht sich bei 4.2 mmol/L nach Zugabe von TBP kaum ein Unterschied im Verlauf des Elastizitätsmoduls bemerkbar. Einzig bei Frequenzen über 300 Hz steigt E bei der C₁₀DMPO/TBP-Lösung stärker an.

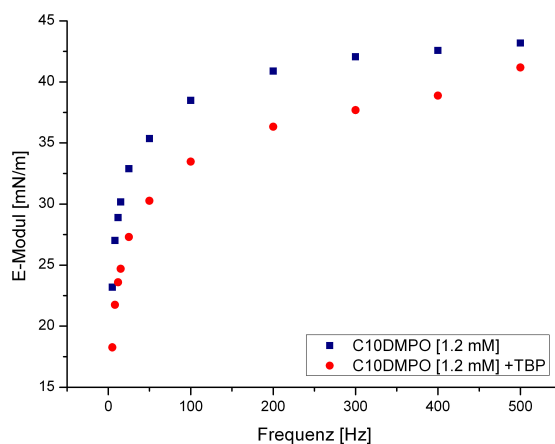


Abbildung 5.47 – Oberflächendilatationsmodul von C₁₀DMPO (1.2 mmol/L). Die Zugabe von TBP führt zu einer Abnahme des Betrags von E . Zudem zeigt das E-Modul bei hohen Frequenzen eine stärkere Zunahme als reines C₁₀DMPO.

Bei Betrachtung der Charakteristika des E-Moduls aller vier Systeme fällt auf, dass keine der Lösungen ein Plateau besitzt. Somit findet bei allen vier Systemen eine Dissipa-

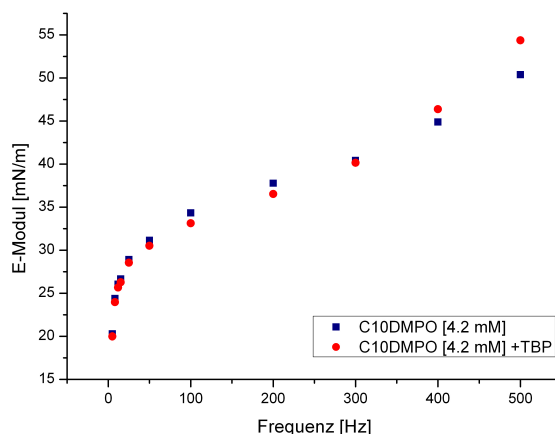


Abbildung 5.48 – Oberflächendilatationsmodul von C_{10} DMPO (4.2 mmol/L). Die Zugabe von TBP führt zu keiner wesentlichen Veränderung.

tion von Energie innerhalb der Grenzschicht bei hohen Frequenzen statt. Beim Vergleich der beiden reinen C_{10} DMPO-Lösungen ist zu erkennen, dass c_1 bei kleinen Frequenzen den größeren Betrag aufweist, während c_2 bei hohen Frequenzen dominiert. Die Abnahme des E-Moduls mit Zugabe von TBP bei Konzentration c_1 ist ein Zeichen dafür, dass Tributylphosphat die Diffusion der C_{10} DMPO-Moleküle beschleunigt. Dadurch zeigt C_{10} DMPO eine schnellere Adsorptions- beziehungsweise Desorptionsgeschwindigkeit, woraus ein verringertes Elastizitätsmodul resultiert. Oberhalb der cmc bewirkt TBP nur bei Frequenzen über 300 Hz eine Erhöhung des E-Moduls, was möglicherweise daran liegt, dass TBP-Moleküle in Mizellen eingelagert werden.

Die Phasenverschiebung der C_{10} DMPO-Lösungen mit und ohne Zusatz von Tributylphosphat ist in den Abbildungen 5.49 und 5.50 dargestellt. Dabei zeigt sich vor allem bei der submizellaren Lösung ein merklicher Effekt in allen Frequenzen. Oberhalb der cmc ist diese Auswirkung nur bei hohen Frequenzen zu beobachten, während bei geringer Frequenz nur minimale Differenzen zu sehen sind. Beim Vergleich der beiden reinen C_{10} DMPO-Lösungen macht sich eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Phasenverschiebung und der Tensidkonzentration bemerkbar.

Die Entwicklung der Phasenverschiebung zeigt auf, dass alle vier Systeme viskoelastische Grenzflächen ausbilden. Die Zugabe von Tributylphosphat bewirkt dabei eine Erhöhung der Phasendifferenz, also eine Erhöhung der Viskoelastizität innerhalb der

Grenzschicht. Somit führt die Einlagerung der TBP-Moleküle zu einer Zunahme dissipativer Prozesse. Der Einfluss von TBP auf das Elastizitätsmodul legt nahe, dass sich die Diffusionsgeschwindigkeit der Tensidmoleküle erhöht, solange keine Mizellbildung stattgefunden hat. Offensichtlich resultiert daraus zusätzlich eine Vergrößerung der Phasenverschiebung. Somit ist dieses Ergebnis ein Indiz darauf, dass auch Grenzflächenviskoelastizität bei hohen Frequenzen an die Mobilität der Tenside geknüpft ist.

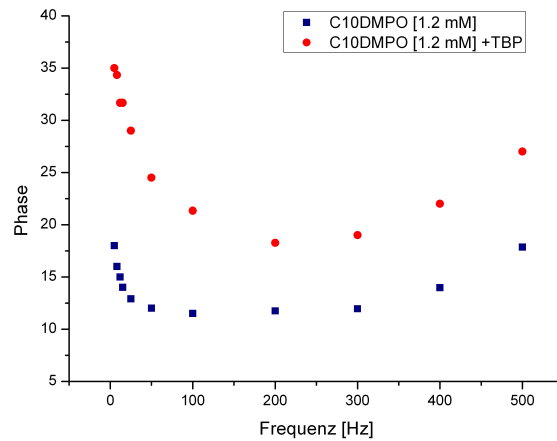


Abbildung 5.49 – Phasenverschiebung von $C_{10}DMPO$ (1.2 mmol/L). TBP bewirkt eine starke Zunahme der Phasenverschiebung über den gesamten Frequenzbereich.

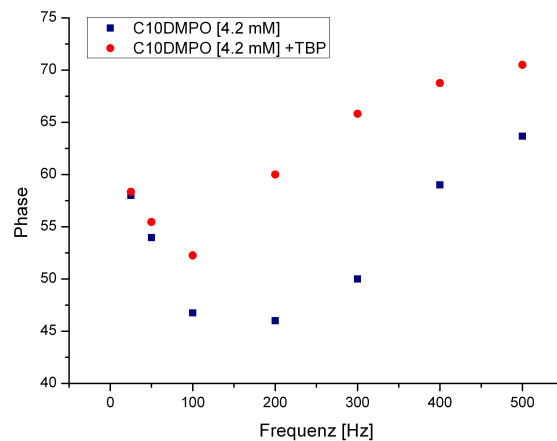


Abbildung 5.50 – Phasenverschiebung von $C_{10}DMPO$ (4.2 mmol/L). Auch oberhalb der cmc bewirkt TBP einen starken Anstieg der Phasendifferenz.

Untersuchung der Oberflächenstruktur mithilfe von SFG-Spektroskopie

Mithilfe von Summenfrequenzspektroskopie können Schwingungen adsorbierter Spezies an der Wasser-Luft-Grenzfläche spezifisch untersucht werden. In unserem Fall sind die symmetrischen und antisymmetrischen CH_2 - beziehungsweise CH_3 -Schwingungen von Interesse. Aus den Intensitäten der Peaks lassen sich Aussagen über die Oberflächenkonzentration und die Zahl an Gauche-Defekten treffen.

Da Tributylphosphat die Oberflächenspannung von C_{10}DMPO verringert, wurde eine reine C_{10}DMPO -Lösung bei 2.1 mmol/L mit einer C_{10}DMPO -Lösung bei 1.2 mmol/L mit Zusatz von TBP korreliert, so dass beide Lösungen die gleiche Oberflächenspannung aufweisen. Dies ist nötig da die Struktur der an der Grenzfläche adsorbierten Tenside, vom Oberflächendruck abhängig ist und nur so mögliche Veränderungen der Gauche-Defekte detektiert werden können. Oberhalb der cmc ist diese „Anpassung“ nicht möglich, da die Zugabe von TBP zu einer Absenkung der Oberflächenspannung auf etwa 27 mN m⁻¹ führt und diese nicht mit reinem C_{10}DMPO erreicht werden kann.

In Abbildung 5.51 sind die CH-Schwingungen von C_{10}DMPO bei drei Konzentrationen dargestellt. Es zeigt sich ein Anstieg der Oszillatorstärke mit zunehmender Konzentration. Darin spiegelt sich die Erhöhung der Oberflächenkonzentration wider. Um eine Aussage über die Anzahl an Gauche-Defekten treffen zu können, muss das Verhältnis der Peak-Intensitäten CH_2/CH_3 beurteilt werden. In Abbildung 5.52 ist eine Abnahme von $\text{CH}_2(\text{d}+)/\text{CH}_3(\text{d}+)$ beziehungsweise $\text{CH}_2(\text{d-})/\text{CH}_3(\text{d}+)$ mit Zunahme der Konzentration zu erkennen. Somit führt die Erhöhung der Oberflächenkonzentration zu einer Verringerung an Gauche-Defekten. Allerdings ist dabei zu beachten, dass selbst bei maximaler Oberflächenbelegung die CH_2 -Schwingung dominiert. Folglich bildet C_{10}DMPO selbst bei größtmöglicher Oberflächenbelegung keine perfekt gepackte „all-trans“-Kette aus.

In Abbildung 5.53 wird das Summenfrequenzspektrum von C_{10}DMPO mit und ohne Zusatz von TBP gezeigt. Darin ist deutlich zu erkennen, dass die Zugabe von TBP eine prägnante Abnahme der CH-Intensitäten bewirkt. Somit führt der Zusatz von TBP zu einer starken Desorption der C_{10}DMPO -Moleküle von der Grenzfläche. Eine Aussage über die Wirkungsweise von TBP auf die Oberflächenstruktur – also die Anzahl an

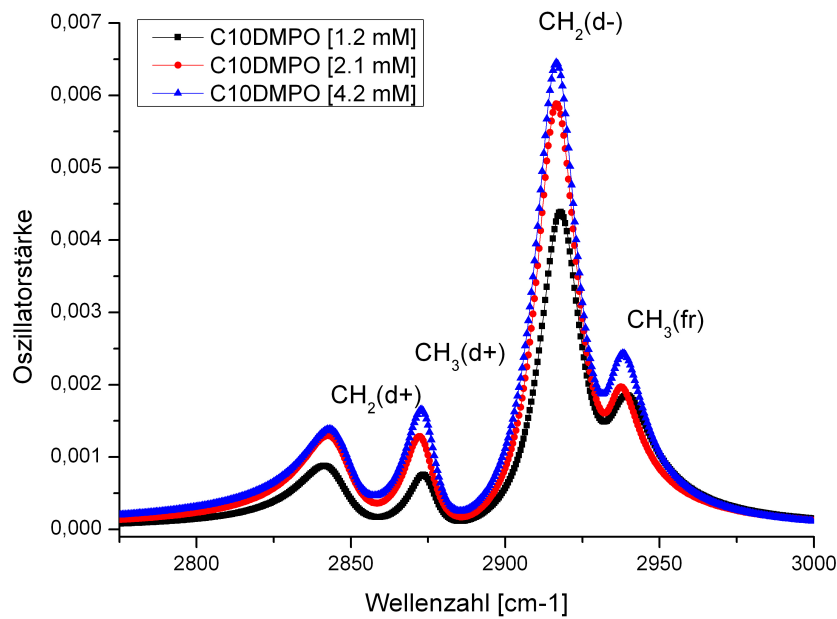


Abbildung 5.51 – Summenfrequenzspektrum von C₁₀DMPO bei 1.2 mmol/L, 2.1 mmol/L und 4.2 mmol/L. Es zeigt sich eine Abnahme der Intensitäten mit Verringerung der Konzentration.

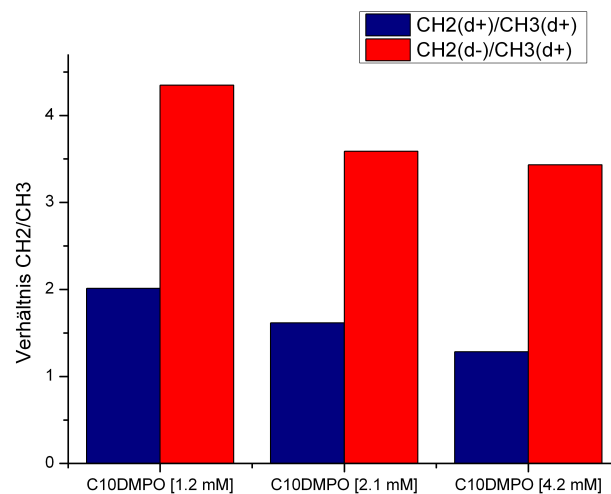


Abbildung 5.52 – Verhältnis der Banden von CH₂(d+)/CH₃(d+) und CH₂(d-)/CH₃(d+). Mit zunehmender Konzentration ist eine leichte Abnahme von Gauche-Defekten zu verzeichnen.

Gauche-Defekten – kann anhand Abbildung 5.54 getroffen werden, in dem das Verhältnis der Signalintensitäten zwischen CH₂ und CH₃ gezeigt ist. Es zeigt sich, dass TBP

keinen merklichen Einfluss auf die Struktur der CH-Kette von C₁₀DMPO hat. Bei genauer Analyse der Verhältnisse von CH₂(d+) zu CH₃(d+) beziehungsweise CH₂(d-) zu CH₃(d+) fällt ein tendenziell gegenläufiger Trend auf.

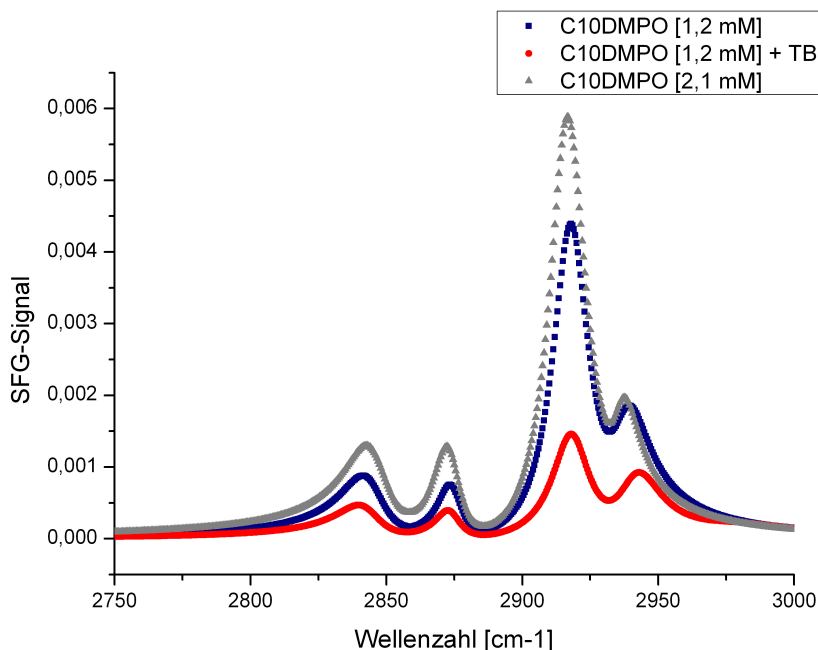


Abbildung 5.53 – Einfluss von TBP auf die CH-Banden von C₁₀DMPO. Die Zugabe von Tributylphosphat bewirkt eine Abnahme der Signalintensitäten.

Auch oberhalb der cmc bewirkt die Zugabe von Tributylphosphat die gleichen Veränderungen wie in Abbildung 5.55 zu erkennen ist. Auch hierbei verursacht Tributylphosphat eine markante Abnahme aller IR-Intensitäten. Somit findet auch im supramizellaren Bereich eine Desorption von Tensidmolekülen statt. Das Verhältnis der CH₂- zu CH₃-Peaks wird in Abbildung 5.56 gezeigt. Dieses weist darauf hin, dass der Zusatz von TBP ebenfalls eine Abnahme der Gauche-Defekte bewirkt und folglich die Ordnung im Monolayer größer wird.

Bei genauem Vergleich aller SFG-Spektren kann somit kein deutlicher Einfluss von TBP auf die Struktur der CH-Kette von C₁₀DMPO im obersten Monolayer festgestellt werden. Offensichtlich führt der Zusatz von Tributylphosphat sogar zu einer größeren Ordnung der hydrophoben Ketten, was anhand der Abnahme des Verhältnisses von CH₂- zu CH₃ erkennbar ist. Vorwiegend ruft die Zugabe von Tributylphosphat eine De-

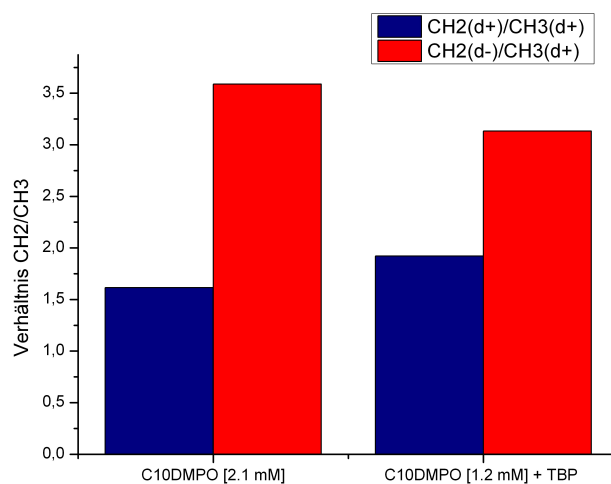


Abbildung 5.54 – Verhältnis der Banden von CH-Schwingungen bei reinem C₁₀DMPO und bei Zugabe von TBP. Es zeigt sich hierbei keine gesicherte Tendenz, allerdings auch kein gravierender Effekt.

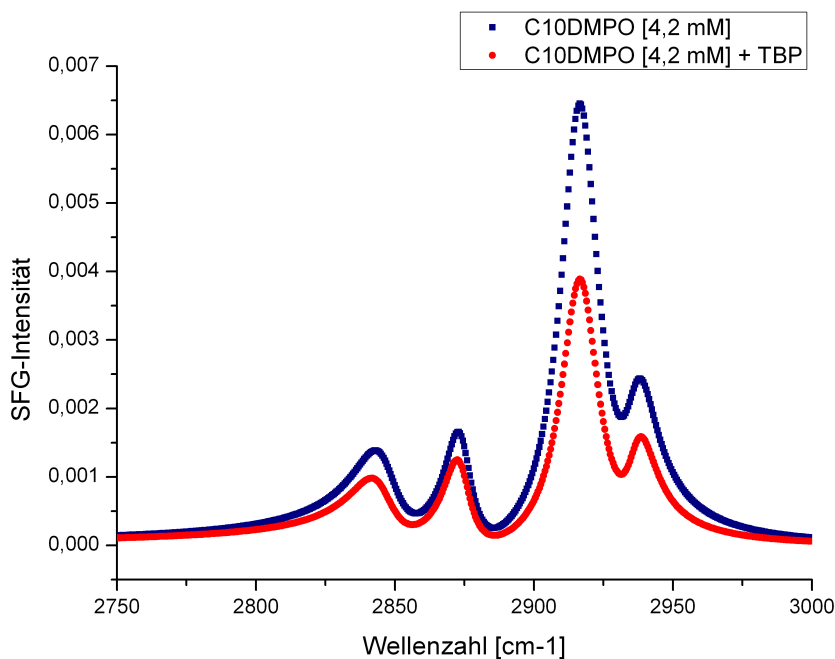


Abbildung 5.55 – SFG-Spektrum von C₁₀DMPO bei einer Konzentration von 4.2 mmol/L. Die Zugabe von TBP bewirkt eine Abnahme aller Signalintensitäten.

sorption von Tensidmolekülen hervor. Dies kann mit der starken Abnahme aller CH-Peaks begründet werden, da die Unterschiede minimal sind. Ein möglicher Grund da-

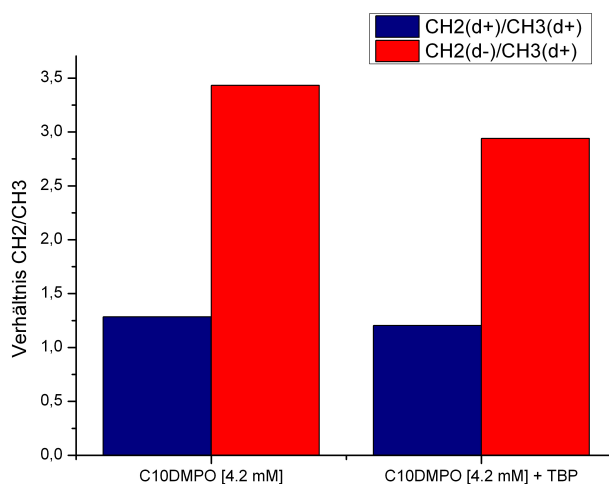


Abbildung 5.56 – Verhältnis der CH2- zur CH3-Schwingung. Die Zugabe von TBP bewirkt eine minimale Abnahme von Gauche-Defekten.

für ist die größere Oberflächenaktivität (Gleichgewichtsgrenzflächenspannung von TBP rund 28 mN/m, von C₁₀DMPO rund 30 mN/m) und der größere Flächenbedarf der TBP-Moleküle. Folglich deuten die Ergebnisse darauf hin, dass sich TBP zwischen die C₁₀DMPO-Moleküle lagert, einen Teil davon verdrängt und durch Wechselwirkungen oder Erhöhung des Oberflächendrucks zu einer Verringerung an Gauche-Defekten führt.

Diskussion der Ergebnisse

Das Ziel dieser Experimente war es, die Wirkungsweise des Entschäumers Tributylphosphat auf Schaumstabilität und Oberflächeneigenschaften eines Tensidsystems – in diesem Fall C₁₀DMPO – zu erfassen. Allerdings zeigte sich bereits bei den Untersuchungen zur Schaumstabilität, dass die entschäumende Wirkung eher auf makroskopischer Ebene zu suchen ist. Solange sich ungelöste Linsen von Tributylphosphat auf der Oberfläche befanden, kam es zu einem schnellen Zusammenbruch des Schaums. Denkbare Ursachen sind die Spreitung des Antischäumers oder auch Veränderungen der Kontaktwinkel, die durch die ungelösten TBP-Tröpfchen hervorgerufen werden. Mit zunehmender Solubilisierung von Tributylphosphat wird eine kontinuierliche Erhöhung der Schaumstabilität beobachtet. Aus diesem Grund stellt sich die Frage, was diese Restabilisierung bewirkt beziehungsweise welchen Einfluss TBP auf molekularer Ebene hervorruft.

Die Untersuchung verschiedener Tensidsysteme deckte eine Korrelation von Oberflächenviskoelastizität und Schaumstabilität auf. Die deutliche Zunahme der Phasenverschiebung nach Zugabe von TBP zeigt jedoch, dass die entschäumende Wirkung von TBP nicht durch Veränderungen der Grenzflächenviskosität ausgelöst wird. Die Untersuchung einer Vielzahl weiterer Tensidsysteme bestätigt dieses Ergebnis. Bei allen Substanzen führte der Zusatz des Entschäumers zu einer Erhöhung der Grenzflächenviskoelastizität. Bei alleiniger Betrachtung der Grenzflächenrheologie ist folglich zu erwarten, dass TBP zu einer Stabilisierung von Schäumen führt. Die Untersuchung der Schaumstabilität zeigt jedoch eine unwesentliche Veränderung.

Neben Änderungen der dynamischen Grenzflächeneigenschaften können auch Änderungen der statischen Eigenschaften eine Destabilisierung von Schäumen hervorrufen. Deshalb wurde die Oberfläche mithilfe der Summenfrequenzspektroskopie untersucht, um Änderungen in der Oberflächenstruktur erfassen zu können. Zu Beginn wurde dabei eine deutliche Zunahme an Gauche-Defekten vermutet, die die Wechselwirkungen von Tensidmolekülen beeinflussen und somit eine Verringerung der Schaumstabilität bewirken. Die erhaltenen Resultate zeigen jedoch eine gegenläufige Tendenz. So stellt sich heraus, dass die Addition von Tributylphosphat eine leichte, aber unwesentliche Verringerung an Gauche-Defekten herbeiführt. Im Gegensatz dazu bewirkt die Zugabe von TBP eine starke Desorption von Tensidmolekülen, was anhand der markanten Abnahme der Signalintensitäten in den SFG-Spektren zu erkennen ist.

Die Desorption, die durch Zugabe von Tributylphosphat hervorgerufen wird, sollte zu einer Verringerung der Stabilität von Schaumlamellen führen, da sich deutlich weniger Tensidmoleküle an deren Grenzfläche befinden. Dabei ist anzumerken, dass reines Tributylphosphat keinen Schaum stabilisieren kann. Im Gegensatz dazu bewirkt die Zugabe von Tributylphosphat eine Erhöhung der Phasenverschiebung und folglich die „Erhöhung“ des grenzflächenviskoelastischen Charakters. Somit führt die Zugabe von TBP zu Veränderungen im Sublayer und daraus resultierend zu einer stärkeren Dissipation von Energie bei dynamischen Prozessen. Dieses Ergebnis legt deshalb nahe, dass die „Restabilisierung“ des Schaums mit Veränderungen der Grenzflächenviskoelastizität verbunden ist, die durch die Eigenschaften des Sublayers beeinflusst wird.

Fazit

Die Zugabe von Tributylphosphat zu wässrigen C₁₀DMPO-Lösungen führt einerseits zu einer Erhöhung des grenzflächenviskoelastischen Charakters, andererseits zu einer merklichen Desorption der Tensidmoleküle von der Oberfläche. Eine antischäumende Wirkung von TBP ist nur dann zu beobachten, wenn sich ungelöste Linsen auf der Oberfläche befinden. Mit zunehmender Solubilisierung ist eine Restabilisierung der Schäume zu erkennen, die mit Veränderungen der Sublayer-Eigenschaften – also der Grenzflächenrheologie – in Beziehung stehen könnte.

5.6 Einfluss der Kohlenwasserstoff-Kettenlänge auf die Grenzflächeneigenschaften von Phosphinoxiden

Im Folgenden soll der Einfluss der Alkyl-Kettenlänge auf die Dilatationsrheologie sowie auf die Schäumbarkeit und Schaumstabilität von Phosphinoxiden analysiert werden. Bei C_{10} DMPO wurde bereits im vorherigen Kapitel gezeigt, dass mit zunehmender Tensidkonzentration der viskoelastische Charakter der Grenzschicht und damit auch die Schaumstabilität zunimmt. Die Untersuchung von Polyethylenglykolen hat dargelegt, dass mit zunehmender Kohlenwasserstoff-Kettenlänge der viskoelastische Charakter der Grenzflächen stark abnimmt beziehungsweise vollständig verschwindet. Da die Schaumstabilität mit zunehmender Konzentration trotzdem eine deutliche Zunahme aufweist, soll anhand von C_{10} DMPO und C_{13} DMPO untersucht werden, ob ähnliche Charakteristiken auch bei Phosphinoxiden vorliegen.

Untersuchung der Grenzflächenspannung

Die Adsorptionsisotherme von C_{10} DMPO und C_{13} DMPO (beide Fa. Convertex) sind in Abbildung 5.57 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die cmc von C_{10} DMPO (3.8 mmol/L) im Vergleich zu C_{13} DMPO (0.11 mmol/L) zu einer deutlich höheren Konzentration verschoben ist. Die cmc von C_{13} DMPO stimmt mit früheren Untersuchungen überein.⁸⁹ Von beiden Substanzen wurden je zwei Lösungen untersucht, eine im submikellaren Bereich bei identischer Oberflächenspannung, die andere bei einer Konzentration knapp oberhalb der cmc.

Untersuchung von Schaumstabilität und Schäumbarkeit

Die Untersuchung der Schaumeigenschaften, die in Tabelle 4 zusammengefasst sind, zeigt, dass die Schaumstabilität beider Tenside mit Erhöhung der Konzentration stark zunimmt. Jedoch bildet C_{13} DMPO einen deutlich stabileren Schaum gegenüber C_{10} DMPO aus. Die Schäume beider Tenside sind in Abbildung 5.58 dargestellt. Bei C_{10} DMPO ist zu beobachten, dass der Schaum sehr dicht ist, jedoch relativ schnell und zum Teil stufenweise zusammenbricht, bevor dieser ausdünnen kann. Der Schaum von C_{13} DMPO

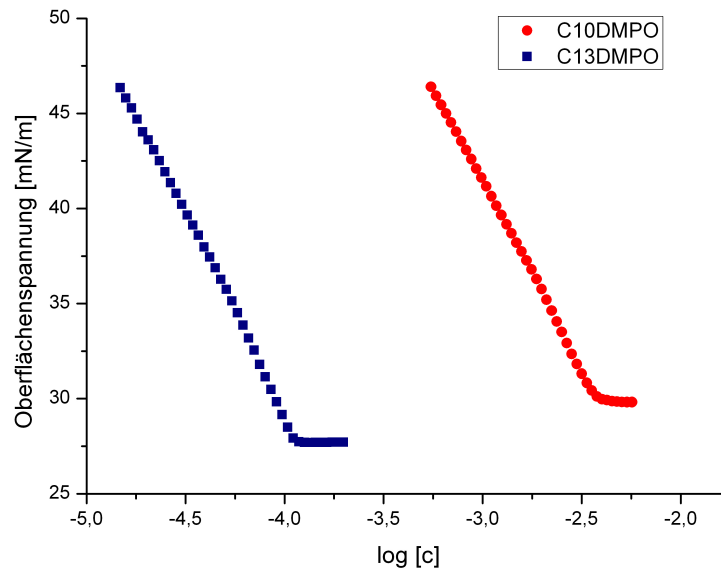


Abbildung 5.57 – Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung bei C₁₀DMPO und C₁₃DMPO. C₁₀DMPO besitzt eine cmc bei 3.8 mmol/L, C₁₃DMPO bei rund 0.11 mmol/L.

dünnt dagegen schnell aus, allerdings bleibt ein lockeres „Schaumskelett“ sehr lange bestehen. Somit ist bei C₁₀DMPO kein eindeutiger Übergang vom Kugelschaum in den Polyederschaum erkennbar, während die Polyederschaum-Struktur bei C₁₃DMPO sehr lange bestehen bleibt.

Tabelle 4 – Schaumstabilität und Schäumbarkeit bei C₁₀DMPO und C₁₃DMPO

Substanz	Konzentration (mmol/L)	Halbwertszeit (s)	Schaumhöhe (mm)
C ₁₀ DMPO	1.2	27	60
	4.2	200	80
C ₁₃ DMPO	0.031	100	55
	0.125	1500	55

Die Schäumbarkeit besitzt einen gegenläufigen Trend, da sich die C₁₀DMPO-Lösungen deutlich besser aufschäumen lassen. Diese Charakteristik lässt sich wahrscheinlich durch den Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur und den Diffusionskoeffizienten beziehungsweise der dynamischen Oberflächenspannung begründen. Mit Zunahme der Alkyl-Kettenlänge zeigt sich hierbei eine Abnahme der Diffusionskoeffizienten.^{75,88}

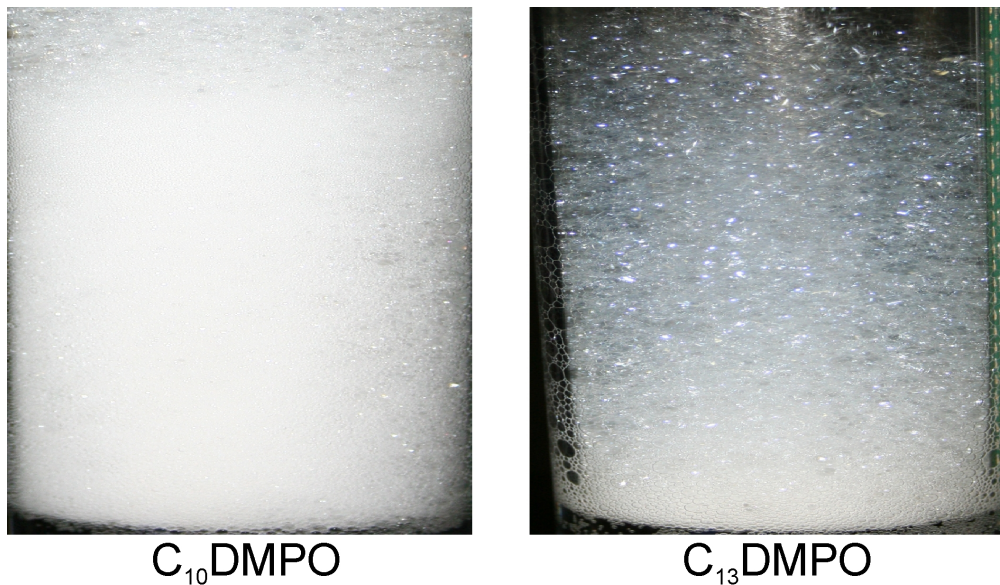


Abbildung 5.58 – Schäume von C_{10} DMPO und C_{13} DMPO. C_{10} DMPO bildet einen dichten Schaum, der nur kurz stabil bleibt. Der Schaum von C_{13} DMPO dünnt zwar schnell aus, jedoch bleibt ein loses Schaumnetzwerk sehr lange bestehen.

Untersuchung der Grenzflächenrheologie

Das Oberflächendilatationsmodul von C_{13} DMPO und C_{10} DMPO der submizellaren Konzentrationen ist in Abbildung 5.59 dargestellt. C_{10} DMPO ist über den gesamten Frequenzbereich durch ein deutlich geringeres E-Modul gekennzeichnet. Diese Charakteristik bei niedrigen Frequenzen ist ein Hinweis darauf, dass die kleineren Moleküle deutlich schnellere Diffusionsgeschwindigkeiten aufweisen. Auffällig ist zudem, dass das Elastizitätsmodul von C_{13} DMPO ein Plateau bei hohen Frequenzen erreicht, während bei C_{10} DMPO ein Anstieg über 100 Hz auftritt. Das Grenzflächendilatationsmodul von C_{13} DMPO weist auch bei der supramizellaren Konzentration ein Plateau bei hohen Frequenzen auf. Im Gegensatz dazu dokumentiert das Dilatationsmodul von C_{10} DMPO einen deutlichen Anstieg oberhalb der cmc.

Abbildung 5.61 zeigt die Phasenverschiebung der beiden Substanzen bei der submizellaren Konzentration. C_{10} DMPO weist eine geringe Phasenverschiebung bei niedrigen Frequenzen auf, oberhalb von etwa 100 Hz ist dagegen eine Zunahme zu erkennen. Im Gegensatz dazu verzeichnet C_{13} DMPO eine große Phasenverschiebung bei kleinen Frequen-

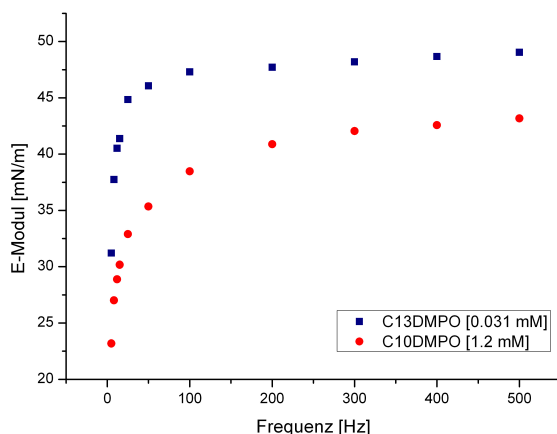


Abbildung 5.59 – Elastizitätsmodul von C_{10} DMPO (1.2 mmol/L) und C_{13} DMPO (0.031 mmol/L) unterhalb der cmc

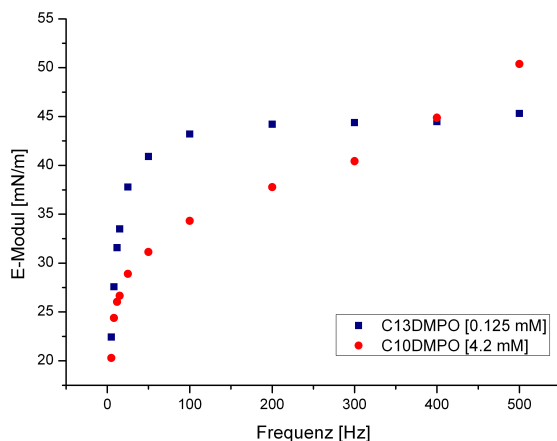


Abbildung 5.60 – Elastizitätsmodul von C_{10} DMPO (4.2 mmol/L) und C_{13} DMPO (0.125 mmol/L) knapp oberhalb der cmc

zen, die mit Erhöhung der Oszillationsfrequenz nahezu vollständig verschwindet. Auch oberhalb der cmc besitzt C_{13} DMPO eine sehr kleine Phasenverschiebung, wie in Abbildung 5.62 zu erkennen ist. Diese Charakteristik drückt einerseits aus, dass C_{13} DMPO bei beiden Konzentrationen eine nahezu vollständig elastische Grenzschicht hervorbringt. Daraus resultierend tritt bei schnellen Dilatationen fast keine Dissipation von Energie innerhalb des Sublayers auf. Andererseits verzeichnet C_{10} DMPO eine sehr hohe Phasenverschiebung, vor allem oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration. Folglich bildet C_{10} DMPO bei beiden Konzentrationen eine viskoelastische Grenzfläche aus. Dar-

über hinaus ist eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenviskoelastizität vorhanden.

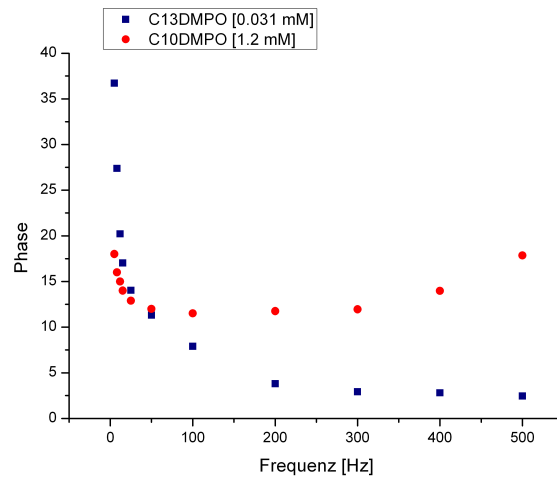


Abbildung 5.61 – Phasenverschiebung von C_{10} DMPO (1.2 mmol/L) und C_{13} DMPO (0.031 mmol/L) knapp unterhalb der cmc

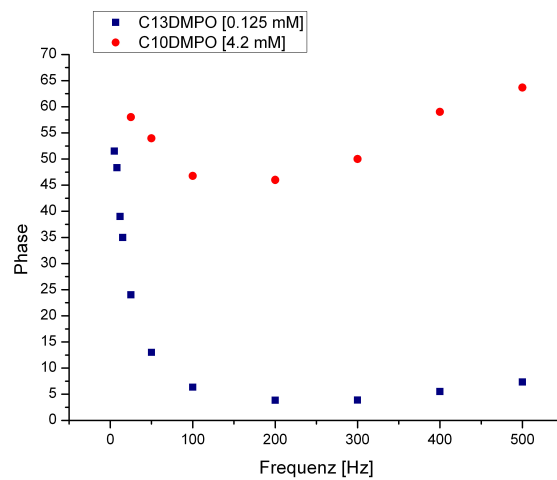


Abbildung 5.62 – Phasenverschiebung von C_{10} DMPO (4.2 mmol/L) und C_{13} DMPO (0.125 mmol/L) knapp oberhalb der cmc

Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich der dynamischen Grenzflächeneigenschaften mit den Charakteristiken der Schäume zeigt sehr deutlich, dass ein Zusammenhang zwischen Grenzflächenviskoelasti-

zität und Schaumstabilität nur bei Tensiden mit kurzen Alkylketten besteht. Wie bereits bei den Polyethylenglykolen festgestellt wurde, bilden langkettige Tenside (hier $C_{13}EO8$) zwar nahezu elastische Grenzschichten aus, die Schaumlamellen besitzen jedoch eine sehr große Stabilität. Vielmehr scheint es, dass Tenside mit langen Alkyl-Ketten stabilere Schäume ausbilden als ihre kürzeren Homologe. Dagegen ist bei Tensiden mit kürzeren Ketten ($C_{10}DMPO$) der viskoelastische Charakter sehr stark ausgeprägt und zudem sehr konzentrationsabhängig. Gleichzeitig liegt bei dieser Substanz eine Korrelation von Schaumstabilität und Grenzflächenviskoelastizität vor.

Um diese Erscheinung erklären zu können, müssen die Schäume genauer betrachtet werden. Lösungen aus langkettigen Tensiden lassen sich langsamer aufschäumen und bilden ein weniger dichtes Schaumnetzwerk. Bei Beobachtung der Experimente hat sich gezeigt, dass die Schäume dieser Tensidlösungen stärker ausdünnen, wobei die Polyederschaum-Struktur oftmals sehr lange bestehen bleibt. Hierbei spielen vermutlich statische Grenzflächeneffekte eine Rolle, da die ausgedünnten Grenzflächen der Schaumlamellen durch die stärkeren Wechselwirkungen der langkettigen Tenside besser stabilisiert werden. Zudem dominieren die Eigenschaften der Grenzflächenrheologie nur dann, wenn die Schaumlamellen eine ausreichend große Dicke besitzen. Lösungen aus kurzketten Tensiden lassen sich dagegen viel besser aufschäumen und bilden einen deutlich dichteren Schaum. Dennoch ist die Halbwertszeit des Schaums deutlich niedriger.

Somit legen diese Ergebnisse nahe, dass Grenzflächenviskoelastizität nur bei „Kurzzeitstabilität“ eine Rolle spielt, solange Schäume also noch unwesentlich ausgedünnt sind und dadurch noch sehr viel Wasser enthalten. Die Schäume werden deshalb als *wet foams* bezeichnet und liegen in Kugelschaum-Struktur vor. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl bei den Polyethylenglykolen ($C_{10}EO(x)$, $x=5,7,10,14$) als auch bei C_{10} -Dimethylphosphinoxid. Eine Erhöhung der Konzentration und ein zunehmender Ethoxylierungsgrad bewirken bei den PEG eine Zunahme des viskoelastischen Charakters der Grenzschicht und parallel dazu eine ansteigende Schaumstabilität.

Im Gegensatz zu Schäumen, die mit Lösungen aus langkettigen Tensiden hergestellt wurden, ist die Langzeitstabilität deutlich geringer. Offensichtlich können Grenzschichten, die viskoelastischen Charakter besitzen, der schnellen Ausdünnung (Drainage) von

Schaumlamellen entgegenwirken und somit die Stabilität erhöhen. Sobald die Entwässerung des Schaums jedoch weit fortgeschritten ist, sind die Wechselwirkungen der Tensidmoleküle zu gering, so dass es zum Zusammenbruch kommt.

Fazit

Die Grenzflächenrheologie von Phosphinoxiden wird deutlich von der Alkyl-Kettenlänge beeinflusst. So besitzen C_{10} DMPO-Lösungen eine ausgeprägte Grenzflächenviskoelastizität, während Lösungen aus C_{13} DMPO ein nahezu vollständig elastisches Verhalten aufweisen. C_{13} DMPO bildet dagegen den deutlich stabileren Schaum aus, was vermutlich mit den statischen Grenzflächeneigenschaften in Verbindung steht.

6 Zusammenfassung

Grenzflächenrheologie beschreibt die Eigenschaft von Tensidsystemen, die Gleichgewichtsgrenzflächenspannung wiederherzustellen, sobald sich deren Grenzflächen in einem Nichtgleichgewichtszustand befinden. Einem Nichtgleichgewichtszustand, der beispielsweise durch Expansion oder Kompression der Oberfläche ausgelöst wird, folgt die Adsorption beziehungsweise Desorption von Tensidmolekülen, damit das thermodynamische Gleichgewicht wieder eingestellt wird. Da Tensidmoleküle eine begrenzte Beweglichkeit besitzen, ist die Reaktion des Systems stark von der Geschwindigkeit der Dilatation abhängig. Mit Zunahme der Dilatationsgeschwindigkeit können immer weniger Tensidmoleküle folgen, bis die Grenzschicht schließlich oberhalb von etwa 100 Hz von der Volumenphase „entkoppelt“ ist. Jedoch tritt dieses Verhalten nicht bei allen wasserlöslichen Tensiden in Erscheinung. Bei einem Teil der Tenside zeigt sich auch bei hohen Frequenzen eine Reaktion des Systems. Die in diesem Zeitfenster stattfindenden Prozesse werden den Eigenschaften des Sublayers zugeschrieben, welcher sich direkt unterhalb der obersten Monoschicht befindet und ebenfalls zu den Grenzflächeneigenschaften beiträgt.

Die Grenzflächenrheologie im Frequenzbereich zwischen 3 und 500 Hz wird durch die Methode der oszillierenden Blase untersucht. Bei dieser Technik wird eine halbkugelförmige Blase an der Spitze einer Kapillare ausgebildet, die wiederum in eine abgeschlossene und mit Tensidlösung gefüllte Kammer taucht. Ein Piezoaktuator regt die Blase zu einer harmonischen, sinusförmigen Oszillation an und ein Drucksensor, der am Boden der Kammer platziert ist, detektiert die dynamische Druckänderung in der Kammer. Die Auswertung der Druckamplitude und der Phasenlage des Drucksignals liefert das Grenzflächendilatationsmodul E sowie die Phasenverschiebung ϕ , die ein Maß für dissipative Prozesse in der Grenzschicht ist. Bei kleinen Frequenzen ist E durch einen Anstieg und

ϕ durch eine Abnahme gekennzeichnet. Diese Charakteristik ist durch Bulk-Diffusion bedingt. Falls das Grenzflächendilatationsmodul bei hohen Frequenzen ein Plateau erreicht und die Phasenverschiebung gegen null strebt, wird die Grenzfläche als „elastisch“ bezeichnet. Sollte E und ϕ auch oberhalb von etwa 100 Hz ansteigen, so verhält sich die Grenzfläche „viskoelastisch“.

Ein sehr anschauliches Experiment, um Grenzflächenviskoelastizität zu erklären, ist in Abschnitt 5.2 beschrieben. Dabei wurde ein Tropfen einer Tensidlösung auf eine Wasseroberfläche fallen gelassen und das „Zurückspringen“ mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera detektiert. Dabei zeigte sich, dass der Tropfen mit zunehmend viskoelastischem Charakter stärker gedämpft wird. Während ein grenzflächenelastischer Tropfen deutlich zurückgeschleudert wird, springt ein Tropfen, dessen Grenzfläche stark viskoelastische Eigenschaften aufweist, kaum zurück.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die mikroskopischen Parameter Grenzflächendilatationsmodul E und Phasenverschiebung ϕ mit den makroskopischen Eigenschaften von Schäumen zu verknüpfen. In den Kapiteln 5.3, 5.4, 5.5 und 5.6 wurden die Zusammenhänge bei einer Vielzahl von Tensidsystemen beschrieben. So führt die Zugabe von hochgeladenen Ce^{4+} -Ionen zu einer starken Abnahme des viskoelastischen Charakters von Natriumdodecylsulfat und gleichzeitig zu einem deutlich schnelleren Schaumzerfall dieser Lösungen.

Am Beispiel von kurzkettigen Polyethylenglykolen und Phosphinoxiden wurde zudem gezeigt, dass auch bei diesen Systemen ein Zusammenhang zwischen Grenzflächenviskoelastizität und Schaumstabilität besteht. Die Untersuchung von langkettigen Tensiden ($\gtrsim \text{C}_{13}$) hat jedoch erwiesen, dass mit zunehmender Kettenlänge keine Viskoelastizität an Grenzflächen mehr auftritt. So ist $\text{C}_{16}/\text{C}_{18}\text{EO}_{11}$ bei Konzentrationen weit oberhalb der cmc durch nahezu vollständig grenzflächenelastisches Verhalten gekennzeichnet. Trotzdem bilden langkettige Tenside die stabileren Schäume aus, da diese die Polyederschaumstruktur besser stabilisieren können.

Darüber hinaus wurde der Einfluss des Entschäumers Tributylphosphat auf die Eigenschaften von Decyldimethylphosphinoxid untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Zugabe von TBP zwar auf mikroskopischer Ebene zu einer Desorption von Tensidmolekülen

führt, jedoch keine wesentliche Destabilisierung des Schaums bewirkt sobald TBP vollständig gelöst ist. Die entschäumende Wirkung auf dieses System kann somit den ungelösten Linsen auf der Oberfläche zugeschrieben werden. Gleichzeitig führt der Zusatz von Tributylphosphat zu einer Erhöhung des viskoelastischen Charakters der Grenzschicht. Somit lässt sich die Hypothese aufstellen, dass vermutlich der Sublayer für die „Restabilisierung“ der Schäume verantwortlich ist.

Bis heute ist nicht bekannt durch welchen Prozess, beziehungsweise durch welche Prozesse Grenzflächenviskoelastizität bei hohen Frequenzen bestimmt wird. Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben wurde, kann in diesem Zeitfenster keine Diffusion zwischen der obersten Monolage und der Volumenphase stattfinden. Deshalb muss diese Charakteristik dem Bereich des Sublayers zugeordnet werden. Die Ergebnisse, die im Laufe dieser Arbeit erzielt wurden, geben diesbezüglich neue Erklärungsansätze.

So tritt Grenzflächenviskoelastizität überwiegend bei kurzkettigen und gut löslichen Tensiden auf, während diese Eigenschaft mit zunehmender Kettenlänge kontinuierlich abnimmt. Am Beispiel von C_{10} DMPO und C_{13} DMPO ist deutlich zu erkennen, dass die Oberflächenbelegung eine untergeordnete Rolle spielt. Bei vergleichbarer Oberflächenkonzentration zeigen beide Substanzen eine stark voneinander abweichende Dilatationsrheologie. Offensichtlich spielt hierbei die Volumenkonzentration eine wichtige Rolle, die im Falle von C_{10} DMPO deutlich höher ist.

Ein möglicher Ansatzpunkt bildet zudem die Betrachtung intermolekularer Wechselwirkungen. So nehmen die Anziehungskräfte mit der Kettenlänge zu. Mit zunehmender Kettenlänge zeigt sich gleichzeitig eine deutliche Abnahme des viskoelastischen Charakters. Somit ist die Hypothese, dass die Ausbildung und der Zerfall von Hemimizellen im Sublayer für Grenzflächenviskoelastizität verantwortlich sind, durchaus erklärbar. Tenside mit starker intermolekularer Anziehung sollten relativ stabile Zusammenlagerungen bilden, so dass diese nur unwesentlich von der Dilatation beeinflusst werden oder deren Bildung und Zerfall in einem anderen Zeitfenster liegen. Mit dieser These könnte zudem der Einfluss von Ce^{4+} -Ionen erklärt werden, die zum einen die Abstoßung der SDS-Kopfgruppen herabsetzen und gleichzeitig eine starke Abnahme des viskoelastischen Charakters hervorrufen.

Literaturverzeichnis

- [1] Bergenstahl, B. and Claesson P., *Surface forces in Food Emulsions*. Marcel Dekker, New York, 1997.
- [2] G. L. Hasenhuettl, R. W. Hartel, ed., *Food Emulsifiers and their Applications*. Chapman Hall, New York, 1997.
- [3] Z. Kohajdova, J. Karovicova, S. Schmidt, "Significance of Emulsifiers and Hydrocolloids in Bakery Industry," *Acta Chim. Slov.*, vol. 2, p. 46, 2009.
- [4] W. G. Cutler, E. Kissa, ed., *Detergency - Theory and Applications*. Marcel Dekker, New York, 1987.
- [5] K. R. Lange, ed., *Detergents and Cleaners: A Handbook for Formulators*. Hanser, Munich, 1994.
- [6] G. Jakobi, A. Lohr, ed., *Detergents and Textile Washing*. VCH, Weinheim, 1986.
- [7] M. Howe-Grant, ed., *Papermaking additives, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 18*. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [8] J. C. Roberts, ed., *Paper Chemistry*. Blackie Academic Press, London, 1996.
- [9] A. Swerin, L. Odberg, *Some aspects of retention aids, in The Fundamentals of Papermaking Materials, Vol. 1*. Pira International, Leatherhead, UK, 1997.
- [10] P. Sheng, "Life-Cycle Planning of Cutting Fluids - A Review," *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 119, p. 791, 1997.
- [11] J. Sutherland et al., "CFEST: An Internet-based Cutting Fluid Evaluation Software Testbed," *Trans. NAMRI/SME*, vol. 25, p. 243, 1997.
- [12] B.M. Moudgil, H. Soto, P. Somasundaran, *Adsorption of surfactants on minerals, in Reagents in Mineral Technology*. Marcel Dekker, New York, 1988.
- [13] J. S. Reed, ed., *Principles of Ceramic Processing*. Wiley, New York, 1988.
- [14] R. W. Smith, S. Akhtar, *Cationic flotation of oxides and silicates, in Flotation, Vol. 1*. AIME, New York, 1976.
- [15] D.F. Oertegren, H. Wennerström, *The Colloidal Domain*. Wiley, New York, 1994.
- [16] N. Kallay, V. Tomasic, S. Zalac, A. Chittofrati, "Characterization of micellar systems by the conductivity method; Sodium salt of perfluoropolyether carboxylic acid," *Coll. Pol. Sci.*, vol. 272, p. 1576, 1994.

- [17] D. Horinek, R. Netz, "Specific Ion Adsorption at Hydrophobic Solid Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 226104, 2007.
- [18] P. Jungwirth, D.J. Tobias, "Specific Ion Effects at the Air/Water Interface," *Chem. Rev.*, vol. 106, p. 1259, 2006.
- [19] M. Manciu, E. Ruckenstein, "Ions at the air/water interface," *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 304, p. 541, 2006.
- [20] M. A. Brown, R. DAuria, I.-F. W. Kuo, M. J. Krisch, D. E. Starr, H. Bluhm, D. J. Tobias and J. C. Hemminger, "Ion spatial distributions at the liquid–vapor interface of aqueous potassium fluoride solutions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, p. 4778, 2008.
- [21] A.A. Darhuber, A.M. Troian, "Principles of microfluidic actuation by modulation of surface stresses," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 37, p. 425, 2005.
- [22] C. N. Baroud, F. Gallaire, R. Dangla, "Dynamics of microfluidic droplets," *Lab Chip*, vol. 10, p. 2032, 2012.
- [23] K.-D. Wantke, J. Örtegren, H. Fruhner, A. Andersen, H. Motschmann, "The influence of the sublayer on the surface dilatational modulus," *Coll. Surf.*, vol. 261, p. 75, 2005.
- [24] J. Örtegren, K.-D. Wantke, H. Motschmann, H. Möhwald, "A study of kinetic molecular exchange processes in the medium frequency range by surface SHG on an oscillating bubble," *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 279, p. 266, 2004.
- [25] K.-D. Wantke, H. Fruhner, K. Lunkenheimer, "The influence of molecular exchanges on surface dilatational properties of surfactant solutions," *Prog. Coll. Pol. Sci.*, vol. 115, p. 227, 2000.
- [26] C.W. Macosko, *Principles, Measurement and Applications*. VCH, Weinheim, 1994.
- [27] D. Langevin, "Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties," *Adv. Coll. Interf. Sci.*, vol. 88, p. 209, 2000.
- [28] J. Boyle, A.J. Mautone, "A new surface balance for dynamic surface tension studies," *Coll. Surf.*, vol. 4, p. 77, 1982.
- [29] L. Lanzi, L. Busoni, M. Carla, "Algorithms for fast Axisymmetric Drop Shape Analysis measurements by a CCD video camera and simulation procedure for test and evaluation," *Ref. Sci. Instr.*, vol. 72, p. 2784, 2001.
- [30] M. Vranceanu, K. Winkler, H. Nirschl, G. Leneweit, "Surface rheology of monolayers of phospholipids and cholesterol measured with axisymmetric drop shape analysis," *Coll. Surf. A*, vol. 311, p. 140, 2007.
- [31] G. Loglio, P. Pandolfini, R. Miller, A.V. Makievski, F. Ravera, M. Ferrari, L. Liggieri, "Drop and bubble shape analysis as a tool for dilatational rheological studies of interfacial layers," *St. Interf. Sci.*, vol. 11, p. 439, 2001.

- [32] M.E. Leser, S. Acquistapace, A. Cagna, A.V. Makievski, R. Miller, "Limits of oscillation frequencies in drop and bubble shape tensiometry," *Coll. Surf. A.*, vol. 2005, p. 25, 261.
- [33] A.R. Esker, L.-H. Zhang, B.B. Sauer, W. Lee, H. Yu, "Dilational viscoelastic behaviors of homopolymer monolayers: surface light scattering analysis," *Coll. Surf.*, vol. 171, p. 131, 2000.
- [34] Y. Nilsson, O. Haard, S. Hamnerius, "Laser heterodyne apparatus for measuring small angle scattering from particles," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, p. 2433, 1976.
- [35] M. Chen, Y.-L. Skarlupka, R.J. Chang, T. Zografi, G. Yu, H. Sano, M. Kawaguchi, "Technique of surface-wave scattering and calibration with simple liquids," *Ref. Sci. Instr.*, vol. 57, p. 1158, 1986.
- [36] J. Lucassen, M. Van den Tempel, "Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface," *M. Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, p. 1283, 1972.
- [37] D. Möbius, R. Miller, *Drops and Bubbles in Interfacial Research - Studies in Interface Science Series*. Elsevier; Amsterdam, 1998.
- [38] J. Lucassen, R. Hansen, "Damping of waves on monolayer covered surfaces," *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 23, p. 319, 1967.
- [39] V. B. Fainerman, V. Kovalchuk, M. E. Leser; R. Miller, *Effect of the Intrinsic Compressibility on the Dilational Rheology of Adsorption Layers of Surfactants, Proteins and their Mixtures*. Wiley: New York, 2006.
- [40] I. B. Ivanov, K. D. Danov, K. P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, "Interfacial Rheology of Adsorbed Layers with Surface Reaction: On the Origin of the Dilatational Surface Viscosity," *Adv. Coll. Interf. Sci.*, vol. 237, p. 185, 2005.
- [41] V. A. Fainerman, S. A. Zholob, E. H. Lucassen-Reynders, R. Miller, "Comparison of various models describing the adsorption of surfactant molecules capable of interfacial reorientation," *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 261, p. 180, 2003.
- [42] H. Fruhner, K.-D. Wantke, "A new oscillating bubble technique for measuring surface dilational properties," *Coll. Surf.*, vol. 114, p. 53, 1996.
- [43] K. D. Wantke, H. Fruhner, J. Fang, K. Lunkenheimer, "Measurements of the Surface Elasticity in Medium Frequency Range Using the Oscillating Bubble Method," *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 208, p. 34, 1998.
- [44] A. Andersen, J. Oertegen, P. Koelsch, M D. Wantke, H. Motschmann, "Oscillating bubble SHG on surface elastic and surface viscoelastic systems: New insights in the dynamics of adsorption layers," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, p. 18466, 2006.
- [45] *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

- [46] R.J. Pugh, "Foaming, foam films, antifoaming and defoaming," *Adv. Coll. Interf. Sci.*, vol. 64, p. 67, 1996.
- [47] R.J. Pugh, *Foams and Foaming. In Handbook of Applied Colloid and Surface Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [48] M.J. Rosen, *Surfactants and Interface Phenomena*. Wiley, New York, 1978.
- [49] D. Myers, *Surfactant Science and Technology, 3rd Edition*. Wiley, New York, 2006.
- [50] P. Koelsch, H. Motschmann, "Relating foam lamella stability and surface dilational rheology," *Langmuir*, vol. 21, p. 6265, 2005.
- [51] G. Marangoni *Il Nuovo Cimento* 2, p. 239, 1872.
- [52] L.J. Evers S. Yu. Shulepov, G. Frens, "Bursting Dynamics of Thin Liquid Films from Newtonian and Viscoelastic Solutions," *Phys. Rev. Let.*, vol. 79, p. 4850, 1997.
- [53] E. Ruckenstein, R.K. JAIN, "Spontaneous Rupture of Thin Liquid Films," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 70, p. 132, 1974.
- [54] D. Georgieva, A. Cagna, D. Langevin, "Link between surface elasticity and foam stability," *Soft Matter*, vol. 5, p. 2063, 2009.
- [55] *Datenblatt: PSV-400 Scanning Vibrometer*.
- [56] *Theory Manual, Polytec Scanning Vibrometer*.
- [57] *Hardware Manual, Polytec Scanning Vibrometer*.
- [58] P. Lecomte du Noüy, "A new apparatus for measuring surface tension," *J Gen Physiol.*, vol. 1, p. 521, 1919.
- [59] Y. R. Shen, "Surface nonlinear optics [Invited]," *JOSA B*, vol. 28, p. A56, 2011.
- [60] Z. Chen, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, "STUDIES OF POLYMER SURFACES BY SUM FREQUENCY GENERATION VIBRATIONAL SPECTROSCOPY," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 53, p. 437, 2002.
- [61] P. Guyot-Sionnest, H. Hunt, Y. R. Shen, "Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy of a Langmuir Film: Study of Molecular Orientation of a Two-Dimensional System," *Phys. Rev. Let.*, vol. 59, p. 1597, 1987.
- [62] J. K. Angarska, K. D. Tachev, P. A. Kralchevsky, A. Mehreteab, G. Broze, "Effects of Counterions and Co-Ions on the Drainage and Stability of Liquid Films and Foams," *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 200, p. 31, 1998.
- [63] N. Schelero, G. Hedicke, P. Linse, R. v. Klitzing, "Effects of Counterions and Co-ions on Foam Films Stabilized by Anionic Dodecyl Sulfate," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, p. 15523, 2010.

- [64] A. Chatterjee, S.P. Moulik, S.K. Sanyal, B.K. Mishra, P.M. Puri, "Thermodynamics of micelle formation of ionic surfactants: a critical assessment for sodium dodecyl sulfate, cetylpyridinium chloride and dioctyl sulfosuccinate (Na Salt) by microcalorimetric, and tensiometric measurements," *J. Phys.*, vol. 105, p. 12823, 2001.
- [65] C. Esposito, P. Colicchio, A. Facchiano, R. Ragone, "Effect of a weak electrolyte on the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate," *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 200, p. 310, 1998.
- [66] A. Patist, J. R. Kanicky, P. K. Shukla, D. O. Shah, "Importance of Micellar Kinetics in Relation to Technological Processes," *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 245, p. 1, 2002.
- [67] K.-D. Wantke, H. Fruhner, J. Oertegen, "Surface dilatational properties of mixed sodium dodecyl sulfate/dodecanol solutions," *Coll. Surf. A: Physiochem. Eng. Asp.*, vol. 221, p. 185, 2003.
- [68] M.W. Ferry, "Detergent compositions containing amine oxide and nonionic surfactants and polyethylene glycol," 1981.
- [69] J.G. Chaussee, "Skin conditioning composition," 1984.
- [70] N. A. Peppas, K. B. Keys, M. Torres-Lugo, A.M. Lowman, "Poly(ethyleneglycol)-containing hydrogels in drug delivery," *J. Contr. Rel.*, vol. 62, p. 81, 1999.
- [71] E. Stathatos, P. Lianos, "Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cell Using a Nanocomposite SiO₂/Poly(Ethylene Glycol) Thin Film as Electrolyte Support. Characterization by Time-Resolved Luminescence and Conductivity Measurements," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, p. 3486, 2001.
- [72] C. Dingels, M. Schömer, H. Frey, "Die vielen Gesichter des Poly(ethylenglykol)s," *Chemie in unserer Zeit*, vol. 45, p. 338, 2011.
- [73] B.D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J.E. Lemons, *An Introduction to Materials in Medicine, 2nd ed.* Academic Press, 2004.
- [74] R. Kjellander, E. Florin, "Water structure and changes in thermal stability of the system poly(ethylene oxide)-water," *J. Chem. Soc.*, vol. 77, p. 2053, 1981.
- [75] E.V. Aksenenko, A.V. Makievski, R. Miller, V.B. Fainerman, "Dynamic surface tension of aqueous alkyl dimethyl phosphine oxide solutions. Effect of the alkyl chain length," *Coll. Surf.*, vol. 143, p. 311, 1998.
- [76] V. Bergeron, "Disjoining Pressures and Film Stability of Alkyltrimethylammonium Bromide Foam Films," *Langmuir*, vol. 13, p. 3474, 1997.
- [77] C. Stubenrauch, K. Khristov, "Foams and foam films stabilized by CnTAB: Influence of the chain length and of impurities," *J. Coll. Interf. Sci.*, vol. 286, p. 710, 2005.
- [78] L. Schramm, *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications.* Wiley-VCH, New York, 2005.

- [79] Y. Zhao, Y. Deng, J.Y. Zhu, "Roles of Surfactants in Flotation Deinking," *Prog. Pap. Recycl.*, vol. 14, p. 41, 2004.
- [80] V. Goloba, A. Vinder, M. Simonic, "Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents," *Dyes Pigm.*, vol. 67, p. 93, 2005.
- [81] E. F. Lucas, C. R. E. Mansur, L. Spinelli, Y. G. C. Queirós, "Polymer science applied to petroleum production," *Pure Appl. Chem.*, vol. 81, p. 473, 2009.
- [82] M. Ueda, T. Seishi, 1997.
- [83] T.M Magnum, 1986.
- [84] R. J. Pugh, *Foam Breaking in Aqueous Systems. In Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. John Wiley & Sons, 2002.
- [85] D.T. Wasan, K. Koczó, A. D. Nikolov, *Mechanism of aqueous foam stability and antifoaming action with and without oils - A thin film approach. In Foams, Fundamentals and Applications in the Petroleum Indus.* American Chemical Society; Washington, DC, 1994.
- [86] I. Lichtman, T. Gammon, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Science and Technology (Vol.7)*. Wiley-Interscience, New York, 1980.
- [87] P. Garrett, ed., *Defoaming. Theory and Industrial Applications*. Marcel Dekker, New York, 1993.
- [88] V.I. Kovalchuk, G. Loglio, V.B. Fainerman, R. Miller, "Interpretation of surface dilational elasticity data based on an intrinsic two-dimensional interfacial compressibility model," *Coll. Interf. Sci.*, vol. 270, p. 475, 2004.
- [89] K. Lunkenheimer, K. Haage, R. Hirte, "Novel Results on the Adsorption Properties of n-Alkyldimethylphosphine Oxides at the Air/Water Interface," *Langmuir*, vol. 15, p. 1052, 1999.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Verlauf der Grenzflächenspannung einer Tensidlösung	4
1.2	Grenzflächenspannung von Elektrolytlösungen	5
2.1	Schematisches Modell einer Wasser-Luft-Grenzschicht	8
2.2	Schema der Filmwaage	10
2.3	Vorgänge bei Kompression/Expansion eines Monolayers	13
2.4	Verlauf des E-Moduls bei elastischem (schwarze Vierecke) und viskoelastischem (rote Kreise) Verhalten	14
2.5	Verlauf der Phasenverschiebung bei elastischem (schwarze Vierecke) und viskoelastischem (rote Kreise) Verhalten	14
2.6	Schematische Darstellung von Kugel- beziehungsweise Polyederschaum . .	16
2.7	Struktur eines <i>Plateau-Borders</i>	17
2.8	Schematischer Verlauf des Schaumzusammenbruchs	18
2.9	Gibbs-Maragoni-Effekt	20
2.10	Einfluss des Sublayers auf die Stabilität einer Schaumlamelle	22
3.1	Schema der oszillierenden Blase	24
3.2	Prinzip der Bestimmung des Grenzflächenelastizitätsmoduls E und der Phasenverschiebung ϕ	25
3.3	Abbildung der Blase	27
3.4	Bestimmung der Amplitude	28
3.5	Prinzip der Amplitudenbestimmung	29
3.6	Amplituden bei verschiedenen Frequenzen	30
3.7	Aufbau für die Schwingungsmessungen mit dem PSV-400-M Laservibrometer	31
3.8	Schwingungsmessung bei einer Piezo-Anregung von 15 Hz	33
3.9	Schwingungsmessung bei einer Anregungsfrequenz von 300 Hz	33
3.10	Schwingungsmessung bei einer Anregungsfrequenz von 350 Hz	34
3.11	Schwingungsmuster der Kammer	35
3.12	Schwingungsmuster bei 700 Hz	35
3.13	Schwingungsmuster senkrecht zum Piezoaktuator	36
3.14	Schwingungsmuster von oben	36
4.1	Bestimmung der Grenzflächenspannung	37

4.2	Prinzip der Untersuchung von Schaumstabilität und Schäumbarkeit	38
4.3	Prinzip der Summenfrequenz-Spektroskopie	39
5.1	Aufzeichnung des Tropfenexperiments	44
5.2	Schema des Tropfenaufpralls	45
5.3	Auftragung:Tropfenhöhe - Phasenverschiebung	47
5.4	Verlauf der Phasenverschiebung - maximale Tropfenhöhe	47
5.5	Einfluss von Ce^{4+} auf ein anionisches Tensid	49
5.6	Struktur von Natriumdodecylsulfat	50
5.7	Isotherme von reinem SDS und SDS+ Ce^{4+}	51
5.8	Schaumstabilität und Schäumbarkeit von SDS (3.0 mmol/L) und von SDS (0.65 mmol/L + 20 mol% $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$)	52
5.9	Schaumstabilität und Schäumbarkeit von SDS (5.5 mmol/L) und von SDS (1.5 mmol/L + 20 mol% Ce^{4+})	53
5.10	E-Modul von SDS (3.0 mmol/L, 5.5 mmol/L) und SDS (0.65 mmol/L, 1.5 mmol/L)+ $Ce(IV)$ -Sulfat Tetrahydrat	54
5.11	Phasenverschiebung von SDS (3.0 mmol/L, 5.5 mmol/L) und SDS (0.65 mmol/L, 1.5 mmol/L) + $Ce(IV)$ -Sulfat Tetrahydrat	55
5.12	Grundstruktur einer Ethylenoxid- (EO) und einer Propylenoxid-Einheit (PO)	60
5.13	Struktur des Polyethylenglykol-Grundgerüsts	60
5.14	Grenzflächenspannungsisotherme von $C_{10}EO(X)$	61
5.15	Adsorptionsisotherme von Ethylenoxiden mit unterschiedlichen Ketten- längen	62
5.16	Oberflächendilatationsmodul von $C_{10}EO(X)$ ($X=5,7,10,14$) bei einer Kon- zentration unterhalb der cmc	63
5.17	Phasenverschiebung von $C_{10}EO(X)$ ($X=5,7,10,14$)-Ethylenoxiden bei ei- ner Konzentration unterhalb der cmc	64
5.18	Oberflächendilatationsmodul von $C_{10}EO(X)$ ($X=7,10,14$)-Ethylenoxiden oberhalb der cmc	65
5.19	Phasenverschiebung von $C_{10}EO(X)$ ($X=7,10,14$)-Ethylenoxiden oberhalb der cmc	65
5.20	Schaumhöhe und Schaumstabilität von $C_{10}EO(X)$ ($X=5,7,10,14$) bei einer Konzentration unterhalb der cmc	66
5.21	Schaumhöhe und Schaumstabilität von $C_{10}EO(X)$ ($X=7,10,14$) bei einer Konzentration oberhalb der cmc	67
5.22	Elastizitätsmodul von $C_{10}EO7$, $C_{13}EO8$ und $C_{12/14}EO5PO4$ bei einer Konzentration unterhalb der cmc	69
5.23	Phasenverschiebung von $C_{10}EO7$, $C_{13}EO8$ und $C_{12}EO5PO4$ bei einer Konzentration unterhalb der cmc	70

5.24	Elastizitätsmodul von C ₁₀ EO7, C ₁₃ EO8 und C _{12/14} EO5PO4 bei einer Konzentration oberhalb der cmc	71
5.25	Phasenverschiebung von C ₁₀ EO7, C ₁₃ EO8 und C _{12/14} EO5PO4 bei einer Konzentration oberhalb der cmc	71
5.26	Schaumhöhe und Schaumstabilität von C ₁₀ EO7, C ₁₃ EO8 und C _{12/14} EO5PO4 unterhalb der cmc	72
5.27	Schaumhöhe und Schaumstabilität von C ₁₀ EO7, C ₁₃ EO8 und C _{12/14} EO5PO4 oberhalb der cmc	73
5.28	E-Modul und Phasenverschiebung von C ₁₀ EO7 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc	77
5.29	Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C ₁₀ EO7 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc	77
5.30	E-Modul und Phasenverschiebung von C ₁₀ EO10 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc	78
5.31	Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C ₁₀ EO10 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc.	78
5.32	E-Modul und Phasenverschiebung von C ₁₀ EO14 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc	78
5.33	Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C ₁₀ EO14 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc	79
5.34	E-Modul und Phasenverschiebung von C ₁₃ EO8 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc	80
5.35	Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C ₁₃ EO8 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc	80
5.36	E-Modul und Phasenverschiebung von C _{12/14} EO5PO4 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc	81
5.37	Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C _{12/14} EO5PO4 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc	81
5.38	E-Modul und Phasenverschiebung von C _{16/18} -EO11 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc	82
5.39	Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C _{14/16} -EO11 bei Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc	82
5.40	Schaumstruktur von C ₁₀ EO7, C ₁₃ EO8 und C _{16/18} EO11	86
5.41	Zerfall eines mit C ₁₀ EO7 gebildeten Schaums	86
5.42	Schematischer Schaumzerfall eines kurzkettigen (C ₁₀ EO7) und eines langkettigen Tensids (C _{16/18} EO11)	87
5.43	Struktur von Tributylphosphat und Decyldimethylphosphinoxid	90
5.44	Grenzflächenspannungsisotherme von C ₁₀ DMPO und C ₁₀ DMPO + TBP	91
5.45	Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C ₁₀ DMPO mit und ohne Zugabe von Tributylphosphat bei 1.2 mmol/L	92

5.46	Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C ₁₀ DMPO mit und ohne Zugabe von Tributylphosphat bei 4.2 mmol/L	92
5.47	Oberflächendilatationsmodul von C ₁₀ DMPO (1.2 mmol/L)	93
5.48	Oberflächendilatationsmodul von C ₁₀ DMPO (4.2 mmol/L)	94
5.49	Phasenverschiebung von C ₁₀ DMPO (1.2 mmol/L)	95
5.50	Phasenverschiebung von C ₁₀ DMPO (4.2 mmol/L)	95
5.51	Summenfrequenzspektrum von C ₁₀ DMPO bei 1.2 mmol/L, 2.1 mmol/L und 4.2 mmol/L	97
5.52	Verhältnis der Banden von CH ₂ (d+)/CH ₃ (d+) und CH ₂ (d-)/CH ₃ (d+) . .	97
5.53	Einfluss von TBP auf die CH-Banden von C ₁₀ DMPO	98
5.54	Verhältnis der Banden von CH-Schwingungen bei reinem C ₁₀ DMPO und bei Zugabe von TBP	99
5.55	SFG-Spektrum von C ₁₀ DMPO bei einer Konzentration von 4.2 mmol/L .	99
5.56	Verhältnis der CH ₂ - zur CH ₃ -Schwingung	100
5.57	Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung bei C ₁₀ DMPO und C ₁₃ DMPO	104
5.58	Schäume von C ₁₀ DMPO und C ₁₃ DMPO	105
5.59	Elastizitätsmodul von C ₁₀ DMPO (1.2 mmol/L) und C ₁₃ DMPO (0.031 mmol/L) unterhalb der cmc	106
5.60	Elastizitätsmodul von C ₁₀ DMPO (4.2 mmol/L) und C ₁₃ DMPO (0.125 mmol/L) knapp oberhalb der cmc	106
5.61	Phasenverschiebung von C ₁₀ DMPO (1.2 mmol/L) und C ₁₃ DMPO (0.031 mmol/L) knapp unterhalb der cmc	107
5.62	Phasenverschiebung von C ₁₀ DMPO (4.2 mmol/L) und C ₁₃ DMPO (0.125 mmol/L) knapp oberhalb der cmc	107

Tabellenverzeichnis

1	Experiment: Zurückspringende Tropfen	46
2	Schaumstabilität und Schäumbarkeit der untersuchten Polyethylenglykole	76
3	Einfluss von TBP auf Schaumstabilität und Schäumbarkeit von C ₁₀ DMPO	92
4	Schaumstabilität und Schäumbarkeit bei C ₁₀ DMPO und C ₁₃ DMPO . . .	104

Eidesstattliche Erklärung

1. Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.
2. Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:
Dr. Peter Karageorgiev: Durchführung/Hilfestellung bei den Messungen mit Summenfrequenz-Spektroskopie
Thomas Rück: Hilfestellung bei den Messungen mit dem Laservibrometer.
3. Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe eines Promotionsberaters oder anderer Personen in Anspruch genommen. Niemand hat von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.
4. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Regensburg, den

Robert Weikl