

Charakterisierung tensidischer Deckschichten mittels Oberflächendruck-Flächen Isothermen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Mario André Krieg
aus Düsseldorf

Düsseldorf, Dezember 2014

aus dem Institut für Physikalische Chemie I
der Heinrich Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Hans Bettermann
Koreferent: Prof. Dr. Rainer Weinkauff

Tag der mündlichen Prüfung: 29.01.2015

Zusammenfassung

Innerhalb der zehnjährigen Kooperation mit Cognis GmbH, jetzt Teil der BASF SE, wurden Tenside auf ihre Oberflächeneigenschaften untersucht. Diese Zusammenarbeit zeigte, dass es notwendig ist ein Modell zu entwickeln, um Tensiden unterschiedliche oberflächenaktive Eigenschaften zuordnen zu können. Aus diesem Grund widmet sich diese Arbeit der Entwicklung eines Modells um die verschiedenen Messergebnisse einheitlich zu interpretieren.

Die experimentelle Grundlagen dieses Modells stellen Oberflächendruck-Flächen Isothermen unterschiedlicher Konzentrationen dar. Der Kompressibilitätsmodul konnte in diesen Versuchsreihen als entscheidende Größe für die Differenzierung der Tenside identifiziert werden. Zur Interpretation des Kompressibilitätsmoduls der tensidischen Deckschichten wurde in dieser Arbeit ein Modell auf Basis eines mehrschichtigen Systems entwickelt. Innerhalb dieses Ansatzes bildet sich zunächst eine oberste komprimierbare Deckschicht und im Anschluss ein grenzflächennaher Bereich aus. Demnach wurde postuliert, dass Tenside durch ihre Neigung bezüglich Bildung der obersten Deckschicht und Formierung des grenzflächennahen Bereich differenzierbar sind. Das Bestreben zur Ausbildung der komprimierbaren Oberfläche stellt ein Maß für die Oberflächenaktivität des Tensides dar.

Beim Auftragen des Kompressibilitätsmoduls gegen den vorherrschenden Oberflächendruck konnte diese Annahme wiedergefunden werden. In dieser Darstellung weisen die untersuchten Tenside bei kleinen Oberflächendrücken lineare Beziehungen und für höhere Oberflächendrücke, bzw. höherer Konzentrationen nicht lineare Beziehungen auf. Die Differenzierung der Tenside erfolgte hierbei sowohl durch die funktionellen Zusammenhängen als auch durch den Gültigkeitsbereich der Funktionen. Weiterhin konnte mithilfe des Kompressibilitätsmoduls eine Fallunterscheidung durchgeführt werden, um zwischen der komprimierbaren Deckschicht und dem grenzflächennahen Bereich zu unterscheiden. Auf diese Weise wurde eine Abhängigkeit zwischen Struktur des Tensides und seiner Oberflächenaktivität erzielt.

Weiterhin konnte, durch die Verwendung von hochreinen Fettalkoholethoxylaten, die Beziehung zwischen den charakteristischen Bereichen und der molekularen Struktur verfeinert werden. Die Versuchsreihe bestätigte zunächst, dass der grenzflächennahe Bereich erst nach Sättigung der komprimierbaren Deckschicht gebildet wird. Jedoch folgte im Fall langkettiger Fettalkoholethoxylate auf die Sättigung dieser Schicht kein grenzflächennaher Bereich sondern die Ausbildung von wasserlöslichen Aggregaten. Da dieser Übergang durch die Kompression der Oberfläche vorzeitig induzierbar war, wurden die Kriterien zur Ausbildung von Aggregaten weit unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration erreicht. Als Konsequenz dieser Versuchsreihe wurde postuliert, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Oberfläche und der Bildung von Aggregaten besteht.

Das in dieser Arbeit entwickelte Modell kann sowohl für technische als auch aufgereinigte Tenside verwendet werden. Durch die Verwendung technischer Fettalkoholethoxylate konnten weiterhin grundlegende Erkenntnisse für die Solubilisierung einer dritten Komponente erzielt werden.

Summary

Within ten years of cooperation with Cognis GmbH, now BASF SE, surface activities of surfactants were measured. During this partnership it was necessary to develop a model to describe surface activities of surfactants. In this reason this thesis contains the development and application of this approach to experimental series.

Surface pressure-area isotherms at different concentrations are the experimental foundations of this assumption. Within this series of test it was possible to identify surface compressional modulus as a decisive factor to differentiate surfactants. To interpret surface compressional modulus of surfactants interfaces a model approach based on a multilayer system was made. It is assumed that this multilayer system contains a compressible monolayer and an interface near region. Interface near region will be formed after saturation of compressible monolayer. Therefore this assumption postulates, that surfactants can be differentiate by their affinity to compressible monolayer and interface near region. The tendency of surfactants to form the top layer is comparable to surface activity of surfactants.

This proposal was confirmed by surface compressional modulus-surface pressure plots. In this graphical presentation surfactants show linear functions for small surface pressure values. In case of high surface pressure values non-linear functions occur. Therefore it is possible to differentiate surfactants by using their functions and range of validity. Furthermore case-by-case analysis of surface compressional modulus differentiate between the compressible monolayer and the interface near region. Structural dependency of surface activity was confirmed too.

Because of pure fatty alcohol ethoxylates it was possible to refine the correlation between these characteristic regions and molecular structures. First of all formation of interface near region starts after saturation of the compressible monolayer. But in case of long fatty alcohol ethoxylates formation of the interface near region did not occur. In this case saturation of the top layer induce formation of water-soluble aggregates. Therefore compression of the surface induced saturation of the surface and induced micelle formation far below cmc.

At last using this approach to characterise surface pressure-area isotherms of technical fatty alcohol ethoxylate it was possible to get new insight in processes of solubilisation and emulsification of other compounds.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Tenside	3
2.1	Der strukturelle Aufbau eines Tensides	5
2.1.1	Der wasserlösliche Part	6
2.1.2	Der hydrophobe Part	7
2.2	Verwendete Produkte	8
2.2.1	Bestimmung des Verzweigungsgrades	10
2.2.2	Herstellung von Fettalkoholethoxylaten	11
3	Grundlagen zur Differenzierung von grenzflächenaktiven Substanzen	13
3.1	Anreicherung an Grenzflächen	13
3.2	Die Oberflächenspannung	15
3.2.1	Anwendung von Modellvorstellung an Messungen der Oberflächenspannung	16
3.2.2	Gibbs Adsorptionsisotherme	18
3.2.2.1	Weitere Modelle von Adsorptionsisothermen	21
3.2.3	Effizienz im Senken der Oberflächenspannung	23
3.2.4	Effektivität im Senken der Oberflächenspannung	24
3.3	Die Formierung von Mizellen	25
3.3.1	Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration	27
3.3.1.1	Betrachtung der cmc von den ausgewählten aufgereinigten Tensiden mithilfe der Oberflächenspannung	27
3.3.1.2	Betrachtung der cmc von den ausgewählten technischen Produkten	29
3.4	Schaumbildung	32
4	Modellentwicklung auf Basis der Langmuir Filmwaage	35
4.1	Grundlagen der Filmwaage	35
4.2	Methoden zur Auswertung der Langmuirfilm-Isothermen	37
4.2.1	Kompressionsgeschwindigkeit der $\Pi - A$ Isotherme	41
4.2.2	Fluoreszenz des Tetraphenylporphyrin	42
4.2.2.1	Untersuchungen der verschiedenen Wanderungsmechanismen	44
4.2.3	Einführung eines Modells als Grundlage der $\Pi - A$ Isotherme	47
4.2.3.1	Einbeziehung der Löslichkeit	49
4.2.4	Betrachtung der Kompression unabhängig von der Konzentration	52
4.2.4.1	Ein Wirkfaktor von null	53

4.2.4.2	Ein Wirkfaktor von größer null	53
4.2.5	Funktionelle Beschreibung einer Isotherme bei geringen Konzentrationen	55
4.2.5.1	Bestimmung der Grenzflächenkonzentration	57
4.2.6	Nutzung des Kompressibilitätsmoduls um höhere Konzentrationen zu betrachten	58
4.2.6.1	Kompressibilitätsmodul gegen Oberflächendruck	62
4.2.6.2	Kompressibilitätsmodul gegen die Oberfläche	73
4.2.7	Hysterese zwischen Hin- und Rücklauf	76
4.2.7.1	Der Oberflächendruck auf Vorder- und Rückseite	78
4.2.7.2	Entstehung einer Hysterese durch Ausbildung von Mizellen	84
4.2.8	Schnitt entlang der $\Pi - c$ Fläche	84
4.2.8.1	Bestimmung der erzwungenen kritischen Mizellbildungskonzentration	86
4.2.8.2	Das Verhältnis aus cmc und c_{20}	91
5	Detaillierte Betrachtung verschiedener Tenside	95
5.1	Vermessung reiner Fettalkoholethoxylate	95
5.1.1	Bestimmung des Oberflächenanreicherungskoeffizienten	96
5.1.2	Bestimmung der $ecmc$	97
5.1.3	Der Kompressibilitätsmodul	100
5.1.3.1	Lösung der Differentialgleichung	105
5.2	Untersuchung an weiteren industriellen Produkten	107
5.2.1	Verzweigte Fettalkoholethoxylate	107
5.2.1.1	Oberflächenaktivität	108
5.2.1.2	$ecmc$	109
5.2.1.3	Der Oberflächenkompressibilitätsmodul	111
5.2.1.4	Vergleich zur orientierten Polarität bestimmt durch die Lippert Gleichung	115
5.3	Triton X-100 und seine Homologe	118
5.3.1	Ergebnisse aus den Oberflächendruck-Flächen Isothermen	118
5.3.1.1	Die erzwungene cmc der einzelnen APEOs	119
5.3.1.2	Kompressibilitätsmodul der verschiedenen APEOs	121
5.3.1.3	cmc/c_{20} und Oberflächendruckdifferenz nach der cmc	125
	Literaturverzeichnis	129

Abbildungsverzeichnis

2.1	Regionaler Verbrauch und Zusammensetzung von Detergenzien.	4
2.2	Entscheidungsbaum, welcher dabei helfen soll Tenside klar von anderen Substanzen abzugrenzen.	5
2.3	Aufbau eines Tensides und der Reinigungsprozess einer Faser	6
2.4	Verbrauch der verschiedenen Tensidklassen sortiert nach dem Aufbau ihrer Kopfgruppe.	7
2.5	Herstellung von FAEOs und ihre Verteilung.	12
3.1	Konzentrationsverlauf an der Grenzfläche Wasser/Luft.	14
3.2	Definition der Oberflächenspannung	15
3.3	Verlauf der Oberflächenspannung mit der Konzentration am Beispiel von Triton X-114. Die im Text diskutierten Bereiche sind mit römischen Ziffern bezeichnet.	16
3.4	Änderung der Strukturen. Mit der Pfeilrichtung nimmt die Konzentration an Tensid zu.	26
3.5	Änderungen verschiedener physikalischer Parameter beim Erreichen der cmc.	28
3.6	Energieschema zur Verdeutlichung der Fluoreszenz.	30
3.7	Skizzierter Aufbau des Fluoreszenzmikroskops	31
3.8	Entstehung von Schaum.	33
4.1	Π -A Isotherme von Arachinsäure	36
4.2	Vergleich der $\Pi - A$ Isotherme von E_8C_{14} (l.) und $C_9Mal(r.)$	38
4.3	Schwarz Plot für verschiedene Substanzen	39
4.4	3-dimensionaler Darstellung einer Messreihe der Substanz Triton X-45	41
4.5	Abhängigkeit der Kurve von der eingestellten Geschwindigkeit der Barriere.	42
4.6	$\Pi - A$ Isothermen von E_6C_{16}	43
4.7	Eigenschaften des Tetraphenylporphyrins	44
4.8	$\Pi - A$ Isothermen mit Zugabe auf der Rückseite der Barriere.	46
4.9	Idealisierte Darstellung eines Langmuir-Films	47
4.10	Modellierung des Konzentrationsgradienten in eine zweigeteilte Oberfläche	49
4.11	Aufbau der obersten Deckschicht und des grenzflächennahen Bereichs mit steigender Konzentration.	50
4.12	Schematische Anreicherung an der erzeugten Grenzfläche.	57
4.13	a) modifizierte Frumkin-Gleichung (farbig) an experimentelle Daten (schwarz) gefittet ; b) und c) Umrechnung der Fläche in die Einheit Fläche pro Molekül	58

4.14	Experimenteller Daten von E_8C_{12}	59
4.15	Verdeutlichung des Anstieges auf der Rückseite während der Expansion	60
4.16	Modell zur Beschreibung der Anlagerung an der Oberfläche.	61
4.17	Auftretende Grenzfälle während einer Versuchsreihe.	63
4.18	Darstellung des Moduls gegen den Oberflächendruck für das nichtionische Tensid E_6C_{16}	64
4.19	Darstellung des Moduls gegen den Oberflächendruck für das nichtionische Tensid E_8C_{10}	65
4.20	a) Darstellung des Moduls gegen den Oberflächendruck für E_6C_{10} ; b) Simulierte Kompressionsisotherme	67
4.21	a) Darstellung des Moduls gegen den Oberflächendruck für E_6C_{12} ; b) Simulierte Kompressionsisotherme	70
4.22	a) Ausgewählte Kurven für die Simulation einer Kompressionsisotherme. b) Simulierte Kompressionsisotherme	72
4.23	Kompressibilitätsmodul des FAEO E_6C_{10} sowohl gegen den Oberflächendruck (oben) als auch gegen die Fläche (unten)	74
4.24	Vergleich des Kompressibilitätsmoduls gegen den Druck und Fläche des Troges.	75
4.25	Bestimmung der Hysterese von E_6C_{12} bei verschiedenen Konzentrationen.	76
4.26	Verschiedene Verläufe für die Differenz	78
4.27	$\Pi - A$ Isotherme des industriellen E_8C_{12} auf der Vorder- und Rückseite des Troges	79
4.28	Änderung der Hysterese bei Wiederholung der Zyklen.	80
4.29	Bestimmung der rückseitigen Oberflächenkonzentration durch eine lineare Regression.	81
4.30	Vergleich des Kompressibilitätsmoduls von Vorder- und Rückseite.	82
4.31	Änderung der Hysterese mit dem Oberflächendruck der offenen Fläche für verschiedene Kompressionsraten.	82
4.32	Vergleich zwischen Kompressibilität des Hin- und Rücklaufs.	84
4.33	Hysterese des E_6C_{16} durch Bildung von Mizellen.	85
4.34	$\Pi - c$ Graphen für komprimierte Flächen	86
4.35	$ecmc$ gegen die Fläche für ein FAEO und ein APG	87
4.36	Zusammenhang zwischen Oberflächenkonzentration und der eingesetzten Konzentration.	88
4.37	Verlauf der $ecmc$ als Trennung der monomeren- und mizellaren Phasen	89
4.38	Blasendiagramm zur Darstellung der Präferenz verschiedener Tenside	90
4.39	Molekulare Struktur ausgewählter Tenside.	91
4.40	Der Übergang von der Oberflächenadsorption zur Mizellbildung	92
4.41	Betrachtung der Affinität zur Ausbildung von Mizellen aus der Oberfläche mithilfe des Verhältnisses aus cmc und c_{20}	93
5.1	Oberflächenaktivität der verschiedenen Reinsubstanzen.	96
5.2	$ecmc/cmc$ der Reihe E_xC_{14} und E_xC_{12}	98
5.3	$\Pi - c$ Graphen der FAEO-Reihe E_xC_{10}	99
5.4	Vereinfachte Darstellung der $ecmc$ verschiedener FAEOs.	100

5.5	Kompressibilitätsmodul in Abhängigkeit vom Oberflächendruck der Substanzreihe E_xC_{10}	101
5.6	Kompressibilitätsmodul in Abhängigkeit vom Oberflächendruck der Substanzreihe E_xC_{12}	102
5.7	Kompressibilitätsmodul in Abhängigkeit vom Oberflächendruck der Substanzreihe E_xC_{14}	103
5.8	Bestimmung der EO-Anzahl um beim Tetradecyl ähnliche Verläufe wie bei den anderen Substanzen zu erhalten.	104
5.9	Kompressibilitätsmodul verschiedener industrieller Produkte	105
5.10	Abweichung vom idealen Gas in Abhängigkeit von der Konzentration.	107
5.11	Oberflächenaktivität der industriellen Produkte.	109
5.12	$\Pi - c$ Diagramm drei industrieller Produkte mit der Abkürzung E_8C_{10}	110
5.13	Vereinfachte Darstellung zur Beschreibung des Verhältnisses zwischen Monomer und Mizelle bei industriellen Produkten der Kurzform E_8C_{10}	111
5.14	$\Pi - c$ Graphen der industriellen Produktreihe E_8C_{10} bei kleinen Konzentrationen.	112
5.15	Vergleich des Kompressibilitätsmoduls mit der Fläche der linearen technischen FAEOs.	113
5.16	Vergleich des Kompressibilitätsmoduls mit der Fläche der technischen FAEOs.	114
5.17	Verlauf der Kompressibilität mit dem Oberflächendruck.	115
5.18	Struktur und Spektren des Coumarin 153	117
5.19	Änderung der maximalen Oberflächenaktivität mit der EO-Zahl.	119
5.20	$ecmc/cmc$ der APEOS für verschieden stark komprimierte Flächen und in Abhängigkeit vom EO-Grad	120
5.21	Kompressibilitätsmodul der Triton X Serie.	121
5.22	Änderung des Kompressibilitätsmoduls mit der Oberfläche.	124
5.23	Änderung des cmc/c_{20} Verhältnisse mit der Fläche für die verschiedenen APEOs	125
5.24	Oberflächendruck-Konzentration Kurven der APEOs	126
5.25	Normierte Isothermen des Triton X-102 und mögliche Anordnung der Alkylphenoethoxylate an der Grenzfläche Wasser Luft.	128

Tabellenverzeichnis

2.1	Auflistung der verschiedenen Kopfgruppen	6
2.2	Auflistung ausgewählter Abkürzungen für die verschiedensten Tenside	8
2.3	Mittlere EO-Zahl der verwendeten Produkte	8
2.4	Mittlere EO-Zahl der verwendeten Produkte	11
3.1	Minimalste Fläche pro Molekül von ausgewählten Tensiden.	20
3.2	Auflistung der Effizienz verschiedener Tenside	23
3.3	Oberflächenspannung verschiedener Tenside bei $25^{\circ}C$	25
3.4	Die kritische Mizellbildungskonzentration von FAEOs in $\mu mol/l$	28
3.5	Vergleich der cmc bestimmt auf Basis der Fluoreszenz und der tensiometrischen Ergebnissen.	32
4.1	Maximaler Wirkfaktor (f_s^{max}) einiger Tenside.	54
4.2	Kategorisierung von grenzflächenaktiven Substanzen nach ihrer Oberflächenaktivität.	55
4.3	Betrachtung der Koeffizienten bestimmt mithilfe der Differentialgleichung.	69
4.4	Bestimmte Konzentrationen für die Rückseite. Die Gesamtkonzentration beträgt $100\mu g/l$	80
5.1	Die cmc von technischen PEGs.	97
5.2	HLB-Werte nach Griffin.	97
5.3	Lage der einzelnen Maxima des Kompressibilitätsmoduls.	102
5.4	Die Exponenten der verschiedenen FAEOs bei kleinen Oberflächendrücken.	106
5.5	Zusammenfassung der in diesem Kapitel beschriebenen Substanzen.	108
5.6	Zusammenfassung des Kompressibilitäts-Oberflächendruck-Diagramms.	113
5.7	Die orientierte Polarität der industriellen Produkte	117
5.8	Die orientierte Polarität der APEOs	121
5.9	Zusammenfassung des $\kappa - \Pi$ Diagramms der APEOs	122
5.10	Bestimmung des Verhältnisses aus EO-Zahlen und Grenzkonzentration der ersten Phase der APEOs.	127
5.11	Oberflächendruckdifferenz der APEOs nach der cmc	128

Abkürzungsverzeichnis

χ	Molenbruch
Δf	orientierte Polarität
ϵ	Dielektrizitätskonstante
Γ	Überschuß- oder Grenzflächenkonzentration
γ	Oberflächenspannung
κ	Kompressibilitätsmodul
μ	chemisches Potential
ν	Verzweigungsgrad
$\Pi - A$	Isotherme Oberflächendruck-Flächen Isotherme
Π	Oberflächendruck
Θ	Bedeckungsgrad
θ	Kontaktwinkel
$s_{x/y}$	Wechselwirkungen zwischen den Substanzen x und y
A	Fläche des Troges
a_{min}^S	Fläche pro Molekül
c_B	Konzentration im Bulk
c_S	Oberflächenkonzentration
c_{20}	Konzentration bei einem Oberflächendruck von 20 mN/m
E	Hysterese zwischen Kompression und Expansion
f	Aktivitätskoeffizient
f_s	Oberflächenaktivität

n	Brechungsindex
r	Pearson-Korrelationskoeffizient
\mathfrak{D}	Dispersität
APEO	Alkylphenolethoxylate
APG	Alkylpolyglycoside
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
FAEO	Fettalkoholethoxylate
H2TPP	Tetraphenylporphyrin
PEG	Polyethylenglykol
RL	Reinigungsleistung
TFP	Thin Film Pressure Balance

1 Motivation

Betrachtet man die verschiedenen Bereiche der Tensidchemie so könnte man zunächst an Alchemie denken. Die Schaumberge auf dem Rhein, ausgelöst durch Tetrapropylenbenzolsulfonat, waren auch bei starker Verdünnung stabil. Für ein Schaumbad reichen ebenfalls wenige Mengen aus, so dass die eingesetzte Menge und das entstehende Volumen in keinem Verhältnis zueinander stehen. Nach der DIN 53 901 wird die Benetzungsprüfung von Textilien mittels Tensiden geregelt. Da hohe Konzentrationen verwendet werden, sollte die Oberfläche zügig benetzt. Es zeigt sich aber, dass Tenside, bei denen kleinste Menge die Oberflächenspannung rapide senken, viel länger für die Benetzung eines Stoffes benötigen als Tenside welche unter den gleichen Bedingungen die Oberflächenspannung des Wassers gering senken. Auch die Solubilisierung von Schmutz oder die Emulsion von Ölen zeigt eine große Abhängigkeit von der Struktur des Tensides.

In den bisherigen experimentellen Ansätzen ist es schwierig Parameter wie Benetzung, Schaumbildung und Solubilisierung gemeinsam zu bestimmen, da statt thematisch übergreifender Versuchsaufbauten stetig spezialisierte Systeme entwickelt werden. Im Fall technischer Produkte kann diese Spezialisierung jedoch nachteilig sein, weil die Produkte eine Vielzahl an Komponenten beinhalten. Dies führt zu Abweichungen von den theoretischen Modellen, so dass deren Einsetzbarkeit unzureichend ist, bzw. Unternehmen vereinfachte Auswertungen in der Praxis nutzen.

Diese Arbeit, welche während einer langjährigen Kooperation mit der Firma Cognis GmbH, nun Teil der BASF SE, stattfand, stellt sich der Herausforderung ein Modell zu entwickeln welches das Wechselspiel zwischen Grenzflächenverhalten und Wasserlöslichkeit von technischen und aufgereinigten Produkten beschreibt. Dieses Modell soll die Grundlage zur Ausarbeitung einer Struktur-Eigenschaftsbeziehung darstellen.

Das entwickelte Modell stellt einen empirischen Ansatz dar und basiert auf Messreihen welche auf einer Langmuir-Filmwaage durchgeführt wurden. In diesem experimentellen Aufbau wird die Oberflächenspannung durch einen äußeren Druck beeinflusst. Aufgrund dessen induziert dieses Verfahren Änderungen in der Deckschicht und zeigt Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Charakteristiken der Tenside auf. In die Entwicklung des Modells wurden folgende Punkte einbezogen

1. Die Möglichkeit zur Änderung der molekularen Anordnung auf der Oberfläche ohne Änderung der vorhandenen Stoffmenge.
2. Aufbau von Assoziaten oberhalb und unterhalb einer definierten Konzentration.
3. Einfluss der Wasserlöslichkeit auf die Oberflächenstruktur.

Das ausgewählte Verfahren verbindet daher die Ausdrücke Wasserlöslichkeit und Oberflächenaktivität und untersucht die Grundeigenschaften eines Tensides innerhalb einer einzigen Messung.

Es wurden ausschließlich ausgewählte Tenside untersucht, da die Vielfältigkeit an grenzflächenaktiven Produkten zu groß ist. Ausgewählt wurden nichtionische Tenside deren wasserliebender Teil auf einer Polyethylenglykolkette basiert, da hier unterschiedlichste technische und aufbereitete Produkte zur Verfügung stehen. Für die Überprüfung der Ergebnisse und Hypothesen wurden zusätzlich spektroskopische Methoden (Fluoreszenz) verwendet. Die Resultate dieser Methoden wurden weiterhin mit der Literatur verglichen, so dass typische Parameter wie Flächenbedarf pro Molekül und die cmc bestimmt wurden. Die Konsequenzen dieser Ergebnisse auf die Deutung des tensidischen Verhaltens sind in der Literatur weit verbreitet, so dass diese experimentellen Ergebnisse im allgemeinen Teil über Tenside eingebaut sind. Im Folgenden erfolgt die Modifizierung bekannter Auswertungsverfahren und Entwicklung eigenständiger Verfahren. Diese Resultate werden genutzt, um das Modell zur Charakterisierung von wasserlöslichen oberflächenaktiver Substanzen zu erstellen.

Innerhalb der Modellentwicklung werden viele unterschiedliche Ergebnisse vorgestellt, so dass erste Trends und strukturelle Einflüsse beschrieben werden können. Im Anschluss erfolgt eine kurze Betrachtung von drei Molekülsorten. Es handelt sich dabei sowohl um hochreine Tenside als auch um zwei Gruppen von Industrieprodukten.

2 Tenside

Viele Industriezweige können nicht auf den Einsatz von grenzflächenaktiven Substanzen verzichten. Das Einsatzgebiet ist ebenfalls vielfältig, es beinhaltet zum Beispiel die Erzeugung von Schaum für die Feuerbekämpfung, die Gewinnung von Öl und den Einsatz in Pflanzenschutzmitteln. Aber auch die Lebensmittelindustrie verwendet sie beispielsweise bei der Herstellung von Eiscremes[1, 2]. Bei dieser Fülle von Anwendungsgebieten reicht jedoch keines an das Segment *Home and Personal Care* heran[3]. Dieser Bereich ist auf die Herstellung kosmetischer Produkte und auf das Formulieren der verschiedensten Detergenzien spezialisiert.

Insgesamt wurden im Jahr 2009 fast 8 Millionen Tonnen Tenside im Wert von ca. 18 Millionen Dollar verbraucht. Der Markt weist weiterhin bis 2015 eine Wachstumsrate von 2,3% auf. Wie man Abb.2.1 a) entnehmen kann sind Europa und Nordamerika die größten Konsumenten. Die meisten Investitionen werden jedoch in China und den Südost asiatischen Nationen (ASEAN) durchgeführt, da diese Regionen über ein großes Wachstumspotenzial verfügen. Der europäische Markt stagniert stattdessen, aber zeichnet sich durch die Produktion „grüner“ Produkte aus.[3]

Zu diesen „grünen“ Produkten zählen beispielsweise die Alkylpolyglycoside (APG), welche aus den nachwachsenden Rohstoffen Stärke und natürlichen Ölen produziert werden. Neben der Verwendung nachwachsender Rohstoffe rückt die anaerobe Produktion in den Vordergrund., In diesem speziellen Fall wird das Tensid durch Bakterien mittels „weißer“ Biotechnologie produziert. Aus dem Grund ist diese Klasse von Tensiden unter dem Namen *Biosurfactans* bekannt.[4]

Die Begriffe Detergens und Tensid werden umgangssprachlich gleichbedeutend benutzt, aber ein Detergens ist ein Gemisch vieler Substanzen und einer oder mehrere der Bestandteile sind Tenside (s. Abb.2.1 b)). Die Zusammensetzung eines Detergens hat sich im Laufe der Jahre stetig geändert. Ein großer Umbruch geschah nach dem zweiten Weltkrieg, da in dieser Zeit die ersten vollautomatischen Waschmaschinen verkauft wurden. Die Waschmaschinen stellten besondere Anforderungen an die Schaumbildung und an die Anfälligkeit des Waschmittels gegenüber erhöhter Wasserhärte.

In den folgenden Jahren sollte vor allem Energie eingespart werden, so dass die anfängliche Wassertemperatur von 60° C auf aktuelle 30 – 40° C gesenkt wurde. Aus dieser Änderung folgt für eine effiziente Reinigung, dass andere Parameter des Reinigungsprozesses (Mechanik, Zeit, Chemie) stärker ausgearbeitet werden müssen. Da eine erhöhte Mechanik das Textil schädigen kann und eine Verlängerung des Waschprozesses die Energieeinsparung zunichte macht wurde die chemische Komponente modifiziert.[5]

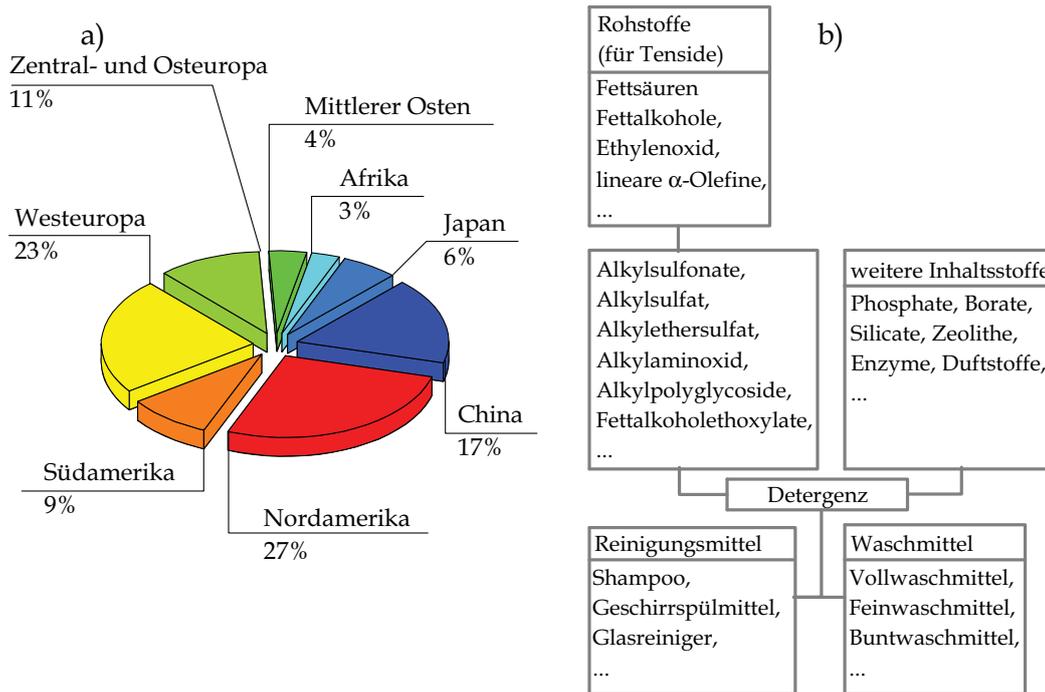


Abbildung 2.1: a) Regionaler Verbrauch an Detergenzien[3]. b) Zusammensetzung und Einteilung von Detergenzien, wobei die Erzeugung des waschaktiven Mediums genauer dargestellt wurde. In Anlehnung an [3, S.21].

Die anfänglichen Tenside (Fettsäuren) sind in ihren Eigenschaften beschränkt, so dass sie die neuen Anforderungen nicht erfüllen konnten und durch neue waschaktive Substanzen verdrängt wurden. In dieser Zeit wurde das Tensid Tetrapropylbenzolsulfonat entwickelt[5]. Dieses Produkt führte jedoch zu Schaumbergen, so dass auf Bundesebene ein Gesetz über Detergenzien in Wasch- und Reinigungsmitteln erlassen wurde[6]. Dieses Gesetz wurde wiederum im Jahr 2004 auf europäischer Ebene überarbeitet[7]. Besonders interessant ist hierbei die Änderung der Definition des Wortes Detergens, da erst durch diese Verordnung eine klare Unterscheidung zwischen Tensid und Detergens geschaffen wurde. Es wurde nicht nur eine neue Begriffs-erklärung eingeführt sondern auch auf internationaler Ebene das Inverkehrbringen, die Anforderungen an die biologische Abbaubarkeit und die Kontrollmaßnahmen von Detergenzien und Tensiden geregelt. Die Konsequenz der genannten gesetzliche Abtrennung des Begriffes Detergens vom Tensid führte zu neuen Anforderungen an die Substanzklasse der Tenside. Zum Beispiel ist der Punkt der biologischen Abbaubarkeit nicht an das Detergens sondern an das Tensid gebunden. Die Verordnung beinhaltet jedoch keine eindeutige Entscheidungskriterien um Substanzen als Tensid zu kategorisieren, aber zählt grundlegende Eigenschaften eines Tensides auf. Die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) liefert ebenfalls nur eine allgemeine Definition[8], so dass dem Hersteller von Tensiden kein eindeutiger Leitfaden zur Kategorisierung seiner Substanzen an die Hand gelegt wurde. Aus dem Grunde musste die Frage, *Tensid oder nicht?*[9] beantwortet werden.

Innerhalb dieser Diskussion wurde zusätzlich die Definition des Zolls integriert, da dieser klare Grenzen für ein Tensid beinhaltet[9]. Da diese Grenzen jedoch auch von

anderen Substanzen erfüllt werden, stellt die Industrie in der folgenden Diskussion auf einer Informationsveranstaltung der Tegewa einen Entscheidungsbaum vor[9]. Dieser Entscheidungsbaum (s.Abb.2.2) greift größtenteils die Definition des Zolls auf, aber es wurden die Grenzen angepasst und ein Test auf die Ausbildung von Emulsionen integriert. Dieser Vorschlag beinhaltet jedoch keine rechtliche Absicherung, so dass jeder Produzent auf eigene Art seine Tenside charakterisieren kann. Es ist daher zu vermuten, dass aus diesem Grund in der Literaturstelle [3] zu Beginn definiert wird, welche Substanzen in die Statistiken eingeflossen sind.

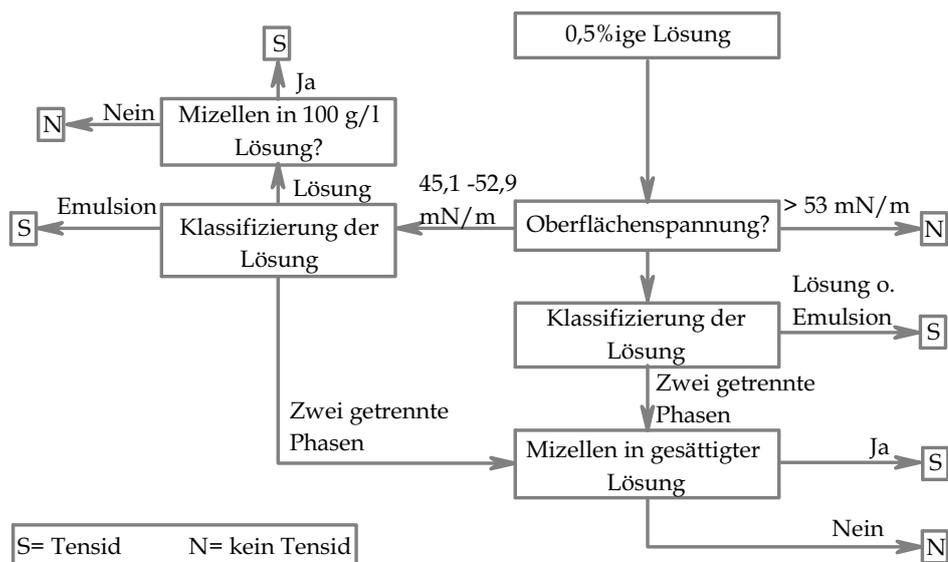


Abbildung 2.2: Entscheidungsbaum, welcher dabei helfen soll Tenside klar von anderen Substanzen abzugrenzen[9].

2.1 Der strukturelle Aufbau eines Tensides

Das Zitat, *Surface-active materials are compounds that, because of their characteristic molecular structures, are natural fence-sitters.*[10, S.83], beschreibt auf anschauliche Weise die Merkmale eines Tensides. Das Zitat sagt weiterhin, dass das Molekül wegen seines hydrophoben (wassermeidend) und hydrophilen (wasserliebend) Teils zwischen den grünen Landschaften und der großen lebendigen Stadt hin und her gerissen ist.

Der hydrophile Teil, welcher als Kopfgruppe des Tensides bezeichnet wird, sorgt für die Wasserlöslichkeit des Moleküls. Der hydrophobe Teil, oder Schwanz des Tensides, kann auch als lipophil bezeichnet werden. Wegen dieses Parts ist das Molekül ebenso in unpolaren Lösemitteln löslich. Die Möglichkeit in zwei Phasen gelöst zu werden, bzw. sich an der Grenzfläche anzureichern ist enorm wichtig für die Erzeugung stabiler Emulsionen, aber auch das Reinigen der Wäsche basiert auf dieser Eigenschaft. Der hydrophobe Teil kann am Schmutz adsorbieren und der wasserliebende Teil sorgt für die spätere Solubilisierung des Schmutzes(s.Abb.2.3).[5, 10–13]

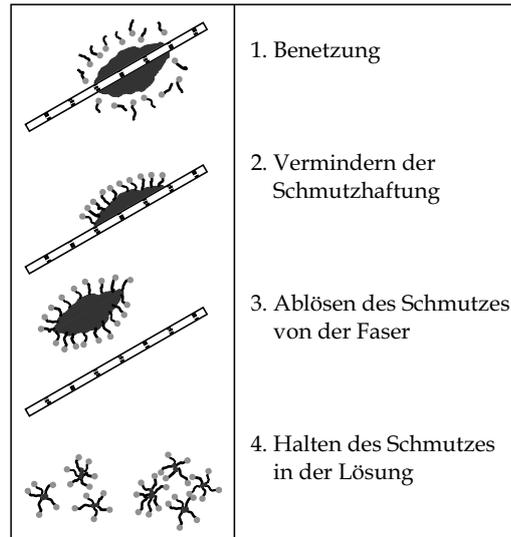


Abbildung 2.3: Aufbau eines Tensides und der Reinigungsprozess einer Faser[5, S.67, Abb.312].

2.1.1 Der wasserlösliche Part

Die hydrophile Kopfgruppe sorgt für eine Aufspaltung des Oberbegriffs Tensid in ionische und nichtionische Tenside. Die ionischen Tenside werden abhängig von ihrer Ladung in anionische, kationische und amphotere Tenside unterteilt. Da nichtionische Tenside ihre Löslichkeit durch stark ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen erlangen, beinhalten diese eine größere Anzahl an freien Hydroxylgruppen oder einen hohen Anteil an Ether-Bindungen. In Tab.2.1 sind in Anlehnung an [10] beispielhaft einige Kopfgruppen aufgelistet.

Tabelle 2.1: Auflistung verschiedener Kopfgruppe. In Anlehnung an [10, S.38] Es wurden die Kopfgruppen markiert welche in dieser Arbeit Verwendung finden.

Name	Struktur	Typ des Tensides
<i>Sulfate</i>	$\text{RSO}_4^- \text{M}^+$	<i>Anionisch</i>
Sulfonate	$\text{RSO}_3^- \text{M}^+$	Anionisch
Carboxylate	$\text{RCO}_2^- \text{M}^+$	Anionisch
<i>Polyoxyethylensulfate</i>	$\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{SO}_4^- \text{M}^+$	<i>Anionisch</i>
<i>tertiäre Amine</i>	$\text{R}_3\text{RN}^+ \text{X}^-$	<i>Kationisch</i>
Betaine	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{COO}^-$	Amphoter
Sultaine	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SO}_3^-$	Amphoter
<i>Polyglycoside</i>	$\text{RO}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \text{H}$	<i>Nichtionisch</i>
<i>Polyethylenglycol</i>	$\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \text{H}$	<i>Nichtionisch</i>

Die verschiedenen anionischen Kopfgruppen und die leichte Modifizierbarkeit des Polymerisationsgrades bei nichtionischen Tensiden zeigen ein hohes Optimierungspotenzial und weisen auf den vielseitigen Anwendungsbereich hin (s.Abb.2.4).

Das Gegen-Ion bei den ionischen Tensiden wurde in Tab.2.1 mit M^+ und X^- abgekürzt. Gewöhnlich beziehen sich die Untersuchungen bei anionischen Tensiden

allgemein auf Salze der Alkalimetalle und bei den kationischen Tensiden handelt es sich um Chlorid- oder Bromid-Ionen.[14–17]

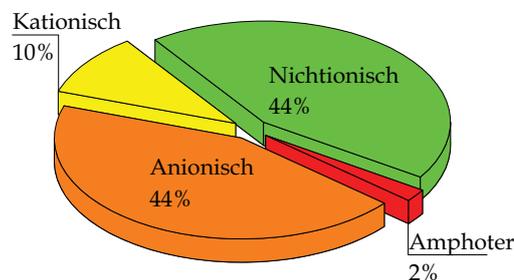


Abbildung 2.4: Verbrauch der verschiedenen Tensidklassen sortiert nach dem Aufbau ihrer Kopfgruppe. Stand 2009 In Anlehnung an [3, S.17; Tabelle 2]

2.1.2 Der hydrophobe Part

Beim wassermeidenden Teil handelt es sich gewöhnlich um Kohlenwasserstoffketten. Durch die Verwendung von gesättigten und ungesättigte Alkylketten gibt es eine Vielzahl verschiedener Tenside[10, S.32]. In der Marktuntersuchung [3] werden nur Alkohole basierend auf 12 oder mehr Methylengruppen und mit kleinen Seitenketten betrachtet, aber da es keine feste Regeln gibt können auch andere Substanzen als Tensid verwendet werden. Zum Beispiel wurde innerhalb dieser Arbeit und des Kooperationsprojekts sowohl kürzere, stark verzweigte Guerbet-Alkohole als auch ungesättigte Alkylreste verwendet.

Neben dieser allgemeinen Feststellung können die Kohlenwasserstoffketten weiterhin nach ihrer Herkunft unterschieden werden. Auf der einen Seite stehen die nachwachsenden Rohstoffe und auf der anderen Seite Produkte der Petrochemie. Die nachwachsenden Rohstoffe sind in der Regel Gemische, da Pflanzenöle verschieden lange C-Ketten beinhalten. Kürzere Ketten als C10 werden ebenfalls verwendet, aber besitzen gewöhnlich kleinere Nebenketten um die hydrophobe Ausprägung zu stärken. Ein Beispiel hierfür ist *Natrium-2-Ethylhexylsulfat*. Hierbei handelt es sich um einen Guerbet-Alkohol, welcher mit Schwefelsäure zu einem anionischen Tensid verestert wurde. Neben dem anionischen Tensid gibt es ebenfalls das nichtionische Tensid *Polyethylenglycol mono 2-Ethylhexylether*, welches durch Umsetzung mit Ethylenoxid entsteht. Weiterhin muss die reaktive Hydroxylgruppe nicht endständig sein, so dass auch sekundäre Alkohole umgesetzt werden. Hierzu gehören zum Beispiel die Produkte der Reihe „Tergitol TMN“, der Firma Dow Chemical. Neben unverzweigten und verzweigten Alkoholen, kann auch ein Phenylring in den hydrophoben Schwanz eingebaut sein. Eine weite Verbreitung besitzen zum Beispiel Alkylbenzolsulfonate.

Man erkennt hieraus, welche enorme Vielfältigkeit die Stoffklasse der Tenside aufweist. In Tab.2.2 sind verschiedene Substanzen mit ihren Abkürzungen aufgeführt.

Tabelle 2.2: Auflistung ausgewählter Abkürzungen für die verschiedensten Tenside. In Anlehnung an [3, S.7] Es wurden die Kopfgruppen markiert welche in dieser Arbeit Verwendung finden.

Abkürzung	vollst. Name	Typ des Tensides
<i>FAEO</i>	<i>Fettalkoholethoxylate</i>	<i>Nichtionisch</i>
AEOP	FAEOs mit Propylenoxideinheiten	nichtionisch
<i>AES</i>	<i>Alkylethersulfate</i>	<i>Anionisch</i>
<i>APEO</i>	<i>Alkylphenylethoxylate</i>	<i>Nichtionisch</i>
<i>APG</i>	<i>Alkylpolyglycoside</i>	<i>Nichtionisch</i>
FAAO	Alkylamidopropyl Betaine	Amphoter
LAS	lineare Alkylbenzolsulfonate	Anionisch

Neben diesem einfachen Kopf-Schwanz Prinzip gibt es zusätzlich Zwillings-tenside. Diese Moleküle bestehen nicht aus einem sondern aus zwei oder mehreren hydrophilen und hydrophoben Teilen[18]. Zu guter Letzt, um die Vielfältigkeit der Gruppe zu unterstreichen, gibt es Fluortenside[19].

2.2 Verwendete Produkte

Innerhalb dieser Arbeit wurden nichtionische Tenside deren hydrophiler Abschnitt aus Ethylenoxid besteht genutzt. Da das zu entwickelnde Modell sowohl Einzelkomponenten als auch technische Komponenten beschreiben soll wurden Substanzen beider Kategorien verwendet. Um den Einfluss des Ethylenoxid-Grades auf das Grenzflächenverhalten zu untersuchen wurden technische Alkylphenoethoxylate (APEOs) ausgewählt. Die ausgewählten Produkte unterscheiden sich nur in wenigen Ethylenoxid-Einheiten und der EO-Grad weist eine sehr enge Verteilung auf[20–23].

Tabelle 2.3: Mittlere EO-Zahl der verwendeten Produkte. Bei den ersten vier Produkten handelt es sich um APEOs und die restlichen Substanzen gehören zur Klasse der FAEOs. Sämtliche Substanzen tragen den Vorsatz Polyoxyethylen.

Substanz	EO – Anz.
-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-ether	12
-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-ether	10
-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-ether	7
-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-ether	4,5
-2-isopropyl-5-methylhexylether	8
-2-propylheptylether	8
-x-methylnonylether	8
-decylether	8
-decylether	8
-2,6,8-trimethyl-4-nonylether	6
-2,6,8-trimethyl-4-nonylether	10
-x-methyldodecylether	8
-dodecylether	8

Neben diesen technischen Produkten wurden vom Kooperationspartner verschiedene Fettalkoholethoxylate zur Verfügung gestellt (s. Tab. 2.3). Mithilfe dieser Gemische wurde der strukturelle Einfluss der hydrophoben Kette auf das Grenzflächenverhalten betrachtet. Um zusätzliche Einflüsse durch verschiedene EO-Kettenlänge zu minimieren, wurden Muster mit ähnlichen EO-Graden (acht) ausgewählt. Dieser Grad stellt sicher, dass Messungen bei Raumtemperatur nicht nahe oder oberhalb des Trübungspunktes stattfinden. Bei Temperaturen oberhalb des Trübungspunktes ist die vibronische Energie der Ethylenoxid-Gruppen so hoch, dass der hydrophile Teil des Moleküls seine Wasserlöslichkeit einbüßt und der typische Charakter eines Tensides verloren geht [12, 24]. Im Fall längerer EO-Ketten wurde dagegen angenommen, dass Änderungen im hydrophoben Abschnitt nicht wahrnehmbar sind, da die EO-Kette zu dominant ist. Die Gruppe wurde weiterhin in zwei Unterkategorien geteilt.

Die erste Gruppe beinhaltet ausschließlich primäre Fettalkohole welche eine durchschnittliche Alkylkettenlänge von zehn besitzen. Im Fall kürzerer Alkylketten war der hydrophobe Charakter zu gering ausgeprägt.

Die zweite Gruppe besteht aus weniger Molekülen mit einer längeren Alkylkettenlänge. Weiterhin besteht sie sowohl aus primären als auch sekundären Fettalkoholen.

Die Überwachung des EO-Grades wurde vom Kooperationspartner durchgeführt. Ein nass-chemisches Verfahren ist zum Beispiel die Bestimmung der KOH-Zahl. Dieses Verfahren bestimmt ausschließlich den mittleren EO-Grad über die Menge an Hydroxylgruppen im System.

Die Dispersität [25] unterschiedlicher Produkte kann mithilfe von MALDI-TOF (Matrixunterstützte Laser-Desorption/Ionisation), bzw. ESI (Elektronenspray Ionisation) Massenspektrometrie ohne vorherige Chromatographie erfolgreich bestimmt werden [26–33]. Jedoch muss diese Analytik bei FAEOs mit Vorsicht betrachtet werden, da Komponenten mit höherer Masse die Ionisation leichterer Moleküle unterdrücken, so dass die angezeigte Verteilung im Bereich kleiner EO-Grade vom tatsächlichen Wert abweicht. [28, 34–39]

Chromatographische Verfahren können ebenfalls genutzt werden um die Dispersität zu bestimmen. Die Trennung der Moleküle kann sowohl mittels Gelpermeationschromatographie, als auch durch einen Lösungsmittelgradienten erfolgen [26, 36, 40–48].

Für die Detektion von FAEOs muss der verwendete Detektor verschiedene Kriterien erfüllen [38, 43, 45]. Beispielsweise muss für eine Detektion mittels UV- oder Fluoreszenz das Gemisch zuvor mit Markern markiert werden, bzw. über einen Aromaten verfügen [26, 42, 43]. Für diese Derivatisierung, zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid ist ein vollständiger Umsatz nötig, da sonst die gemessene Verteilung von der tatsächlichen Verteilung abweicht [36]. Bei der Detektion mit einem Streulichtdetektor (ELSD) ist die Relation zwischen Streulichtintensität und Konzentration von der Masse des Moleküls abhängig, so dass eine Kalibration mit aufgereinigten Substanzen notwendig ist [43]. Die Verwendung eines Detektors, welcher aufgeladenes Aerosol detektiert wird in Kombination mit superkritischer Flüssigkeitschromatographie durchgeführt [49, 50]. Aber auch die Kopplung zu einem Massenspektrometer, in welchem das vollständige Molekül detektiert wird, ist für die FAEOs

praktikabel[26, 37, 41, 44, 46]. Aber auch in diesem Fall ist es vorteilhaft das Gemisch vorher mit einem Anhydrid reagieren zu lassen, um die Ionisation der Moleküle anzugleichen und die Ionisations-Unterdrückung zu vermindern[36, 39].

Statt einer Chromatographie kann jedoch auch eine Kopplung aus Destillation und Massenspektrometrie verwendet werden[38].

Bei den aufgereinigten Substanzen handelt es sich um lineare Fettalkoholethoxylate. Diese Muster beinhalten im Gegensatz zu den technischen Produkten ausschließlich eine einzige Substanz. Die erworbenen FAEOs sind in folgender Matrix angeordnet.

$$\begin{pmatrix} E_4C_{10} & E_6C_{10} & E_8C_{10} \\ E_4C_{12} & E_6C_{12} & E_8C_{12} \\ E_4C_{14} & E_6C_{14} & E_8C_{14} \\ & E_6C_{16} & E_8C_{16} \end{pmatrix}$$

Die Substanzen wurden demnach so ausgewählt, dass sowohl die Abhängigkeit der Oberflächenaktivität vom EO-Grad als auch von der Kettenlänge des Fettalkohols betrachtet werden kann.

2.2.1 Bestimmung des Verzweigungsgrades

Die untersuchten Substanzen unterscheiden sich teilweise ausschließlich im hydrophoben Part. In einigen Fällen handelt es sich um Konstitutionsisomere, so dass eine Unterscheidung nach der Anzahl an C-Atomen nicht ausreicht. Aus diesem Grund reicht die gewöhnliche Typisierung von FAEOs (E_xC_y) zur Differenzierung nicht aus. Innerhalb dieser Nomenklatur steht C_y für die Anzahl an C-Atomen im hydrophoben Abschnitt und E_x für die mittlere Anzahl an Ethylenglykolgruppen. Für eine detailliertere Unterscheidung wird ein Verzweigungsgrad (ν) eingeführt. Dieser ist definiert als das Verhältnis aus der gesamten Anzahl an C-Atomen im hydrophoben Part und seines längsten Abschnittes.

$$\nu = 1 - \frac{C_{\text{max.Kette}}}{C_{\text{ges}}} \quad (2.1)$$

In Tab.2.4 sind die Verzweigungsgrade der einzelnen technischen Komponenten dargestellt. Die aufgereinigten Produkte wurden nicht in die Tabelle aufgenommen, da diese durchgehend einen Verzweigungsgrad von null besitzen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die verwendeten Alkylphenolethoxylate durchgehend den gleichen Verzweigungsgrad aufweisen, so dass Unterschiede im Verlauf ausschließlich durch den unterschiedlichen EO-Grad entstehen. Die restlichen technischen Produkte wurden dagegen so ausgewählt, dass der Verzweigungsgrad stetig zunimmt.

Tabelle 2.4: Mittlere EO-Zahl der verwendeten Produkte. Bei den ersten vier Produkten handelt es sich um APEOs und die restlichen Substanzen gehören zur Klasse der FAEOs. Sämtliche Substanzen tragen den Vorsatz Polyoxyethylen.

Substanz	ν
-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-ether	0,43
-2-isopropyl-5-methylhexylether	0,4
-2-propylheptylether	0,3
-x-methylnonylether	0,1
-decylether	0
-decylether	0
-2,6,8-trimethyl-4-nonylether	0,5
-2,6,8-trimethyl-4-nonylether	0,5
-x-methyldodecylether	0,08
-dodecylether	0

2.2.2 Herstellung von Fettalkoholethoxylaten

Die untersuchten Fettalkoholethoxylate werden innerhalb der großtechnische Produktion unter alkalischen Bedingungen synthetisiert (NaOH oder KOH). In dieser Umgebung wird der Fettalkohol zum Alkoholat umgesetzt und reagiert mit Ethylenoxid. Auf diese Weise lagert sich die erste Ethylenoxidgruppe an. Die negative Ladung wandert ans neue Ende des Moleküls und reagiert mit weiterem Ethylenoxid. Diese Hydroxyl-Gruppe stellt eine stärker Säure dar, so dass diese mit höherer Wahrscheinlichkeit deprotoniert vorliegt. Auf diese Weise bleibt selbst bei einem hohen Ethoxylierungsgrad ein gewisser Teil des reinen Fettalkohols zurück. (s. Abb.2.5 b)) Die Abbruchreaktion kommt durch die Aufnahme eines Protons zustande.[13]

Durch die unterschiedlich sauren Protonen am Fettalkohol und am ethoxylierten Fettalkohol weicht das Ergebnis von der normalerweise vorherrschenden Poisson-Verteilung ab. Das Aussehen der Verteilung kann jedoch durch die Wahl der Base beeinflusst werden. Wird der Fettalkohol mithilfe von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder $\text{Sr}(\text{OH})_2$ oder durch Lewis-Säuren wie SnCl_4 und BF_3 umgesetzt erfolgt eine Polymerisation mit einer schmalen Verteilung[13]. Die Bestimmung des mittleren EO-Grades erfolgt nach der DIN 53240-2 mithilfe der Hydroxylzahl (KOH-Zahl). Bei dieser Methode werden die Hydroxylgruppen katalytisch acetyliert und nach anschließender Hydrolyse wird die entstandene Essigsäure gegen KOH titriert. Aus der verbrauchten Menge Kaliumhydroxid wird die Hydroxylzahl bestimmt[51].

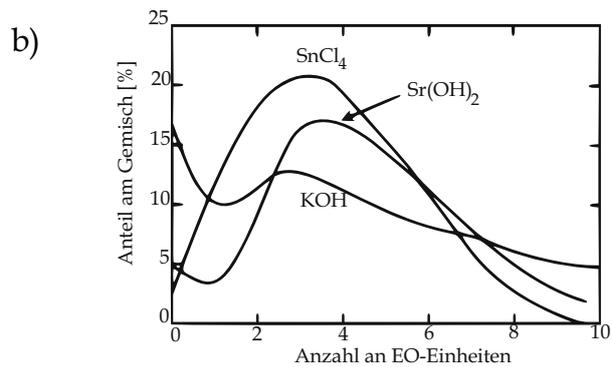
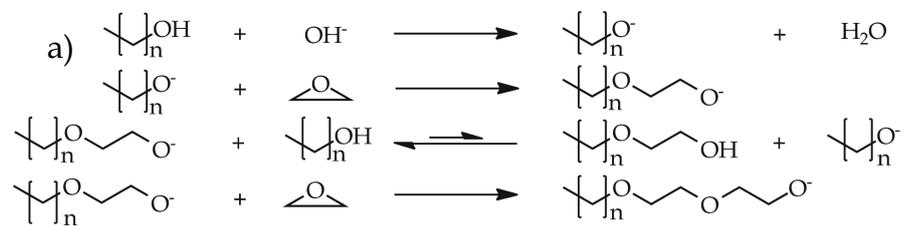


Abbildung 2.5: a) Reaktionsgleichungen welche bei der Herstellung der FAEOs von Relevanz sind [13, S.17, Fig.1.8]. b) Verteilungsfunktionen für verschiedene Katalysatoren [13, S.17, Fig.1.9].

3 Grundlagen zur Differenzierung von grenzflächenaktiven Substanzen

Aus dem strukturellen Aufbau und aus den ausgewählten Produktmustern wird deutlich, dass das Wechselspiel zwischen hydrophil und lipophil für die Anwendungsgebiete wichtig ist. Ein möglicher Ansatz um diese Wechselwirkungen zu beschreiben ist der HLB-Wert. Es handelt sich dabei um eine Skala welche nach Griffin von 1-20 reicht[52, 53]. Durch diese Skala werden die Moleküle in Anwendungstypische Kategorien unterteilt (Emulgator, Waschmittel, Lösungsvermittler, Netzmittel).

Aber dieses gut funktionierende System wird benutzt, obwohl es am physikalischen Hintergrund mangelt. *We're disappointed by the lack of science behind the HLB System, we just use it because it works*[52, „Aussage eines unbekanntes technischen Direktors eines großen Unternehmens. S.24“]. Aus dem Grund wird weiterhin nach Alternativen gesucht und die Charakteristiken wie das Absenken der Oberflächenspannung, die Ausbildung von wasserlöslichen Aggregaten und die Schaumbildung einzeln betrachtet.

3.1 Anreicherung an Grenzflächen

Jedes System besitzt Grenzflächen. Bezogen auf eine Flüssigkeit unterteilt man diese in, flüssig/fest, flüssig/flüssig oder flüssig/gasförmig. Im Fall einer idealen Mischung entspricht die Zusammensetzung der Grenzfläche dem zugehörigen Volumen. Betrachtet man das Volumen ohne seine Grenzflächen so wird dies im Folgenden als Bulk bezeichnet.

Tenside reichern sich an Grenzflächen an, weswegen der Begriff der Grenzflächenkonzentration, oder Überschusskonzentration (Γ), eingeführt wurde. Sie definiert, ob die Oberflächekonzentration größer oder kleiner als die Konzentration im Bulk ist. Eine Anreicherung bedeutet, dass die Konzentration in der Volumenphase (c_B) um einen bestimmten Wert verringert wurde.[54]

$$c_S = \Gamma + c_{S_{Gg}} \quad (3.1)$$

Die Überschusskonzentration übersteigt nach Lehrbüchern[10–13] die gewöhnlich vorherrschende Gleichgewichtskonzentration ($c_{S_{Gg}}$), so dass diese außer Acht gelassen wird und die Grenzflächenkonzentration als die gesamte Oberflächenkonzentration (c_S) betrachtet wird[11].

$$\Gamma \gg c_{S_{Gg}} \quad (3.2)$$

$$c_S = \Gamma \quad (3.3)$$

Durch diese Affinität sinkt die Oberflächenspannung schon durch eine geringe Menge und die Benetzung von Substraten wird erleichtert. Im idealen Fall gleicht die Grenzfläche einem monomolekularen Film. Wegen der kinetischen Energie der Moleküle wird die eindeutige Trennung jedoch unscharf, wodurch es zu einer Verbreiterung der Deckschicht kommt[10, S.85]. Der Aufbau ist vergleichbar mit einer Doppelschicht, welche sich aus einer starren und einer diffusen Schicht zusammensetzt[55]. Aber wegen des sehr hohen Dampfdruckes von Tensiden besitzt die Grenzfläche Richtung Luft ideales Verhalten (s. Abb.3.1).

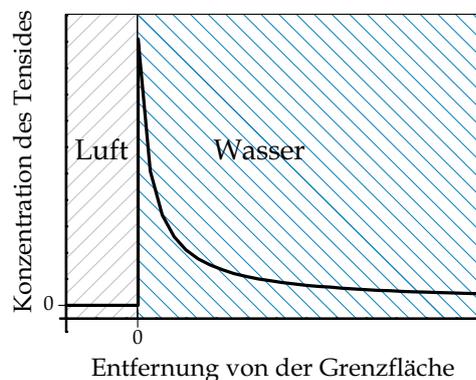


Abbildung 3.1: Konzentrationsverlauf an der Grenzfläche Wasser/Luft. In Anlehnung an [10, S.85].

Um die Anreicherung an der Grenzfläche zu beschreiben kommen verschiedene experimentell bestimmbare Größen in Betracht. Die Bestimmung der Oberflächenspannung und die Betrachtung der rheologischen Eigenschaft der Oberfläche sind zwei Möglichkeiten[11–13, 56–58]. Zur Differenzierung von Substanzen wird im Fall der Oberflächenspannung die Effizienz und die Effektivität im Senken der Oberflächenspannung betrachtet. Die Effizienz ist als eine Konzentration definiert, welche notwendig ist um die Oberflächenspannung um einen definierten Wert zu senken. Die Effektivität ist unabhängig von der Konzentration und als die maximale Änderung der Oberflächenspannung definiert. Neben diesen makroskopischen Werten kann durch die Verwendung von mathematischen Gerüsten ein stoffspezifischer Flächenbedarf bestimmt werden. Diese molekulare Größe beschreibt den Platz welches das Molekül auf der Oberfläche einnimmt. Dieser Ansatz ermöglicht zusätzlich die Bestimmung der minimalsten Fläche pro Molekül, so dass für jedes untersuchte Tensid eine Stoffkonstante angegeben werden kann. Auch Prozesse wie die Bildung von Mizellen kann durch zeitabhängige und konzentrationsabhängige Messungen betrachtet werden, so dass die Betrachtung der Oberflächenspannung ein Kernpunkt in der Untersuchung von Tensiden darstellt.

3.2 Die Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung beschreibt die Energie, welche notwendig ist, um die Oberfläche um einen Quadratmeter zu vergrößern.

$$\frac{mN}{m} = \frac{mJ}{m^2} \quad (3.4)$$

Die Drahtbügelmethode nach Lennard verdeutlicht diesen Zusammenhang auf anschauliche Weise[12]. Bei diesem Experiment wird, wie in Abb.3.2 a) gezeigt, eine Lamelle in einem beweglichem Rahmen erzeugt. Grundsätzlich streben Substanzen danach, ihre Grenzfläche zu minimieren, so dass zum Halten einer konstanten Oberfläche eine Kraft, hier die Gewichtskraft des Körpers G , auf den Bügel ausgeübt werden muss um die Fläche konstant zu halten. Dies geschieht wenn die Gewichtskraft gleich der Oberflächenspannung ist.

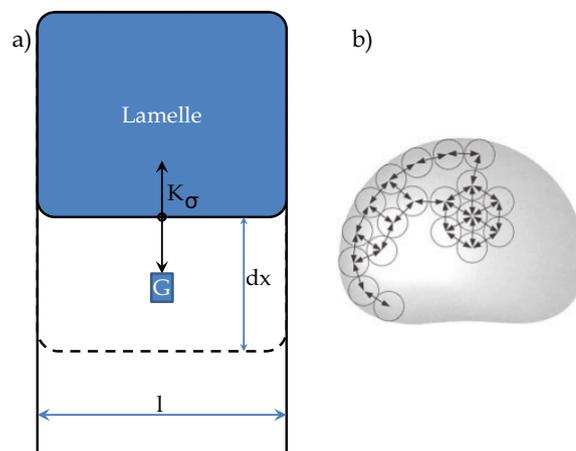


Abbildung 3.2: a) Schematische Darstellung der Drahtbügelmethode nach Lennard[12]. b) Veranschaulichung der Wechselwirkungen an der Grenzfläche und im Bulk[5].

Das Bestreben die Oberfläche zu minimieren, beruht auf den unterschiedlichen Kräften, die im Bulk und an der Grenzfläche wirken. Im Bulk kompensieren sich die anziehenden und abstoßenden Kräfte in alle Richtungen, an der Grenzfläche sind die Teilchen dagegen auf den drei-dimensionalen Raum betrachtet nicht gleichmäßig abgeschirmt. Wegen dieses Ungleichgewichtes strebt das Molekül in das Volumen (siehe Abb.3.2 b))[5]. Hiernach würde man die Oberflächenspannung als die Arbeit definieren, welche man benötigt, um weitere Moleküle an der Grenzfläche zu platzieren[12].

In dieser Arbeit wurde die Oberflächenspannung mittels der Wilhelmy Plattenmethode bestimmt. Es handelt sich dabei um eine gebräuchliche tensiometrische Methode, welche sowohl für statische als auch zeitabhängige Messungen verwendet wird[59]. Ein Sensor misst mithilfe eines Plättchen, im allgemeinen aufgerautes Platin oder Papier für die Chromatographie, welches mit der Oberfläche der Lösung in Kontakt steht die aktuell wirkende Kraft. Diese Kraft wird daraufhin in eine Oberflächenspannung umgerechnet[60].

In dieser Arbeit wird statt der Oberflächenspannung die Änderung gegenüber dem Lösemittel, bestimmt. Diese Größe wird Oberflächendruck (Π) genannt[61].

$$\Pi = \gamma_{Referenz} - \gamma_{Gemisch} \quad (3.5)$$

Die Verringerung der Oberflächenspannung durch die Anlagerung von Tensiden führt demnach zu einem Anstieg des Oberflächendruckes.

3.2.1 Anwendung von Modellvorstellung an Messungen der Oberflächenspannung

Diese Messungen sind weiterhin ein Hilfsmittel für die Untersuchung von Adsorptionsprozessen an der Grenzfläche Wasser/Luft[11]. Für die Auswertung wird allgemein die Gibbs-Adsorptionsisotherme herangezogen. Weiterhin dient dieses Verfahren, wie in Kap.3.3 erwähnt, zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration und um Aussagen über die Effektivität und Effizienz im Senken der Oberflächenspannung zu erhalten (s. Kap.3.2.3 und Kap.3.2.4).

Der Verlauf der Oberflächenspannung mit der Konzentration wird in drei Bereiche eingeteilt (s. Abb.3.3)[58].

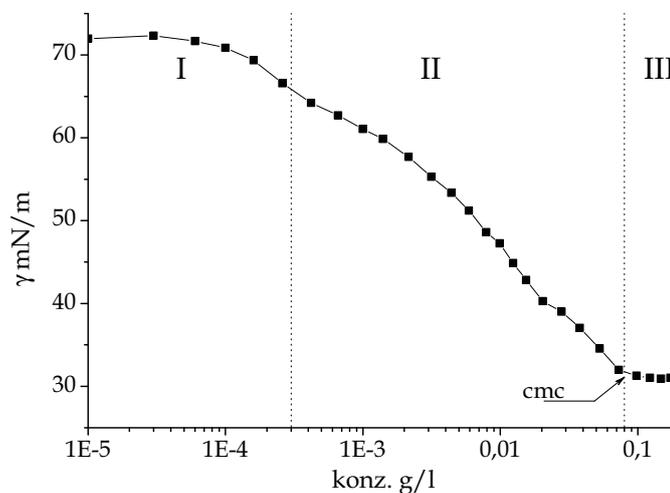


Abbildung 3.3: Verlauf der Oberflächenspannung mit der Konzentration am Beispiel von Triton X-114. Die im Text diskutierten Bereiche sind mit römischen Ziffern bezeichnet.

I Im Bereich kleiner Konzentrationen ändert sich die Oberflächenspannung zunächst gar nicht bis wenig. Häufig beschränkt sich die Beschreibung des ersten Bereiches auf diese Feststellung[62]. Gründe für diese geringe Abhängigkeit könnte eine vollständige Löslichkeit der Moleküle sein, so dass es zu keiner messbaren Anreicherung an der Grenzfläche kommt. Auf der anderen Seite kann der Effekt der vorhandenen Menge, welche bis zu 60% der Oberflächenkonzentration ausmacht zu geringe sein[63].

Eine mögliche Fortführung der letzten Aussage ist die Hypothese, dass sich die Substanz wie eine unlösliche Substanz vollständig an der Oberfläche anreichert. Unter dieser Annahme kann aus der gegebenen Stoffmenge und der experimentellen Oberfläche (515 cm^2) eine minimalste Fläche pro Molekül bestimmt werden. Im Fall des Triton X-114 ergibt sich bei der eingezeichneten Linie eine Fläche von $63,3 \text{ \AA}^2$. Diese Fläche ist etwas größer als die später bestimmte minimalste Fläche pro Molekül (s.Tab.3.1), so dass die fortgeführte Hypothese nicht in Widerspruch zu Experimenten steht. Aber eine Konsequenz dieser Argumentationsfolge ist, dass der folgende Bereich nicht nur durch Prozesse auf der Oberfläche geprägt sein kann.

- II Dieser Abschnitt zeigt bei einer logarithmierten Abszisse einen linearen Abfall der Oberflächenspannung. Bei einer $\Pi - \log(c)$ Auftragung, oder $\gamma - \log(c)$ Darstellung, wird eine konstante Steigung mit einer konstanten Oberflächenkonzentration gleichgesetzt und die Oberfläche wird als gesättigt definiert[59]. Im Kapitel 3.2.3 wird zur Beschreibung einer gesättigten Oberfläche der c_{20} Wert eingeführt, dieser Wert liegt im linearen Bereich. Aus dieser Behauptung folgt, dass die Oberflächenspannung nicht durch die weitere Anlagerung von Molekülen gesenkt wird. Aus diesem Grund wird die weitergehende Änderung der Oberflächenspannung in Lehrbüchern mit einer Umstrukturierung, bzw. einer erhöhten Aktivität im Volumen gleichgesetzt[11].

Diese sogenannte Umstrukturierung wurde in den letzten Jahren diskutiert[64]. Grund für die Diskussion ist die enorme Änderung der Oberflächenspannung innerhalb des zweiten Bereichs. Hiernach würde eine Umstrukturierung des Bulks die Oberflächenspannung stärker verändern als die Absättigung der Oberfläche mit Tensiden[65]. Aus diesem Grund nutzen einige Autoren statt der Gibbs-Adsorptionsisotherme ein Polynom höherer Ordnung zur Beschreibung des zweiten Bereichs[64, 66–69]. Durch das Polynom ändert sich die Steigung bei jeder Zugabe, sodass die Oberfläche erst am Ende des zweiten Bereichs gesättigt ist und keine Umstrukturierung im Bulk notwendig erscheint.

Die Hauptargumente gegen die Meinung der Lehrbücher beruhen auf zwei Experimenten. Bestimmt man mithilfe von Neutronenreflektometrie, oder Röntgenspektroskopie die Oberflächenkonzentration, steigt der Bedeckungsgrad bis zur cmc und teilweise drüber hinaus an[70–72]. Die Experimenten können jedoch so gedeutet werden, dass neben der tatsächlichen Grenzfläche die Konzentration nahe der Grenzfläche ansteigt[73]. Das zweite Experiment ist die Aufnahme von Oberflächendruck-Flächen Isothermen unlöslicher Substanzen. Diese Substanzen weisen bei gleicher Fläche pro Molekül viele geringere Oberflächendrucke auf, so dass für Tenside eine dichtere Packungsdichte gefordert wurde. Diese Diskrepanz wird ebenfalls als ein Indiz für die Notwendigkeit einer dichteren und fortführenden Adsorption betrachtet[63, 65, 74, 75]. Das letzte Argument ist dabei kritisch zu hinterfragen, weil die Gibbs Isotherme zur Beschreibung von Gleichgewichten verwendet wird. Strukturell ähneln sich lösliche und unlösliche Filme, aber ein unlöslicher Film steht in keinem Gleichgewicht zur wässrigen Phase, so dass sich die Ergebnisse unterscheiden können[76]. Simultan wird weiterhin der Einfluss der Aktivität auf den Verlauf

der Oberflächenspannung diskutiert[77, 78]. Daneben gibt es Forscher, welche eine Absättigung der Oberfläche thermodynamisch erklären. Sie gehen davon aus, dass die Adsorption in allen Fällen den günstigeren Prozess darstellt und eine gesättigte Oberfläche eine Notwendigkeit für die Ausbildung von Mizellen darstellt[62]. Nach diesem Ansatz ändert sich die Oberflächenkonzentration ebenfalls bis zur cmc.

III Im dritten Bereich erreicht das System eine konstante Oberflächenspannung im Bereich von 35 mN/m . Der Übergang zu einem konstanten Wert bedeutet, dass die zusätzlichen Moleküle nicht mehr an die Oberfläche streben, bzw. die Oberfläche durch keine zusätzliche Krafteinwirkung beeinflussen. Dieses geänderte Verhalten wird durch eine abrupte Änderung der molekularen Löslichkeit erklärt. Die notwendige Löslichkeit wird durch die Bildung von Aggregaten erklärt. Die Aggregate werden Mizellen genannt. Die Konzentration am Übergangspunkt zum dritten Bereiches wird demnach kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) genannt.

Neben dem Übergang zu einem konstanten Wert kann die Oberflächenspannung zunächst aus einem Minimum hinauslaufen. Dieses Minimum kann durch das Dasein von Verschmutzungen ausgelöst werden[79].

3.2.2 Gibbs Adsorptionsisotherme

Im Bereich II wurde mehrfach auf die teils kritisch diskutierte Gibbs Adsorptionsisotherme verwiesen. Die Autoren fügen meistens aber einen Zusatz hinzu, dass sie selbst mit der Gibbs Adsorptionsisotherme arbeiten, weil sie praktische Ergebnisse liefert[65]. Auch unter diesem Gesichtspunkt darf die Verwendung der Gleichung nicht überbewertet werden, denn sie setzt das Vorherrschen eines Gleichgewichtszustandes voraus[80, 81]. Im Fall von Milchproteinen wurde durch eine Reduktion der Volumenkonzentration gezeigt, dass das Protein irreversibel an die Oberfläche gebunden ist und nicht in die Subphase desorbiert, so dass sich das Gleichgewicht neu einstellt[82]. Bei den untersuchten Proteine handelt es sich um Emulgatoren, so dass auch bei Tensiden, welche ebenfalls als Emulgator verwendet werden, die Anwendbarkeit der Gibbs Isotherme in Frage gestellt werden sollte. Aber auch in diesem Fall wird der Zusatz eingefügt, dass diese Funktion ein hilfreiches Mittel zur Beschreibung oberflächenaktiver Substanzen ist[83].

Die Adsorptionsisotherme basiert auf der Gibbs-Duhemschen Gleichung, welche die Beziehung zwischen einer extensiven Größe, wie der freien Enthalpie, zu intensiven Größen darstellt. Die Beziehung entsteht, weil die Oberflächenspannung der Änderung der freien Enthalpie mit der Fläche entspricht. Die Oberflächenspannung wird als Summe der Entropie und aus dem Produktes aus der Grenzflächenkonzentration (Γ) und der chemischen Potentiale (μ) beschrieben.[84]

$$d\gamma = - SdT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (3.6)$$

Da man bei konstanter Temperatur misst, entfällt der erste Term.

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (3.7)$$

Bei der fortführenden Auswertung benutzt man, wie in Kap.3.1 angemerkt, die Tatsache, dass die Grenzflächenkonzentration als die vollständige Oberflächenkonzentration betrachtet werden kann[11].

$$\Gamma \gg c_{S_{Gg}} \quad (3.8)$$

$$\Gamma \approx c_S \quad (3.9)$$

In Gl.3.7 wird bisher die Änderung des chemischen Potentials eingesetzt, im Folgenden wird diese durch den Molenbruch (χ), den Aktivitätskoeffizienten (f), der allgemeinen Gaskonstante und durch die Temperatur ausgedrückt.

$$d\gamma = - RT \sum_i \Gamma_i d \ln(\chi_i f_i) \quad (3.10)$$

An dieser Stelle wird in den thematisch zugehörigen Fachbüchern[11–13, 84], die Näherung verwendet, dass man im Fall eines zwei Komponentensystems (Wasser und Tensid) bei kleinen Konzentrationen ($10^{-2} M$) statt des Molenbruchs die Konzentration verwenden kann und der Aktivitätskoeffizient konstant ist.[11, 12] Messungen am System Wasser / Ethanol und Wasser / Propanol zeigen, dass sich der Aktivitätskoeffizient mit der Konzentration ändert, so dass diese Näherung fehlerhaft ist[78]. Ionische Tenside wurden mittels Neutronenreflektivität untersucht und diese Ergebnisse zeigen ebenfalls Abweichungen von den genannten Näherungen, aber gleichzeitig belegen sie, dass dieser Ansatz Tenside mit genügend hoher Genauigkeit beschreibt[85].

Betrachtet man ausschließlich die Konzentration einer Komponente vereinfacht sich die Formel zu

$$d\gamma = - RT\Gamma_1 d \ln(c_1) \quad (3.11)$$

$$\Gamma_1 = - \frac{2,303}{RT} \frac{d\gamma}{d \log(c_1)} \quad (3.12)$$

In dieser Form kann die Gibbs-Adsorptionsisotherme zur Bestimmung der Grenzflächenkonzentration benutzt werden. Unter Verwendung der Avogadro-Konstante wird im Anschluss die minimalste Fläche pro Molekül (a_{min}^S) bestimmt[11].

$$a_{min}^S = \frac{1}{N_a \Gamma_1} = \frac{1}{N_a} \cdot \frac{-RT}{2,303} \frac{d \log(c_1)}{d\gamma} \quad (3.13)$$

In Tab.3.1 sind experimentell bestimmte Werte aufgelistet. Vergleicht man Substanzen unterschiedlicher Reinheit fällt auf, dass technische Produkte kleinere Werte aufweisen. Grund hierfür ist nicht ausschließlich der statistische EO-Grad sondern auch Zugaben von Salzen oder Stabilisatoren. Aus diesem Grund können auch bei diesem Verfahren nur Produkte gleicher Reinheit miteinander verglichen werden. Im Fall der technischen Produkte wie APEOs und der sekundären FAEOs fällt ein

Tabelle 3.1: Minimalste Fläche pro Molekül von ausgewählten Tensiden *: sekundäre FAEOs; **: APEOs; bei industrielle Produkte ist der Wert fett markiert

EO-Anzahl	C-Kette	ν	$a_{min}^S [\text{Å}^2]$
4	14	0,43**	47,3
7	14	0,43**	54,9
10	14	0,43**	62,3
12	14	0,43**	67,4
6	12	0,5*	65,9
10	12	0,5*	97,6
8	12	0	54,4
8	10	0,4	62,3
	10	0,3	54
	10	0,1	48,9
	10	0	42,1; 47,3
4	10	0	55,0
	12	0	50,9
	14	0	32,1
6	10	0	55,3
	12	0	53,4
	14	0	41,8
	16	0	36,8
8	10	0	56
	12	0	68,9
	14	0	39,6
	16	0	62,1

Anstieg der minimalen Flächen pro Molekül mit steigender EO-Zahl auf. Betrachtet man weiterhin FAEOs basierend auf E_8C_{10} kann hier festgestellt werden das eine Erhöhung des Verzweigungsgrades gleichbedeutend mit einem größeren Platzbedarf ist. Dieses Ergebnis wird ebenfalls durch den Vergleich eines primären Fettalkohols mit den sekundären Fettalkoholen deutlich.

Betrachtet man stattdessen die Reihen der reinen FAEOs (C_{10} bis C_{16}) sind weniger klare Trends zu erkennen. Im Fall kurzer EO-Ketten fällt auf, dass die Fläche pro Molekül mit der Länge des Fettalkohols abnimmt. Dieses Phänomen wird in der Literatur durch das Aufrichten der Ketten erklärt[11]. In den vorherigen Kapitel wurde ebenfalls gezeigt, dass die hydrophile Kette ebenfalls in die Oberfläche eingebaut wird. Diese Aussage wird auch durch diese Auswertung bestätigt, da gewöhnlich ein Anstieg des Platzbedarfes mit steigendem EO-Grad erkennbar ist.

Die Auswertung nach Gibbs kann demnach zur Charakterisierung von Tensiden gleicher Reinheit benutzt werden, aber leichte Verschmutzungen, oder die Vermischung verschiedener Fettalkohole beeinflussen das Ergebnis erheblich. Letzteres kann anhand der industriellen Produkte mit dem Kürzel E_8C_{10} erkannt werden, da eines der Produkte ein Gemisch verschiedener Fettalkohole darstellt. Wegen dieser Anfälligkeit eignet sich dieses Verfahren nur zum Teil für industrielle Produkte, so dass andere Parameter wie Effizienz, Effektivität und cmc einer höheren Priorität zugeordnet wird.

Ein weiteres negatives Kriterium ist die schlechte Differenzierbarkeit der Moleküle anhand ihrer Fläche. Alle 23 Substanzen weisen einen Wert zwischen 40 und 65 Å² auf. Erweitert man die Datenmenge indem man Literaturwerte hinzufügt ändert sich der Bereich fast gar nicht[11]. Unterschiedliche strukturellen Merkmale beeinflussen demnach den Platzbedarf auf gleiche Weise, sodass eine Kategorisierung von Substanzen nicht möglich ist.

3.2.2.1 Weitere Modelle von Adsorptionsisothermen

Neben der Gibbs Isotherme werden auch andere Gleichung zur Beschreibung der Oberflächen verwendet. Diese Funktionen betrachten in der Regel andere Beziehungen oder befassen sich mit nicht idealen Bedingungen.

Frumkin-Gleichung Diese Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad (Θ) und Oberflächendruck. Für die Verwendung des Bedeckungsgrades ist es nötig die maximale Oberflächenkonzentration zu kennen. Aus diesem Grund muss zuvor mithilfe der Gibbs-Adsorptionsisotherme dieser Parameter bestimmt werden. Setzt man eine mittlere maximale Oberflächenkonzentration und einen Oberflächendruck von 20 mN/m in die Gleichung erhält man einen Bedeckungsgrad von ungefähr 99,9%, so dass dieses Modell die maximale Bedeckung weit unterhalb der cmc erreicht. Die mittlere maximale Oberflächenkonzentration wurde in diesem Fall durch die Bildung eines Erwartungswertes welcher die Werte verschiedenster Tenside betrachtet bestimmt. Für dieses Vorgehen wurde angenommen, dass sich alle Tenside in gleichem Maße an der Grenzfläche anlagern.[11]

$$\Pi = - 2,303RT\Gamma_M \log(1 - \Theta) \quad (3.14)$$

$$\Pi = - 2,303RT\Gamma_M \log\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_M}\right) \quad (3.15)$$

Hierbei beschreibt Γ_M die maximale Grenzflächenkonzentration. Es wird weiterhin ein quadratischer Faktor, um nicht ideales Verhalten darzustellen, hinzugefügt[86].

$$\Pi = - 2,303RT\Gamma_M [\log(1 - \Theta) + a_F\Theta^2] \quad (3.16)$$

Das Reorientierungsmodell Dieses Modell entstammt der Charakterisierung von gemischten Monolagen[87]. Aus diesem Grund stellt es im einfachsten Fall den Oberflächendruck als Summe zweier Gleichungen dar, welche sich in der molaren Fläche der Moleküle (ω) unterscheiden. Diese Fläche ist die reziproke maximale Oberflächenkonzentration ($\omega_0 = 1/\Gamma_M$). Dieses System wird jedoch auch für Moleküle, welche verschiedene Strukturen an der Oberfläche annehmen, verwendet[86]. In diesem Fall wird der Bedeckungsgrad aus der Frumkin Gleichung als die Summe von zwei einzelnen Bedeckungsgraden beschrieben.

$$\Pi = - \frac{RT}{\omega_0} \ln (1 - (\Theta_1 + \Theta_2)) \quad (3.17)$$

Aus den einzelnen Flächen pro Moleküle wird durch eine Gewichtung eine mittlere Fläche bestimmt.

$$\omega_0 = \frac{\omega_1 \Gamma_1 + \omega_2 \Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} \quad (3.18)$$

Die Formeln können allgemein als

$$\Pi = - \frac{RT}{\omega_0} \ln \left(1 - \sum_i \Theta_i \right) \quad (3.19)$$

$$\omega_0 = \frac{\sum_i \omega_i \Gamma_i}{\sum_i \Gamma_i} \quad (3.20)$$

dargestellt werden. Möchte man wie bei der Frumkin-Gleichung ein reelles System beschreiben, werden quadratische Misch- und Einzelterme hinzugefügt[88].

$$\Pi = - \frac{RT}{\omega_0} \left[\ln (1 - (\Theta_1 + \Theta_2)) + a_1 \Theta_1^2 + a_2 \Theta_2^2 + 2a_{1,2} \Theta_1 \Theta_2 \right] \quad (3.21)$$

Die letzte Gleichung zeigt dies für ein zwei Komponentengemische.

Szyskowski-Gleichung Bei der Frumkin-Gleichung wurde die Änderung des Oberflächendruckes in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad dargestellt. Der Bedeckungsgrad hängt von der zugegebenen Stoffmenge, bzw. von der Gesamtkonzentration ab. Die Szyskowski-Gleichung nutzt diesen Zusammenhang direkt um den Oberflächendruck in Abhängigkeit von der Konzentration zu beschreiben.

$$\Pi = RT\Gamma_M \ln (bc + 1) \quad (3.22)$$

Auch dieser Ansatz kann genutzt werden um Systeme mit unterschiedlichen Anordnungen zu beschreiben. Hierfür wird die Konstante b als die Summe aller Orientierungen betrachtet. Gl.3.23 zeigt die eingeführte Änderung für ein System mit zwei Zuständen[86].

$$\Pi = RT\Gamma_M \ln ((b_1 + b_2)c + 1) \quad (3.23)$$

3.2.3 Effizienz im Senken der Oberflächenspannung

Neben der Entwicklung theoretischer Modelle zur Beschreibung der Adsorption, werden dem konzentrationsabhängigen Verlauf der Oberflächenspannung direkt vergleichbare Werte entnommen. Zum Beispiel wird durch die Konzentration, welche zum Erreichen eines Oberflächendrucks von 20 mN nötig ist, die Effizienz des Tensides beschrieben. Dieser Oberflächendruck wurde gewählt, da er nach der Frumkin-Gleichung mit einer vollständigen Bedeckung gleichgesetzt werden kann. Die zugehörige Konzentration wird mit c_{20} beziffert und der negativ dekadische Logarithmus pC_{20} zur Beschreibung thermodynamischer Größen verwendet.[11]

Je kleiner die Konzentration desto besser ist das Molekül im Senken der Oberflächenspannung, d.h. das Moleküle ist effizient im Senken der Oberflächenspannung. Die Änderung der Oberflächenspannung entsteht durch das Ersetzen von Wassermolekülen in der Grenzfläche, so dass zwei Prozesse wichtig sind. Je höher die Affinität des Tensides zur Grenzfläche ist, desto schneller wird diese Änderung erreicht. Eine hohe Affinität wird zum Beispiel durch eine lange Alkylkette erreicht. Daneben kann durch einen großen Platzbedarf des Moleküls mehr Wasser verdrängt werden und die stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen werden effizienter abgebaut. Der Platzbedarf wird durch den Verzweigungsgrad des Moleküls bestimmt, so dass die Effizienz eine strukturabhängige Größe ist (s.Tab.3.2).

Tabelle 3.2: Auflistung der Effizienz verschiedener Tenside. **: APEOs; Bei industriellen Produkte ist der c_{20} -Wert fett markiert.

EO-Anzahl	C-Kette	ν	c_{20} in mg/l
4	10	0	11,14
	12	0	0,86
	14	0,43**	2,64
		0	0,32
6	10	0	13,99
	12	0	2,21
	14	0	0,54
	16	0	1,14
7	14	0,43**	5,13
8	10	0,4	50,40
		0,3	14,11
		0,1	40,82
		0	19,32; 48,75 ; 17,20
	12	0	2,34; 2,31
	14	0	1,14
10	14	0,43**	7,61
		0,43**	10,79

Vergleicht man die c_{20} -Werte der E_8C_{10} Reihe mit unterschiedlichem Verzweigungsgrad ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Betrachtet man aber die große Schwankung des c_{20} -Wertes beim linearen E_8C_{10} kann diese Abweichung erklärt werden.

Da diese Substanz sowohl als reine Substanz als auch in verschiedenen industriellen Formen vermessen wurde kann abgeleitet werden, dass die Effizienz auch von der Struktur des hydrophilen Abschnittes abhängt..

Die Effizienz ist demnach ein Parameter, welcher direkt einer Oberflächendruck-Konzentration Darstellung entnommen werden kann, aber sich nicht für Vergleiche industrieller Produkte eignet. Aus den schwankenden Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Oberfläche keine Aneinanderreihung der hydrophoben Kopfgruppen darstellt sondern die hydrophilen Ethylenglykolgruppen ebenfalls in die Oberfläche eingebaut sein müssen. Diese Größe variiert in technischen Produkten, sodass keine eindeutige Zuordnung geschehen kann und die Resultate nicht mit aufgereinigte Tensiden vergleichbar sind.

3.2.4 Effektivität im Senken der Oberflächenspannung

Neben dem Vergleich von Konzentrationen, welche man zum Erreichen einer festgelegten Oberflächenspannung benötigt, wird die minimalste Oberflächenspannung, bzw. maximalster Oberflächendruck, unterschiedlicher Systeme miteinander verglichen. Auf diese Weise wurde die Effektivität im Senken der Oberflächenspannung eingeführt.

Der Wert der Oberflächenspannung hängt von den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen an der Grenzfläche ab. Wasser besitzt bei Raumtemperatur eine hohe Oberflächenspannung (ca. 72 mN/m), da es Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Bei Alkanen sind die Wechselwirkungen geringer, so dass n-Dodecan eine Oberflächenspannung von 25 mN/m besitzt. Bei einer Verkürzung der Kettenlänge sinkt der Wert um $0,9 \text{ mN/m}$ je *methyl*-Gruppe (s.Tab.3.3).

Verwendet man Tenside, welche sich ausschließlich in der Kopfgruppe, d.h. im wasserlöslichen Abschnitt, unterscheiden misst man ebenfalls verschiedene Oberflächenspannungen (s.Tab3.3).

Die Tabelle vergleicht die Änderung der Oberflächenspannung verschiedener FAEOs mit den Daten des reinen Alkans. Die erste Zeile enthält dagegen die Werte für Polyethylenglykol, so dass die Daten zusätzlich mit dem reinen hydrophilen Part verglichen werden. Sowohl Tensid als auch Alkan zeigen, dass die Oberflächenspannung mit der Kettenlänge zunimmt. Beim Polyethylenglykol ist der Trend entgegengesetzt, da die Wechselwirkungen der Ethergruppen kleiner als die Kräfte zwischen den endständigen Hydroxylgruppen sind. Man erkennt jedoch, dass die Oberflächenspannung des Polyethylenglykols gegen einen vom Polymerisationsgrad unabhängige Oberflächenspannung von ungefähr 42 mN/m läuft.

Der Tabelle kann ebenfalls entnommen werden, dass die Oberflächenspannungen der Tenside zwischen dem reinen Alkan und des Polyethylenglykols liegen. Diese Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Ethoxylierungsgrad zeigt, dass die hydrophile Kette Teil der Oberfläche ist. Aufgrund dessen muss davon ausgegangen werden, dass die Vorstellung von starr ausgerichteten Molekülen nicht auf Fettalkoholethoxylate zutrifft. Bei technischen Produkten variiert der Ethoxylierungsgrad, so

Tabelle 3.3: Oberflächenspannung verschiedener Tenside und der zugehörigen Alkane. Oberflächenspannungen gelten für eine Temperatur von 25 °C [11, 89]. *Vom Kooperationspartner zur Verfügung gestellt.

C-Kettenlänge	EO-Anzahl	γ in mN/m	
		γ_{Tens}	$\gamma_{Alkanrest}$
0	1	47,99	
	2	44,77	
	7*	42,3	
	34*	42,3	
10	6	30,3	23,4
12	6	31,3	
	8	35,1	24,2
	12	40,3	
16	6	32,3	
	9	36,3	27,1
	12	39,3	

dass in diesem Fall nur eine mittlere Fläche pro Molekül angegeben werden kann. Da die Hydrophilie weiterhin von der Anzahl an Ethylenoxid-Einheiten abhängt muss die Zusammensetzung der Oberfläche nicht dem mittleren EO-Grad entsprechen. Auch aus diesem Aspekt wird deutlich, dass ein Vergleich zwischen aufgereinigten und technischen Produkten schwierig ist und das Modellvorstellungen auf Basis von Zweikomponentensystemen (Wasser/Tensid) nicht auf industrielle Produkte überführt werden können.

3.3 Die Formierung von Mizellen

Wie in Kap.3.2.1 erwähnt kommt es nach Sättigung der Oberfläche zur Ausbildung von wasserlöslichen Aggregaten. Die Aggregate werden Mizellen genannt und die Konzentration der Aggregatbildung ist unter dem Namen kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) bekannt[8]. Die nötige Wasserlöslichkeit wird durch den Aufbau einer hydrophilen Hülle erreicht. Neben einfachen kugelförmigen Aggregaten kommt es beim Erhöhen der Konzentration zur Ausbildung größerer Aggregate, welche am Ende in flüssigkristalline Formen übergehen(s.Abb3.4)[13].

Die Selbstorganisation einzelner Moleküle zu einer größeren geordneten Struktur stellt die Grundlage der Entstehung des Lebens dar. Aus diesem Grund waren verschiedenste Naturwissenschaftler von Beginn an von diesem Phänomen begeistert und entwarfen unterschiedlichste Ansätze um den Vorgang der Aggregation zu beschreiben. Langmuir und Bernalt vertraten zum Beispiel die Ansicht, dass Wasser keine Sammlung individueller Teilchen sondern eine riesige kooperative Gemeinschaft wäre[90].

Im Falle von Tensiden wird die Ausbildung von Mizellen als entropisch getriebener Prozess dargestellt. Durch die Bildung der Mizelle gewinnen die Wassermoleküle an

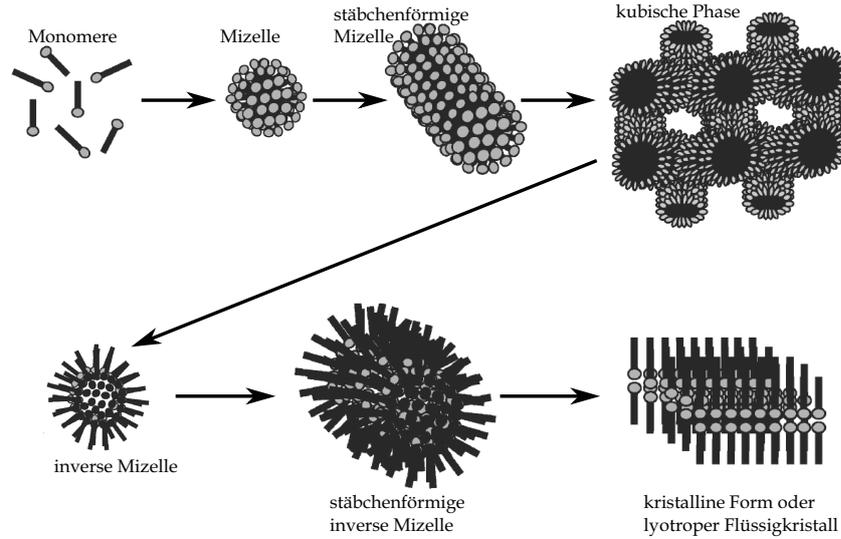


Abbildung 3.4: Änderung der Strukturen. Mit der Pfeilrichtung nimmt die Konzentration an Tensiden zu[10, S.109].

Freiheitsgraden, dies entspricht einem Gewinn an Entropie[91]. Dieser Effekt bekam von Tanford den Namen „*hydrophobic Effect*“[92, 93].

Eine weitere Möglichkeit, um die Ausbildung von Mizellen zu erklären, stellt das Phasenseparationsmodell dar[94, 95]. Es betrachtet die Ausbildung von Mizellen als das Entstehen einer neuen Phase. Dies gelingt durch das Betrachten der chemischen Potentiale des Monomers in wässriger Umgebung $\mu_{Monomer}$ und der mizellaren Lösung $\mu_{Mizelle}$ unter Einbeziehung des Molenbruchs vom Tensid (χ_T).

$$\mu_{Monomer} = \mu_{Monomer}^0 + RT \ln \chi_T \quad (3.24)$$

Der Übergang zur mizellaren Lösung bedeutet, dass sich die chemischen Potentiale angleichen. Das chemische Potenzial der Monomerlösung wird im nächsten Schritt mithilfe des Standardpotenziales $\mu_{Monomer}^0$ beschrieben.

$$\mu_{Monomer} = \mu_{Mizelle} \quad (3.25)$$

$$\mu_{Mizelle} = \mu_{Monomer}^0 + RT \ln \chi_T \quad (3.26)$$

$$\Delta\mu = \mu_{Mizelle} - \mu_{Monomer}^0 = RT \ln \chi_T \quad (3.27)$$

Wird der linke Ausdruck von Gl. 3.27 konstant, beschreibt der Ausdruck ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der mizellaren Phase und dem einzelnen Monomer. Es folgt, dass die Konzentration des Tensides solange zunimmt, bis der rechte Ausdruck in Gl. 3.27 dem linken Teil entspricht. Ab diesem Punkt werden alle weiteren Moleküle in Mizellen eingebaut und sowohl der Anteil des Monomers als auch die Oberflächenspannung nehmen einen konstanten Wert an. Aus der letzten Aussage folgt weiterhin, dass eine Mizelle keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung nimmt[12, 95, 96].

Dieses Modell beschreibt ausschließlich einen scharfen Übergang vom Monomer zur Mizelle. Jedoch zeigen experimentelle Messungen, dass dieser Vorgang fließend erfolgt. Aus diesem Grund wurde die Möglichkeit zur Formierung von Premizellen untersucht[97–100]. Es handelt sich hierbei um kleinere Aggregate welche sich bei weiterer Erhöhung der Konzentration zu Mizellen formieren. Solch ein Verhalten wird ebenfalls durch das Assoziativmodell beschrieben[12, 101–104].

Die genannten Modelle beschreiben die Grundlage für die Existenz von Mizellen, deren tatsächliches Aussehen wird dabei gänzlich missachtet. Um diesen Punkt genauer zu betrachten gibt es das sogenannte *molecular packing model*, welches die Mizelle auf geometrische Weise beschreibt[105].

3.3.1 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration

Die Bildung von Mizellen geht nicht nur mit dem Erreichen einer konstanten Oberflächenspannung einher sondern auch andere physikalische Parameter, wie Leitfähigkeit, osmotischer Druck und Lichtstreuung ändern sich abrupt. Die Löslichkeit fremder Substanzen ändert sich ebenfalls, so dass das Vorhandensein von Mizellen essentiell für den Reinigungsvorgang von Materialien ist[5, 10–13]. Die Bestimmung der cmc kann daher durch viele unterschiedliche experimentelle Aufbauten erfolgen (s. Abb.3.5). Da die Konzentration zusätzlich einen direkten Bezug zum strukturellen Aufbau des Tensides besitzt, ergibt sich ein großes Interesse an der cmc[106–111].

Auch die späteren Übergänge wie zum Beispiel zu stäbchenförmigen Mizellen sind von Interesse, aber können messtechnisch nur schwer detektiert werden. Grundsätzlich zeichnen sich diese Übergänge durch strukturelle Änderungen aus, sodass Methoden welche die Beweglichkeit der Teilchen messen zum Nachweis geeignet sind. Es bieten sich daher Verfahren welche den Diffusionskoeffizienten einbeziehen an. Die Fluoreszenz kann ebenfalls genutzt werden[112–114]. Die tensiometrischen Messungen eignen sich dagegen nur in geringem Maße, da die Änderung der Oberflächenspannung nach der cmc schwach bis gar nicht vorhanden ist[115]. Bei all dem ist jedoch zu beachten, dass der Knickpunkt der physikalischen Parameter nicht wie in Abb.3.5 gezeigt schlagartig sondern innerhalb eines kleinen Konzentrationsbereiches erfolgt. Aus diesem Grund sollte die Angabe der cmc immer unter Angabe der verwendeten Methode erfolgen[8].

3.3.1.1 Betrachtung der cmc von den ausgewählten aufgereinigten Tensiden mithilfe der Oberflächenspannung

Da die Oberfläche bei langkettigen Tenside schon bei sehr geringen Konzentrationen gesättigt ist bilden sich ebenfalls schon bei geringen Konzentration Mizellen aus. Der hydrophile Part des Tensides beeinflusst die Löslichkeit des einzelnen Tensides (Monomer), so dass sich die cmc zu etwas größeren Werten verschiebt. Die cmc besitzt demnach auch eine strukturelle Abhängigkeit. In Tabelle 3.4 sind die experimentellen Werte der reinen Substanzen im Vergleich zu vorhandenen Literaturwerten aufgelistet.

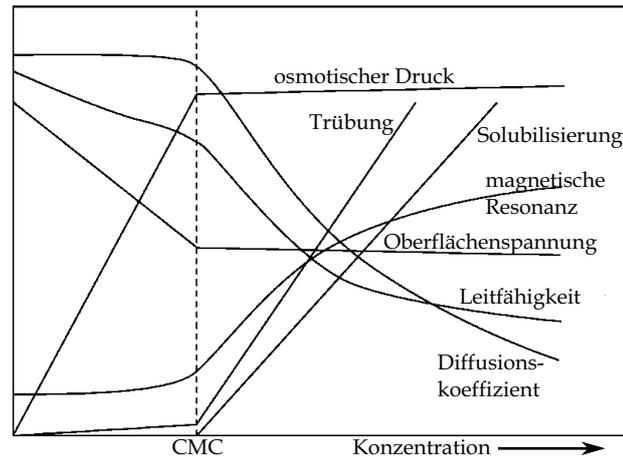


Abbildung 3.5: Änderungen verschiedener physikalischer Parameter beim Erreichen der cmc[13].

Tabelle 3.4: Die kritische Mizellbildungskonzentration von FAEOs in $\mu\text{mol/l}$. Verglichen werden die experimentellen Daten mit Literaturwerten[11].

	E ₄		E ₆		E ₈	
	cmc _{exp}	cmc _{Lit}	cmc _{exp}	cmc _{Lit}	cmc _{exp}	cmc _{Lit}
C ₁₀	475	680	581	900	673	1000
C ₁₂	36,2	64	51,7	87	78,2	100
C ₁₄	4,77		8,82	10	11,8	9
C ₁₆			12,3		12,4	

Die Tabelle zeigt, dass lange Alkylketten geringere cmc-Werte besitzen und eine Verlängerung der EO-Kette die cmc ebenfalls beeinflusst. Letzterer Einfluss ist jedoch viel geringer. Die im Langmuir-Trog aufgezeichneten experimentellen Daten sind in der Regel ca. 20% kleiner als die Literaturwerte. Ein Grund hierfür kann eine unterschiedliche Wasserqualität sein. Der Einfluss von Salzen auf nichtionische Tenside ist gering, aber vorhanden[11]. Gleichzeitig ist in der Literatur keine Angabe über die Reinheit des Tensides gegeben, so dass unterschiedliche Verschmutzungen vorliegen könnten. Zu guter Letzt ist der in Abb.3.5 dargestellte Knick in realen Systemen nicht immer klar ersichtlich, so dass sich die Ergebnisse durch die verwendeten Näherungen und in Abhängigkeit von der genutzten Methode unterscheiden können. Geringe Unterschiede können ebenfalls durch die Benetzung des Substrates erklärt werden. Ein Maß für die Benetzung einer Oberfläche ist der Kontaktwinkel. Es gilt, dass eine effiziente Benetzung bei kleinen Kontaktwinkeln vorliegt[12, S.77]. Kontaktwinkelmessungen von grenzflächenaktiven Lösungen weisen eine material-spezifische Abhängigkeit auf, so dass das typische Glasgefäß anders als die Wanne aus Teflon benetzt wird[116, 117]. Auf diese Weise unterscheiden sich die vorherrschenden Gleichgewichte innerhalb der Gefäße, so dass es zu Abweichungen bei den bestimmten Konzentrationen kommen kann.

Jedoch kann die Diskrepanz zur Literatur auch durch experimentelle Unterschiede beschrieben werden. Zeitabhängige Messungen der Oberflächenspannung von Tensiden zeigen, dass die Änderung der Oberflächenspannung an einer freien Oberfläche langsam vonstattengeht[20, 21, 32]. Bei einem Langmuir Trog wird die Oberfläche

immer durch eine Barriere in zwei Bereiche geteilt. Durch die langsame Anreicherung könnte man annehmen, dass sich die Moleküle nach der Zugabe trotz Rühren nicht gleichmäßig auf den getrennten Oberflächen anreichern. Die Rückseite und das darunter liegende Volumen werden demnach vom Tensid nicht wahrgenommen, so dass man bei der Berechnung der Konzentration nicht das Gesamtvolumen betrachten muss. Auf diese Weise sinkt das Volumen um 20%. Durch die spätere Bewegung der Barriere kommt es jedoch zu einer Vermischung, so dass die tatsächliche Abweichung des Volumens als kleiner betrachtet wird. Weiterhin benötigt die Langmuir-Filmwaage eine große Oberfläche, so dass die Verdunstung trotz erhöhter Luftfeuchtigkeit nicht vernachlässigbar ist und ein geringeres Volumen angenommen werden kann.

Da diese Unterschiede innerhalb der gesamten Versuchreihen identisch bleiben, können die typischen Trends auch mit dieser Methode aufgezeichnet werden.

3.3.1.2 Betrachtung der cmc von den ausgewählten technischen Produkten

Wie in Kap.2.2.2 stellen technische Fettalkoholethoxylate ein Gemisch aus unterschiedlich stark ethoxylierten Fettalkoholen dar. Aufgrund dessen können verschiedene experimentelle Aufbauten unterschiedliche cmc bestimmen. Wird die cmc's daher durch verschiedene Methoden bestimmt treten Abweichungen von größer als 20% auf[108]. Der vorherige Unterschied zwischen Literatur und Experiment ist demnach geringer als dargestellt. Um die kritischen Mizellbildungskonzentrationen der technischen Produkte zu vergleichen wurden die Konzentration sowohl mithilfe von Oberflächenspannungen als auch durch Nutzung der Fluoreszenzspektroskopie bestimmt.

Fluoreszenzspektroskopie Im Jahre 1845 veröffentlichte John Herschel in *Philosophical Transactions* einen Text über wässrige Lösungen bestehend aus Chininsulfatdihydrat und Weinsäure. Er beobachtete, dass diese Lösungen von Licht durchstrahlt und unter dem richtigen Beobachtungswinkel betrachtet bläulich erscheinen. In seinem anschließenden Artikel benannte er das Phänomen provisorisch epipolisch (gr. Oberfläche). Er wählte diesen Namen, da Licht welches eine mit der Substanz beschichtete Glasplatte durchdringt in der Lösung nicht den Effekt erzeugt. Im Jahre 1852 veröffentlichte G.G.Stokes ebenfalls in *Philosophical Transactions* eine Abhandlung über die Arbeiten von Herschel. In dieser beschrieb er weitere Experimente und gab dem Phänomen in Anlehnung an die Opaleszenz die endgültige Bezeichnung Fluoreszenz[118–120].

Die Fluoreszenz stellt eine Photolumineszenz dar, d.h. sowohl die Anregung als auch der folgende Übergang in den Grundzustand erfolgt durch Aufnahme bzw. Abgabe eines Photons. Die ablaufende Prozesse sind in einem Energieschema (s. Abb.3.6) verdeutlicht.[121, 122]

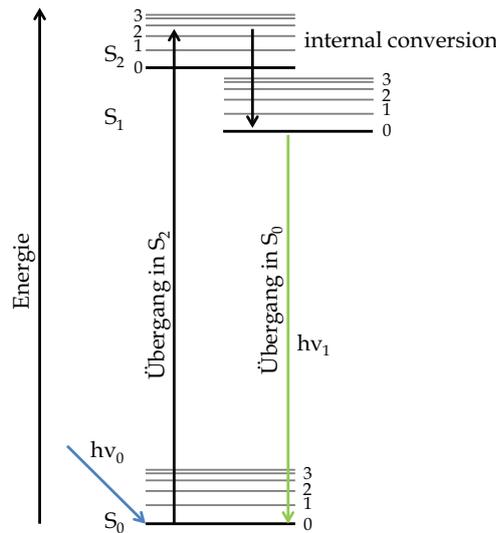


Abbildung 3.6: Energieschema zur Verdeutlichung der Fluoreszenz. Das Molekül wird durch Licht aus dem blauen Spektralbereich in einen angeregten Zustand überführt. Es folgt nach der Kasha Regel die internal conversion in den untersten angeregten Zustand. Zuletzt erfolgt die Abgabe eines Photons aus dem energetisch geringeren grünen Spektralbereich.

Aufbau des Fluoreszenzdetektors Der Aufbau des Fluoreszenzdetektors, erfolgte auf der Vorderseite der Barriere und ist in Abb. 3.7 schematisch dargestellt. Als Lichtquelle wurde ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 405 nm und einer variablen Leistung verwendet. Durch die Verwendung eines Strahlteilers (50:50) konnte der Aufbau sowohl für Messungen auf der Oberfläche als auch für Versuchsreihen in Küvetten benutzt werden. Auf diese Weise konnte die fluorimetrische Bestimmung der cmc und die Messung der Polarität in kleineren Volumina durchgeführt werden.

Das emittierte Licht der Fluoreszenzsonde wird über eine Glasfaser (Dicke: 1 mm) in ein Spektrometer der Firma StellarNet geführt, spektral zerlegt und detektiert. Der genutzte Gitterspektrograph mit CCD-Array kann das Spektrum von 372 -796 nm) mit einer spektralen Auflösung von 0,25 nm aufzeichnen.

Fluoreszenzmessungen zur Untersuchung von Tensiden Die fluorimetrische Untersuchung von grenzflächenaktiven Substanzen basiert entweder auf einem statischen oder dynamischen Ansatz. Die statischen Messungen sind hierbei ein einfacher Aufbau[59, S.290] und können auf dem Trog durchgeführt werden.

Die Fluoreszenzspektroskopie hat beim alltäglichen Bestimmen der cmc eine breite Verwendung gefunden. Ähnlich zur tensiometrischen Bestimmung basiert diese Methode auf der Detektion eines Knickpunktes, bzw. auf der Beobachtung einer Änderung der Fluoreszenz[123–125]. Diese Änderung basiert auf der Abhängigkeit der Fluoreszenz von seiner näheren Umgebung[121].

Im Fall von nichtionischen Tensiden ändert sich die Polarität der näheren Umgebung und wird durch die Mizellbildung ausgelöst[126]. Ist der Zusammenhang zwischen Polarität seiner Umgebung und des Maximums der Fluoreszenz bekannt,

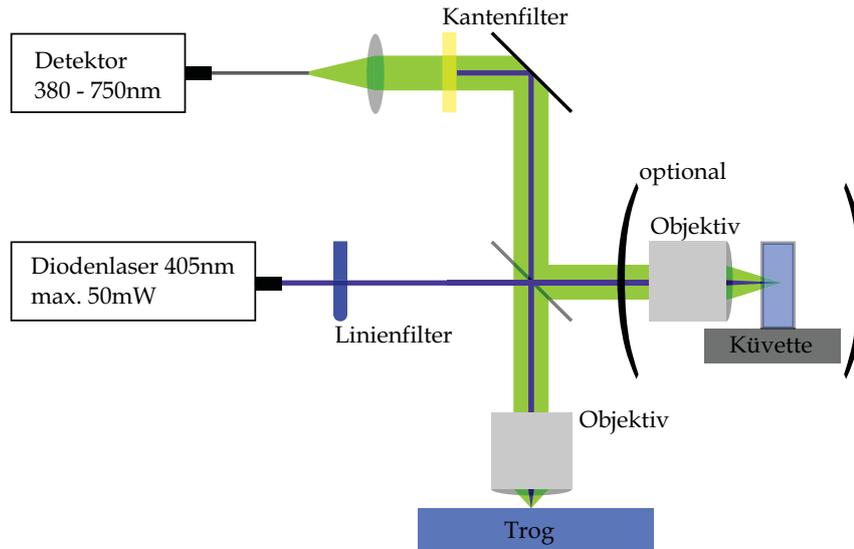


Abbildung 3.7: Skizzierter Aufbau des Fluoreszenzmikroskops. Der rechte Teil wurde in Klammern gesetzt, da die Messungen nicht simultan durchgeführt werden können.

kann auf diese Weise der Ort des Farbstoffes in der Mizelle bestimmt werden. Typische Farbstoffe für diese Art von Experimenten sind das Pyren und Derivate des Coumarins[127–129].

Die tensiometrische Messung zeigt im Vergleich eine Absättigung der Oberfläche und aus der fehlenden Änderung der Oberflächenspannung wird die Existenz von Mizellen postuliert. Die Fluoreszenz detektiert stattdessen eine Änderung im Bulk, so dass man in diesem Fall von einem direkten Nachweis der Mizellen spricht. Hieraus resultiert, dass spektroskopische Untersuchungen im Gegensatz zu tensiometrischen Messungen eine geringere Fehlerrate für unlösliche grenzflächenaktive Substanzen aufweisen[108]. Bei dieser Aussage geht man davon aus, dass die genannten Verschmutzungen freie Plätze auf der Oberfläche einnehmen und dadurch die Oberfläche vorzeitig absättigen. Auf diese Weise bestimmt die Tensiometrie eine zu kleine cmc. Die Restmenge des Fettalkohols in industriellen Produkten, siehe Kap.2.2.2, gehört zu dieser Kategorie an Verschmutzungen[108].

Es besteht die Möglichkeit, dass Tenside durch eine Schaumfraktionierung[130] von dieser Verschmutzung befreit werden. Eine Aufreinigung würde jedoch nicht nur die Verschmutzung entfernen sondern auch die Dispersität des Produktes verändern, so dass keine Aufreinigung durchgeführt werden[131]. Jedoch wurde, um den Einfluss des nicht umgesetzten Fettalkohols auf die Oberfläche zu betrachten von jeder industriellen Substanz die cmc ebenfalls mithilfe des spektroskopischen Verfahrens bestimmt.

In Tab.3.5 sind die kritischen Mizellbildungskonzentrationen der industriellen Produkte nach beiden Verfahren aufgelistet. In der letzten Spalte wurde das Verhältnis dieser Konzentrationen gebildet. Bei den Substanzen der Triton X-Reihe liegen weiterhin zum Vergleich Literaturwerte vor[11, 24, 129, 132]. Allgemein weichen die kritische Mizellbildungskonzentrationen mittels Fluoreszenz nur gering vom tensiometrischen Ergebnis ab. In der Regel liegen die Konzentrationen oberhalb der

Tabelle 3.5: Vergleich der cmc bestimmt auf Basis der Fluoreszenz und der tensiometrischen Ergebnissen. Im Falle der APEOs wurden zusätzlich Literaturwerte aufgelistet[11, 24, 129, 132]. Sämtliche Substanzen tragen den Vorsatz Polyoxyethylen-

Substanz	$E_x C_y$	cmc_{Fl} [g/l]	cmc_{Ten} [g/l]	$\frac{cmc_{Fl}}{cmc_{Ten}}$	Lit [g/l]
4- (1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenyl-ether	$E_{12}C_{14}$	0,2	0,2	1,0	0,28
	$E_{10}C_{14}$	0,14	0,13	1,1	0,18
	E_7C_{14}	0,11	0,09	1,2	0,15
	E_4C_{14}	0,05	0,04	1,3	0,06
2-isopropyl-5-methylhexylether	E_8C_{10}	1,7	2,02	0,8	
2-propylheptylether	E_8C_{10}	0,88	0,43	2,0	
x-methylnonylether	E_8C_{10}	1,00	1,26	0,8	
decylether	E_8C_{10}	0,48	0,42	1,1	
decylether	E_8C_{10}	0,31	0,22	1,4	
2,6,8-trimethyl-4-nonylether	E_6C_{12}	0,59	0,67	0,9	
2,6,8-trimethyl-4-nonylether	$E_{10}C_{12}$	1,28	0,96	1,3	
x-methyldodecylether	E_8C_{13}	0,06	0,054	1,1	
dodecylether	E_8C_{12}	0,06	0,03	2,1	

tensiometrischen Ergebnisse, so dass eine geringe Restmenge an Fettalkohol nicht ausgeschlossen werden kann. Die Abweichung ist von der Größenordnung mit denen von den Literaturwerten vergleichbar, so dass die Verunreinigung durch grenzflächenaktive Substanzen als gering eingeschätzt wird[108].

Weiterhin sind die Abweichung zwischen beiden Verfahren mit den Unterschieden zwischen Literaturwerten und experimentellen Werten der reinen FAEOs vergleichbar (s.Kap.3.3 Tab.3.4). Es folgt, unter der Annahme, dass die cmc als ein Konzentrationsbereich zu verstehen ist, dass die vorhandenen Abweichungen vernachlässigbar sind[8].

3.4 Schaumbildung

Eine weitere Konsequenz der Grenzflächenaktivität ist die Ausbildung lamellarer Filme. Es handelt sich dabei um Doppelschichten in denen Wasser enthalten ist. Schaum besteht daher aus vielen kleinen Luftblasen, welche durch wässrige Doppelschichten voneinander getrennt sind. Das Wasser fließt jedoch schnell aus dem Schaum hinaus, so dass sich ein trockener Schaum mit einer wässrigen Phase ausbildet. Die Struktur des Schaums hängt von der eingelagerten Menge Wasser ab. Bei einem Verlust von ungefähr 50% des eingelagerten Wassers koaleszieren die kugelförmigen Blasen zu einer polyederförmigen Struktur[57].

Zur Erzeugung des Schaums strömt Luft durch eine wässrige Lösung. Das Tensid benetzt die Oberfläche der Blase und beim Durchdringen der Oberfläche bilden sich die lamellaren Schichten aus. Die Ausbildung des Schaumes führt zu einer Vergrößerung der Grenzfläche Wasser/Luft, wodurch der Bulk an Tensid verarmt. Diese

Methode kann zur Rückgewinnung des Tensides aus wässrigen Lösungen genutzt werden[130, 131]. Andererseits kann diese Methode auch zur Aufbereitung der wässrigen Lösung genutzt werden, da sich vor allem die oberflächenaktiven Moleküle im Schaum anreichern[108].

Die Bildung des Schaums wird durch drei Parameter beschrieben[57, Kap.1].

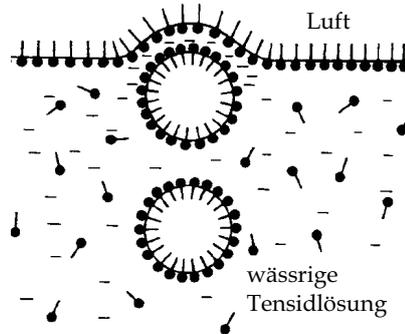


Abbildung 3.8: Entstehung von Schaum[57, Kap.1, Fig.1.1].

1. *Expansionsverhältnis*[57, Kap.1] Dieser Wert beschreibt das Verhältnis zwischen Schaumvolumen (V_F) und dem Volumen des beinhalteten Wassers (V_W). Das Volumen des Schaums wird hierbei durch die Summe des Gasvolumens (V_G) und des beinhalteten Wassers beschrieben.

$$n = \frac{V_F}{V_W} = \frac{V_G + V_W}{V_W} = 1 + \frac{V_G}{V_W} \quad (3.28)$$

2. *Schaumdispersität*[57, Kap.1] Dieser Parameter setzt die gesamte Schaumoberfläche (A_S) mit seinem Volumen ins Verhältnis. Man kann das Verhältnis bezüglich des gesamten Schaumvolumens, des Gasvolumens, oder zum beinhalteten Wasser bestimmen.

$$\epsilon_F = \frac{A_S}{V_F} \quad \epsilon_G = \frac{A_S}{V_G} \quad \epsilon_W = \frac{A_S}{V_W} \quad (3.29)$$

3. *Schaumstabilität*[57, Kap.1] Diese Größe hängt von molekularen Parametern ab und kann durch die Lebenszeit des Schaumes bestimmt werden[5]. Die Korrelation der Schaumstabilität zur Lebensdauer des Schaumes, ist nur eine sehr grobe Methode, da sie viele Faktoren vereint. Hier wäre das Austrocknen des Schaumes, Diffusion des Gases oder der Tenside zu nennen. Möchte man die Schaumstabilität spezifischer bestimmen, beschreibt man sie durch die Änderung der Schaumoberfläche mit der Zeit. Es gilt, je größer die einzelnen Blasen werden, desto mehr nimmt die gesamte Oberfläche des Schaumes ab und das System wird instabiler[57, Kap.7].

4 Modellentwicklung auf Basis der Langmuir Filmwaage

Die bisherigen Resultate, welche aus der Charakterisierung der Deckschicht erhalten wurden, konnten ausschließlich Tenside der gleichen Qualität miteinander vergleichen. D.h. es ist schwer möglich, eine aufbereitete Substanz mit einem technischen Produkt zu vergleichen. Der Grund für diese Abweichung wurde bei der Bestimmung der Effektivität der Oberflächenspannung aufgezeigt. Die Oberflächenspannung eines Tensides liegt zwischen dem zugehörigen Fettalkohol und dem reinen Polyethylenglykol. Es konnte daher gefolgert werden, dass die Oberflächenspannung sowohl durch den Fettalkohol als auch durch die Ethylenglykolkette des Tensides beeinflusst wird. Aufgrund dessen bewirkt die komplexe Zusammensetzung des industriellen Tensides, dass die Deckschicht verschiedenste Verhältnisse zwischen hydrophilen und hydrophoben Komponenten enthält und nicht durch die Adsorption einer einzigen Molekülsorte beschrieben werden kann.

Um diese Problematik zu umgehen wird im Folgenden eine Methode vorgestellt bei der durch einen äußeren Druck der hydrophile Part des Tensides aus der Oberfläche verdrängt wird. Hierdurch besteht die Deckschicht ausschließlich aus der hydrophoben Komponente und der Einfluss unterschiedlich langer Ethylenglykolketten verschwindet.

4.1 Grundlagen der Filmwaage

Die experimentellen Grundlagen basieren auf den Versuchen welche im Jahre 1891 von Agnes Pockels durchgeführt wurden[133]. Da sie als Frau nicht in den Forscherkreisen akzeptiert wurde, erfolgten ihre Veröffentlichungen zunächst mit der Unterstützung von Lord Rayleigh[134]. Ihr System wurde etwas später von Irving Langmuir weiterentwickelt[135]. Dieser erhielt für seine Erkenntnisse im Jahre 1932 den Nobelpreis für Chemie. Im selben Jahr erhielt Agnes Pockels die Ehrendoktorwürde von der technischen Hochschule Braunschweig[136]. Agnes Pockels beschrieb das Messgerät zunächst als Schieberinne und erst durch Irving Langmuir bürgerten sich die Ausdrücke Langmuir-Trog, Langmuir-Waage, Filmwaage ein.

Die Entwicklung der Filmwaage beruhte sowohl damals als auch heute auf der Untersuchung von grenzflächenaktiven Substanzen[136]. Aktuell wird zum Beispiel die Charakterisierung von biologischen Membranen und Adsorption fremder Moleküle

in eine bestehende Monolage durchgeführt[137]. Es werden aber auch chemische Reaktionen auf der Langmuir-Filmwaage induziert. Hierbei wurden einfache Polymere basierend auf dem Erzeugen von Peptidbindungen gebildet[138, 139].

Heutzutage ist der Trog eine flache Wanne und besteht aus Teflon. Mittels eines montierten Schiebers oder einer Barriere wird die Oberfläche des Troges verändert. Auf diese Weise variiert man die der grenzflächenaktiven Substanz zur Verfügung stehende freie Fläche und ändert die Eigenschaften der Oberfläche. Zum Beispiel führt die Verringerung der Fläche zu einer Erhöhung der Oberflächenkonzentration (c_S), welche wiederum Auswirkung auf die Oberflächenspannung (γ) hat. Diese Kompression hat wiederum Auswirkungen auf das ausgebildete Gleichgewicht zum Volumen, so dass bei dieser Methode nicht nur die Oberfläche, sondern auch die Wechselwirkungen mit der wässrigen Phase beschrieben werden können. Da das System empfindlich auf äußere Erschütterungen und den Luftzug reagiert, steht die Filmwaage auf einem Waagetisch unter einer Haube. Die Haube schützt nicht nur vor äußeren Einflüssen, sondern reguliert auch die Umgebungstemperatur ($25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$) und Luftfeuchtigkeit ($60\% \pm 5\%$).

Die gewöhnlich untersuchten Substanzen sind wasserunlöslich, aber besitzen eine polare Gruppe um eine monomolekulare komprimierbare Schicht ausbilden zu können[140]. Bei diesen Substanzen wird die Deckschicht als 2-dimensionales Gas betrachtet, welches durch die Kompression in einen flüssigen und festen Zustand übergeht. Der Vergleich geht soweit, dass die Gleichungen für ideale und reale Gase auch in diesem 2-dimensionalen System verwendet werden können[141]. Wird der Film zu stark komprimiert, kommt es zu einem Schichtzusammenbruch, d.h. aus der Monolage bildet sich ein Multilayer. Auf diese Weise erhält der Film zusätzliche Freiheitsgrade, der Oberflächendruck läuft in ein Plateau aus, oder zeigt einen chaotischen Verlauf[12, 142]. Diese Monoschichten werden wegen des unlöslichen Charakters auch als Langmuir-Layer bezeichnet[143].

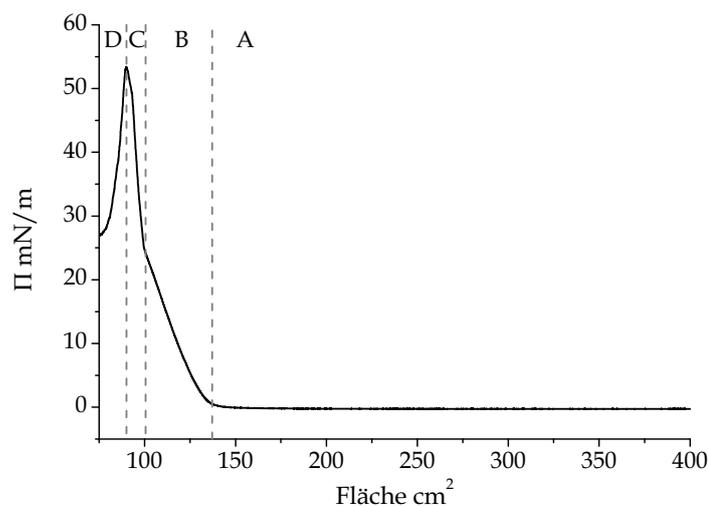


Abbildung 4.1: Π -A Isotherme von Arachinsäure. A: komprimierbare Oberfläche wird mit einem gasförmigen Zustand verglichen; B: Monolage ähnelt einer Flüssigkeit C: Monolage wird mit einem Feststoff verglichen; D: Schichtzusammenbruch.

Bei wasserlöslichen und oberflächenaktiven Systemen entstehen keine starre Monolagen, so dass die beinhalteten Moleküle die Oberfläche während der Kompression verlassen können[58, 65]. Der zu charakterisierende Monofilm wird daher als Gibbs-Layer bezeichnet[143].

Die in [58, 65] postulierte Behauptung, dass Moleküle im Gibbs-Layer während der Kompression dem äußeren Druck durch das Ausweichen ins Volumen entgehen, steht in einem klaren Widerspruch zu vielen Messungen[88, 144–147]. Es widerspricht nicht nur Messungen auf dem Gebiet der Tenside sondern auch auf dem Gebiet der modellierten Zellmembranen, deren Oberflächenfilme ebenfalls als Gibbs-Layer kategorisiert sind[148]. Bei diesen Experimenten muss beachtet werden, dass die Zugabe sowohl die Konzentration des Volumens als auch die Oberflächenkonzentration verändert. Weiterhin verlassen einzelne Moleküle während der Kompression die Grenzfläche, so dass die korrekte Oberflächenkonzentration nicht angegeben werden kann. Aufgrund dessen werden die aufgezeichneten Oberflächendruck-Flächen Isothermen nicht auf die eingesetzte Menge normiert. Die aufgezeichneten Graphen zeigen daher die Fläche des Troges auf der Abszisse auf[61].

Durch diese Zusammenhänge muss die Untersuchung wasserlöslicher grenzflächenaktiver Substanzen sowohl die Abhängigkeit von der Kompression als auch die hinzugefügten Stoffmenge einbezogen werden. Der Oberflächendruck hängt demnach von zwei Variablen ab.

4.2 Beschreibung der einzelnen Auswertungsverfahren zur Charakterisierung der Langmuirfilm Isothermen

Da sowohl eine Erhöhung der Konzentration als auch die Kompression ein Anstieg der Oberflächenkonzentration initiiert, könnten beide Variablen zueinander redundant sein. Um zu zeigen, dass Substanzen unterschiedlich auf die Kompression der Oberfläche ($\Pi - A$ Isotherme) reagieren, wurden zunächst Systeme ausgewählt welche bei der Auswertung nach Gibbs ähnliche Resultate besitzen (s. Abb.4.2).

Die ausgewählten Systeme verfügen über eine identische maximale Oberflächenkonzentration, aber reagieren unterschiedlich auf die Kompression. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass eine Oberflächendruck-Flächen Isotherme oberhalb der cmc unabhängig vom Tensid einer horizontalen Linie entspricht. Aus diesem Grund muss die vorhergehende Behauptung, dass der Oberflächendruck von zwei Variablen abhängt nicht verworfen werden, aber auf Konzentrationen kleiner der cmc beschränkt werden. In diesem Bereich ist der Oberflächendruck eine Zustandsfunktion und sein totales Differential lautet:

$$d\Pi = \left. \frac{d\Pi}{dc} \right|_A dc + \left. \frac{d\Pi}{dA} \right|_c dA \quad (4.1)$$

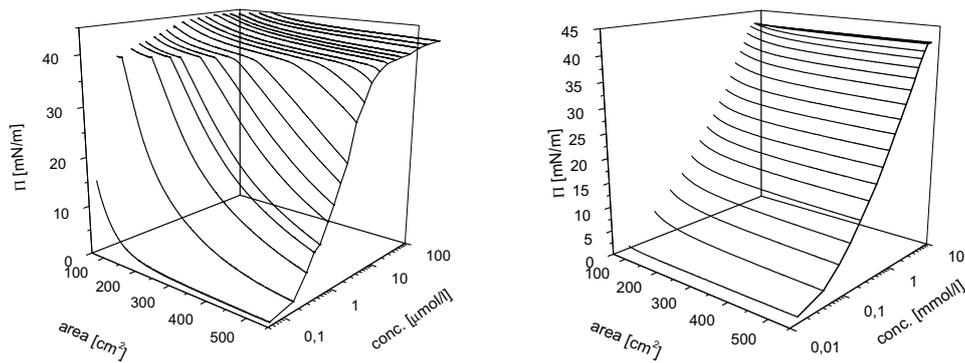


Abbildung 4.2: Vergleich der Π – A Isotherme von E_8C_{14} (l.) und ein APG dessen Kopfgruppe der Maltose entspricht (C_9Mal)(r.). Obwohl die Überschusskonzentration als auch das Verhältnis aus c_{mc}/c_{20} identisch sind, erkennt man das die Substanzen unterschiedliche Oberflächenaktivitäten während einer Kompression zeigen[149, Aus der zugehörigen Präsentation].

Zur Vereinfachung wird die Auswertung in einzelne Schnitte gegliedert. Die Π – A Isothermen beschreiben das System für eine festgelegte Stoffmenge ($dc = 0$) und stellen den Einfluss der Kompression auf den Oberflächenfilm dar.

Die Π – c Schnitte beschreiben das System für eine bestimmte Fläche ($dA = 0$). Diese Darstellung ist mit dem tensiometrischen Verfahren vergleichbar und die Resultate der geöffneten Fläche entsprechen tensiometrischen Messungen. Komprimierte Flächen beschreiben das System dagegen unter einer äußeren Krafteinwirkung.

Die letzte Variante sind Niveauschnitte, welche unter dem Namen Schwarz-Plot bekannt sind. Bei dieser Auswertung wird bei konstantem Oberflächendruck ($d\Pi = 0$) der Zusammenhang zwischen zugegebener Menge (n) und der eingestellten Fläche (A) betrachtet[82, 150, 151]. Im Fall von schlecht löslichen Substanzen erhält man einen linearen Zusammenhang und die Verteilung der Stoffmenge (n) auf die Oberfläche (Γ) und Subphase (c_B) ist bestimmbar (s.Gl.4.2).

$$n = A \cdot \Gamma + V c_B \quad (4.2)$$

Bei unlöslichen Substanzen entfällt der zweite Term, so dass diese durch den Ursprung verlaufen[152].

Tenside wie das kationische Cetyltrimethylammoniumbromid oder Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid (s.Abb.4.3 b) & c)) besitzen ebenfalls einen linearen Anstieg. Es kann weiterhin mit einem guten Regressionsgrad (0,95-0,99) eine Gerade, welche durch den Ursprung verläuft, angenähert werden. Die fortführende Optimierung der linearen Näherung führt zu einem negativen Ordinatenabschnitt. Die unlösliche Arachinsäure zeigt ein ähnliches Muster (s.Abb.4.3 a)). Hieraus leitet sich ab, dass sich die genannten Substanzen, im untersuchten Bereich des Oberflächendruckes, wie unlösliche Stoffe verhalten. Die Optimierung bis hin zu negativen Stoffwerten, kann auf die gleichmäßige Gewichtung der Messpunkte zurückgeführt

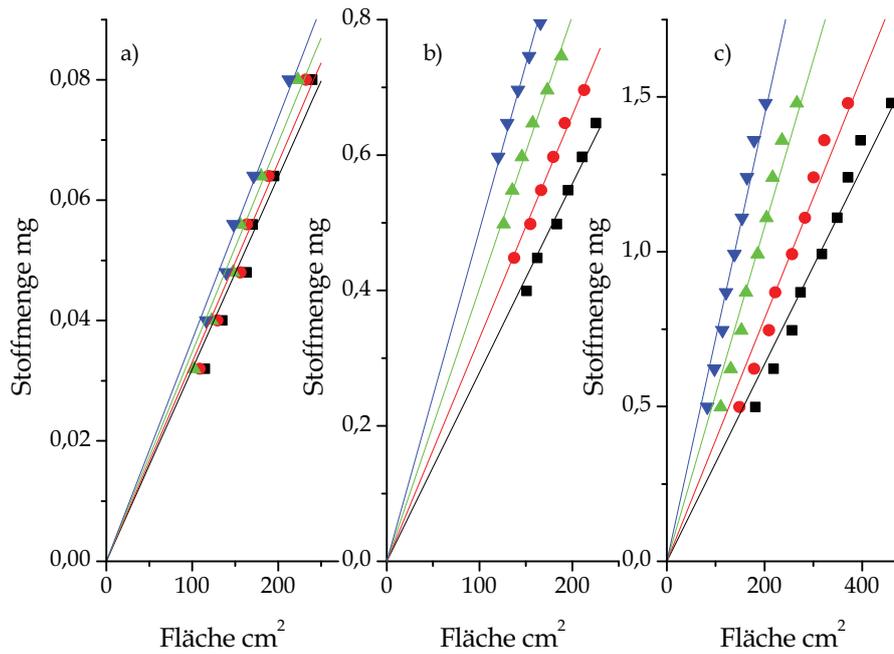


Abbildung 4.3: Schwarz Plot für verschiedene Substanzen; a) Arachinsäure; b) Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid; c) Cetyltrimethylammoniumchlorid; Farbcode: \square : $\Pi = 2 \text{ mN/m}$; \bullet : $\Pi = 5 \text{ mN/m}$; \triangle : $\Pi = 7 \text{ mN/m}$; \circ : $\Pi = 10 \text{ mN/m}$; ∇ : $\Pi = 15 \text{ mN/m}$

werden. Kann zum Beispiel die zurückgelegte Strecke der Barriere auf 1 mm genau angegeben werden, liegt bei der kleinsten Fläche ein Fehler von 3 % vor. Bei der maximalen Fläche ist der Fehler eine Zehnerpotenz kleiner. Neben den experimentellen Ungenauigkeiten verknäueln die Moleküle bei unterschiedlichem Kompressionsgrad statistisch verschieden, so dass die zu Konzentrationen gehörigen Oberflächen verschieden gewichtet werden müssten.

Die ausgewählten Drücke liegen im Rahmen einer gewöhnlichen tensiometrischen Messung, im ersten Bereich (s.Abb.3.3). Demnach kommt es in diesem Bereich zu einer Anlagerung des Tensides an der Oberfläche. Da weiterhin kein Ordinatenabschnitt vorliegt, kann tatsächlich angenommen werden, dass sich die gesamte Zugabe an der Oberfläche anlagert. Die Änderung des Oberflächendruckes während der Kompression sollte demnach ähnlich einer unlöslichen Substanz mit einem 2-dimensionalen Gas vergleichbar sein[58].

Durch diesen Ansatz kann jeder Oberflächendruck unabhängig von der Kompression durch eine bestimmte Oberflächenkonzentration, bzw. durch einen festgelegten Bedeckungsgrad beschrieben werden.

$$\Pi = f(c_S) \quad \wedge \quad \Pi = \hat{f}(\theta) \quad (4.3)$$

Unter diesem Aspekt bedeutet eine halb so große Oberfläche, dass die notwendige Stoffmenge an der Grenzfläche für den gleichen Oberflächendruck halb so groß sein muss. Denn es gilt

$$c_S = \frac{n_i}{A_i} \quad (4.4)$$

Demnach ist der vorherrschende Bedeckungsgrad halb so groß. Normiert man daher auf den Bedeckungsgrad der maximalen Fläche, wird jeder Oberflächendruck durch einen individuellen Bedeckungsgrad bestimmt (Θ_{Π_i}). Dieser Bedeckungsgrad ist eine Funktion der Fläche.

$$\Theta_{\Pi_i} = \frac{A}{A_{max}} \quad (4.5)$$

Der individuelle Bedeckungsgrad läuft von Null bis Eins und jeder Niveauschnitt wird durch eine Adsorptionsisotherme beschrieben. Die Langmuir Adsorptionsisotherme wstelt dabei eine Möglichkeit dar, um nicht-lineare Verläufe zu beschreiben.

$$\Theta_{\Pi_i} = \frac{A}{A_{max}} = \frac{k_{\Pi_i} \cdot c}{1 + k_{\Pi_i} \cdot c} \quad (4.6)$$

Kann ein Niveauschnitt nur zum Teil durch eine Funktion beschrieben werden, so kann man davon ausgehen, dass sich die Zuordnung zwischen Oberflächendruck und Oberflächenkonzentration mit steigender Konzentration oder Fläche verändert. Beispielsweise könnte ein Oberflächendruck zu Beginn ausschließlich durch die Monolage und im späteren Verlauf zusätzlich durch eine geänderte Struktur im Volumen beeinflusst werden.

In Abb.4.4 ist am Beispiel des Triton X-45 eine 3-dimensionale Darstellung mit den verschiedenen Schnitten gezeigt. Hieraus wird ersichtlich, dass die Niveauschnitte durch die begrenzte Fläche des Troges immer nur für einen kleinen Konzentrationsbereich bestimmt werden können. Zusätzlich ist die minimalste Fläche von 80 cm² weit vom Ursprung entfernt, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein linearer Abschnitt im Bereich kleinerer Flächen und Konzentrationen zu finden ist.

Zu guter Letzt beinhaltet jede Messung eine Kompression (Hinlauf) und eine Expansion (Rücklauf). Der Rücklauf wird nicht dargestellt, weil dies die Graphen unübersichtlich macht. Gewöhnlich verläuft die Expansion unterhalb der Kompression und folgt einem hyperbolischen Verlauf. Durch die ungleiche Wirkung einer Expansion und Kompression kann auf diese Weise eine Hysterese zwischen den Kurven bestimmt werden.

Die Filmwaage bietet hiernach eine Vielzahl von Projektionsflächen um Oberflächen zu charakterisieren. Im Folgenden werden zuerst die einzelnen Projektionen und die hieraus gefolgerten Ergebnisse dargestellt. Danach folgt die Beschreibung der Hysterese.

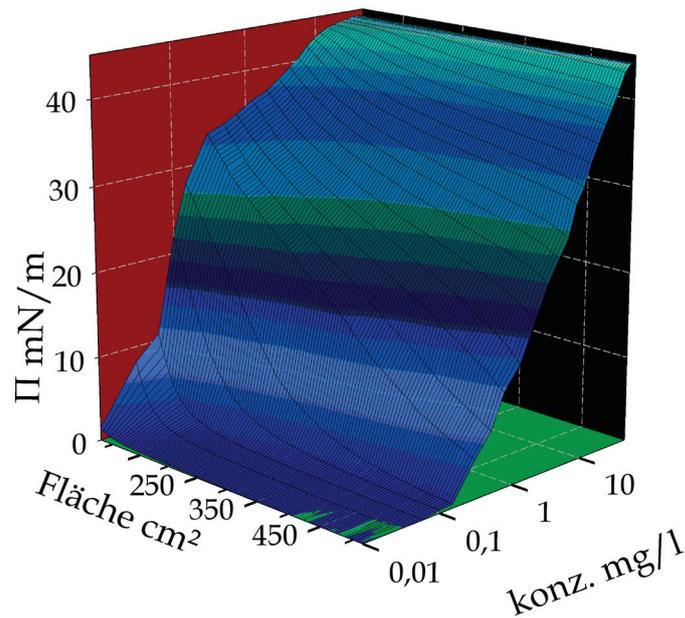


Abbildung 4.4: Erklärung der verschiedenen Darstellungsverfahren anhand der Substanz Triton X-45. Der Flächenplot stellt die gesamten Ergebnisse der Messreihe dar. Durch die Projektion der Daten auf die schwarz markierte Fläche, erhält man die Oberflächendruck-Flächen Isothermen wie sie vom Gerät aufgezeichnet werden. Eine Projektion auf die rot markierten Fläche ergeben die Ergebnisse der gewöhnlich verwendeten Tensiometrie und eine Abbildung auf die dunkel grüne Fläche ergibt die zuletzt im Text erwähnten Flächen-Konzentration Kurven.

4.2.1 Kompressionsgeschwindigkeit der $\Pi - A$ Isotherme

Die Komprimierung bei konstanter Stoffmenge zeigt, dass die Kompression einen Anstieg des Oberflächendruckes bewirkt. Der Schwarz-Plot zeigte, dass der vom Tensid aufgebaute wasserlösliche Film (Gibbs Layer) bei geringen Konzentrationen mit einem unlöslichen Film (Langmuir Layer) vergleichbar ist.

Für dieses Verhalten muss ein relativ stabiler Film vorhanden sein. Hierfür kann zum Beispiel eine hohe Kompressionsgeschwindigkeit verantwortlich sein, so dass den Molekülen keine Zeit zum Ausweichen in das Volumen gegeben wird [153]. Die Kompressionsgeschwindigkeit entspricht der Geschwindigkeit der Barriere. In der Literatur werden sowohl Geschwindigkeiten der Barriere von $200 \text{ cm}^2/\text{min}$ [154–157] als auch Geschwindigkeiten von $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ [142, 158, 159] angegeben. In Abb.4.5 a) ist der Einfluss der Geschwindigkeit auf die Änderung des Oberflächendruckes während einer Kompression zu beobachten. Aufgetragen ist die maximale Differenz des Oberflächendruckes während eines Zyklus.

Bei geringer Konzentration steigt die Differenz des Oberflächendruckes um 50 % an, wenn die Geschwindigkeit um den Faktor fünf erhöht wird. Bei hohen Konzentrationen sinkt der Unterschied auf 10 %. Es zeigt sich das unabhängig von der Geschwindigkeit eine komprimierbare Oberfläche vorliegt.

In Abb.4.5 b) ist als zweites Mittel zur Verdeutlichung dieser Abhängigkeit die Sub-

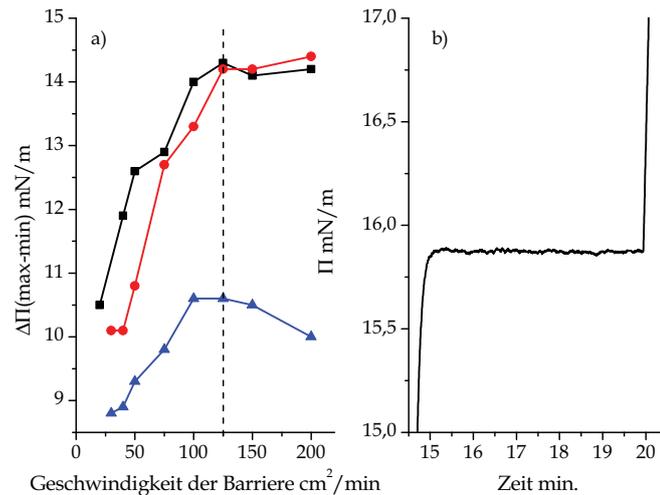


Abbildung 4.5: a) Oberflächendruckdifferenz während einer Kompression in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Barriere; ● Triton X-100 bei 3mg/l, ● bei 6mg/l und ● bei 12mg/l. b) Ausschnitt einer $\Pi - t$ Darstellung von E_6C_{16} mit einer Konzentration von 400nM und einer Geschwindigkeit von 50 cm^2/min . Die Kompression wurde bei einer Fläche von 181 cm^2 (35,5 % der Ausgangsfläche) für 5min gestoppt.

stanz E_6C_{16} gezeigt. In diesem Experiment wurde mit einer Geschwindigkeit von 50 cm^2/min die Fläche um 65 % verringert und der zugehörige Oberflächendruck über mehrere Minuten aufgezeichnet. Man erkennt dass der Oberflächendruck bei stehender Barriere konstant bleibt. Eine komprimierte Oberfläche verringert demnach nicht durch das Abtauchen von Molekülen ihre Oberflächenkonzentration und kann unabhängig von der gewählten Geschwindigkeit als stabiler Monofilm betrachtet werden.

Um die Abhängigkeit von der Kompressionsgeschwindigkeit auszuschließen, wurden sämtliche Messungen mit einer konstanten Geschwindigkeit von 100 cm^2/min durchgeführt. Der Einfluss der Temperatur wird durch die Temperierung auf 25 °C in allen Fällen als gleich betrachtet, so dass die unterschiedliche Reaktion auf die Kompression einzig durch die molekulare variierende Struktur erklärt werden können.

4.2.2 Fluoreszenz des Tetraphenylporphyrin

Eine zu starke Kompression zerstört den strukturellen Zusammenhang eines unlöslichen Films, so dass ein Schichtzusammenbruch entsteht (Kap.4.1). Bei löslichen Substanzen verhindert die Löslichkeit diesen Prozess. Aber einige Substanzen zeigen bei starker Kompression ein Plateau (s.Abb.4.2). In Abb.4.6 sind beispielhaft die Verläufe der Substanz E_6C_{16} dargestellt. Der zugehörige Oberflächendruck des Plateaus ist vergleichbar mit dem Oberflächendruck nach Erreichen der cmc. Es kann angenommen werden, dass die Oberfläche einer dichtesten Packung gleicht. Weil dieser Zustand eine Notwendigkeit für die Formierung von Mizellen ist, könnte das Tensid hypothetisch die Oberfläche in Form von Mizellen oder kleinerer Aggregaten (Premizellen) verlassen. Weiterhin beginnt das Plateau mit steigender Konzentration bei höheren Flächen und beim Erreichen der cmc fällt der Beginn des Plateaus

mit der maximalen Fläche zusammen. Um die Hypothese der Aggregatbildung zu bestätigen wurde die Wanderung einer Fluoreszenzsonde untersucht.

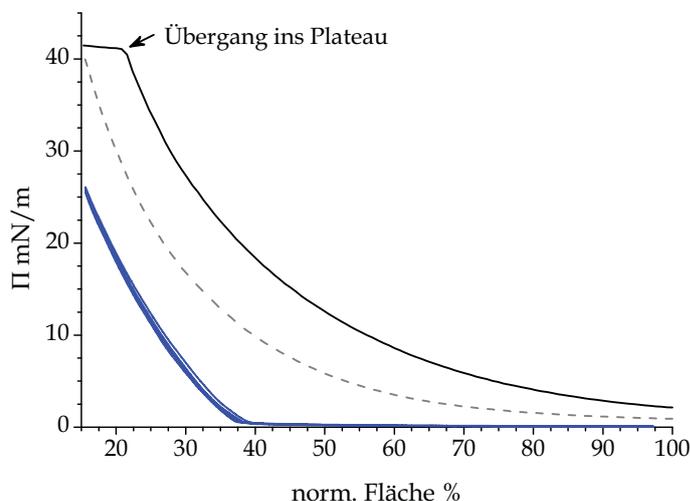


Abbildung 4.6: Isotherme von E_6C_{16} . • $79nmol$, mit Hinweis zum Übergang zu einem konstanten Oberflächendruck, welcher bei einer Kompression von ungefähr 75% stattfindet; • $54nmol$ Kurve beschreibt die größtmögliche Konzentration vor Erreichen des Plateaus; • $19nmol$, wiederholte Messung einer Konzentration (Zugabe erfolgte bei dieser einzelnen Messung aus Chloroform). Da die Änderungen gering sind, bleibt die Zusammensetzung der Oberfläche erhalten. Experimentelle Daten: $T = 25^\circ C$, Geschwindigkeit der Barriere: Im Fall der wässrigen Zugaben (schwarz und grau) $v = 50 cm^2/min$ im Fall des Lösungsmittels (blau) mit $v = 10 cm^2/min$ [149, In Anlehnung an das zugehörige Poster].

Als Sonde wurde Tetraphenylporphyrin (H_2TPP) (s.Abb.4.7), ein Derivat des Porphyrins, verwendet. Diese Moleküle weisen sowohl ähnliche Fluoreszenz- als auch Absorptionsspektren auf. Das Absorptionsspektrum wird durch die Soret-Bande dominiert und weist ab ca. 500 nm zusätzlich die Q_y - und Q_x -Banden auf. Die Aufspaltung der Q -Banden kann mittels der Punktgruppe erklärt werden. Durch die zwei protonierten Stickstoff-Atome ändert sich die Punktgruppe von D_{4h} zu D_{2h} . Aufgrund dessen nimmt die Entartung ab und der angeregte Zustand spaltet sich auf. Die Fluoreszenz erfolgt dagegen nach der Kasha-Regel gemeinhin aus dem niedrigsten angeregten Zustand, welche dem Q_x Zustand zugeordnet wird[160, 161].

Porphyrin-ähnliche Moleküle können an der Wasser/Luft-Grenzfläche einen stabilen Monofilm ausbilden und in vorhandene Deckschichten eingebaut werden[162, 163]. Die Fluoreszenzsonde ist demnach an die Grenzfläche gebunden und kann zur spektroskopischen Charakterisierung der Oberfläche eingesetzt werden[162]. Sie kann weiterhin genutzt werden, um die Stabilität des Films zu betrachten. Wegen des unlöslichen Charakters kann das Derivat des Porphyrins die Oberfläche nur durch äußere Hilfe verlassen. Der Transport durch ein einzelnes Monomer ist unwahrscheinlich, da das H_2TPP als zu groß betrachtet wird, so dass davon auszugehen ist, dass das Porphyrinderivat ausschließlich durch eine Mizelle oder durch andere Aggregatformen die Oberfläche verlassen kann. Nach dieser Vorstellung kann H_2TPP als Sonde zur Differenzierung von wandernden Monomeren und Aggregaten genutzt werden[149].

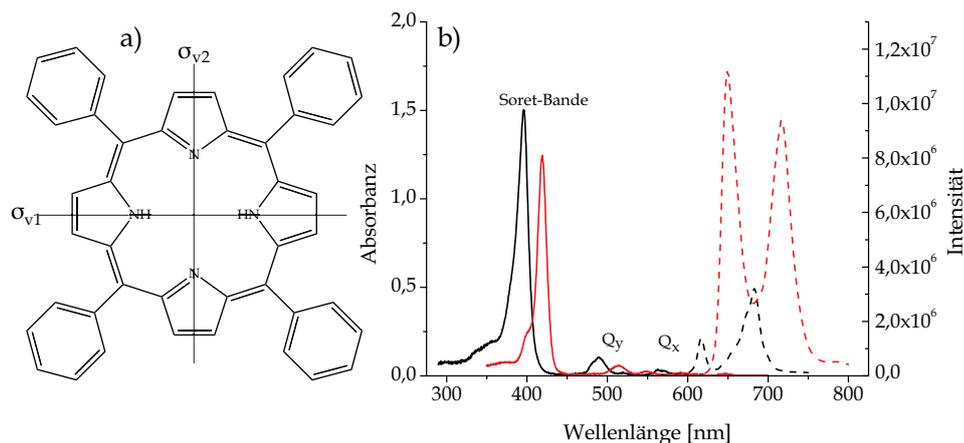


Abbildung 4.7: a) Struktur des Tetraphenylporphyrins; b) Darstellung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren (gestrichelt) von Porphyrin (schwarz) und H₂TPP (rot)

4.2.2.1 Untersuchungen der verschiedenen Wanderungsmechanismen

Um zu zeigen, dass sich bei wasserlöslichen Substanzen beim Erreichen des Plateaus Aggregate bilden, wird ein Gemisch aus H₂TPP und dem Tensid (E₆C₁₆) aus Chloroform/n-Hexan (4:6) auf die Oberfläche gespreitet. Dieses Tensid wurde gewählt, weil es eine außerordentlich hohe Oberflächenaktivität aufweist. Durch diese Eigenschaft reicht eine geringe Menge aus, um den Übergang ins Plateau zu erreichen (s. Abb. 4.6).

Das gewählte Gemisch aus Chloroform und n-Hexan verdunstet und spreitet auf der Oberfläche. Hierdurch verteilt sich die gesamte Zugabe auf der Oberfläche. Weiterhin wurde die typische Geschwindigkeit von 100 cm²/min auf 10 cm²/min gesenkt um ein vorzeitiges Abtauchen von Molekülen zu verhindern. Diese beiden Modifikationen gewährleisten, dass die Fluoreszenzsonde zu Beginn der Messung ausschließlich auf der Seite der Zugabe vorhanden ist und auf der anderen Seite nicht spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

Auf diese Weise kann die spektroskopische Detektion des Farbstoffes durch zwei Mechanismen erklärt werden. Auf der einen Seite kann der Kontakt zwischen Barriere und Oberfläche abbrechen, so dass der Film unter der Barriere hindurch gleitet. In diesem Fall liegt ein Leck vor und neben dem H₂TPP kann eine größere Menge des Tensids nachgewiesen werden. Ein Leck oder der Verlust an Substanz geschieht dabei in der Regel nicht während einer Kompression sondern durch eine längere Standzeit der Barriere [158].

Andererseits kann der Farbstoff innerhalb eines wasserlöslichen Aggregates transportiert werden. Die Prozesse können unterschieden werden, da ein Leck auch bei einem geringeren Oberflächendruck detektierbar ist. Der Transport dagegen ist an eine vollständig belegte Oberfläche gebunden. Dieser Prozess kann daher nur stattfinden, wenn die Oberfläche bis zum maximalen Oberflächendruck des Systems komprimiert wird.

Durch das Spreiten aus dem Lösemittel kann eine andere Oberflächenkonzentration als bei der Verwendung einer wässrigen Lösung vorliegen. Zur Bestimmung der Konzentration, ab der die Hyperbel in ein Plateau ausläuft, wurde eine Stammlösung aus E_6C_{16} ($54 \mu\text{M}$) und H_2TPP ($0,2 \mu\text{M}$) in kleinen Schritten gespreitet. Das Plateau wurde bei einer Zugabe von 1 ml und der maximalen Kompression erreicht. Erfolgt die Zugabe aus einer wässrigen Lösung wird das Plateau bei gleicher Stoffmenge und Kompression erreicht. Die Systeme sind demnach identisch.

Aus dem gewählten Stoffmengenverhältnis folgt, dass auf ein Farbstoffmolekül ungefähr 270 Moleküle des Tensides kommen. Im Fall nicht-ionischer Tenside besteht eine Mizelle aus mehreren tausend Molekülen[11], so dass angenommen wird, dass jede gebildete Mizelle mindestens ein Farbstoffmolekül transportiert.

Zur Überprüfung des Wanderungsprozesses wurde von der genannten Stammlösung ein Volumen von 1,2 ml auf die geöffnete Rückseite aufgetragen. Da sowohl der Oberflächendrucksensor als auch die Fluoreszenz eine Detektionsgrenze besitzen, wurde etwas mehr als die notwendige Menge verwendet. Die Detektionsgrenze des Oberflächendrucksensor in Kombination mit maximaler Kompression liegt bei ungefähr 10 nmol . Bei der Fluoreszenz kann durch die Anregung mit 405nm und bei einer Integration von 5sek konnte die Sonde ab einer Konzentration von 10^{-12} nachgewiesen werden.

Die aufgezeichneten Isothermen und zugehörigen Spektren sind in Abb.4.8 dargestellt. Obwohl alle Messungen das Plateau erreichen, kann der Anstieg des Oberflächendruckes und die Fluoreszenz ausschließlich bei der letzten Zugabe detektiert werden. Es kommt demnach zu einer verzögerten Wanderung der Fluoreszenzsonde innerhalb von Aggregaten. Es ist daher davon auszugehen, dass sich Mizellen von der Oberfläche lösen, aber zur Stabilisierung in der Nähe der Oberfläche bleiben. Messungen mittels Neutronenbeugung zeigten ebenfalls, dass eine Stabilisierung der Mizelle durch die Oberfläche stattfindet[71]. Dies liegt wiederum den Schluss nahe, dass die Aggregate stärkere Wechselwirkungen zur Grenzfläche als zur Subphase besitzen, und die Wanderung der Aggregate zur freien Oberfläche gehemmt ist und die Detektion erschwert ist

Der Oberflächendrucksensor auf der Seite des spektroskopischen Aufbaus detektiert ebenfalls erst nach Erreichen des Plateau einen ansteigenden Oberflächendruck. Demnach ist davon auszugehen, dass sich unterhalb des Grenzwertes ein stabiler unlöslicher Monofilm gebildet hat und erst durch die äußeren Gegebenheiten Moleküle aus der Oberfläche verdrängt werden.

Die Konsequenz ist eine sehr geringe Wasserlöslichkeit des verwendeten Tensides und es verknüpft die Mizellbildung mit der Sättigung der Oberfläche. Es ist weiterhin ein Indiz für die These, dass die Mizellbildung an der Oberfläche geschieht und die Oberflächenkonzentration bis zum Erreichen der cmc ansteigen muss.

Der Aufbau der Deckschicht ist demnach eine Grundvoraussetzung für die vielfältigen Eigenschaften der Tenside, so dass auch hierdurch nochmals die Wichtigkeit an einer detaillierten Charakterisierung der Deckschicht aufgezeigt wird.

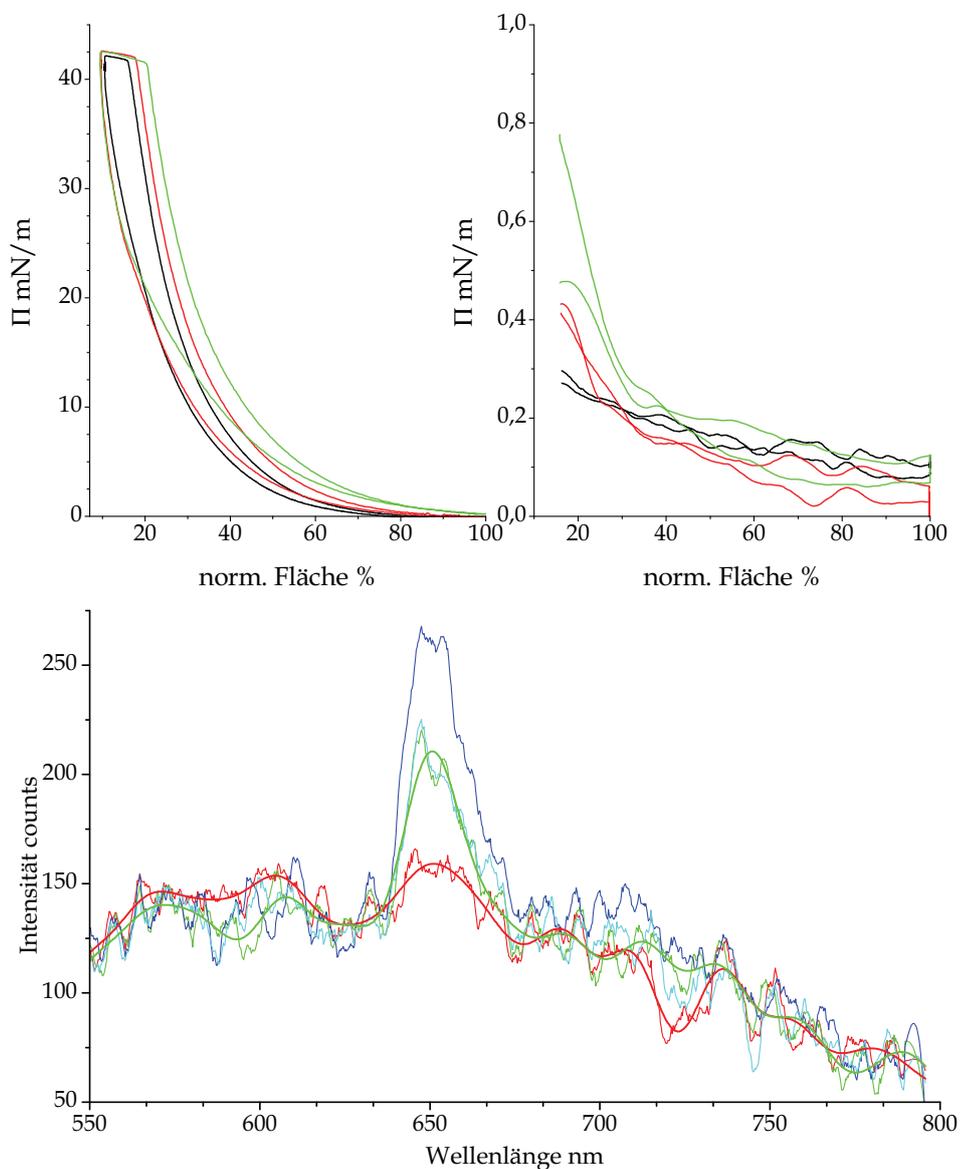


Abbildung 4.8: $\Pi - A$ Isothermen der einzelnen Zugaben; ●: 43nmol, ●: 54nmol, ●: 65nmol. v.l.n.r. Darstellung der $\Pi - A$ Isotherme der gespreiteten Menge, $\Pi - A$ Isotherme der anderen Seite. Unten geglättete und nicht korrigierte Fluoreszenzspektren (Integrationszeit 5sek und über 5 Spektren gemittelt, Ausgangsleistung 40mW,). ●: 54nmol und die restlichen Farben sind Spektren der 65nmol Zugabe nach der ersten und folgenden Kompressionen.

4.2.3 Einführung eines Modells als Grundlage der $\Pi - A$ Isotherme

Die Resultate des Schwarz-Plotes zeigten, dass bei niedrigen Konzentrationen ein unlöslicher Film vorliegt. Aus dem Grund wird zu Beginn das Modell des Langmuir-Filmes betrachtet[140]. Da das Verhalten mit steigender Konzentration vom unlöslichen System abweicht wird die Löslichkeit in das Modell integriert.

Beim Langmuir-Film, bzw. Langmuir-Layer handelt es sich um eine unlösliche Monolage. In dieser Monolage liegt eine homogene Verteilung der Moleküle vor und die Stoffmenge entspricht der zugegebenen Menge. Dies bedeutet, dass der Film auf dem Lösungsmittel, in diesem Fall Wasser, schwimmt und die Kompression ausschließlich eine Änderung der Wechselwirkungen ($\Delta\zeta$) in der Oberfläche bewirkt. Demnach ändert sich die eigentliche Lösung nicht und die Oberfläche wird während der Kompression als eine separate Phase behandelt. (s. Abb.4.9).

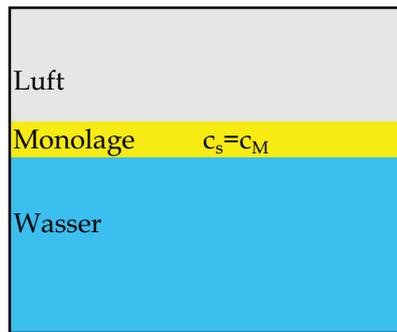


Abbildung 4.9: Idealisierte Darstellung eines Langmuir-Filmes. Die Oberflächenkonzentration c_s entspricht dabei der Konzentration in der Monolage c_M

Betrachtet man hiernach die Definition des Oberflächendruckes(Gl. 3.5) müssen die Indizes zur Beschreibung der Kompression-Isotherme angepasst werden. Der geänderte Oberflächendruck, ausgelöst durch die Kompression, beschreibt nicht die Differenz zwischen reinem Lösemittel und Lösung sondern zwischen der Monolage des Lösemittels und der Lösung.

$$\Pi = \Pi_M = \gamma_{MLM} - \gamma_{MLsg} \quad (4.7)$$

Da es sich beim Lösemittel um ein homogenes System handelt, gleicht die Zusammensetzung der Oberfläche dem Volumen.

$$\Pi_M = \gamma_{LM} - \gamma_{MLsg} \quad (4.8)$$

Da ein Langmuir Film ausschließlich aus einem unlöslichen Film besteht, wird angenommen, dass der Oberflächendruck eine Funktion der Oberflächenkonzentration ist.

$$\Pi_M = f(c_M) \quad (4.9)$$

Eine Änderung der Oberflächenkonzentration gleicht einer geänderten Umgebung. Die Kompression bewirkt ebenfalls eine Änderung der Umgebung ($\Delta\zeta$). Diese Änderungen werden zunächst modellhaft beschrieben.

$$\begin{aligned} \Delta\zeta = & \Delta\zeta_{LM/Subst.} + \Delta\zeta_{LM/LM} + \Delta\zeta_{Subst./Subst.} \\ & + \Delta\zeta_{Subst./LM_{bulk}} + \Delta\zeta_{LM/LM_{bulk}} + \Delta\zeta_{LM_{bulk}/LM_{bulk}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Dabei beschreiben die Terme welche Moleküle nebeneinander liegen. Hierbei wird nicht nur zwischen dem Lösemittel (LM) und der Substanz ($Subst.$) unterschieden sondern auch zwischen der Monoschicht und dem Bulk ($bulk$). Die Unterscheidung Lösemittel im Bulk und in der Monolage ist modellhaft und basiert auf der Annahme, dass der Sensor nur die Wirkung der Kräfte innerhalb der Monolage misst. Der Einfluss der der Subphase (Bulk) wird daher nur teilweise vom Sensor wahrgenommen. Die Komprimierung beeinflusst die Inkremente auf unterschiedliche Weise.

Da das Lösemittel die Oberfläche beim Komprimieren verlässt, nimmt dieser Term mit der Kompression ab. Wegen der Massenerhaltung und der sehr großen Anzahl an Wassermolekülen ändert sich die Umgebung Richtung Bulk nicht. Diese Terme werden als konstant angenommen.

$$\Delta\zeta_{Subst./Subst.} \wedge \Delta\zeta_{LM/Subst.} \gg \Delta\zeta_{LM/LM} \wedge \Delta\zeta_{LM/LM_{bulk}} \quad (4.11)$$

$$\Delta\zeta_{Subst./LM_{bulk}} = konst. \quad (4.12)$$

$$\Delta\zeta_{LM_{bulk}/LM_{bulk}} = konst. \quad (4.13)$$

Somit beschränken sich die Änderungen auf folgende Terme.

$$\Delta\zeta = \Delta\zeta_{Subst./Subst.} + \Delta\zeta_{LM/Subst.} \quad (4.14)$$

Durch das Abtauchen des Lösemittels nimmt der zweite Term mit steigender Kompression ab. Es gilt daher für starke Komprimierungen.

$$\Delta\zeta = \Delta\zeta_{Subst./Subst.} \quad (4.15)$$

Durch diese Näherung ist die Änderung des Druckes mit der Fläche bei hoher Kompression unabhängig vom Lösemittel. Aufgrund dessen ist ein Langmuir-Layer unabhängig vom Lösemittel bei fortschreitender Kompression ähnliche Verläufe aufweisen.

Diese Vorstellung wird bei der Untersuchung von Modellmembranen vorausgesetzt, da man den pH-Wert oder den Salzgehalt modifiziert, um die Löslichkeit der zu untersuchten Substanz zu ändern[164–166]. Es wird ebenfalls bei der Bestimmung der Oberflächenkonzentration für schlechtlösliche Substanzen nach dem Schwarz-Plot vorausgesetzt, weil die Änderung des Oberflächendruckes während der Kompression ausschließlich durch den Anstieg der Oberflächenkonzentration basiert. Der Einfluss des Bulks, bzw. des Lösemittels auf den Oberflächendruck wird demnach als gering eingestuft[150, 167].

4.2.3.1 Einbeziehung der Löslichkeit

Durch die Erhöhung der Konzentration kann nicht davon ausgegangen werden, dass weiterhin die gesamte Zugabe in die Deckschicht wandert, sondern wegen der hydrophilen Eigenschaften ebenfalls in der Subphase vorhanden ist. Der bisher verwendete Langmuir-Film beschreibt demnach eine ideale Grenzfläche und die Erweiterung (Gibbs-Film) ist mit einer realen Grenzfläche vergleichbar[10, 140]. D.h. die Löslichkeit bewirkt beim Gibbs-Film, dass zwischen Monolage und Volumen keine klar definierte Grenze gezogen werden kann (s.Abb.4.10 a)). Der experimentelle Aufbau komprimiert jedoch ausschließlich eine begrenzte Schichtdicke, so dass nicht die vollständige Grenzfläche während des Experimentes beeinflusst wird. Der vorherrschende Konzentrationsgradient wird demnach modellhaft in zwei miteinander wechselwirkende Bereiche geteilt (s.Abb.4.10 b)). Die Barriere komprimiert dabei eine dem Langmuir-Film ähnliche Monolage auf einem grenzflächennahen Bereich (gB). Dieser beeinflusst ebenfalls den Oberflächendruck.

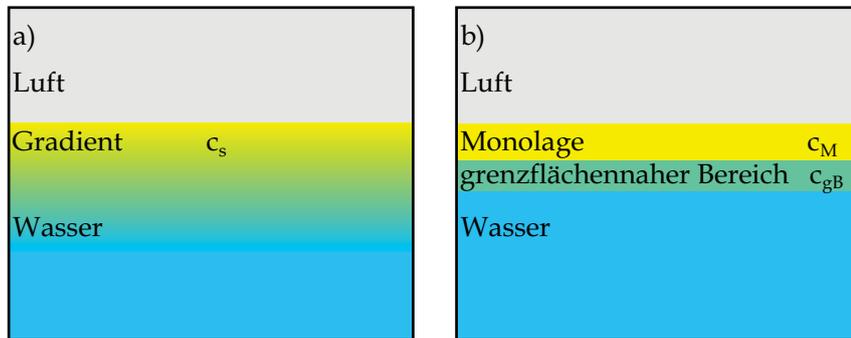


Abbildung 4.10: Modellierung des Konzentrationsgradienten in eine zweigeteilte Oberfläche. a) Darstellung eines Gibbs-Filmes durch einen, in die Lösung gerichteten, Konzentrationsgradienten; b) Da eine Kompression nur die Oberfläche beeinflusst stellt man den Konzentrationsgradienten durch eine Monolage auf einem grenzflächennahen System dar.

Dieser Ansatz ist mit dem subsurface Modell vergleichbar. Dieses Modell betrachtet die Diffusion von Tensiden zu einer Grenzfläche, indem das Molekül zuerst aus dem Bulk in ein grenzflächennahes Gebiet diffundiert und von dort an die Grenzfläche adsorbiert[12]. Ein grenzflächennaher Bereich wird auch bei der Charakterisierung durch Neutronenreflektometrie gefunden[73].

Durch diese Trennung der Deckschicht in eine Monolage und einen grenzflächennahen Bereich wird der Oberflächendruck modellhaft durch die Summe beider einzelnen Terme beschrieben.

$$\Pi = \Pi_M + \Pi_{gB} \quad (4.16)$$

Da der Oberflächendruck sowohl von der Kompression und der Konzentration abhängt, müssen auch die indizierten Terme von diesen Parametern abhängen. Unter der Annahme, dass sich der grenzflächennahe Bereich während der Kompression nicht ändert, wird dieses Inkrement unabhängig von der Kompression betrachtet.

$$\Pi(c, A) = \Pi_M(c, A) + \Pi_{gB}(c) \quad (4.17)$$

Für den Oberflächendruck wurde ein funktioneller Zusammenhang zur Oberflächenkonzentration gefordert. Die einzelnen Inkremente des Oberflächendruckes werden daher ebenfalls durch Funktionen der zugehörigen Konzentrationen beschrieben.

$$\Pi_M = f(c_M) \quad (4.18)$$

$$\Pi_{gB} = f(c_{gB}) \quad (4.19)$$

Für den messbaren Oberflächendruck, unter Vernachlässigung der Kompression, gilt:

$$\Pi = f(c_s) = f(c_M) + f(c_{gB}) \quad (4.20)$$

Betrachtet man in diesem Sinne nochmals den Verlauf der Oberflächenspannung mit der Konzentration (s.Abb.3.3), können die drei Bereiche durch den stetigen Aufbau der einzelnen Inkremente beschrieben werden.

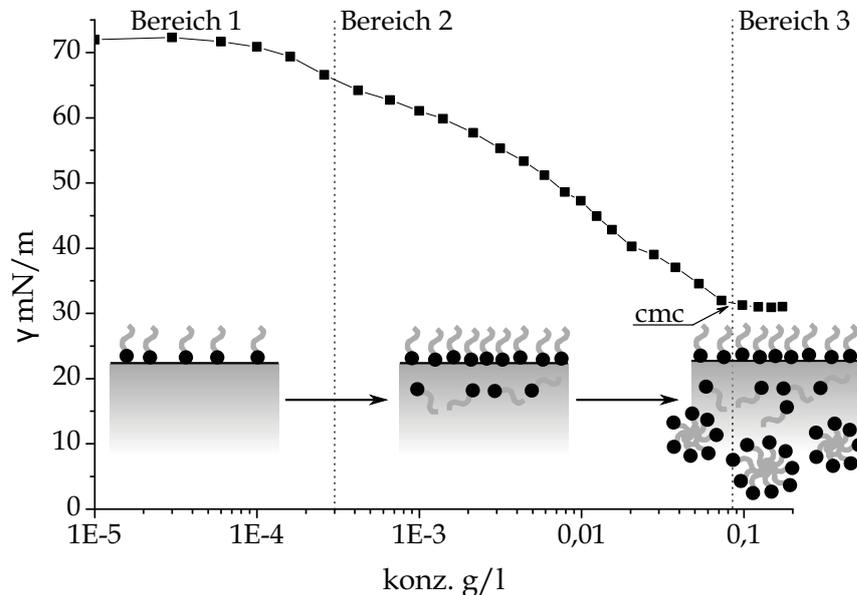


Abbildung 4.11: Aufbau der obersten Deckschicht und des grenzflächennahen Bereichs mit steigender Konzentration.

Da sich im ersten Bereich ($c_I \ll cmc$) die Oberflächenspannung nur geringfügig ändert, aber ein komprimierbarer Oberflächenfilm entsteht, steigt zu diesem Zeitpunkt ausschließlich die Konzentration der Monolage an. Wegen des fehlenden grenzflächennahen Bereichs wurde dieser Film mit einer Langmuir-Schicht verglichen. Es gilt für den Oberflächendruck.

$$\Pi(c_I) = \Pi_M(c_I) \quad (4.21)$$

Beim Übergang zum zweiten Bereich verringert sich die Wahrscheinlichkeit, weitere Moleküle in die Grenzfläche einzubauen. Durch einen Anstieg der Konzentration ändert sich zusätzlich die Zusammensetzung des grenzflächennahen Bereichs. Im Fall

einer vollständig belegten Oberfläche ändert sich beispielsweise ausschließlich der Bereich unterhalb der komprimierbaren Grenzfläche. Ändert die Zugabe die Konzentration der komprimierbaren Deckschicht nicht, liegt die gleiche Konzentration wie zuvor vor und die aufgezeichneten Kompressionsisotherme sind identisch. In diesem Beispiel entsteht der Anstieg des Oberflächendrucks im Gleichgewichtszustand durch den grenzflächennahen Bereich. Es gilt:

$$\Pi(c_0)_{gB} < \Pi(c_1)_{gB} \quad \wedge \quad \Pi_M(A_i, c_0) = \Pi_M(A_i, c_1) \quad (4.22)$$

Demnach kann der in Abb.3.3 gezeigte lineare Anstieg durch die Kombination einer vollständig belegten Oberfläche und dem Aufbau des grenzflächennahen Bereichs dargestellt werden. Die Restrukturierung des Bulks welche hierzu gefordert wurde (s.Kap.3.2.1), wird in diesem Modell mit dem grenzflächennahen Bereich gleichgesetzt.

Der dritte Bereich ($cmc < c_{III}$) ist durch die Mizellbildung, bzw. durch eine unendliche Löslichkeit des Tensides, geprägt. Diese Löslichkeit führt zu einem Abbau der Monolage, so dass der Oberflächendruck dem Inkrement des grenzflächennahen Bereichs entspricht.

$$\Pi(c_{III})_{gB} = \Pi(c_{III}) \quad \Rightarrow \quad \Pi_M(A_i, c_{III}) = 0 \quad (4.23)$$

Zusammenfassend können die Merkmale der tensiometrischen Messung auch in diesem Modell wiedergefunden werden. Der erste Bereich geringer Änderungen wird durch den Aufbau der komprimierbaren Monolage beschrieben. Die folgende Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Konzentration kann mit dem Aufbau des grenzflächennahen Bereichs verglichen werden. Der spätere Übergang zum konstanten und von der Kompression unabhängigen Oberflächendruck kann durch den Abbau der Monolage auf Kosten des grenzflächennahen Bereichs erklärt werden.

Wie beim Langmuir-Film wird im Folgenden die Änderung der näheren Umgebung für das zuvor beschriebene Modell betrachtet. Durch den eingeführten grenzflächennahen Bereich müssen zusätzliche Terme bei der Kompression beachtet werden.

$$\begin{aligned} \Delta\varsigma = & \Delta\varsigma_{LM/Subst.} + \Delta\varsigma_{LM/LM} + \Delta\varsigma_{Subst./Subst.} \\ & + \Delta\varsigma_{Subst./LM_{gB}} + \Delta\varsigma_{Subst./Subst._{gB}} + \Delta\varsigma_{LM/LM_{gB}} \\ & + \Delta\varsigma_{LM_{gB}/LM_{gB}} + \Delta\varsigma_{Subst._{gB}/LM_{gB}} + \Delta\varsigma_{Subst._{gB}/Subst._{gB}} \end{aligned} \quad (4.24)$$

Wie beim Langmuir Film werden die Änderungen des Lösungsmittels in der Monolage, im Bulk und nun zusätzlich im grenzflächennahen Bereich vernachlässigt (s. Kap. 4.2.3).

$$\Delta\varsigma = \Delta\varsigma_{LM/Subst.} + \Delta\varsigma_{Subst./Subst.} + \Delta\varsigma_{Subst./Subst._{gB}} \quad (4.25)$$

Die zuletzt vernachlässigten Terme des grenzflächennahen Bereichs ändern somit nicht die Form der Isotherme, aber ändern sich mit der Konzentration, so dass sie

die Kurve zu höheren Oberflächendrücken verschieben. Auf diese Weise ordnen wir die unterschiedlichen Terme den indizierten Parametern zu.

$$\Delta\Pi_M(A, c) \propto \Delta\zeta_{LM/Subst.} + \Delta\zeta_{Subst./Subst.} + \Delta\zeta_{Subst./Subst.gB} \quad (4.26)$$

$$\Pi_{gB}(c) \propto \Delta\zeta_{Subst.gB/LMgB} + \Delta\zeta_{Subst.gB/Subst.gB} \quad (4.27)$$

Im entwickelten Ansatz ist demnach die Möglichkeit enthalten, sowohl Langmuir ähnliche Systeme als auch vollständig lösliche Systeme zu beschreiben. Durch den Bezug zur tensiometrischen Messung wird ersichtlich, dass die Inkremente nacheinander aktiv werden. D.h. bei sehr geringen Konzentrationen überwiegt die Wirkung der Monolage, aber bei hohen Konzentrationen dominiert der grenzflächennahe Bereich. Da diese Bereiche je Molekül unterschiedlich angesprochen werden können, ist die inkrementelle Darstellung des Oberflächendruckes sehr vielfältig und sowohl physikalische als auch strukturelle Einflüsse fließen in das System ein.

4.2.4 Betrachtung der Kompression unabhängig von der Konzentration

Da der Einfluss der komprimierbaren Oberfläche auf den Oberflächendruck konzentrationsabhängig ist, können Moleküle anhand ihrer Anreicherung an der Grenzfläche kategorisiert werden. Dies erfolgt mithilfe eines Oberflächenanreicherungskoeffizienten (f_s), welcher die Wirkung der Moleküle während einer Kompression auf den Oberflächendruck beschreibt. Er wird durch das Verhältnis aus maximaler Differenz des Oberflächendruckes während einer Kompression und dem maximal erreichbaren Oberflächendruck des Systems im Gleichgewicht definiert. D.h. je größer der Wert, desto stärker lässt sich die Monolage komprimieren. Der Wirkfaktor eines Tensides ist größer Null, weil es sich an der Grenzfläche anlagert.

$$f_s(c) = \frac{\Delta\Pi_{max}(c)}{\Pi_{max}} \quad (4.28)$$

$$f_s(Tensid) > 0 \quad (4.29)$$

Je dominanter die Monolage ausgebildet ist, desto stärker steigt der Oberflächendruck innerhalb eines Kompressionszyklus an. Tenside mit geringer Affinität zur Monolage, bzw. welche sich gut in Wasser lösen, ändern stattdessen den von der Kompression unbeeinflussten grenzflächennahen Bereich, so dass man Tenside anhand ihres Wirkfaktors kategorisieren kann. Dieser Parameter hängt dabei jedoch vom Experiment ab, da die Änderung des Oberflächendruckes von der Stärke der Kompression abhängt. Im Folgenden wurde der Wirkfaktor für eine Kompression von 85% bestimmt.

$$f_s(\text{Tensid}_1) < f_s(\text{Tensid}_2) \quad (4.30)$$

$$c_M(\text{Tensid}_1) < c_M(\text{Tensid}_2) \quad (4.31)$$

$$f_s = f(c_M) \quad (4.32)$$

Wegen der Abhängigkeit des eingeführten Koeffizienten von der vorhandenen Stoffmenge, wird zur Vereinfachung im Folgenden ausschließlich der maximal detektierbare Wirkfaktor genutzt.

4.2.4.1 Ein Wirkfaktor von null

Ein Gemisch aus Isopropanol und Wasser stellt eine ideale Mischung dar. Hierbei ist die Zusammensetzung der Oberfläche zu jedem Punkt der Messung identisch zum Mischverhältnis. Die Kompression ändert daher die Grenzflächenkonzentration nicht, so dass der Wirkfaktor null ist. In diesem Fall wird der messbare Oberflächen- druck nur durch das Inkrement des grenzflächennahen Bereichs beschrieben. Solch ein Verhalten treffen wir bei grenzflächenaktiven Molekülen in Grenzgebieten. Zu einem kann die Konzentration zu gering sein, so dass ein Komprimieren der Oberfläche einen nicht nachweisbaren Einfluss hat. Auf der anderen Seite liegt der Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration. Ab dieser Konzentration löst sich das Tensid als Mizelle zu beinahe grenzenloser Menge in der wässrigen Phase. Das Maltosid in Abb.4.2 b) zeigt über den gesamten Messbereich einen fast horizontalen Verlauf, dieses Tensid besitzt daher nur eine schwach ausgeprägte Monolage.

4.2.4.2 Ein Wirkfaktor von größer null

Der Wirkfaktor verschiedener Substanzen ist in Tab.4.1 aufgelistet. Sämtliche Tenside zeigen wie erwartet Werte die größer als null sind, so dass jedes System zur Ausbildung einer komprimierbaren Oberfläche neigt. Weiterhin ist eine Differenzierung der Substanzen möglich.

Beispielsweise kann anhand der Alkylphenoethoxylate und der sekundären Fettalkoholethoxylaten die Abhängigkeit des Wirkfaktors vom EO-Grad betrachtet werden. Der Wirkfaktor nimmt mit Vergrößerung der hydrophilen Kette ab. Die verschiedenen Verzweigungsgrade der Substanzreihe E_8C_{10} zeigen eine ansteigende Oberflächenaktivität welche gegen einen Grenzwert von 0,5 strebt. Eine weitere Erhöhung des Verzweigungsgrades modifiziert demnach nicht mehr die Oberflächenstruktur.

Die Trends der reinen FAEOs sind dagegen nicht eindeutig. Beispielsweise besitzt das langkettigste Tensid einen konstanten Wirkfaktor von eins. Der hydrophobe Part ist demnach so dominierend, dass der hydrophile Part keinen Einfluss auf die Oberfläche hat. Es zeigt sich jedoch, dass eine Abhängigkeit vom EO-Grad mit kleiner werdender hydrophoben Kette zu erkennen ist. Bei FAEOs auf Basis des Dodecyls ist eine klare Abnahme des Wertes mit dem EO-Grad zu erkennen. Beim kürzesten

Tabelle 4.1: Maximaler Wirkfaktor (f_s^{max}) einiger Tenside. Industrielle Produkte sind fett geschrieben; ** APEOs

EO-Anzahl	C-Kette	ν	f_s^{max}
4	14	0,43**	0,65
7	14	0,43**	0,5
10	14	0,43**	0,4
12	14	0,43**	0,38
6	12	0,5*	0,4
10	12	0,5*	0,38
8	12	0	0,55
8	10	0,4	0,5
8	10	0,3	0,53
8	10	0,1	0,4
8	10	0	0,31; 0,38
4	10	0	0,34
4	12	0	0,81
4	14	0	0,99
6	10	0	0,46
6	12	0	0,66
6	14	0	0,98
6	16	0	0,98
8	10	0	0,68
8	12	0	0,54
8	14	0	0,89
8	16	0	1

Fettalkohol ist der Trend jedoch andersherum, wodurch die Vermutung nahe liegt, dass in diesem Fall der hydrophile Part die Oberflächenaktivität kontrolliert..

Vergleicht man industrielle mit reinen FAEOs erkennt man, dass alle industriellen Produkte einen Versatz zu kürzeren EO-Ketten aufweisen. Die technischen Produkte zeichnen sich durch eine Vielzahl von unterschiedlichen EO-Graden aus, die sich alle in ihrer Löslichkeit unterscheiden. Es ist daher davon auszugehen ist, dass die Oberfläche über einen anderen Aufbau verfügt, als bei einer reinen Substanz mit der gleichen mittleren EO-Zahl. Die Schaumfraktionierung nutzt ebenfalls die unterschiedliche Löslichkeit zur Entfernung des reinen Fettalkohols aus. Sie kann weiterhin die Verteilung des Polymers innerhalb einer Lösung verändern[131].

Es leitet sich ab, dass der Parameter der Oberflächenaktivität, ähnlich dem HLB-Wert, sich zur Kategorisierung von Tensiden eignet. Tab.4.2, angelehnt an die Kategorien des HLB-Wertes[12], kann als Vorschlag betrachtet werden.

Die Bereiche sollten nicht mit dem System nach Griffin als vollständig gleichwertig betrachtet werden, weil sich die bestimmte Oberflächenaktivität auf ein wässriges System beschränkt. Zum Beispiel können Substanzen, die nur als Mizelle löslich sind und Stoffe welche am Ende ein Mehrschichtsystem bilden, mit dieser Methode nicht unterschieden werden, da beide einen Wert von Eins erreichen werden. Handelt es

Tabelle 4.2: Kategorisierung von grenzflächenaktiven Substanzen nach ihrer Oberflächenaktivität. Die Tabelle ist als Vorschlag zu verstehen und muss durch zusätzliche praktische Versuche optimiert werden. Angelehnt an [12][S.340 Tab.9.8].

f_s^{max}	Anwendungsbereich	Grund
0 – 0,2	Lösungsvermittler	Nur geringe Oberflächenaktivität, aber der Bulk wird beeinflusst.
0,2 – 0,6	Waschmittel	Sowohl die Grenzfläche, als auch der Bulk werden modifiziert.
0,6 – 0,8	O/W Emulgator	Die Substanz löst sich, aber bevorzugt die Grenzflächen zu anderen Medien.
0,8 – 1	Netzmittel	Löslichkeit nimmt zu Gunsten der Beeinflussung der Grenzfläche ab.
1 – x	W/O Emulgator	Die Substanz befindet sich primär an den Grenzflächen.

sich jedoch um unlösliche Moleküle welche in einem Schichtzusammenbruch enden kann der Oberflächendruck über den maximal erreichbaren Gleichgewichtswert steigen.

Die Methode eignet sich viel mehr zur Differenzierung wässriger Systeme. Ein Ansatz in diese Richtung wäre zum Beispiel die Kategorie des Waschmittels nach den Einsatzgebieten zu unterteilen. Denkbar wären Gebiete wie Reinigung von Textilien in wässrigen Medium oder Oberflächenreinigung von harten Oberflächen.

4.2.5 Funktionelle Beschreibung einer Isotherme bei geringen Konzentrationen

Das entwickelte Modell geht davon aus, dass die Oberfläche bei geringer Konzentration einem 2-dimensionalen Gas gleicht (s.Kap.4.1). Der Oberflächendruck könnte demnach durch eine angepasste ideale Gasgleichung beschrieben werden.

$$\Pi = c_s \cdot RT \quad (4.33)$$

$$\Pi = c_M \cdot RT \quad (4.34)$$

wobei der Ausdruck c_M durch die Stoffmenge und der Fläche substituiert werden kann.

$$\Pi = \frac{nRT}{A} \quad (4.35)$$

Eine reale Monolage wird diese Gleichung nur ansatzweise erfüllen, so dass die Gleichung modifiziert wird. Die Änderungen basieren vor allem auf der Flexibilität der einzelnen Moleküle. Weiterhin beschränkt sich die Gleichung ausschließlich auf die Betrachtung einer Monolage, aber durch die Deformierung der Moleküle kann es zu einer Änderung der Schichtdicke kommen. Eine Änderung der Schichtdicke bedeutet

wiederum, dass die Moleküle zusätzlich zur 2-dimensionalen Ebene auch in der dritten Dimension ihre Position ändern können. Durch dieses Abtauchen einzelner Gruppen ändert sich beispielsweise die Effizienz im Senken der Oberflächenspannung, so dass Korrekturen notwendig sind. Um diesen Effekt auf einfache Weise zu beschreiben, wird in einem numerischen Ansatz der Exponent der Fläche variabel gestaltet. Auf diese Weise ändert sich die Steigung der Isotherme.

$$\Pi = \frac{nRTf}{A^x} \quad (4.36)$$

Die Konstante f wird in diesem Fall benötigt, um die Einheiten gleich zu halten. Eine Änderung des Exponenten zu Zahlen größer als Eins bewirkt, dass die Kurve bei kleinen Flächen steiler und bei großen Flächen flacher verläuft. Die Differenz zwischen dem idealen Verhalten und diesem technischen Ansatz entspricht demnach einer Potentialkurve, so dass die Abweichung vom Ideal auf anziehende und oder abstoßende Kräfte zurückgeführt werden können.

Weiterhin ist es möglich wie beim Übergang vom idealen zum realen Gas ein Eigenvolumen (b) und kohäsive Wechselwirkungen in Form eines kohäsiven Drucks (Π_s) einzubeziehen.

$$\Pi = \frac{nRT}{A-b} - \frac{400m}{A^{3/2}} \quad (4.37)$$

Der Faktor m entspricht der Anzahl an CH_2 -Gruppen im hydrophoben Part und der Vorfaktor stellt Funktionskonstante dar[61].

Eine weitere Möglichkeit ist die Umformung der Frumkin-Gleichung, um den Verlauf einer Isotherme zu beschreiben. Bei dieser Umformung wird gewöhnlich mit der molaren Fläche gearbeitet[61], jedoch kann stattdessen auch die Änderung der Stoffmenge verwendet werden.

$$\Pi(A) = -RT \cdot \Gamma_{max} \ln \left(1 - \frac{c_M \cdot A_0}{A \cdot \Gamma_{max}} \right) \quad (4.38)$$

Bei dieser Darstellung bezeichnet c_M die Oberflächenkonzentration bei maximaler Fläche (A_0). Weiterhin wird angenommen, dass die maximale Grenzflächenkonzentration (Γ_{max}) der maximalen Oberflächenkonzentration entspricht. Die eingestellte Fläche kann dabei um das molare Eigenvolumen der Moleküle modifiziert werden.

$$\Pi(A) = -RT \cdot \Gamma_{max} \ln \left(1 - \frac{c_M \cdot A_0}{(A - (b \cdot c_M \cdot A_0)) \cdot \Gamma_{max}} \right) \quad (4.39)$$

Die Gleichung beinhaltet die Annahmen, dass sich die Oberflächenkonzentration proportional zur Fläche ändert und es sich weiterhin um ein zwei-dimensionales System handelt. Die Erweiterung mit einem konstanten molaren Eigenvolumen setzt

eine starre Ausrichtung der Moleküle voraus. Daher wird die Bildung von wasserlöslichen Aggregaten, Phasenübergänge oder Schichtzusammenbrüche innerhalb der Komprimierung ausgeschlossen[168].

Da dieses System nur bei geringen Konzentration verwendet werden kann, stellt die Bestimmung der Grenzflächenkonzentration ein Problem dar. In diesem Bereich weist das System bei offener Fläche keine Änderung der Oberflächenspannung auf, so dass die Überschusskonzentration nicht mithilfe der Gibbs Adsorptionsisotherme bestimmt werden kann.

4.2.5.1 Experimentelle Bestimmung der Grenzflächenkonzentration

Im Experiment erfolgt die Zugabe des Tensides grundsätzlich auf einer Seite. Diese Seite wird als Vorderseite bezeichnet. Während der Zugabe und für eine bestimmte Zeit darüber hinaus (3 min) wird die Lösung gerührt, so dass es zu einer homogenen Verteilung kommt. Komprimiert die Barriere die Vorderseite wird die Rückseite gleichzeitig vergrößert. Die Vergrößerung dieser Oberfläche bewirkt eine Abnahme des dortigen Bedeckungsgrades, so dass das Gleichgewicht gestört wird. Aufgrund dessen verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Bulk und Oberfläche in Richtung der Oberfläche (s. Abb.4.12). Es wird daher angenommen, dass sich bei geringen Stoffmengen während eines Kompressionszyklus alle Moleküle an den Grenzflächen anlagern und durch die Kompression der jeweilige Seite detektierbar ist.

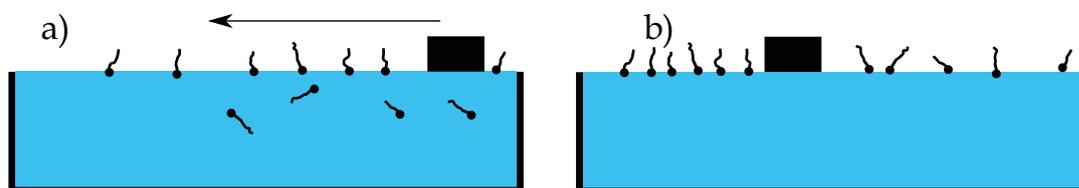


Abbildung 4.12: Schematische Anreicherung an der erzeugten Grenzfläche. a) Nach Zugabe bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Grenzfläche und Bulk aus. b) Durch die Bewegung der Barriere wird der Oberflächenfilm verdichtet und auf der Rückseite wird die neue Fläche vom restlichen Tensid aus dem Bulk belegt.

Im Verlauf der Experimente wurde bei kleinen Konzentrationen keine Änderung des Oberflächendruckes auf der Rückseite festgestellt. Wie beim Experiment mit H_2 TPP (4.2.2.1) erwähnt, wird die Rückseite stärker komprimiert, so dass tatsächlich geringere Menge detektierbar sind. Es wird geschlussfolgert, dass in diesem Konzentrationsbereich die Gesamtmenge an Tensid auf der Vorderseite adsorbiert. Aus dem Grund wurde die zugegebene Stoffmenge in eine Oberflächenkonzentration umgerechnet und in Gl.4.39 eingesetzt. Zwei beispielhafte Ergebnisse sind in Abb.4.13 a) dargestellt.

Ein weiterer Ansatz normiert die Fläche des Troges auf die zugegebene Menge. Durch diese Umformung beginnt jede Kurve bei einer anderen Fläche. Nach diesem Ansatz besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Oberflächenkonzentration und Oberflächendruck, solange sich die gesamte Menge auf der Oberfläche anlagert. Auch mit diesem Ansatz konnte, wie Abb.4.13 b) und c) zeigen, die Schlussfolgerung bestätigt werden. Es kann gefolgert werden, dass bei sehr geringen Konzentrationen

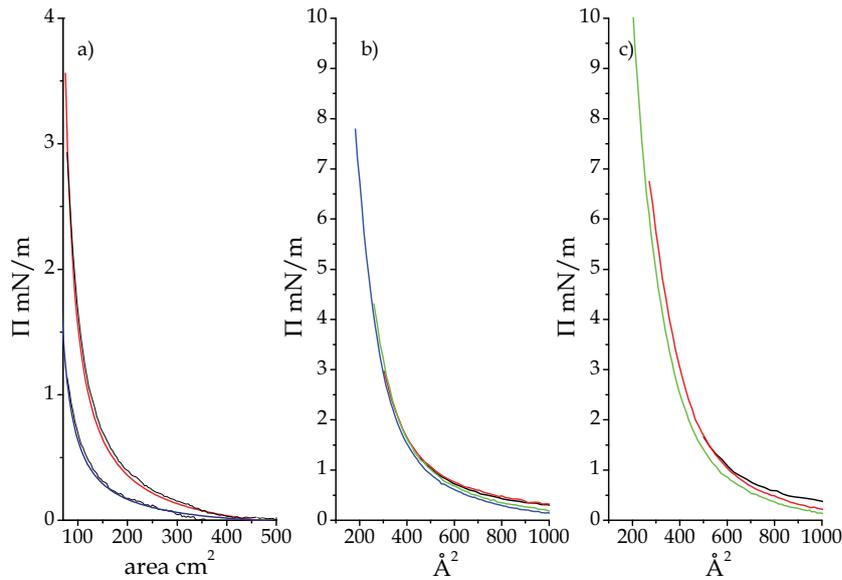


Abbildung 4.13: a) modifizierte Frumkin-Gleichung (farbig) an experimentelle Daten (schwarz) gefittet ; b) und c) Umrechnung der Fläche in die Einheit Fläche pro Molekül

die gesamte Oberflächenkonzentration komprimierbar ist. Es bedeutet weiterhin, dass sich die gesamte zugegebene Stoffmenge an der Grenzfläche anreichert.

$$c_M \gg c_{gB} \tag{4.40}$$

$$c_s = c_M \quad \wedge \quad c_s = c \tag{4.41}$$

Wie in Kap.3.2.2 mehrfach hingewiesen scheint die Gibbs Adsorptionsisotherme nicht das ideale Mittel um den Adsorptionsprozess von Tensiden im Detail zu beschreiben. Diese Resultate zeigen, dass Tenside bei sehr geringen Konzentrationen Monofilme wie unlösliche Substanzen ausbilden. Da die Gibbs-Gleichung für den Verlauf der Oberflächenspannung gegen Gesamtkonzentration sinnvolle Ergebnisse liefert, bilden Tenside ab einer bestimmten Konzentration oder Oberflächenbelegung einen scheinbar wasserlöslichen Oberflächenfilm. Die in Abb.4.13 eingesetzten Oberflächenkonzentrationen sind kleiner als die maximale Überschusskonzentration, welche man mithilfe der Gibbs-Gleichungen bestimmt. Hieraus wird ersichtlich, dass die Gibbs Adsorptionsisotherme in keinsten Weise als falsch angesehen wird und der vorgestellte Ansatz für sehr kleine Einwaagen verwendet wird.

4.2.6 Nutzung des Kompressibilitätsmoduls um höhere Konzentrationen zu betrachten

In Abb.4.13 wurde mithilfe experimenteller Daten gezeigt, dass bei geringen Konzentrationen eine Normierung der Oberfläche auf die Zugabe zu identischen Verläufen führt.

Erhöht sich die Oberflächenkonzentration, kann die Normierung der Fläche das System nicht mehr beschreiben, da die aufgezeichneten Oberflächendruck-Flächen Isothermen bei gleichbleibender Form zu höheren Oberflächendrücken verschoben werden (s. Abb.4.14. Im zweiten Teil der Abb.4.14 sind die Kurven auf den gleichen Startwert korrigiert, so dass die Ähnlichkeit der Kurven deutlicher wird.

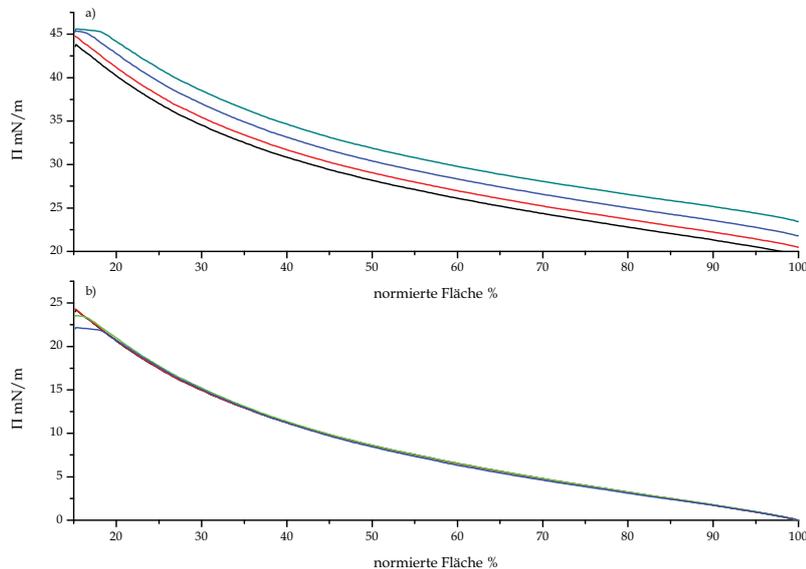


Abbildung 4.14: a) Experimenteller Daten von E_8C_{12} . Die Konzentrationen lauten: 1,85 mg/l; 2,85 mg/l; 4,35 mg/l; 6,35 mg/l; b) Gleiche Datensätze welche für einen besseren Vergleich auf den gleichen Anfangsdruck verschoben wurden.

Da solch ein Verhalten in der Literatur nicht beschrieben ist, wird die Anwendbarkeit des entwickelnden Ansatzes validiert.

Das Aufzeichnen gleicher Verläufe bei unterschiedlichen Konzentrationen bedeutet, dass Oberflächen mit identischem Aufbau komprimiert werden. Der Anstieg des Oberflächendruckes erfordert jedoch eine Änderung der Oberfläche. In der Literatur [11, 12] wird davon ausgegangen, dass der Einbau grenzflächenaktiver Moleküle in die Oberfläche der energetisch günstigste Zustand ist. Auch hiernach sollte die Konzentrationserhöhung eine Änderung an der Oberfläche induzieren. Diese Behauptung findet sich innerhalb der Änderung des Oberflächendruckes auf der Rückseite der Barriere wieder (s. Abb.4.15).

Während der Kompression der Vorderseite nimmt hier die Oberfläche zu. Durch die entstehenden freien Plätzen kann sich das in Wasser gelöste Tensid anlagern. Dieser Vorgang ist im gezeigten Graph zu erkennen, da der Oberflächendruck bei Vergrößerung der Oberfläche ansteigt. Der Einbau von den grenzflächenaktiven Molekülen war zu Beginn der Kompression nicht der energetisch günstigste Zustand, da die zusätzlichen Moleküle ausschließlich durch die Vergrößerung der Oberfläche an die Grenzfläche gelangen. Demnach ist der Einbau der grenzflächenaktiven Moleküle in die Oberfläche nur der energetisch günstigste Prozess, wenn genügend Platz auf der Oberfläche vorhanden ist.

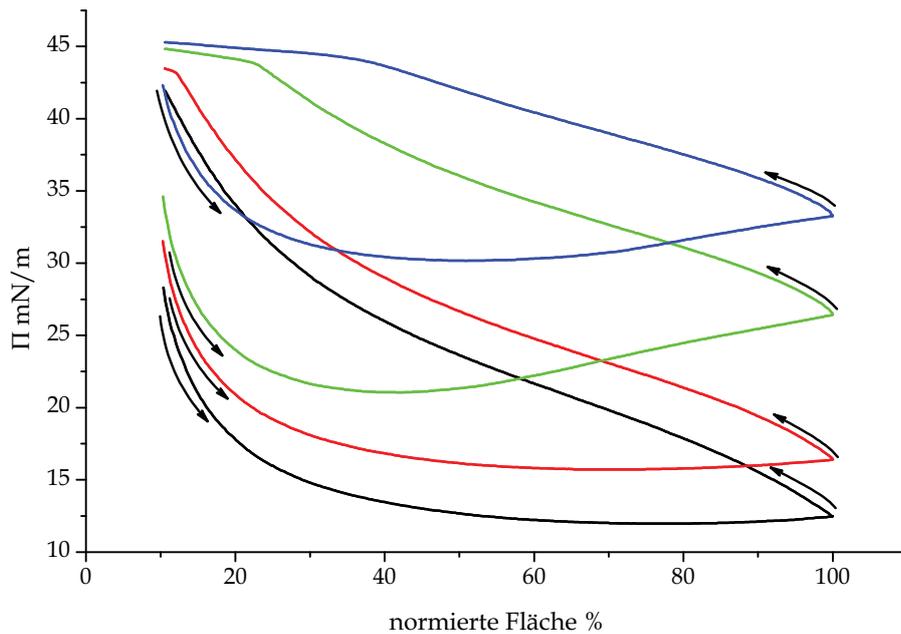


Abbildung 4.15: Verdeutlichung des Anstieges auf der Rückseite während der Expansion Substanz E_8C_{12} Konzentrationen von unten nach oben 9,35mg/l, 13,35mg/l, 19,35mg/l, 29,35mg/l; Die Pfeile zeigen die Richtung der Messung an.

Nach dem Reorientierungsmodell unterscheiden sich molekulare Ausrichtungen der Moleküle an der Grenzfläche energetisch. Die Oberfläche wird zunächst mit der energetisch niedrigsten Ausrichtung gesättigt. Für den weiteren Einbau von Molekülen muss nun Energie zum Aufrichten der vorhandenen Moleküle aufgebracht werden. Ist die notwendige Energie größer als die Energie, für die Einlagerung des Moleküls im Volumen, wandert das Molekül in den grenzflächennahen Bereich. Die Expansion erzeugt freie Plätze, so dass die Anlagerung in der energetisch günstigeren Form durchgeführt wird.

In Abb.4.16 wird der Prozess anhand eines einfachen Modells unter idealen Bedingungen verdeutlicht. Unter idealen Bedingungen setzen sich Größen wie das Volumen oder die Enthalpie eines Mehrkomponentensystems additiv aus den Werten der einzelnen Komponenten zusammen[84]. Nach diesem Ansatz benötigt man für das Lösen von zwei Molekülen doppelt so viel Energie wie für das Lösen eines einzelnen Moleküls, so dass die Energie linear mit der Stoffmenge ansteigt. Da die Anlagerung an der Oberfläche energetisch günstiger ist, wird die sperrige Struktur als der niedrigsten Zustand (in Abb.4.16 E_{O1}) definiert. Weiterhin ist die Oberfläche endlich, so dass dieses Niveau nur begrenzt genutzt werden kann und im Anschluss entweder eine Reorientierung oder die Anreicherung im grenzflächennahen Bereich stattfindet. In der genannten Abbildung wurde die Energie des grenzflächennahen Bereichs kleiner, als die Anlagerung von Molekülen in der „schlankeren“ Anordnung gewählt. Aufgrund dessen wird im Folgenden das Niveau des grenzflächennahen Bereichs populiert (in Abb.4.16 E_{gB}). Expandiert man die Oberfläche (rechter Teil der Abb.4.16) steigt die Anzahl an freien Plätzen im niedrigsten Energieniveau (dargestellt durch eine Verlängerung des Striches), so dass Moleküle aus dem Bulk, bzw.

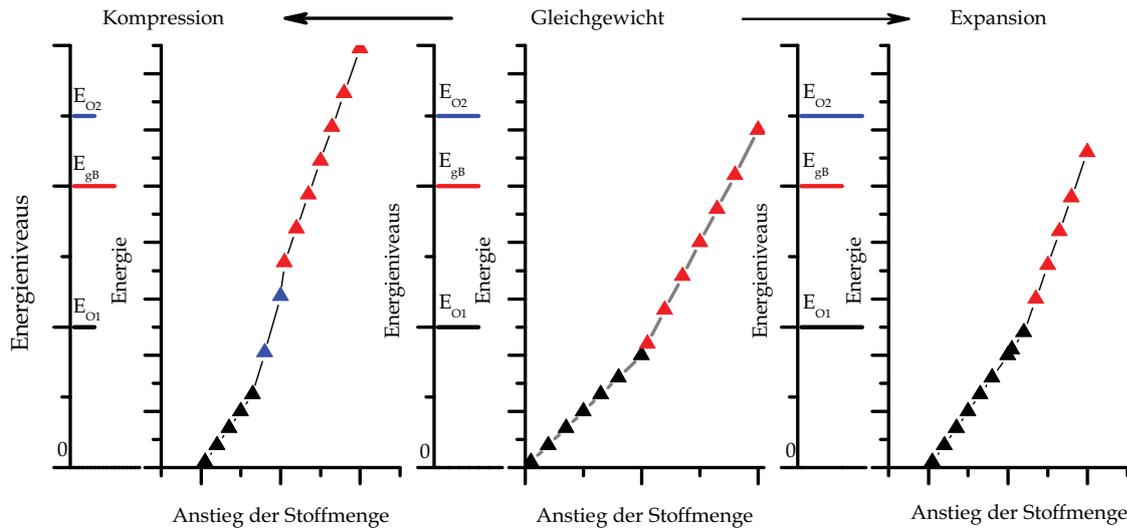


Abbildung 4.16: Modell zur Beschreibung der Anlagerung an der Oberfläche. Jeweils im linken Bereich werden diskrete Energiezustände zur Anreicherung an der Oberfläche mithilfe der verschiedenen Orientierungen (E_{O_1} und E_{O_2}) und der Einbau im grenzflächennahen Bereich (E_{gB}) gezeigt. Im zweiten Teil der Abbildung wird die additive Zunahme der Energie gezeigt, wenn man die Stoffmenge erhöht. In der Mitte ist der Gleichgewichtszustand bei hoher Konzentration gezeigt. Nach links wurde die Oberfläche komprimiert, so dass weniger Plätze auf der Oberfläche zur Verfügung stehen und sich die Moleküle reorientieren. Nach rechts wurde die Oberfläche expandiert, so dass zusätzliche Plätze an der Grenzfläche erzeugt werden. In diesem Fall steigen einige Moleküle aus dem Bulk an die Oberfläche. Die Farbe entspricht den energetischen Niveaus.

grenzflächennahen Bereich an die Oberfläche überführt werden. Im linken Teil der Abbildung wird die Änderung der Besetzung bei Kompression dargestellt. Durch die Kompression schrumpft die Oberfläche, so dass die energetischen Niveaus der Oberflächenadsorption weniger Moleküle beinhalten können. Das niedrigste Niveau wird demnach vorzeitig gesättigt und die Moleküle müssen in höhere Niveaus ausweichen. Da die Moleküle schon auf der Oberfläche sind, muss zum Übergang in die schlankere Struktur (E_{O_2}) ausschließlich die Differenz zwischen den Zuständen aufgebracht werden. Dieser Zustand ist demnach während der Kompression energetisch günstiger als das Ausweichen in den grenzflächennahen Bereich.

Nach dieser Vorstellung wird deutlich, dass vor allem der Verlauf des Kompressionszyklus für die Charakterisierung der Moleküle wichtig ist. Aus diesem Grund wird im Folgenden das Kompressibilitätsmodul (κ) eingeführt, weil dieser Parameter die Änderung der Wechselwirkungen auf der Oberfläche wiedergibt.

Die Bestimmung des Kompressibilitätsmoduls erfolgt, in Anlehnung an die Kompressibilität eines Gases, durch das Produkt der Fläche und der Ableitung des Oberflächendruckes nach der Fläche.

$$\kappa(A) = -A \frac{d\Pi}{dA} \quad (4.42)$$

Da in den Versuchsreihen zusätzlich die Änderung mit der Konzentration betrachtet wird, muss diese ebenfalls beachtet werden.

$$\kappa(A, c) = - A \frac{\partial \Pi(A, c)}{\partial A} \quad (4.43)$$

Setzt man, bei konstanter Konzentration, den Oberflächendruck als die Summe des Oberflächendruckes aus Monolage und grenzflächennahem Bereich ergibt sich

$$\kappa(A) = - A \left[\frac{\partial \Pi_M}{\partial A} + \frac{\partial \Pi_{gB}}{\partial A} \right] \quad (4.44)$$

Da der grenzflächennahe Bereich nach der bisherigen Vorstellung nicht komprimierbar ist beschränkt sich das Kompressibilitätsmodul auf die modellhafte Monolage.

$$\kappa(A_1) = - A_1 \frac{\partial \Pi_M}{\partial A} \quad (4.45)$$

Neben der Verwendung des Moduls kann auch der reziproke Wert verwendet werden. Dieser Wert entspricht der Kompressibilität. Gewöhnlich erfolgt die Auftragung des Moduls gegen den Oberflächendruck oder gegen die Fläche des Troges, um Phasenübergänge innerhalb einer Kompressionsisotherme zu erkennen[169, 170].

Phasenübergänge zeichnen sich durch Maxima innerhalb des Verlaufes aus. Bei der Auftragung gegen den Druck bedeuten nicht symmetrische Maxima, dass ein mehrstufiger Prozess vorliegt[137, 148, 154]. Ein Phasenübergang wird typischerweise als die Reorientierung der Moleküle auf der Oberfläche gedeutet[171].

4.2.6.1 Kompressibilitätsmodul gegen Oberflächendruck

Im Verlauf der Arbeit wurde gezeigt, dass bei geringen Konzentrationen eine Normierung auf die zugegebene Stoffmenge zu identischen Kompressionszyklen führt. Dies entspricht einer eindeutigen Zuordnung zwischen Oberflächendruck und Kompressibilitätsmodul. Bei höheren Konzentrationen kommt es ausschließlich zu einem vertikalen Versatz der Kurve. Hier besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Kompressibilitätsmodul und Oberfläche des Troges (s. Abb.4.17).

Es wird nun mithilfe der Darstellung des Kompressibilitätsmoduls gegen den Oberflächendruck anhand von ausgewählten Beispielen der Übergang zwischen diesen Fällen gezeigt. Weiterhin wird auf Basis der experimentellen Daten eine Fallunterscheidung durchgeführt, um eine Differenzierung der Kurve in verschiedene Bereiche zu ermöglichen.

In Abb.4.18 ist das aufgereinigte Fettalkoholethoxylat E₆C₁₆ dargestellt. Es ist zu beachten, dass jede einzelne farbige Linie einen Kompressionszyklus bei einer festen

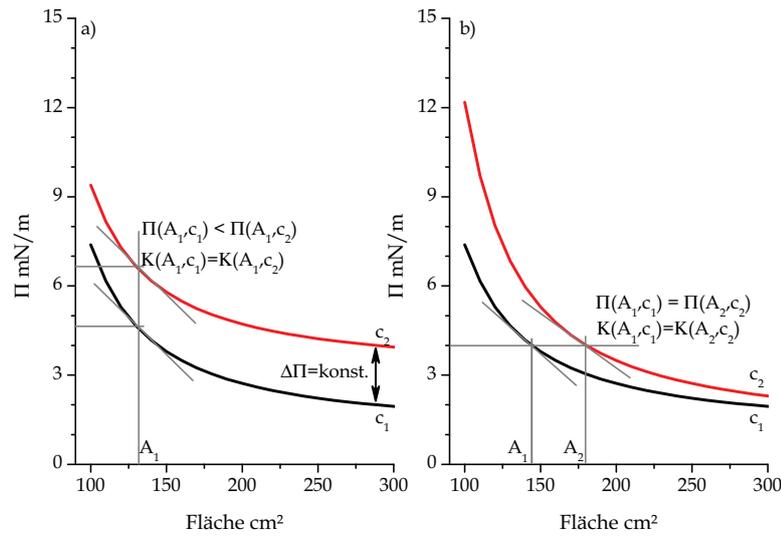


Abbildung 4.17: Auftretende Grenzfälle; a) Konzentrationsunabhängige Kompressionszyklen; b) Eindeutige Beziehung zwischen Oberflächendruck und Kompressibilitätsmodul.

Konzentration darstellt. Die beiden dickeren Linien verbinden dagegen die unterschiedlichen Konzentrationen bei einem festen Kompressionsgrad. Man erkennt, dass die Kurve im Ursprung beginnt, ansteigt und beim maximal erreichbaren Oberflächendruck wieder ein Kompressibilitätsmodul von null besitzt.

Durch den Transport des Farbstoffes H₂TPP wurde zu Beginn gezeigt, dass dieses System auch unterhalb der cmc beim Erreichen des maximalen Oberflächendruckes Mizellen ausbildet. Auch durch das Kompressibilitätsmodul kann bei diesem Oberflächendruck nicht zwischen Konzentrationen oberhalb und unterhalb der cmc unterschieden werden. Weiterhin ist zu erkennen, dass das System ein Maximum durchläuft. Dieses Maximum ist asymmetrisch, so dass unterschiedliche Ausrichtungen an der Oberfläche möglich sind [137, 148, 154].

Auch die dickeren Linien, welche gleiche Oberflächen verbinden, überlappen beinahe über den gesamten Bereich. Bei gleichen Oberflächendrücken gilt für das Kompressibilitätsmodul:

$$\begin{aligned}\Pi(A_1, c_1) &= \Pi(A_2, c_2) = \Pi \\ \kappa(A_1, c_1) &= \kappa(A_2, c_2) = \kappa\end{aligned}$$

Dabei gilt für die Fläche des Troges und für die eingestellte Konzentration.

$$A_2 < A_1 \text{ und } c_1 < c_2$$

Setzen wir für den Oberflächendruck und dem Kompressibilitätsmodul Gl. 3.5 und

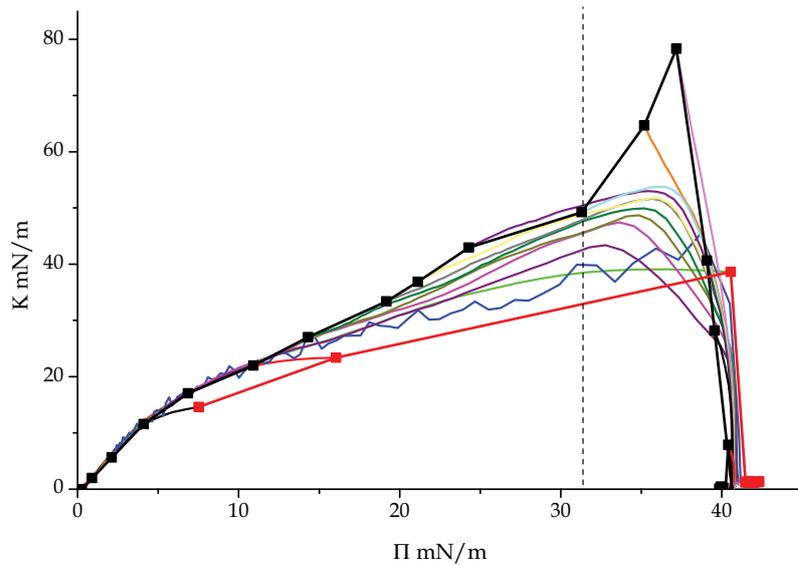


Abbildung 4.18: Darstellung des Moduls gegen den Oberflächendruck für das nichtionische Tensid E6C16; die dickeren Linien verbinden das Kompressibilitätsmodul einer bestimmten Fläche bei unterschiedlichen Konzentrationen. schwarz: offene Fläche; rot: Fläche ist um 85% verkleinert. Zusätzlich wurde die Kurve in zwei Bereich geteilt um zu verdeutlichen, bis zu welchem Druck eine eindeutige Beziehung vorliegt.

Gl. 4.45 ein erhält man folgende Ausdrücke.

$$\begin{aligned} \Pi_M(A1, c_1) + \Pi_{gB}(c_1) &= \Pi_M(A2, c_2) + \Pi_{gB}(c_2) \\ -A1 \left. \frac{\partial \Pi_M(A1, c_1)}{\partial A} \right|_{c_1} &= -A2 \left. \frac{\partial \Pi_M(A2, c_2)}{\partial A} \right|_{c_2} \end{aligned}$$

Aus dem Kompressibilitätsmodul folgt, dass der Aufbau der Oberfläche identisch ist. Demnach ist der Oberflächendruck der Monolage bei den gewählten Konzentrationen identisch.

$$\Pi_M(A1, c_1) = \Pi_M(A2, c_2) = \Pi_M$$

Es folgt für den grenzflächennahen Bereich

$$\Pi_{gB}(c_1) = \Pi_{gB}(c_2) = k$$

Da der eindeutige Zusammenhang für jeden messbaren Oberflächendruck gilt, muss der Wert des grenzflächennahen Bereichs über den vollständigen Messbereich identisch bleiben. Bei einem Kompressibilitätsmodul von null liegt keine komprimierbare Oberfläche vor, so dass der zugehörige Oberflächendruck dem Inkrement des grenzflächennahen Bereichs gleicht. In diesem Fall bestimmt sich dieses Inkrement des Oberflächendrucks zu null.

Das ausgewählte nicht-ionische Tensid lagert sich demnach primär an der Oberfläche an, so dass sein Verhalten mit dem eines Langmuir-Filmes vergleichbar ist. Es folgt

allgemein, dass Systeme welche im Ursprung beginnen und einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Oberflächendruck und Kompressibilitätsmodul bilden, einen Langmuir-Film ausbilden.

Betrachtet man hiernach eine Substanz mit einer kürzeren Alkylkette und längerer Ethylenglykolkette (s.Abb. 4.19) erkennt man ebenfalls, dass das System im Ursprung beginnt und beim Erreichen des Maximalen Oberflächendruckes wieder ein Kompressibilitätsmodul von null besitzt. Im Gegensatz zum langkettigeren Molekül verfügt diese Substanz jedoch über zwei deutlich getrennte Maxima. Dabei zeigt das erste Maximum eine eindeutige Beziehung zwischen Kompressibilitätsmodul und Oberflächendruck, so dass dieser Bereich mit dem langkettigen Fettalkoholethoxylat vergleichbar ist.

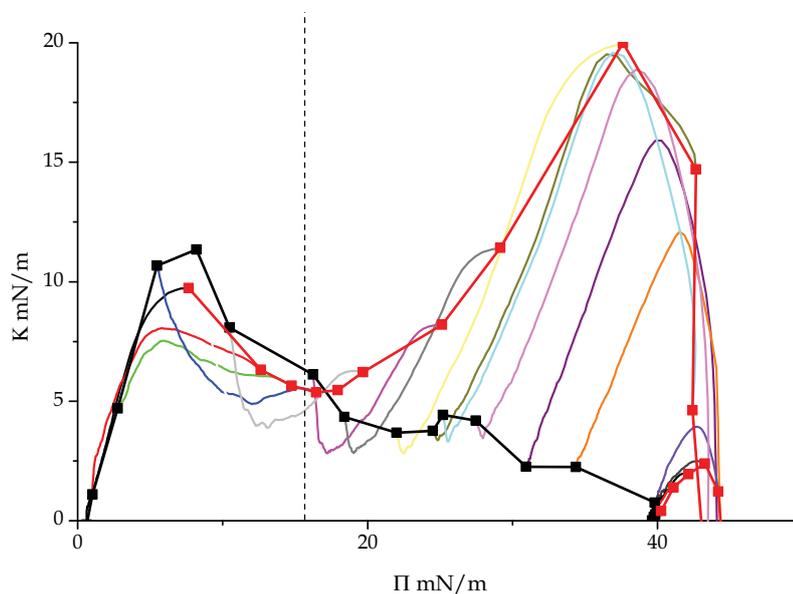


Abbildung 4.19: Darstellung des Moduls gegen den Oberflächendruck für das nichtionische Tensid E_8C_{10} ; die dickeren Linien verbinden das Kompressibilitätsmodul einer bestimmten Fläche bei unterschiedlichen Konzentrationen. schwarz: offene Fläche; rot: Fläche ist um 85% verkleinert. Die gestrichelte Linie zeigt bis zu welchem Oberflächendruck eine eindeutige Zuordnung zum Kompressibilitätsmodul vorliegt.

Das Maximum, innerhalb des zweiten Bereichs des Diagramms zeigt dagegen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Oberflächendruck und Kompressibilitätsmodul. Dies ist dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Maximum ausschließlich durch die Kompression der Oberfläche zustande kommt. Aufgrund dessen erfolgt in diesem Bereich keine eindeutige Zuordnung zwischen dem Kompressibilitätsmodul und dem Oberflächendruck. Deutlich wird dies an den dickeren Linien, welche das Kompressibilitätsmodul bei konstanten Kompressionsgrad beschreiben.

Ab Oberflächendrücken von ungefähr 20 mN/m erkennt man zusätzlich, dass bei gleichem Kompressibilitätsmodul die einzelnen Oberflächendruck-Flächen Isothermen ausschließlich zu höheren Oberflächendrücken verschoben sind.

$$\begin{aligned}\kappa_1(\Pi(A_1, c_1)) &= \kappa_2(\Pi(A_1, c_2)) \\ \Pi_1(A_1, c_1) &\neq \Pi_2(A_1, c_2)\end{aligned}$$

Ein identisches Kompressibilitätsmodul bedeutet, dass der Oberflächendruck der Monolage identisch ist. Der unterschiedliche Oberflächendruck wird demnach durch den grenzflächennahen Bereich ausgelöst.

$$\Pi(c_1)_{gB} \neq \Pi(c_2)_{gB}$$

Für diesen Konzentrationsbereich folgt, dass die zugegebenen Moleküle sich im grenzflächennahen Bereich anlagern. Da während der Kompression ein weiteres Maximum durchlaufen wird, weichen die Moleküle an der Oberfläche nicht in den grenzflächennahen Bereich aus sondern werden in eine dichtere Packung überführt. Es kann gefolgert werden, dass die erstmalige Abweichung der dickeren Linien voneinander den Aufbau des grenzflächennahen Bereichs beschreibt.

Aus diesen beiden Beispielen wird ersichtlich, dass Tenside eine charakteristische Abfolge von Prozessen zeigen. Zunächst besteht eine eindeutige Beziehung zwischen den aufgetragenen Parametern. Dieser Bereich beinhaltet mindestens ein Maximum und kann als Langmuir-Film betrachtet werden. Eine anschließende Konzentrationserhöhung induziert die Ausbildung des grenzflächennahen Bereichs. Die komprimierbare Deckschicht kann jedoch weiterhin komprimiert werden, so dass das komprimierte System im Gegensatz zum offenen Zustand ein weiteres Maximum durchläuft. Dieser Bereich wird mit dem Gibbs-Layer gleichgesetzt. Aus diesen beiden Beispielen wird ebenfalls die Abhängigkeit der Bereiche von der Alkylkettenlänge ersichtlich. Es zeigt sich, dass vor allem der zweite Bereich bei kurz-kettigen und damit eher wasserlöslichen Systemen zu beobachten ist.

Das in Abb 4.16 beschriebene Modell der Energieniveaus, welche nacheinander besetzt werden, steht mit diesen charakteristischen Prozessen ebenfalls im Einklang. Die eindeutige Zuordnung, bzw. der Aufbau eines Langmuir-Filmes entspricht der Besetzung des niedrigsten Niveaus. Im zweiten Bereich wird demnach das erste höhere Energieniveau besetzt. Auch die These, dass die Moleküle während der Kompression nicht in das Energieniveau des grenzflächennahen Bereichs sondern in das nächste höhere Niveau (Reorientierung an der Oberfläche) übergehen, wird durch das ausschließliche Auftreten des zweiten Maxima während der Kompression bestätigt. Die Unterscheidung einzelner grenzflächenaktiver Systeme kann demnach durch die Anordnung der Energieniveaus erfolgen. Im Fall einer langen Alkylkette liegt die Reorientierung unterhalb des grenzflächennahen Bereiches und wird demnach auch unter normalen Bedingungen besetzt. Im Fall des kurz-kettigen Moleküls sind die Zustände vertauscht.

Empirischer Ansatz zur Berechnung eines einzelnen Kompressionszyklus Da bei konstanter Konzentration innerhalb eines Kompressionszyklus eine klare Zuordnung zwischen Kompressibilitätsmodul und Oberflächendruck vorliegt, kann das Kompressibilitätsmodul durch eine Funktion des Oberflächendruckes beschrieben

werden. Weil das Kompressibilitätsmodul die erste Ableitung beinhaltet, handelt es sich um eine Differentialgleichung erster Ordnung. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist eine Funktion des Oberflächendrucks in Abhängigkeit von der Fläche, so dass dies eine Funktion zur Beschreibung einer Kompressionsisotherme darstellt. Diese Darstellung kann daher genutzt werden, um eine Gleichung zur Beschreibung des Verhaltens wasserlöslicher grenzflächenaktiver Substanzen zu erhalten.

Im Folgenden Abschnitt werden verschiedene funktionelle Zusammenhänge genutzt und die zugehörige Differentialgleichung gelöst.

Anpassung an die Daten des FAEOs E_6C_{10} Betrachtet man zunächst den linken Teil von Abb. 4.20, findet man beim kurz-kettigen E_6C_{10} lineare Bereiche.

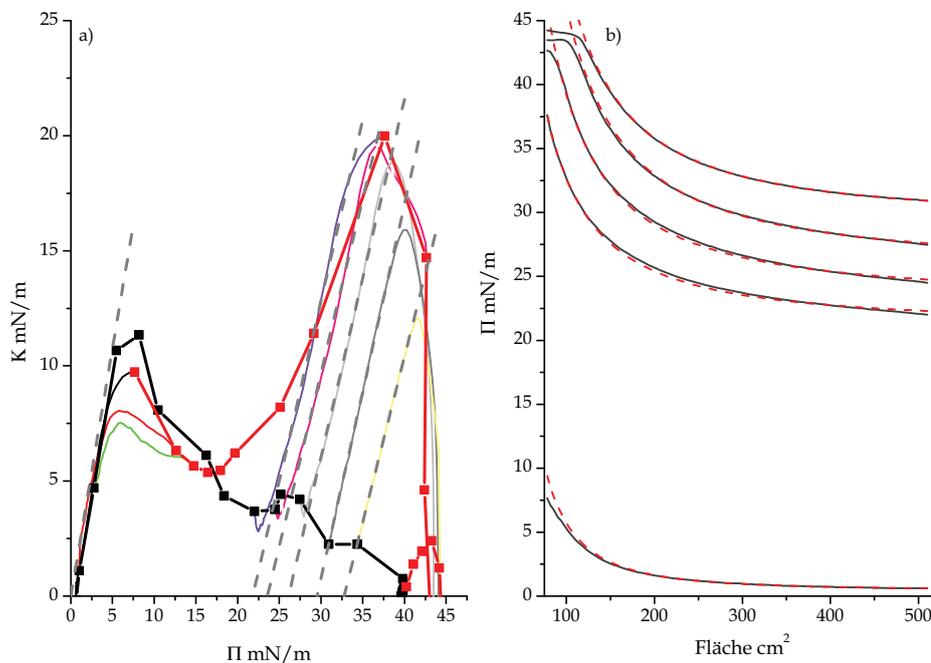


Abbildung 4.20: a) Darstellung des Moduls gegen den Oberflächendruck für E_6C_{10} in grau gestrichelt sind die linearen Anpassungen dargestellt; b) Simulierte Kompressionsisotherme. Die theoretischen Kurven sind jeweils rot gestrichelt. Die Konzentrationen und Funktionen von oben nach unten lauten wie folgt: $36 \mu\text{mol/l } \Pi(A) = 29,5 + \frac{28464}{A^{1,59}}$; $24 \mu\text{mol/l } \Pi(A) = 25,9 + \frac{21436}{A^{1,51}}$; $16 \mu\text{mol/l } \Pi(A) = 23,3 + \frac{13598}{A^{1,47}}$; $11 \mu\text{mol/l } \Pi(A) = 21,2 + \frac{9048}{A^{1,45}}$; $12 \text{ nmol/l } \Pi(A) = 0,5 + \frac{104675}{A^{2,15}}$

Zunächst wird der Bereich bei einem sehr geringen Oberflächendruck betrachtet, da dieser lineare Bezug zwischen Kompressibilitätsmodul und Oberflächendruck durch den Ursprung verläuft. Hieraus resultiert, dass eine homogene Differentialgleichung erster Ordnung gelöst wird.

$$-A \frac{d\Pi(A, c)}{dA} = m \cdot \Pi \quad (4.46)$$

Da das Kompressibilitätsmodul und der Oberflächendruck über die gleiche Einheit verfügen besitzt der Faktor m keine Einheit. Die Lösung der Differentialgleichung lautet

$$\Pi(A) = \frac{c}{A^m} \quad (4.47)$$

Das Ergebnis ähnelt dabei dem praktischen Ansatz (Gl.4.36). Die Integrationskonstante wird daher in folgende Beziehung aufgespalten.

$$c = nRTf \quad (4.48)$$

Die Variable f wird, wie bei der Einführung erwähnt, benötigt um die Einheit anzupassen. Der zu Beginn vorliegende lineare Anstieg zeigt, dass Tenside sich in einem begrenzten Rahmen wie ein ideales Gas auf der Oberfläche verhalten.

Die linearen Bereiche bei E_6C_{10} im Oberflächendruckintervall von 20-35 mN/m können durch die Einführung eines Ordinatenabschnittes beschrieben werden. Hierdurch muss statt einer homogenen Differentialgleichung eine inhomogene Differentialgleichung gelöst werden.

$$-A \frac{d\Pi(A, c)}{dA} = m \cdot \Pi + b \quad (4.49)$$

Auch hier ist die Steigung m ohne Einheit. Der Ordinatenabschnitt muss dagegen die Einheit eines Oberflächendruckes aufweisen. Die Lösung erfolgt mittels der Lagrangeschen Methode der Variation der Konstante[84, S.869].

$$\Pi(A) = \frac{-b}{m} + \frac{c}{A^m} \quad (4.50)$$

Durch den Ordinatenabschnitt verschiebt sich die Lösung zu höheren Oberflächen drücken Π_i . Der allgemeine Verlauf wird nicht beeinflusst. Die Lösung hat Ähnlichkeiten zu Gl.4.37 in welcher die ideale Gasgleichung um kohäsive Wechselwirkungen erweitert wurde.

$$\Pi(A) = \Pi_i + \frac{c}{A^m} \quad (4.51)$$

Wird die Oberfläche bis ins unendliche vergrößert, strebt die Oberflächenkonzentration gegen null, aber das System weist noch immer einen Oberflächendruck von Π_i auf. Dieser Betrag wird daher dem grenzflächennahen Bereich zugeordnet. Werden diese Gleichungen an die Daten angepasst können die genannten Bereiche simuliert werden. Die simulierten Kompressionszyklen sind im rechten Teil der Abb. 4.20 dargestellt.

Man erkennt bei diesen Simulationen deutlich, dass dieser einfache Ansatz sowohl bei geringen als auch hohen Konzentrationen mit den experimentellen Verläufen übereinstimmt. Bei der geringen Konzentration erkennt man bei kleinen Flächen eine deutliche Diskrepanz zwischen Experiment und Modell, welche auf das Abflachen

des Verlaufs des Kompressibilitätsmoduls hinweist. Es ist zu vermuten, dass auftretende abstoßende Wechselwirkungen durch strukturelle Änderungen oder durch den Verlust von Molekülen ausgeglichen werden.

Bei höheren Konzentrationen dagegen passt die Simulation hervorragend zu den experimentellen Werten. Erst der Übergang zum Plateau sorgt für eine größere Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentellen Werten. Betrachtet man die Funktion, sind auch hier Zusammenhänge erkennbar. Bei höheren Konzentrationen fällt auf, dass der exponentielle Faktor einen Trend zu höheren Werten zeigt und dass der Korrekturfaktor f in sehr ähnlichen Dimensionen vorliegt. Nimmt man bei der Integrationskonstante einen Fehler von 5 % an, kann vielmehr von einem identischem Wert gesprochen werden (s.Tab.4.3).

Tabelle 4.3: Betrachtung der Koeffizienten bestimmt mithilfe der Differentialgleichung.

Stoffmenge	m	c	f^{m-1}	Π_i
$11 \cdot 10^{-6}$	1,45	9048	331987	21,2
$16 \cdot 10^{-6}$	1,47	13598	343011	23,3
$24 \cdot 10^{-6}$	1,51	21437	360493	25,9
$36 \cdot 10^{-6}$	1,59	28465	319121	29,5

Die bestimmten Oberflächendrücke des grenzflächennahen Bereiches (Π_i) steigen stetig an und liegen oberhalb des Punktes, an welchem sich die Kurven des unkomprimierten und komprimierten Zustandes trennen.

Lösung der Differentialgleichung für E_6C_{12} Die Substanz E_6C_{12} zeigt bis zu einem Oberflächendruck von 30 mN/m einen Verlauf, welcher durch eine Parabel (gestrichelte graue Linie) angenähert werden kann (s.Abb.4.21 links). Die Beziehung zwischen Kompressibilitätsmodul und Oberflächendruck kann demnach durch ein Polynom zweiter Ordnung beschrieben werden. Da keine experimentelle Kompressionsisotherme über diesen gesamten Bereich geht, wurde zur Lösung der Differentialgleichung keine experimentelle Oberflächendruck-Flächen Isotherme, sondern ein Datensatz aus einzelnen Punkten verschiedener Kompressions-Isotherme generiert. Die ausgewählten Datenpunkte verbinden das Kompressibilitätsmodul verschiedener Konzentrationen bei einer Kompression von 85 %. Der verwendete Datensatz unterscheidet sich demnach von den vorherigen Simulationen, da nicht die Fläche sondern die Konzentration variiert. Da zu Beginn ein Langmuir-Film ähnliches System vorliegt, wird die theoretisch bestimmte Kompressionsisotherme dennoch durch die Wahl der Integrationskonstante an einen experimentellen Datensatz angepasst (s. Abb.4.21 rechts). Durch die verwendete Parabel kann der theoretische Verlauf vorhersagen wie der Oberflächendruck der experimentellen Daten bei noch stärkerer Komprimierung ansteigt.

Die zu lösende Differentialgleichung und ihre Lösung lauten:

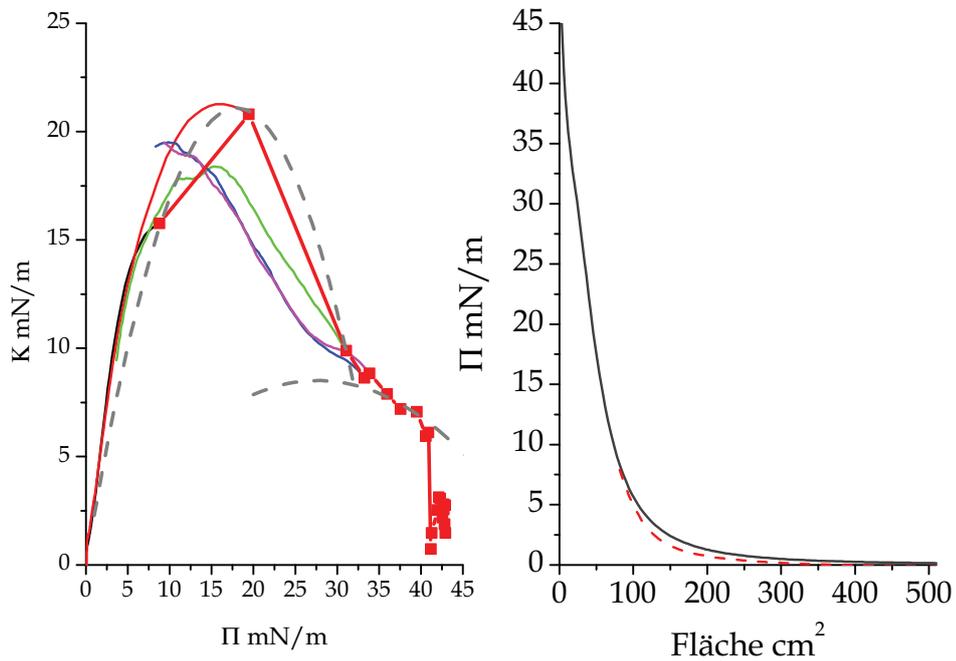


Abbildung 4.21: a) Darstellung des Moduls gegen den Oberflächendruck für E_6C_{10} in grau gestrichelt ist die Anpassung eines Polynom zweiten Grades dargestellt; b) Simulierte Kompressionsisotherme. Die theoretische Kurve ist in rot gestrichelt. Die zugehörige Stoffmenge lautet 11 nmol und die zugehörige Gleichung folgt der Funktion $\Pi(A) = \frac{332761,1}{A^{2,35} + 48,9^{2,35}}$. Ab einem Oberflächendruck von ungefähr 20 mN/m folgt die Kurve der Funktion $\Pi(A) = \frac{2713,25}{A^{1,06} + 47^{1,06}}$. Die Integrationskonstante wurde über den Schnittpunkt der beiden Funktionen ermittelt.

$$-A \frac{d\Pi(A, c)}{dA} = a\Pi^2 + b\Pi \quad (4.52)$$

$$\Pi = \frac{C \cdot b}{A^b - C \cdot a} \quad (4.53)$$

Diese Gleichung hat Ähnlichkeiten zur Van der Waals Gleichung bei welcher das Volumen durch ein Eigenvolumen/Eigenfläche ($A_{Subs.}$) modifiziert wurde. Jedoch wird in diesem Fall, wegen des Exponenten ungleich von Eins, das Eigenvolumen ebenfalls um diesen Exponenten modifiziert.

$$C \cdot a = A_{Subs.}^b \cdot n \cdot N_A \quad (4.54)$$

Dabei beschreibt n die angesetzte Stoffmenge und N_A entspricht der Avogadro-Konstante. Bei dieser Eigenfläche handelt es sich um die Fläche, ab der das System durch einen Phasenübergang (Abtauchen, oder Reorientierungen) der wirkenden Kraft ausweicht. Es wird daher ein Wert größer als die minimalste Fläche pro Molekül erwartet, welche nach [11, Tab.2-2 S.76] 52 \AA^2 beträgt. Selbst unter der Annahmen, dass die zur Abb.4.21 (rechts) zugehörige Stoffmenge vollständig auf der Oberfläche adsorbiert ergibt sich für jedes Teilchen eine freie Fläche von 74 \AA^2 . Die minimalste Fläche pro Molekül ist demnach nicht unterschritten, so dass die Herangehensweise der Literatur nicht widerspricht. Hieraus resultiert, dass man mit geeigneten Datensätzen eine Kompressionsisotherme geringer Konzentration soweit vorhersagen kann, dass die Mizellbildung ausschließlich aus dieser Monolage erzeugt wird. Demnach kann auf diese Weise die notwendige Fläche pro Molekül zur Ausbildung von Mizellen vorhergesagt werden. Hierfür wird mithilfe der zweiten eingezeichneten Parabel (s.Abb.4.21 die Kompressionsisotherme für höhere Drücke bestimmt).

Um die Kurven zusammenzufügen musste eine Näherung durchgeführt werden. Es wurde angenommen, dass der Übergang zur anderen Funktion am Schnittpunkt der Parabeln ($\Pi_{Sp}; K_{Sp}$) schlagartig vonstattengeht. Auf diese Weise konnte die Integrationskonstante der zweiten Differentialgleichung (C_2) bestimmt werden.

$$C_2 = \frac{\Pi_{Sp} \cdot A_{Sp}^{b_2}}{b_2 \cdot \Pi_{Sp} \cdot a_2} \quad (4.55)$$

Der Koeffizient A_{Sp} steht für die Fläche, an welcher der Oberflächendruck des Schnittpunktes erreicht wird. Die Koeffizienten a_2 und b_2 entstammen der Parabelfunktion.

Wird mithilfe dieser Integrationskonstante, den Parametern der Parabel und der Stoffmenge der experimentellen Kurve die Eigenfläche der Moleküle bestimmt, erhält man einen Wert von 49 \AA^2 . Es zeigt sich, dass die Vorstellung einer Reorientierung mit der kleiner werdenden Fläche pro Molekül einher geht, weiterhin weicht dieser Wert nur minimal vom genannten Literaturwert (52 \AA^2) ab.

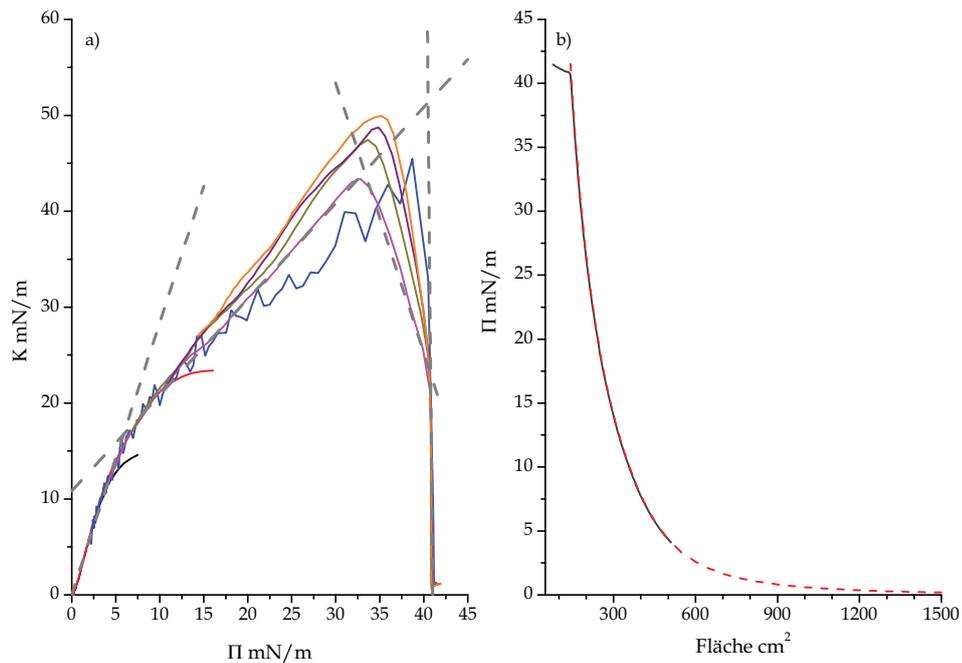


Abbildung 4.22: a) Ausgewählte Kurven für die Simulation einer Kompressionsisotherme. Die gestrichelten Kurven stellen die linearen Näherungen dar. b) Simulierte Kompressionsisotherme. Die theoretische Kurve ist in rot gestrichelt. Die zugehörige Stoffmenge lautet 113 nmol; Bis zu einem Oberflächendruck von 5,6 mN/m folgt die Kurve der Funktion $\Pi(A) = \frac{2,05 \cdot 10^7}{A^{2,84}}$; ab diesem Punkt folgt die Kurve der Gleichung $\Pi(A) = -10,83 + \frac{7465}{A}$

Es zeigt sich, dass Größen wie die minimalste Fläche pro Molekül und der notwendige Oberflächendruck zur Ausbildung von Mizellen vollständig durch Kompressionsisotherme weit unterhalb der cmc bestimmt werden können.

Lösung der Differentialgleichung für E₆C₁₆ Beim *Hexadecyl* kommt es zu einer geringeren Aufspaltung der Kurven, so dass sich dieser Datensatz für eine vollständige theoretische Beschreibung einer Kompressionsisotherme anbietet. Jedoch kann dieser Verlauf wegen seiner Asymmetrie nicht durch ein Polynom zweiten Grades dargestellt werden, so dass die bisherigen Ansätze keine Gültigkeit finden. Stattdessen kann der Verlauf am einfachsten durch aufeinander folgende lineare Bereiche beschrieben werden (s. Abb. 4.22).

Die Steigung dieser Abschnitte nimmt dabei stetig ab, so dass anzunehmen ist, dass die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Molekülen geringer werden. Es kann die These aufgestellt werden, dass der Anstieg des Oberflächendruckes bis zum ersten Knickpunkt eine geordnete Struktur auf der Oberfläche erzeugt. Bis zum Maximum liegt eine Steigung von eins vor, so dass dieser Bereich durch eine zwei dimensionale ideale Gasgleichung beschrieben wird. Demnach kann weiterhin Gl. 4.35 genutzt werden um die Stoffmenge auf der Oberfläche zu bestimmen. Der bestimmte Wert ist dabei um den Faktor 2,7 größer als der experimentelle Wert. Beachtet man, dass dieser Ansatz auf ein ideales Gas zurückgeht folgt, dass die Teilchen keine Wechselwirkungen und über keine Ausdehnung verfügen. Durch die molekulare Ausdehnung

wird davon ausgegangen, dass im Experiment weniger Teilchen notwendig sind, um den gleichen Oberflächendruck zu erreichen.

Die negativen linearen Abschnitte können nicht simuliert werden, da in diesem Fall die Konstante c so klein wird, dass eine Bestimmung des Oberflächendruckes nicht mehr möglich ist.

Die leichte Aufspaltung zwischen Kompressionsisothermen verschiedener Konzentrationen unterscheidet sich von dem Muster der kürzeren Moleküle. Bei kürzeren Alkylketten sieht man wie die Läufe beim gleichem Kompressibilitätsmodul zu höheren Drücken verschoben werden, aber bei E_6C_{16} sind die Kurven stattdessen zu höheren Kompressibilitätsmodulen verschoben. Die Kompression erzeugt einen Film, welcher bei einem identischen Oberflächendruck elastischer ist, als ein Film der diesen Zustand durch die Erhöhung der Gesamtkonzentration erreicht hat.

Wir vergleichen daher die Stoffmengen, welche man in diesem System zur Ausbildung von Mizellen benötigt. Durch das Experiment mit H_2TPP wissen wir, dass die erzwungene Mizellbildung bei einer Kompression von 85% bei einer Zugabe von 54 nmol beginnt. D.h. zur Ausbildung von Mizellen würden 370 nmol ausreichen, wenn sich die gesamte Menge stets auf der Oberfläche anlagert. Dieser Wert ist ungefähr acht Mal kleiner als der tatsächliche Wert von $3\mu\text{mol}$. Da kein grenzfächennaher Bereich nachweisbar ist, muss die vollständige Menge innerhalb eines komprimierbaren Bereichs liegen. Da eine achtfache Menge gerade einmal acht aufeinanderliegende Monolagen bedeutet, ist eine vollständige Komprimierbarkeit des Systems wahrscheinlich.

4.2.6.2 Kompressibilitätsmodul gegen die Oberfläche

Bei der Auftragung gegen den Oberflächendruck wurde gezeigt, dass bei höheren Oberflächendrücken keine eindeutige Zuordnung des Kompressibilitätsmoduls zum Oberflächendruck erfolgt (s. Abb. 4.23a)). Der Anstieg des Oberflächendruckes, geht daher auf eine Änderung der Monolage und des grenzfächennahen Bereiches zurück. Aus diesem Grund wird dieser Bereich in Abb. 4.23 b) gegen die Fläche des Troges betrachtet. Durch diese Auftragung wird ersichtlich, dass jede Kurve bei gleicher Oberfläche ein identisches Kompressionsmodul aufweist.

Demnach hat die Konzentrationsänderung den Aufbau der Monolage nicht verändert, so dass die Läufe identisch auf die Kompression reagieren können. Dieses Verhalten zeigt, dass in diesem Konzentrationsbereich die Änderung des Oberflächendruckes im offenen Zustand nicht durch die komprimierbare Deckschicht, sondern im Sinne des Modells durch tiefere Schichten (grenzfächennaher Bereich) entsteht. Dieses Verhalten kann leicht mittels des Kompressibilitätsmoduls erklärt werden. In diesem Fall gilt:

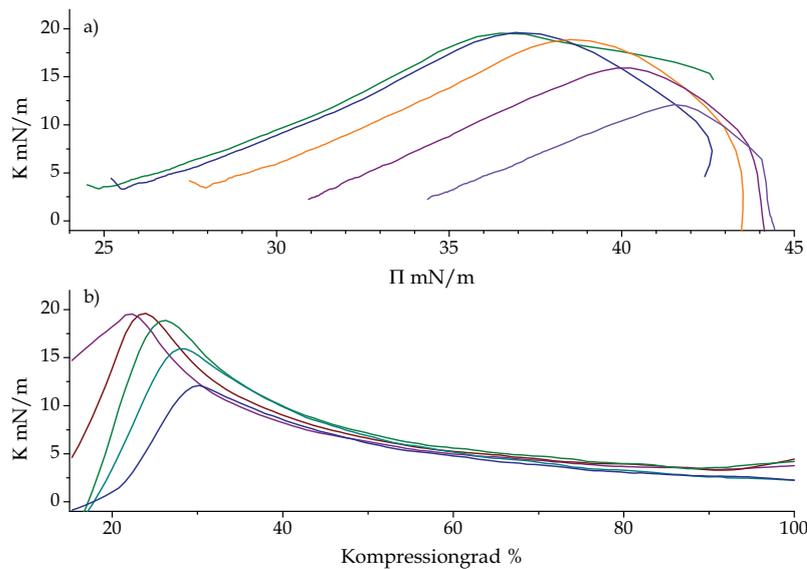


Abbildung 4.23: Kompressibilitätsmodul des FAEO E_6C_{10} sowohl gegen den Oberflächendruck (oben) als auch gegen die Fläche (unten)

$$\kappa_{c_1}(A_1) = \kappa_{c_2}(A_1) \quad (4.56)$$

$$-A_1 \left. \frac{d\Pi_{Monolage}}{dA} \right|_{c_1} = -A_1 \left. \frac{d\Pi_{Monolage}}{dA} \right|_{c_2} \quad (4.57)$$

$$\left. \frac{d\Pi_{Monolage}}{dA} \right|_{c_1} = \left. \frac{d\Pi_{Monolage}}{dA} \right|_{c_2} \quad (4.58)$$

Aus der Beziehung zur Oberflächenkonzentration der Monolage folgt

$$c_M(c_1) = c_M(c_2) \quad (4.59)$$

Diese Darstellung kann daher genutzt werden, um strukturell identische Monofilme aufzudecken, bzw. um eine konstante Konzentration in der Deckschicht nachzuweisen.

Es kann dieser Abbildung ein zusätzliches Phänomen entnommen werden. Je höher die Gesamtkonzentration ist desto früher bricht die Kurve ein. Der endgültige Abfall des Kompressibilitätsmoduls wurde im Vorfeld mit der Bildung wasserlöslicher Aggregate verbunden. Dies bedeutet, dass eine Änderung der Konzentration im grenzflächennahen Bereich ebenfalls eine vorzeitige Bildung von Aggregaten induzieren kann. Dieses Verhalten kann durch das bisherige System nicht beschrieben werden, da es die Inkremente als unabhängig voneinander betrachtet. Es scheint jedoch, dass in diesem Bereich die Wechselwirkungen zwischen den Bereichen zunehmen, so dass eine unabhängige Betrachtung nicht möglich ist und die Bildung der Mizelle aus beiden Bereichen gemeinsam erfolgt. Die endgültige und abschließende Mizellbildung kann demnach sowohl die Oberfläche als auch den grenzflächennahen Bereich beinhalten. Die Kombination der beiden Inkremente um Aggregate

zu bilden kann wiederum der Auftragung gegen den Oberflächendruck entnommen werden. In dieser Darstellung fallen sämtliche Kurven nach dem Abknicken wieder zusammen, sodass die Kompression kein inkrementell zusammengesetztes System sondern ausschließlich eine homogene Phase nachweist.

Der Ansatz des inkrementellen Oberflächendrucks wird durch die gezeigten Ergebnisse untermauert. Dabei entwickelte sich vor allem das Kompressibilitätsmodul zu einem wichtigen Begleiter, da es durch seine verschiedenen Auftragungsmöglichkeiten die Inkremente unterscheiden kann. Gedanklich kann man die Auswertung nach dem Oberflächendruck und der Oberfläche als zwei zueinander senkrecht stehende Vektoren beschreiben, weil die Darstellungen den jeweils anderen Part des Oberflächendrucks in den Vordergrund rückt (s. Abb.4.24).

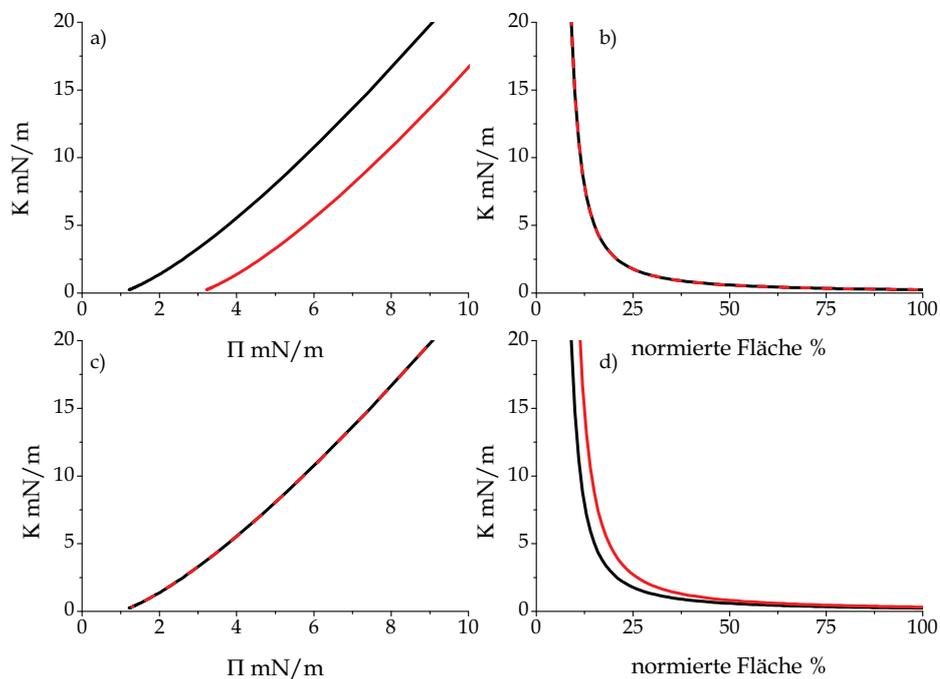


Abbildung 4.24: Vergleich des Kompressibilitätsmodul gegen den Druck und Fläche des Troges. a) und b) Beschreiben die Änderungen der Beziehung wenn eine lösliche Substanz zu einem Langmuir-Film hinzugefügt wird a); c) und d) Beschreiben den Zusammenhang wenn die Stoffmenge des unlöslichen Films geändert wird. Rot beschreibt dabei immer das System nach Zugabe des Stoffes.

Hat man zum Beispiel einen Langmuir-Film auf reinem Wasser besteht eine Beziehung zwischen Kompressibilitätsmodul und Oberflächendruck wie in Abb.4.24 a) anhand der schwarzen Linie gezeigt. Fügt man diesem beispielhaften System eine vollständig wasserlösliche Komponente hinzu, steigt der Oberflächendruck allgemein an, aber der Langmuir-Film wird nicht verändert. Aus diesem Grund verschiebt sich das Kompressibilitätsmodul zu höheren Drücken, so dass man den roten Verlauf erhält. Betrachtet man stattdessen das Kompressibilitätsmodul, wie in Abb.4.24 b), gegen die Fläche des Troges ist weiterhin der identische Aufbau des Films erkennbar. Im unteren Teil der Abbildungen (c) und d)) wurde statt einer löslichen Komponente die Stoffmenge des Langmuir-Films erhöht. Hier erkennt man dass die Erhöhung der Stoffmenge keinen Einfluss auf die Beziehung zwischen Kompressibilitätsmodul

und Oberflächendruck hat. In der Darstellung gegen die Fläche des Troges kommt es stattdessen zu einem Versatz zu höheren Flächen.

Die Darstellung nach der Fläche, in Beziehung zur geänderten Konzentration, liegt daher bei Änderungen des grenzflächennahen Bereichs übereinander und das System gegen den Oberflächendruck zeigt identische Verläufe bei Modifizierung der Monolage.

4.2.7 Hysterese zwischen Hin- und Rücklauf

Da der grenzflächennahe Bereich nicht durch die bewegliche Barriere komprimiert wird, interagiert er sowohl mit der Vorder- als auch der Rückseite (s.Abb.4.15). Verringert sich auf diese Weise die Konzentration im grenzflächennahen Bereich, so unterscheidet sich die Expansion von der vorherigen Kompression. Im Folgenden wird die Diskrepanz zwischen Kompression und Expansion mithilfe des entwickelten Modells näher betrachtet. Zwei Beispiele für die Abweichungen sind in Abb.4.25 gezeigt.

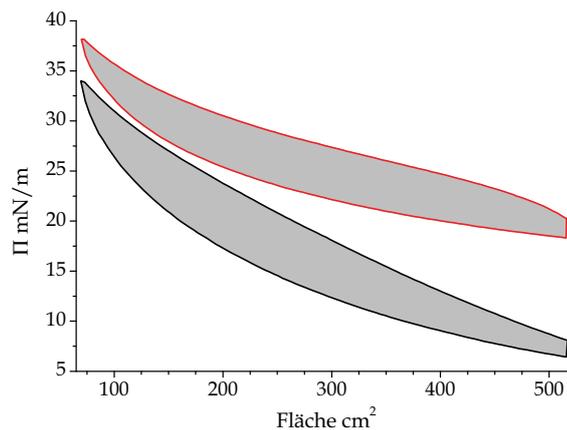


Abbildung 4.25: Bestimmung der Hysterese von E_6C_{12} bei verschiedenen Konzentrationen. • 0,3mg/l und • 2,3mg/l. Die Hysterese ist in beiden Fällen grau markiert.

Um die Differenz zwischen Kompression und Expansion zu beschreiben wird als Maßzahl die auftretende Hysterese (E) genutzt. Die Hysterese wird durch die Fläche zwischen den Hin- und Rückläufen bestimmt.

$$E = \int_{A_{min}}^{A_{max}} \Pi_{Komp.}(A)dA - \int_{A_{min}}^{A_{max}} \Pi_{Exp.}(A)dA \quad (4.60)$$

Durch das Integrieren des Oberflächendruckes nach der Fläche hat die Differenz die Einheit einer Energie ($[10 \mu J]$). Die Hysterese zeigt, dass die Oberflächenstruktur durch die Kompression maßgeblich beeinflusst wird, so dass die Expansion auf ein anderes System einwirkt. Da die Expansion unterhalb der Kompression verläuft,

kann davon ausgegangen werden dass das Integral einer Verlustenergie ähnelt. In der Literatur wird diese Hysterese durch verschiedene Mechanismen erklärt.

- Das Wilhelmy-Plättchen wird durch den Übergang von Kompression auf Expansion aus seiner Ruhelage gezerrt, so dass die wirkende Kräfte kurzfristig nicht senkrecht zur Aufhängung sind[157]. Dieser Effekt kann jedoch vernachlässigt werden, da die Hysterese sowohl für jede Substanz, als auch für jede Konzentration einen anderen Wert ergibt. Tauchen jedoch kleine Minima bei starker Komprimierung auf können diese über diesen Ansatz erklärt werden[157].
- Daneben kommen sich die Moleküle während der Kompression so nahe, dass man davon ausgehen kann, dass sich stabile Oberflächenaggregate bilden. Diese Aggregate besitzen dabei eine kleinere Fläche als die Fläche der einzelnen Moleküle. Expandiert die Oberfläche schlagartig bleiben diese Aggregate kurzfristig erhalten und Wasser dringt in die Zwischenräume ein. Hierdurch verändert sich das Verhältnis zwischen Wasser und Substanz, so dass der Oberflächendruck rapide fällt. Das zusätzliche Wasser auf der Oberfläche führt zu Konvektionsströmungen wodurch sich die Aggregate auflösen und das Sinken des Druckes langsam vonstattengeht.[157]
- Ein weiterer Ansatz beschreibt die Hysterese durch Depletion, d.h. durch den Verlust von Substanz während der Kompression[155, 159]. Lösen sich wegen ihrer Wasserlöslichkeit einige Moleküle während der Kompression von der Oberfläche und werden diese Plätze bei folgender Expansion durch Wasser bevölkert unterscheiden sich die Strukturen des Hin- und Rücklaufs. Solch ein Verlust kann dadurch entstehen dass die Moleküle auf der anderen Seite adsorbieren und bei der folgenden Expansion nicht zurückkehren.[159].

Der letzte Punkt ist mit den bisherigen Überlegungen über die Darstellung der Grenzfläche mithilfe eines grenzflächennahen Bereichs und der Monolage vergleichbar. Da der grenzflächennahe Bereich als unabhängig von der Kompression betrachtet wird, kann dieser während der Kompression hinter der Barriere adsorbieren. Demnach entstammt die Hysterese der Transformation des grenzflächennahen Bereiches in eine komprimierbare Monolage. Auf diese Weise kehrt die Substanz bei der folgenden Expansion nicht zurück, und die Wechselwirkungen zum grenzflächennahen Bereich sind anders.

Die Depletion wird demnach mit dem Abbau des grenzflächennahen Bereichs gleichgesetzt. Da dieser Bereich von Tensid zu Tensid unterschiedlich ausgeprägt ist und zusätzlich von der Konzentration abhängt, können die Unterschiede der Hysterese auf verschieden stark ausgebildete grenzflächennahe Bereiche zurückgeführt werden (s. Abb.4.26).

Der Verlauf der Hysterese ist mit dem Verlauf des Kompressibilitätsmoduls gegen den Oberflächendruck vergleichbar. Beide Systeme weisen während des Aufbaus der komprimierbaren Deckschicht einen Wert von null auf, nach Durchlaufen eines Maximums und Erreichen der cmc erreicht auch die Hysterese wieder einen Wert von null.

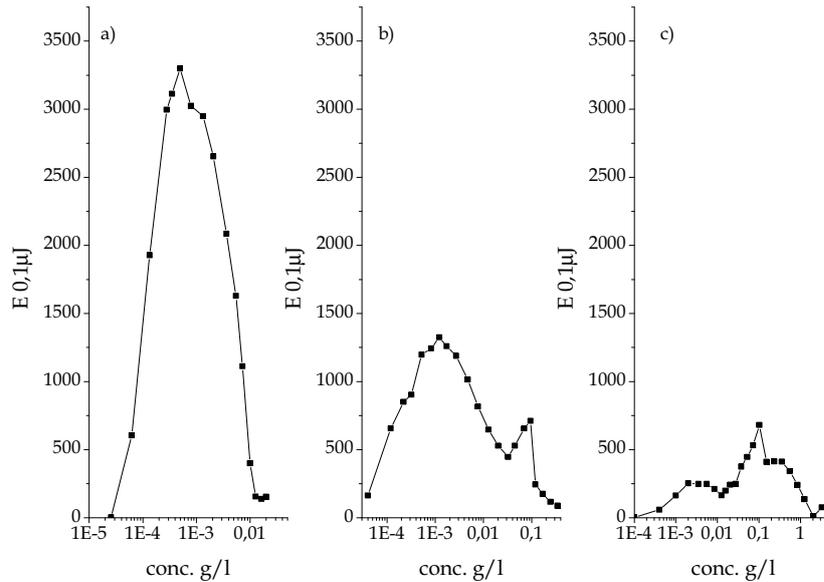


Abbildung 4.26: Verschiedene Verläufe für die Differenz; a) Ein Verlauf mit einem Maximum (E_4C_{12}), b) Ein Verlauf mit einem zusätzlichen Minimum (E_4C_{10}) c) Ein Verlauf der, im Vergleich zu a) und b), fast gar keine Differenz aufzeigt (E_4C_8).

Bei der Betrachtung der Hysterese muss die Abhängigkeit des Wertes vom Experiment beachtet werden, da die Integrationsgrenzen durch die Kompressionsrate vorgegeben sind. D.h. es können nur Messungen unter gleichen Bedingungen verglichen werden.

4.2.7.1 Der Oberflächendruck auf Vorder- und Rückseite

Der Nachweis einer Depletion kann durch die simultane Messung des Oberflächendruckes auf Vorder- und Rückseite erfolgen[159]. Tauchen während der Kompression der Vorderseite zusätzliche Moleküle auf der Rückseite auf, zeigt dessen folgende Kompression einen Anstieg des Oberflächendruckes. Ein weiteres Indiz für eine Depletion stellt die wiederholte Kompression der Vorderseite dar. Unterscheidet sich die zweite Kompression vom ersten Lauf, so kann davon ausgegangen werden, dass ein Teil der Teilchen verloren gegangen ist. Es wurden daher Messungen durchgeführt, um eine Korrelation zwischen Beginn der Hysterese und dem Anstieg des Oberflächendruckes auf der Rückseite zu überprüfen.

In Abb.4.27 sind die $\Pi - A$ Isothermen von Vorder- und Rückseite des industriellen E_8C_{12} bei verschiedenen Konzentrationen dargestellt. Man erkennt, dass die Rückseite, obwohl sie stärker komprimiert wird, über beinahe keine Oberflächenaktivität verfügt. Der leichte Anstieg (0,15 mN/m) bei starker Kompression wird auf eine leichte Verschmutzung der Oberfläche zurückgeführt. Die Schwankung des Oberflächendruckes der Rückseite ist ein weiteres Indiz für die Abwesenheit oberflächenaktiver Substanzen, da auftretende Oberflächenwellen durch oberflächenaktive Substanzen gedämpft werden[61]. Ein tatsächlicher Anstieg des Oberflächendruckes

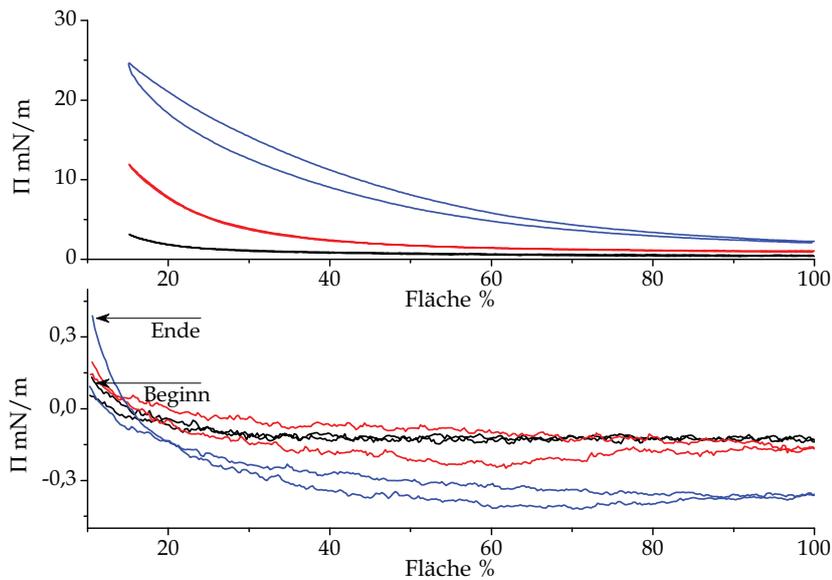


Abbildung 4.27: $\Pi - A$ Isotherme des industriellen E_8C_{12} auf der Vorder- und Rückseite des Troges. Aufgenommen wurden die Konzentrationen $1 \cdot 10^{-5}$ g/l (schwarz), $4 \cdot 10^{-5}$ g/l (blau) und $1 \cdot 10^{-4}$ g/l (rot). Erst nach Auftreten der Hysterese bei der höheren Konzentration kommt es zu einem Anstieg des Oberflächendrucks auf der Rückseite. Der Anstieg ist dabei so gering, dass er nur bei der Kompression der Fläche sichtbar wird.

kann erst bei der höchsten abgebildeten Konzentration detektiert werden. Der Anstieg auf der Rückseite ist dabei sehr gering und kann nur durch die Kompression der Fläche detektiert werden. Zeitgleich zeigt diese Konzentration auf der Vorderseite die erste Hysterese zwischen Hin und Rücklauf. Dieser Zusammenhang kann als Indiz angesehen werden, dass nach einer komprimierbaren Deckschicht eine labile Schicht aufgebaut wird. Diese labile Schicht entspricht dem grenzflächennahen Bereich.

Wird der Zyklus im Anschluss nochmals wiederholt, erscheint noch immer eine Hysterese und der Oberflächendruck der Rückseite steigt weiterhin an (Abb.4.28a)). Trägt man die Hysterese gegen die Zahl der durchgeführten Läufe auf erkennt man einen abnehmenden Trend (Abb.4.28b)). Der Oberflächendruck der Rückseite steigt simultan hierzu an. Es ist davon auszugehen, dass bei genügend vielen Zyklen sowohl die Hysterese als auch der Oberflächendruck gegen einen Grenzwert streben.

Unter der Annahme, dass Vorder- und Rückseite den gleichen strukturellen Aufbau besitzen, kann auf Basis von Messungen ohne Hysterese, die Oberflächenkonzentration der Rückseite bestimmt werden. Dafür betrachtet man den Oberflächendruck einer ausgewählten Kompressionsrate (85%) gegen die eingesetzte Konzentration und legt eine Regressionsgerade hindurch (Abb.4.29). Wie bei der Simulation der $\Pi - A$ Isotherme, behaupten wir, dass sich die zugegebene Menge zu Beginn vollständig auf der Vorderseite anlagert und sich erst durch die Zyklen mit Hysterese auf beide Seiten verteilt.

Nach dem achten Zyklus, mit einer Kompressionsrate von 85%, ist 8,4% der Gesamtmenge auf die Rückseite gewandert. Es handelt sich demnach um sehr geringe

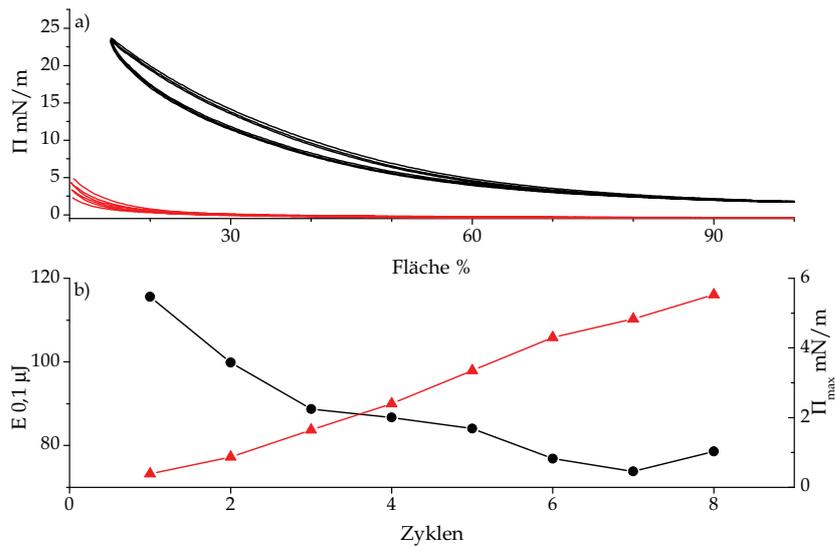


Abbildung 4.28: Änderung der Hysterese bei Wiederholung der Zyklen. Die eingesetzte Konzentration beträgt $100 \mu g/l$. a) Änderung der $\Pi - A$ Isotherme bei Wiederholung der Zyklen dabei beschreibt schwarz die Vorder- und rot die Rückseite; b) Änderung der Hysterese (schwarz) und der maximale Oberflächendruck der Rückseite bezogen auf die gefahrenen Zyklen.

ge Mengen welche mit jedem Zyklus auf die andere Seite wandern. Da sich der Oberflächendruck der Vorderseite nur geringfügig verringert ($1,2 mN/m$) kann davon ausgegangen werden dass die abgenommene Menge nicht aus der komprimierbaren Deckschicht entstammt.

Hiernach wird die Hysterese bei geringen Konzentrationen durch den Abbau tiefliegender Schichten erzeugt. Durch das Wachstum des grenzflächennahen Bereichs mit der Konzentration können noch mehr Moleküle während der Kompression auf die andere Seite wandern, und ein Anstieg der Hysterese erfolgt. Das folgende Abfallen der Hysterese kann prinzipiell durch die Entwicklung des Monofilms auf der Rückseite erklärt werden. Auch hier kommt es zu einer Sättigung der Monolage, so dass der Einbau weiterer Moleküle gehemmt oder gestoppt wird. Auf diese Weise verringert

Tabelle 4.4: Bestimmte Konzentrationen für die Rückseite. Die Gesamtkonzentration beträgt $100 \mu g/l$

Zyklen	Π (Komp. 85%) mN/m	Konz. $\mu g/l$
1	0	0
2	0,16	0,63
3	0,38	1,50
4	0,67	2,64
5	0,99	3,90
6	1,38	5,44
7	1,86	7,33
8	2,11	8,32

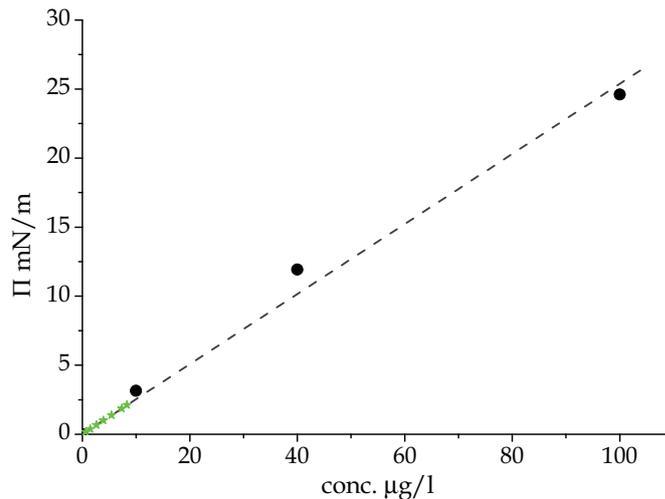


Abbildung 4.29: Bestimmung der rückseitigen Oberflächenkonzentration durch eine lineare Regression. Grundlage für diesen Trend sind die in Abb.4.27 dargestellten Konzentrationen. Gewählt wurde wie im Text angegeben der Oberflächendruck bei einer Kompression um 85 %. Die Regressionsgerade (grau) wurde durch den Nullpunkt gezwungen, der Regressionsgrad änderte sich nur auf der dritten Nachkommastelle (0,992 \rightarrow 0,988). Die Gleichung lautet $\Pi(c) = 0,2537 \cdot c$. Die grünen Sternchen markieren die Drücke der Rückseite.

sich die Änderung des grenzflächennahen Bereichs und die Hysterese nimmt ab.

Da die Affinität zur Oberfläche von der Struktur abhängt und es sich um ein industrielles Produkt handelt, könnte die Wanderung von verschiedenen Molekülen bevorzugt werden. Um diesen Vorgang zu bewerten, wurde das Kompressibilitätsmodul herangezogen. Hierzu wird das Kompressibilitätsmodul erneut gegen den Oberflächendruck aufgetragen und der Verlauf der Vorderseite mit der Rückseite verglichen (s. Abb.4.30).

Man erkennt, dass die Kurven unabhängig von der Zahl der Zyklen einen identischen Verlauf besitzen. Vergleicht man die Kurven der Vorderseite mit der Rückseite ist leichte Verschiebung zwischen Vorder- und Rückseite zu erkennen. Da die Sensoren separat kalibriert und referenziert werden, können Unterschiede von ungefähr 1 mN/m entstehen. Korrigiert man die Läufe um diesen Wert, gleichen sich die Verläufe beider Seiten, so dass der strukturelle Aufbau beider Oberflächen als identisch betrachtet wird.

Tatsächlich bedeutet dies gleichzeitig, dass in diesem Bereich der grenzflächennahe Bereich einen sehr geringen Einfluss auf die Deckschicht hat, da der Abbau des grenzflächennahen Bereichs eine Verschiebung zu kleineren Oberflächendrücken erzeugen müsste. Demnach muss die bisherige Annahme eines grenzflächennahen Bereichs, welcher ausschließlich die Kompressionskurve zu höheren Oberflächendrücken verschiebt, überarbeitet werden.

Geht man davon aus, dass die komprimierbare Oberfläche bei geöffneter Fläche zum Großteil aus liegenden Molekülen besteht, kann der grenzflächennahe Bereich attraktive Wechselwirkungen zu den hydrophoben Teilen aufbauen. Das heißt wiederum,

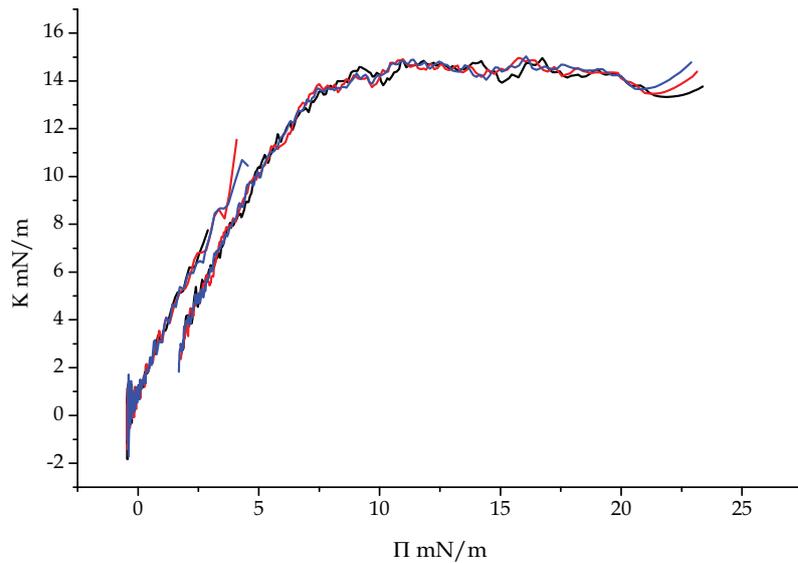


Abbildung 4.30: Vergleich des Kompressibilitätsmodules von Vorder- und Rückseite. Es wird jeweils der Verlauf der Zyklen 5; 6; 7 gezeigt.

dass diese Moleküle Einfluss auf die Kompression nehmen und der Abbau des grenzflächennahen Bereichs erst vonstattengeht, wenn die Qualität der Wechselwirkungen abnimmt. Diese Abnahme könnte zum Beispiel durch das Aufrichten der Moleküle entstehen. Hiernach wird der tatsächliche Abbau des grenzflächennahen Bereichs erst induziert, wenn ein bestimmter Kompressionsgrad erreicht wurde.

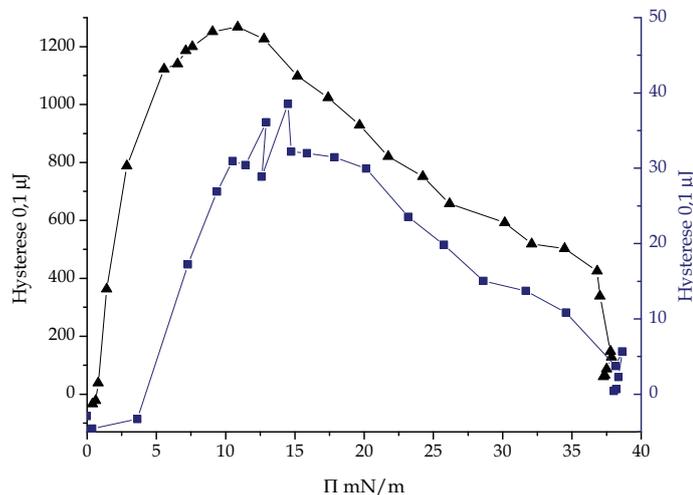


Abbildung 4.31: Änderung der Hysterese mit dem Oberflächendruck der offenen Fläche für verschiedene Kompressionsraten; \triangle Fläche um 85% und \square um 15% verkleinert.

In Abb.4.31 wird dieses Postulat überprüft, indem die Hysteresen unterschiedlicher Kompressionsraten verglichen werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Hysterese bei geringerer Kompression erst bei höherem Oberflächendruck beginnt. Dies ist unter dem vorherigen Aspekt verständlich. Die verringerte Kompression verändert die molekulare Ausrichtung nur gering, wodurch die Wechselwirkungen zum grenz-

flächennahen Bereich nur leicht vermindert werden. Die unterschiedlichen Schichten weisen demnach Kontaktfläche auf und können nicht separat betrachtet werden.

Bei höherem Oberflächendruck zeigen beide Systeme denselben Verlauf. Auch hier kann man sich auf die vorherrschenden Wechselwirkungen beziehen. Ein hoher Oberflächendruck bedeutet, dass die Moleküle aufrecht stehen und damit nicht mehr durch die untere Schicht beeinflussbar sind. Hiernach entsteht die Differenzierung zwischen komprimierbarer Oberfläche und grenzflächenahem Bereich durch die geänderte Qualität der vorherrschenden attraktiven Wechselwirkungen.

Die Natur der Hysterese kann daher auf die Oberflächenaktivität der Substanz zurückgeführt werden. Hat eine Substanz eine geringe Oberflächenaktivität sind die Wechselwirkungen zwischen dem grenzflächennahen Bereich und der obersten Schicht sehr gering, so dass schon bei kleinen Konzentrationen, bzw. bei geringer Kompression Moleküle via Depletion auf die andere Seite wandern. Da diese Oberfläche den gleichen Aufbau besitzt, kommt es auch hier zu wenigen Änderungen, so dass die Oberfläche schnell gesättigt ist und ebenfalls Teilchen an die andere Seite abgibt. Die Hysterese läuft demnach schnell in die Sättigung, erreicht nur ein kleines Maximum und strebt danach gegen Null. Substanzen mit einer hohen Oberflächenaktivität bilden zunächst starke Wechselwirkungen zum grenzflächennahen Bereich aus und der Aufbau der rückseitigen Monolage zieht sich über einen längeren Konzentrationsbereich hin. Auf diese Weise steigt die Hysterese über einen längeren Bereich an und sinkt erst, wenn die Monolage hinter der Barriere gesättigt ist.

Der aufgestellte Einfluss des grenzflächennahen Bereichs kann den experimentellen Daten zum Teil entnommen werden. Bei auftretender Hysterese beginnt die Expansion eines Systems welches über keine Wechselwirkungen zum grenzflächennahen Bereich besitzt. Unter der Annahme, dass sich die Barriere schneller bewegt als die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Schichten aufgebaut werden, betrachtet die Expansion ausschließlich die komprimierbare Monolage. Dass heißt Mischterme, welche die Wechselwirkungen zum grenzflächennahen Bereich beschreiben werden in dieser Kurve nicht einbezogen. Die messbare Elastizität sollte sich demnach, wenn die Kompression durch den grenzflächennahen Bereich beeinflusst wird, von der Kompression unterscheiden.

Nach Abb.4.32 kommt es bei hohen Oberflächendrücken zu größeren Unterschieden. Während die Kompression mit wenig Aufwand eine dichtere Packung erzeugt, zeigt die Expansion, dass die Moleküle durch starke attraktive Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Nach dieser Hypothese sollte die Expansion durchgehend oberhalb der Kompression, weil durch das Dehnen der Oberfläche attraktive Kräfte zwischen den Molekülen aufgerissen werden. Aber bei Drücken unterhalb von 15 mN/m , bzw. auf Höhe des maximalen Kompressibilitätsmoduls des Kompressionszyklus verläuft die Expansion unterhalb des Hinlaufs. Demnach muss bis zu diesem Oberflächendruck die Kompression attraktive Kräfte zu tieferen Schichten überwinden um die Moleküle aufzurichten. Diese Kräfte wirken während der Expansion nicht, so dass es zu einem anderen Verlauf kommt.

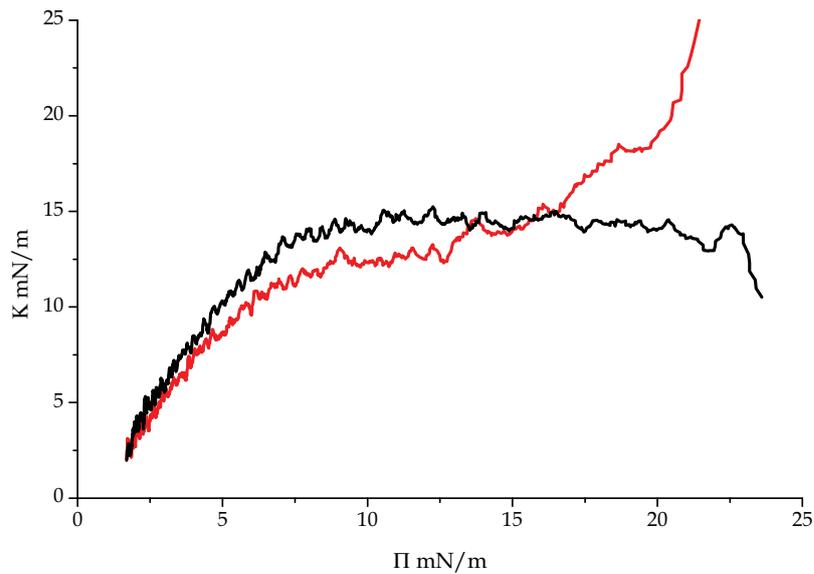


Abbildung 4.32: Vergleich zwischen Kompressibilität des Hin- und Rücklaufs. Für die Übersichtlichkeit wurden die Ergebnisse der verschiedenen Zyklen zu einer Kurve gemittelt. Schwarz beschreibt den Kompressibilitätsmodul der Kompression und Rot der Expansion.

4.2.7.2 Entstehung einer Hysterese durch Ausbildung von Mizellen

Systeme wie langkettige Fettalkoholethoxylate zeigen innerhalb der Darstellung des Kompressibilitätsmodules gegen den Oberflächendruck keine Verschiebung zu höheren Drücken, so dass innerhalb dieser Systeme kein grenzflächennaher Bereich nachweisbar war. Daher kann in diesen Systemen nicht zwischen der obersten Schicht und der tieferen Schicht unterschieden werden.

Dennoch ist auch in diesem System eine Hysterese nachweisbar (s. Abb. 4.33). Die Hysterese tritt jedoch erst nach Erreichen des maximalen Druckes, bzw. nach Ausbildung von Mizellen, auf. Eine Unabhängigkeit vom grenzflächennahen Bereich konnte durch ein Experiment mit geringerer Kompressionsrate bestimmt werden. In diesem Fall wurde das System maximal um 15% komprimiert und auch hier kam es erst zur Hysterese nachdem eine Mizellbildung durch die Komprimierung induziert wurde.

Aus den vorgestellten Mechanismen wird deutlich, dass die Hysterese vor allem durch die Löslichkeit des Monomers und durch die Möglichkeit vorzeitig Mizellen zu bilden beeinflusst wird. Die Löslichkeit des Monomers kann dabei im Bereich kleiner Konzentrationen durch mehrere Zyklen nachgewiesen werden. Der Einfluss der Mizellbildung auf die Hysterese nimmt dagegen bei höheren Konzentrationen zu, da erst durch die erhöhte Stoffmenge die Kompression eine Mizellbildung erzwingen kann.

4.2.8 Schnitt entlang der $\Pi - c$ Fläche

Die Resultate der Kompressionsisotherme zeigen, dass das System zunächst modellhaft durch eine einfache komprimierbare Monolage beschrieben wird. Mit steigender

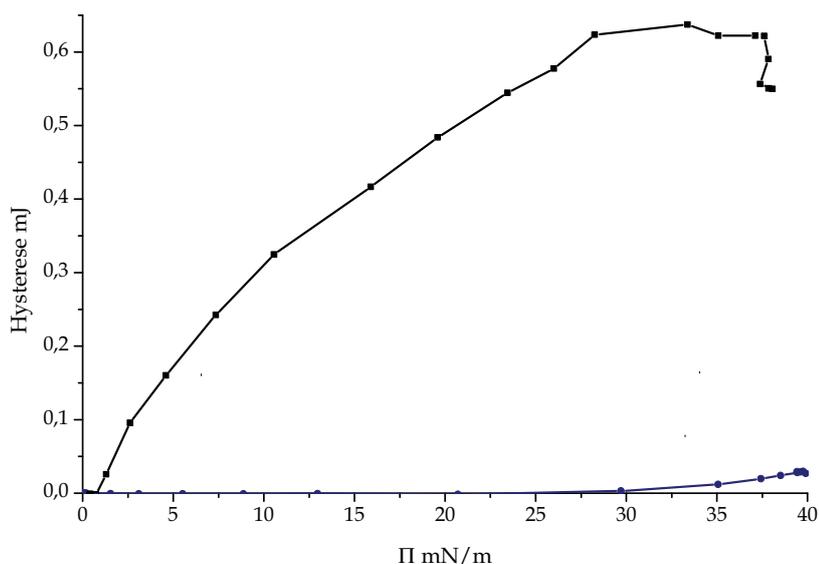


Abbildung 4.33: Hysteresis des E6C16 durch Bildung von Mizellen. Schwarze Kurve beschreibt das System bei der typischen Kompressionsrate von 85% und die dunkelblau bei einer Kompressionsrate von 15%.

Konzentration kommt es zur Sättigung dieser Schicht und der grenzflächennahe Bereich entsteht. Durch die Hysteresis zwischen Kompression und Expansion und dem Transport eines wasserunlöslichen Farbstoffes konnte wiederum gezeigt werden, dass auch die Bildung von Mizellen durch die Kompression erzwingbar ist.

Die Betrachtung der Mizellbildung erfolgt gewöhnlich innerhalb der Darstellung des Oberflächendruckes gegen die Konzentration. Um dieses Verfahren anzuwenden, wird die Fläche als konstant angenommen und der zugehörige Oberflächendruck gegen die Konzentration aufgetragen. Somit untersucht man das System während seine Oberfläche um einen bestimmten Betrag komprimiert wurde (s. Abb.4.34). Durch diesen äußeren Druck kann die cmc unter verschiedenen Bedingungen bestimmt werden.

Neben dieser Größe wird das Verhältnis zwischen cmc und dem c_{20} -Wert in Abhängigkeit vom Kompressionsgrad bestimmt. Dieses Verhältnis wird genutzt, um eine Aussage über das Wechselspiel von Adsorption und Mizellbildung zu erhalten. Durch das Komprimieren erhalten wir dieses Verhältnis ebenfalls für erzwungene Zustände, so dass man Aussagen über die Präferenzen des Tensides darlegen kann.

Naheliegender ist die Bestimmung der Überschusskonzentration für verschieden stark komprimierte Flächen. Für diese Auswertung muss ein Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Bulk herrschen, welches während einer Kompression nicht gegeben ist. Aus diesem Grund wurde dieser Parameter nicht bestimmt. Daneben wird die maximale Überschusskonzentration durch den linearen Anstieg im Graphen bestimmt. Für vergleichbare Werte ist es unabdingbar, dass der lineare Bereich der verschiedenen stark komprimierten Flächen über einen Konzentrationsbereich überlappt, diese Bedingung wird nicht für jedes Tensid erfüllt. Außerdem wird der Anstieg des Oberflächendruckes beim Verringern der Oberfläche mithilfe des Anstiegs der Ober-

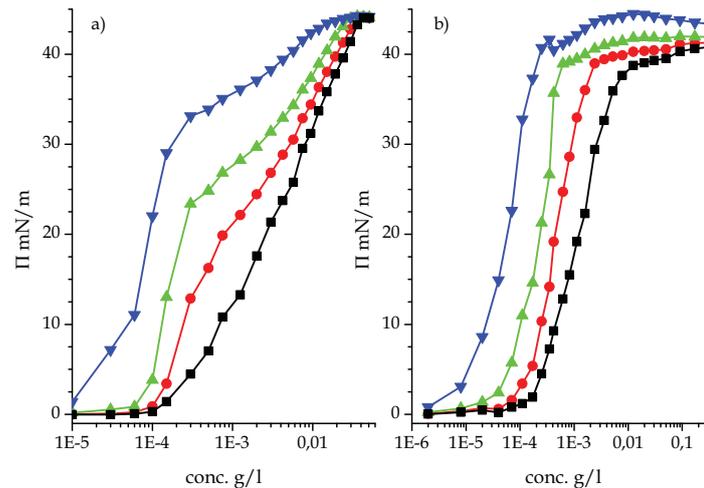


Abbildung 4.34: Dargestellt sind die $\Pi - c$ Graphen für verschieden stark komprimierte Fläche. a) Triton X-45: Man erkennt, dass es durch die Kompression zu Abweichungen vom typische tensiometrische Verlauf kommt. b) Das FAEO E_8C_{14} zeigt in beiden Fällen den typischen Verlauf, aber der lineare Bereich überlagert sich nicht. Die Steigung der komprimierten und unkomprimierten Flächen ist dabei beinahe identisch. ● unkomprimierte Fläche; ● um 30% komprimiert; ● um 60% komprimiert und ● um 84% komprimiert.

flächenkonzentration erklärt. Bestimmt man die Grenzflächenkonzentration mithilfe der Gibbs-Adsorptionsisotherme, erhält man teilweise einen widersprüchlichen Trend, da sie mit der Kompression abnimmt. Zum Beispiel halbiert sich bei Triton X-45 und einer Konzentration von 3 mg/l (Abb.4.34) die Oberflächenkonzentration obwohl der Oberflächendruck während der Kompression angestiegen ist.

Zusätzlich kann der Verlauf durch das Komprimieren vom typischen tensiometrischen Aufbau (s. Kap.3.2.1 Abb.3.3) abweichen. Zwei Beispiele sind in Abb.4.34 zu sehen. Betrachtet man hiernach die vorhandene Literatur werden solche Kurven über das sogenannte Reorientierungsmodell erklärt[86, 144]. Man geht bei solchen Verläufen davon aus, dass die Adsorption an der Oberfläche in verschiedenen Anordnungen vonstattengeht. Die vorherige Betrachtung zeigt, dass höheren Oberflächendrücken verschiedene Kompressibilitätsmodule zugeordnet werden. Ein komprimierter Zustand beschreibt demnach nicht den gleichen Zustand wie bei einer unkomprimierten Flächen.

4.2.8.1 Bestimmung der erzwungenen kritischen Mizellbildungskonzentration

Nach vollständiger Sättigung der Oberfläche ist der energetische Aufwand weitere Moleküle auf der Oberfläche einzubauen zu groß, so dass die Ausbildung von Mizellen beginnt. Bei dieser Betrachtung ist die Mizelle formell nur eine fiktive Vergrößerung der Oberfläche in den Bulk hinein[64, 172] und die Komprimierung fördert durch die steigende Oberflächenkonzentration eine Mizellbildung.

In Kap.4.2.2.1 wurde für die Substanz E_6C_{16} ein Zusammenhang zwischen dem maximalen Oberflächendruck und der Ausbildung von Mizellen gezeigt. Zusätzlich zeigt

te die Darstellung des Kompressibilitätsmoduls gegen den Oberflächendruck einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Größen. Demnach kann davon ausgegangen werden das bei diesem Oberflächendruck unabhängig von der Kompression eine Bildung von Mizellen beginnt. Andere Tenside, insbesondere jene mit einem kurzen Alkylrest, zeigen keinen oder in einem viel geringerem Maß einen horizontalen Übergang, dennoch ist auch bei diesen Substanzen in der $\Pi - c$ Darstellung für komprimierte Fläche eine Verschiebung der cmc zu geringeren Konzentrationen erkennbar. Da diese Formierung durch einen äußeren Einfluss erzwungen wird, wurde die Größe der erzwungenen kritischen Mizellbildungskonzentration ($ecmc$) eingeführt. Die $ecmc$ für die unkomprimierte Fläche entspricht der gewöhnlichen cmc. Die Bestimmung erfolgt durch die $\Pi - c$ Graphen, indem für jede komprimierte Fläche die cmc durch den Schnittpunkt zweier Geraden bestimmt wird.

Da die cmc der verschiedenen Tenside teilweise mehrere Zehnerpotenzen auseinander liegen und uns im Folgenden die Änderung der cmc mit der Fläche interessiert, werden die bestimmten $ecmc$ mit der zugehörigen cmc ins Verhältnis gesetzt. Die zugehörigen Flächen werden ebenfalls auf die maximale Fläche normiert. Auf diese Weise sind sowohl die x-Achse als auch die y-Achse auf Werte zwischen null und eins beschränkt. Ein Beispiel ist in Abb. 4.35 gezeigt.

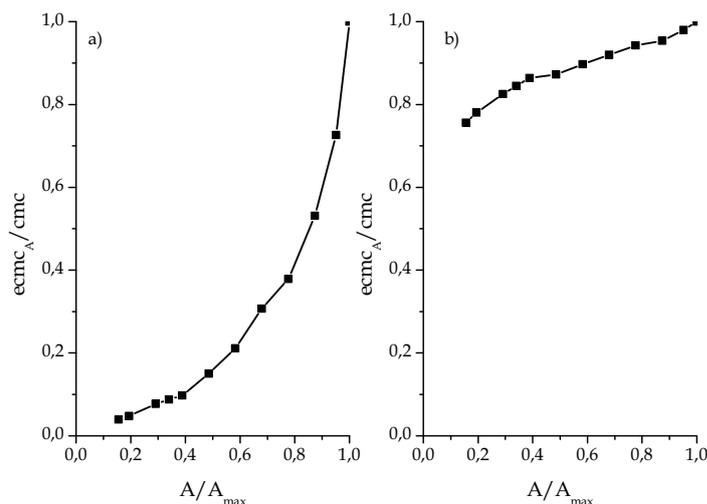


Abbildung 4.35: Auftragung der $ecmc$ gegen die Fläche für die Substanzen: a) E_8C_{14} und b) C_9Mal um einen Vergleich der Kurven zu vereinfachen wurden die Achsen wie im Fließtext erwähnt auf die jeweiligen Maximalwerte normiert. Es ist deutlich zu sehen, dass das FAEO im Gegensatz zum APG einen konvexen Verlauf aufweist.

Dargestellt sind die Substanzen E_8C_{14} und C_9Mal . Das APG (rechts) zeigt einen konkaven Verlauf und das FAEO (links) eine konvexe Krümmung.

Durch die Normierung liegt der konvexe Verlauf immer unterhalb des konkaven Verlaufes. Eine Substanz mit konvexem Verlauf bildet demnach bei gleichem Kompressionsgrad bezogen auf seine cmc früher Mizellen aus. Die Substanz bevorzugt demnach die Anlagerung an der Oberfläche.

Für nichtionische Tenside zeigen Messungen, dass die Bildung von Mizellen mit der Absättigung ($\Theta = 1$) der Oberfläche einher geht[173]. Als Beispiel, muss bei halber

cmc die Oberfläche um 10 % komprimiert werden um eine Mizellbildung zu erzwingen, so kann davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenkonzentration schon 90 % des maximalen Wertes beträgt. Hiernach kann die normierte Fläche als Bedeckungsgrad der Oberfläche genutzt werden und die Kurve als Adsorptionsisotherme betrachtet werden. Es folgt, dass konvexe Verläufe durch die Langmuir und die erweiterte (loading ratio correlation) Adsorptionsisotherme [174, 175] beschrieben werden können.

In Abb. 4.36 wurde dies für die Substanzen E_8C_{14} und E_6C_{16} durchgeführt. Es wurde weiterhin angenommen, dass bei geringen Konzentrationen die vollständige Menge an der Oberfläche adsorbiert, so dass statt eines Bedeckungsgrades eine Oberflächenkonzentration eingesetzt wurde. Sowohl die Langmuir- als auch die erweiterte Adsorptionsisotherme konnten hervorragend an die experimentellen Daten angepasst werden.

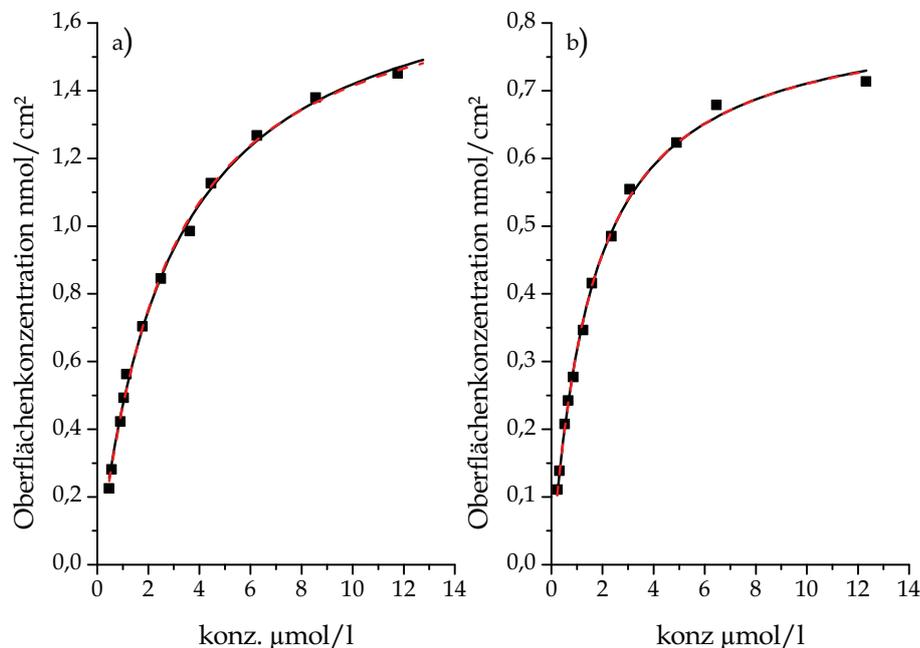


Abbildung 4.36: Zusammenhang zwischen der Oberflächenkonzentration und der eingesetzten Konzentration. a) E_8C_{14} Die Gleichung der Langmuir Adsorptionsisotherme (schwarz) $\Gamma(c) = \frac{0,183 \cdot 10^{-9} \cdot 349421,5 \cdot c}{1 + 349421,5 \cdot c}$ $r=0,997$ und die erweiterte Gleichung (rot) lautet $\Gamma(c) = \frac{0,177 \cdot 10^{-9} \cdot 653811,2 \cdot c^{1,04306}}{1 + 653811,2 \cdot c^{1,04306}}$ $r=0,997$; b) E_6C_{16} Die Gleichung der Langmuir-Adsorptionsisotherme (schwarz) lautet: $\Gamma(c) = \frac{0,824 \cdot 10^{-9} \cdot 629880,2 \cdot c}{1 + 629880,2 \cdot c}$ $r=0,997$. Zusätzlich wurde die erweiterte Formel (rot) genutzt, deren Gleichung lautet: $\Gamma(c) = \frac{0,819 \cdot 10^{-9} \cdot 729284,2 \cdot c^{1,00999}}{1 + 729284,2 \cdot c^{1,00999}}$ $r=0,997$.

In diesen Fällen stimmt der Verlauf mit einer Adsorption aus der wässrigen Phase an die Grenzfläche Wasser/Luft in Form einer Monolage überein. Der konkave Verlauf kann dagegen nicht durch die genannten Adsorptionsisothermen beschrieben werden. Stattdessen können Funktionen wie die BET-Isotherme zur Beschreibung von mehrschichtigen Systemen genutzt werden [84]. Da sich ein mehrschichtiges System Richtung Bulk ausdehnt, kann es mit der Ausbildung des grenzflächennahen Bereichs verglichen werden. Jedoch erfolgt in diesem Fall die Mizellbildung ausschließlich aus

einem mehrschichtigen System, so dass nicht genügend Daten zur Verwendung der Funktionen vorliegen.

Nichtsdestotrotz kann die Kurve als Phasengrenzlinie zwischen mizellarem und nicht mizellarem System betrachtet werden. (s. Abb. 4.37).

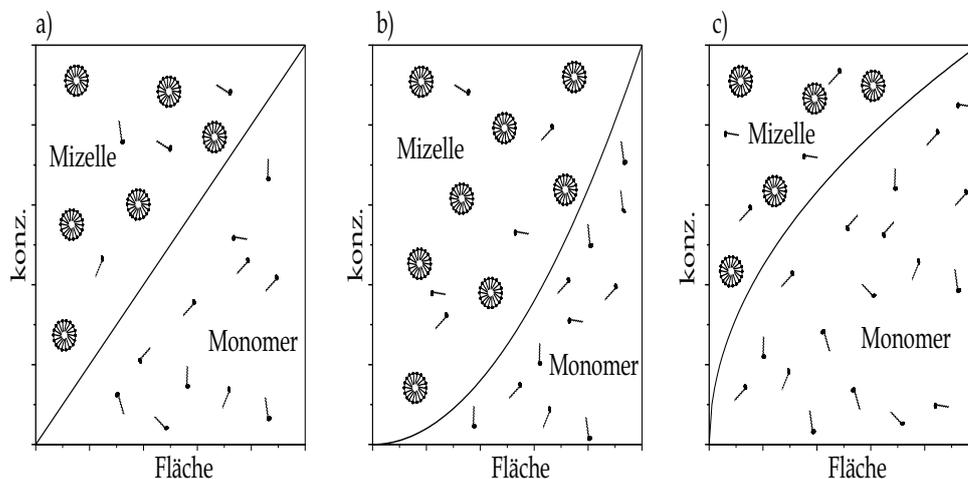


Abbildung 4.37: Verlauf der cmc als Trennung der monomeren- und mizellaren Phasen; a) linearer Verlauf; b) konvexer Verlauf; c) konkaver Verlauf [149, Aus dem zugehörigen Poster übernommen].

Vereinfachte Auswertung des Verlaufes Durch die zu Beginn eingeführte Normierung sind der Werte- und Definitionsbereich auf Null bis Eins beschränkt. Das Koordinatensystem kann daher mit einem Quader der Fläche Eins verglichen werden. Die Kurve der erzwungenen Mizellbildungskonzentration teilt diese Fläche in zwei Bereiche. Ordnen wir den einzelnen Bereichen dabei wie in Abb. 4.37 gezeigt einen Zustand zu, können wir aus dem einfachen Vergleich des Flächenwertes die Präferenz des Moleküls festlegen. Ein linearer Anstieg teilt den Quader in zwei gleich große Flächen, so dass kein Bereich bevorzugt wird und als Bezugspunkt herangezogen werden kann. Bei einer konvexen Kurve wächst der mizellare Zustand auf Kosten des nicht mizellaren Zustandes an. Bei konkaven Verläufen liegt der andere Fall vor.

In Abb. 4.38 wurde der prozentuale Unterschied zwischen der tatsächlichen Fläche des Monomers zum Bezugspunkt bestimmt.¹ Werte die im gelben Bereich liegen beschreiben dabei einen dominanten Monomerbereich und Werte im blauen Bereich beschreiben die Präferenz zur Ausbildung von Mizellen. Da sich die Moleküle nicht nur in der Kettenlänge, sondern auch in ihren Verzweigungen unterscheiden werden die Daten in einem Blasendiagramm dargestellt. Die Größe der Blasen beschreibt dabei, nach Kap. 2.2.1, den reziproken Verzweigungsgrad (ν), d.h. je größer die Blase desto unverzweigter ist das Molekül.

Die Ergebnisse zeigen hierbei dass die Präferenz zur erzwungenen Mizellbildung aus der Oberfläche hinaus mit der Anzahl an C-Atomen im hydrophoben Part zunimmt.

¹ $\left| 100 \cdot \left[\frac{\int_0^1 \text{Subst. dA}}{\int_0^1 \text{Ideal dA}} - 1 \right] \right|$

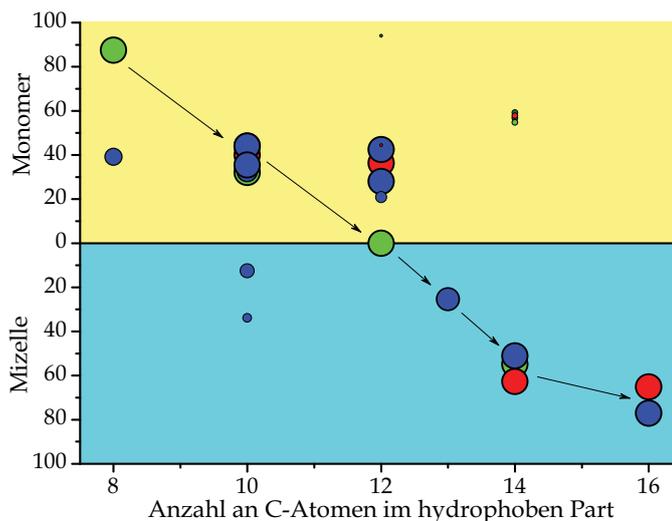


Abbildung 4.38: Blasendiagramm zur Darstellung der Präferenz verschiedener Tenside. Die Größe der Blase gibt hierbei den Verzweigungsgrad der hydrophoben Gruppe an je kleiner die Fläche desto verzweigter ist das Molekül. Die Farbe steht für die mittlere EO-Kettenlänge; ● Vier EO-Einheiten; ● Sechs EO-Einheiten; ● Acht EO-Einheiten; ● Zehn EO-Einheiten.

Ausnahme bilden hierbei die stark verzweigten Moleküle mit 14 C-Atomen. Bei diesen Molekülen handelt es sich um keine Fettalkoholethoxylate sondern um Alkylphenolethoxylate (s. Abb. 4.39 c). Es kann davon ausgegangen werden, dass der eingebaute Aromat die Hydrophobie verringert. Die zugehörigen Werte sollten daher mit kürzeren Alkylketten vergleichbar sein. Der Wertebereich passt zu den hydrophoben Molekülen mit einer Gesamtlänge von zwölf C-Atomen.

Im Fall der kurzen C-Ketten (acht und zehn) fällt auf, dass die Mizellbildung bei verzweigten Molekülen leichter erzwungen wird. Die Verzweigung ist bei diesen Molekülen entweder in β oder zusätzlich in Endstellung, so dass der sterische Anspruch die Löslichkeit des Monomers negativ beeinflusst (s. Abb. 4.39 b)). Hierdurch wird die Absorption bevorzugt, die Kompression erhöht die Oberflächenkonzentration und eine Mizellbildung ist leichter zu erzwingen. Hierfür gilt, dass eine sperrige Struktur eine Mizellbildung nicht erschwert.

Bei einer Gesamtanzahl von zwölf C-Atomen zeigt sich teilweise ein widersprüchlicher Trend, da die stark verzweigten Substanzen das Monomer bevorzugen. Bei diesen Molekülen handelt es sich jedoch um sekundäre Fettalkoholethoxylate mit vielen *Methyl*-Resten (s. Abb. 4.39 d)). Auf diese Weise beinhaltet der hydrophobe Part viele kurze aber keine lange unpolare Kette. Es folgt, dass der hydrophile Teil polarer als bei anderen C-12 FAEOs ist.

Der Einfluss der EO-Kettenlänge, dargestellt durch die verschiedenen Farben, zeigt sich besonders bei Molekülen mit einem *dodecyl*-Rest. Demnach reagieren sowohl kürzere als auch längere Alkylreste geringer auf die Anzahl der EO-Einheiten. Man kann annehmen, dass kleinere Kettenlängen in dem untersuchten Bereich in allen Belangen über eine hervorragende Löslichkeit verfügen, so dass sie vorwiegend den grenzflächennahen Bereich beeinflussen und die langen Alkylketten bevorzugen dagegen unabhängig vom EO-Grad die komprimierbare Oberfläche. Tenside basierend

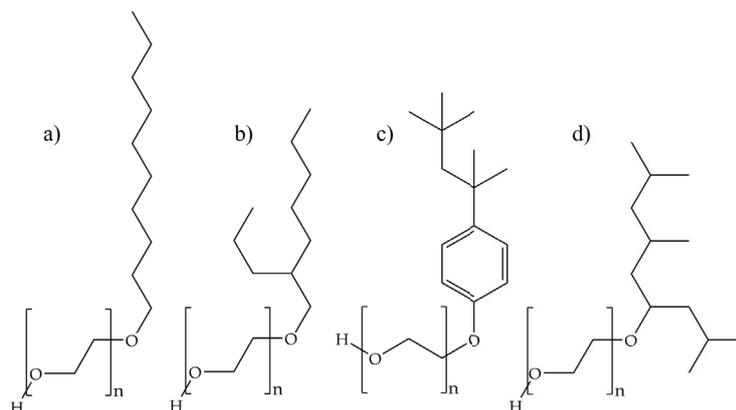


Abbildung 4.39: Molekulare Struktur ausgewählter Tenside. Der Verzweigungsgrad nimmt von links nach rechts zu. Für das Blasendiagramm folgt, dass die Blasengrößen von links nach rechts abnehmen.

auf 12 C-Atomen können daher durch die Wahl der EO-Kette am flexibelsten an das Einsatzgebiet angepasst werden. Im Fall kürzerer und längerer Ketten kann das Molekül hauptsächlich durch eine strukturelle Änderung des hydrophoben Restes an die Aufgabe angepasst werden.

Bei dieser Darstellung zeigen sowohl industrielle als auch hochreine Substanzen die gleichen Trends. Die Mizellbildung scheint demnach durch Zusatzstoffe und durch mehrere EO-Grade nur begrenzt beeinflusst zu werden. Weiterhin kann zusammengefasst werden, dass ein Großteil der untersuchten Substanzen auch als Monomer gut löslich ist, so dass Tenside gewöhnlich vor der Ausbildung von Mizellen einen grenzflächennahen Bereich besitzen. Die Oberflächenkonzentration kann demnach nur in wenigen Fällen schon weit unterhalb der cmc zu einer gesättigten Oberfläche komprimiert werden.

Da in diese Deutung die Teilung des Oberflächendruckes direkt mit einfließt, werden die Ergebnisse dem Wirkfaktor (Kap.4.2.4.2) verglichen. Substanzen, welche die Bildung von Mizellen begünstigen, besitzen in der Regel einen mittleren Wirkfaktor von 0,8. Ausnahme hiervon bilden die industriellen verzweigten Tenside mit der Abkürzung E_8C_{10} und das industrielle Produkt mit dem Kürzel E_8C_{13} . Auf Seiten der Tenside welche laut cmc das im Bulk gelöste Monomer begünstigt weicht E_4C_{12} von dieser Behauptung ab. Die aufgezählten Substanzen liegen im Grenzbereich, so dass ein relativ klarer Zusammenhang zwischen Kompression einer Oberfläche und der Mizellbildung gezeigt werden kann.

4.2.8.2 Das Verhältnis aus cmc und c_{20}

Es heißt, dass je größer der lineare Bereich im $\gamma - \ln(c)$ Graph ist, desto mehr wird die Volumensphase auf die Bildung von Mizellen vorbereitet[176]. Um den Bereich verschiedener Substanzen zu vergleichen, wird das Verhältnis aus der cmc und dem c_{20} -Wert gebildet. Da die Ausbildung von Mizellen bei einem höheren Oberflächendruck beginnt, ist das Verhältnis stets größer als eins. Dieser Wert soll abschätzen, welche Tenside sich an der Grenzfläche anreichern und welche stattdessen

zur Bildung von Mizellen neigen. Ein kleines Verhältnis zeigt, dass die Punkte nahe beieinander liegen und die Mizellbildung im Vergleich zu einem Tensid mit einen großen Wert leicht vonstattengeht[11, Kap.3 V.A.].

Reine FAEOs und APEOs können schlecht differenziert werden, da alle einen Wert im Bereich vom 13 bis 18 besitzen. Ausschließlich durch den Einbau von Verzweigungen im Fettalkohol können sie voneinander abgegrenzt werden[11, Kap.3 V.A.; Tabelle 3-5].

Die Prozesse werden in der Interpretation als gegenläufige oder konkurrierende Mechanismen dargestellt[11], durch das Experiment wird ein Zusammenhang zwischen Oberfläche und Mizelle (s. Abb.4.40) geschaffen. Die Kompression fördert sowohl die Sättigung der Oberfläche als auch die Mizellbildung, weswegen beide Konzentrationen zu geringeren Werten verschoben werden. Der Unterschied zwischen der sogenannten vollständigen Adsorption (c_{20}) und Mizellbildung (cmc) ergibt sich hiernach, inwieweit die Kompression eine Anordnung erzeugt aus welcher eine Mizellbildung ermöglicht wird.

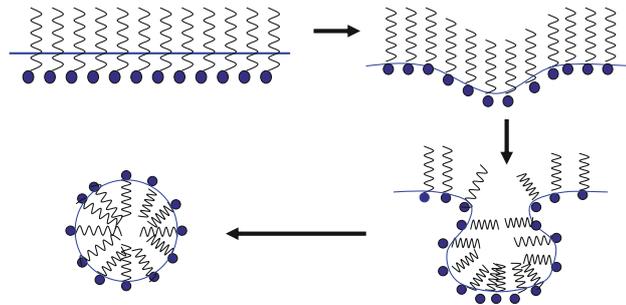


Abbildung 4.40: Der Übergang von der Oberflächenadsorption zur Mizellbildung[172].

Setzt man das Verhältnis eines beliebigen Kompressionsgrades mit dem Verhältnis der unkomprimierten Flächen in Relation kann ein Wert größer oder kleiner eins erhalten werden.

$$\Delta = \frac{\frac{cmc(A)}{c_{20}(A)}}{\frac{cmc(A_0)}{c_{20}(A_0)}} \quad (4.61)$$

Bei einem Wert kleiner eins nimmt das Verhältnis mit der Kompression ab. In diesem Fall wird die Mizellbildung durch die Kompression verstärkt induziert, so dass angenommen werden kann, dass eine Mizellbildung aus der Oberfläche hinaus erzwungen wird. Dagegen bedeutet ein Wert größer eins, dass der Abstand zwischen cmc und c_{20} zunimmt und die Kompression keine Mizellbildung aus der Oberfläche hinaus vorzeitig induziert.

Aufgrund dessen kann dieses Verhältnis ähnlich wie der Verlauf der erzwungenen cmc genutzt werden, um die Affinität zur Ausbildung von Mizellen aus der Oberfläche hinaus zu beschreiben.

Für eine vereinfachte Darstellung wird wie bei der erzwungenen cmc das Integral der Kurve verwendet. Für eine klare Abtrennung werden Werte kleiner Eins mit einem negativen Vorzeichen versehen und der Kehrwert genutzt. Durch das negative Vorzeichen konnte eine negative Fläche bestimmt werden und durch die Betrachtung des Kehrwertes wird eine Halbierung als Verdopplung dargestellt. Auf diese Weise liegen beide Systeme in ähnlichen Dimensionen vor und eine Unterscheidung kann auf die gleiche Weise wie bei der ecmc dargestellt werden.

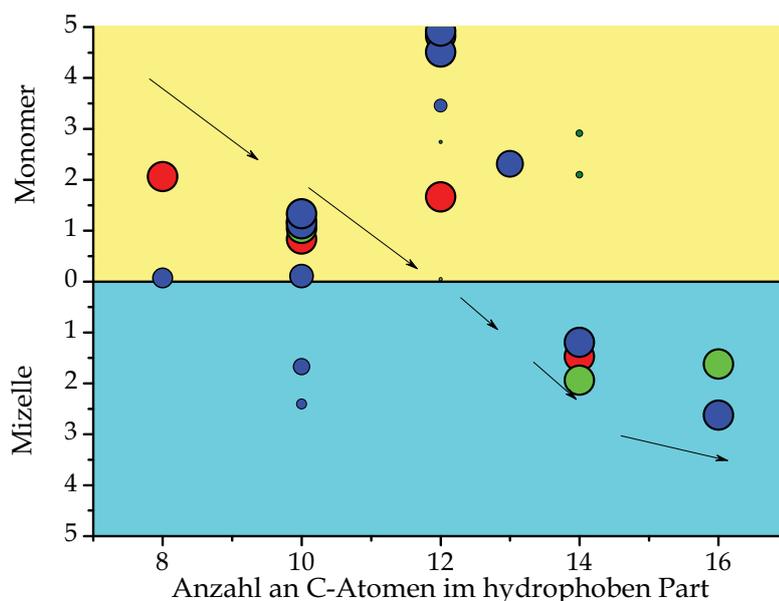


Abbildung 4.41: Betrachtung der Affinität zur Ausbildung von Mizellen aus der Oberfläche mithilfe des Verhältnisses aus cmc und c_{20} .

Die Resultate zeigen ähnliche Trends wie die erzwungene cmc, aber im Fall der Fettalkoholethoxylate auf Basis des Dodecanols können leichte Unterschiede erkannt werden. Im Fall der erzwungenen cmc ähnelten diese Substanzen dem kurz-kettigeren FAEOs. Sie tendierten jedoch etwas stärker zur Mizellbildung. Nach dieser Darstellung erfolgt die Mizellbildung vielmehr aus einem grenzflächennahen Bereich.

Allgemein sind die Trends bei diesem Verfahren nicht so eindeutig wie bei der ausschließlichen Betrachtung der ecmc, dennoch zeigen die Trends beider Verfahren in die gleiche Richtung und besitzen im Gegensatz zur Auswertung nach Gibbs eine geringe Anfälligkeit für Zusatzstoffe. Die gezeigten Ausnahmen zeigen, dass sich die Gewichtung der Methoden unterscheiden, weil cmc und c_{20} unterschiedlich auf Änderungen im EO- und Verzweigungsgrad reagieren.

5 Detaillierte Betrachtung verschiedener Tenside

Die Charakterisierung tensidischer Deckschichten mittels Oberflächendruck-Flächen Isothermen zeigte, dass die Deckschicht modellhaft aus einer komprimierbaren Deckschicht und einem grenzflächennahen Bereich zusammengesetzt werden kann. Die Grenzfälle des Modells wurden mithilfe verschiedener Substanzen anhand des Kompressibilitätsmoduls dargestellt. Es konnte weiterhin der Verlauf der cmc und anderer Parameter unter Einbeziehung des Modells gedeutet werden. Dabei konnten erste strukturabhängige Trends gezeigt werden, so dass die Konsequenz eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Versuchsreihen darstellt.

5.1 Vermessung reiner Fettalkoholethoxylate

Die erworbenen FAEOs sind in folgender Matrix angeordnet.

$$\begin{pmatrix} E_4C_{10} & E_6C_{10} & E_8C_{10} \\ E_4C_{12} & E_6C_{12} & E_8C_{12} \\ E_4C_{14} & E_6C_{14} & E_8C_{14} \\ & E_6C_{16} & E_8C_{16} \end{pmatrix}$$

Eine höhere Anzahl von EO-Ketten ist nicht mit dem geforderten Reinheitsgrad erwerblich, so dass die Messreihe auf drei verschiedene EO-Kettenlängen beschränkt ist. Die Alkylkette wächst dabei in zweier Schritten von 10 bis 16 Kohlenstoffatomen an. Im vorherigen Kapitel über die Hysterese zwischen Hin- und Rücklauf wurde ebenfalls der Reinstoff E_4C_8 erwähnt. Diese Substanz ist im Folgenden nicht aufgeführt, da nur eine Substanz basierend auf *octanol* vorhanden ist. Zur Überprüfung der Reinheit wurden MALDI-TOF Spektren aufgenommen. Da die FAEOs basierend auf *Hexadecanol* nur selten zusätzliche Informationen liefern sondern den Substanzen E_xC_{14} gleichen werden sie im Folgenden nicht immer dargestellt. Weiterhin stellt diese Matrix ebenfalls die Grundlage einer von mir betreuten Diplomarbeit dar. In dieser beschränkt sich die Auswertung auf die erstmaligen Versuche zur Bestimmung der erzwungenen cmc, des Oberflächendruckes nach der cmc und auf die Charakterisierung der Hysterese[177].

5.1.1 Bestimmung des Oberflächenanreicherungskoeffizienten

Der Oberflächenanreicherungskoeffizient, bzw. Wirkfaktor, wurde als ein Parameter vorgestellt, welcher die Löslichkeit eines Tensides beschreibt (s.Kap.4.2.4). Da die Löslichkeit mit dem Aufbau des Moleküls korreliert kann davon ausgegangen werden, dass die Löslichkeit mit steigendem EO-Grad zunimmt. Andererseits sollte eine Zunahme der hydrophoben Kette den Wirkfaktor erhöhen, bzw. die Löslichkeit verringern. Dieser Zusammenhang wird zum Beispiel durch den HLB-Wert wiedergegeben.

Die Reihe der Tenside, mit einem *dodecyl*-Rest zeigen einen stetigen Abfall mit zunehmendem EO-Grad. Bei den langkettigeren Tensiden ist erst durch die Erhöhung des EO-Grades von sechs auf acht eine Abnahme des Wirkfaktors zu erkennen. Da das Erzwingen der Mizellbildung einen Anstieg des Wirkfaktor über eins verhindert können diese Substanzen nicht mittels des Wirkfaktors unterschieden werden. Dennoch kann abgeleitet werden, dass der Einfluss der hydrophilen Gruppe in Abhängigkeit von der hydrophoben unterschiedlich stark ist und die Alkylkette die primäre Größe ist. Hiernach besteht die komprimierbare Deckschicht hauptsächlich aus dem hydrophoben Abschnitt. Verkleinert man jedoch die Alkylkette nochmals (E_xC_{10}) ist diese Beziehung nicht mehr vorhanden.

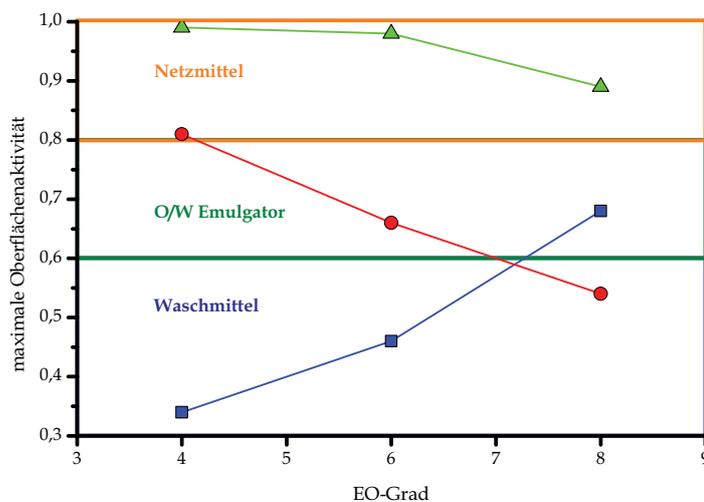


Abbildung 5.1: Oberflächenaktivität der verschiedenen Reinsubstanzen. Zusätzlich sind die vorgeschlagenen Kategorien eingezeichnet. • E_xC_{10} , • E_xC_{12} , • E_xC_{14}

Der Anstieg im Falle der Reihe E_xC_{10} muss durch einen anderen Mechanismus begünstigt werden. Reine Polyethylenglykole (PEG) zeigen an der Grenzfläche Wasser/Luft ein ähnliches Phänomen. PEGs zeigen bei Oberflächenspannung - Konzentrationsdiagrammen einen tensidischen-Verlauf, so dass die minimalste Oberflächenspannung früh erreicht wird. Die Grenzkonzentration (cmc) hängt auch hier vom Polymerisationsgrad ab. Die Grenzkonzentration sinkt mit steigender Molmasse (s. Tab5.1). Lagern sich Moleküle mit ähnlichen Löslichkeiten zu gleichen Teilen an der Oberfläche an, sättigt das größere Molekül die Oberfläche früher ab.

Die Reihe E_xC_{10} zeigt geringe Unterschiede in der Löslichkeit, so dass in guter

Näherung ein dem PEG ähnliches System vorliegt. Im unkomprimierten Zustand sättigen die Ethylenglykol-Einheiten die Oberfläche ab. Diese verringern die Oberflächenspannung jedoch weniger als Alkylgruppen, so dass der höchste EO-Grad die Oberflächenspannung am wenigsten modifiziert. Während der Kompression verlassen diese Gruppen die komprimierbare Deckschicht und der hydrophobe Rest dominiert die Oberfläche. Da die Substanzen über die gleiche Kohlenstoffkette verfügen, können wir davon ausgehen, dass die komprimierten Oberflächen in allen Fällen sehr ähnliche Strukturen aufweisen. Die Oberflächenspannung der komprimierten Oberfläche sollte demnach ähnliche Werte besitzen. Es folgt, dass beim höchsten EO-Grad die größte Differenz zwischen Anfangs- und Endwert der Oberflächenspannung vorliegt. Nach diesem Ansatz wird die komprimierbare Oberfläche nicht nur durch die hydrophobe Komponenten, sondern kann ebenfalls durch die hydrophile Komponente beeinflusst werden. Es zeigt vielmehr, dass die Struktur der Oberfläche durch eine äußere Mechanik maßgeblich beeinflusst werden kann.

Tabelle 5.1: Die cmc von technischen PEGs. Die Messungen wurden vom Kooperationspartner durchgeführt und freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

mittlere Masse des PEG	cmc mol/l
300	0,23
600	0,15
1500	0,0047
4000	0,0055

Aus diesem Grund weichen die Resultate des Wirkfaktors von den theoretischen HLB-Werten ab (s. Tab.5.2). Der HLB-Wert beschränkt sich ausschließlich auf die Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem hydrophoben und hydrophilen Abschnittes, so dass die molekulare Größe keinen Einfluss auf das System hat. Dieser Parameter spielt innerhalb des Wirkfaktors eine außerordentlich wichtige Rolle, so dass das System einen praktischen Bezug hat.

Tabelle 5.2: HLB-Werte nach Griffin. Bestimmung erfolgte nach [12, S.339]

	E ₄	E ₆	E ₈
C ₁₀	11,6	13,3	14,5
C ₁₂	10,7	12,5	13,7
C ₁₄	9,9	11,8	13,0

5.1.2 Bestimmung der ecmc

In Kap.4.2.8.1 wurde mithilfe der vereinfachten Darstellung die verschiedenen Beziehungen zwischen Monomer und Mizelle für sämtliche Substanzen gezeigt. Anhand von zwei langkettigen Molekülen wurde ebenfalls gezeigt, dass die erweiterte und einfache Langmuir Adsorptionsisotherme zur Beschreibung des Verlaufs genutzt werden kann (s. Abb.4.36). Die Verwendung dieser Gleichung bedeutet, dass bei langkettigen Molekülen die Grenzfläche mit einer monomolekularen Schicht vergleichbar ist. Die

Verwendung der Langmuir Adsorptionsisotherme ist ebenfalls mit den Resultaten der Oberflächenaktivität im Einklang. Es zeigt weiterhin, dass die Oberfläche und die Bildung von Mizellen eng miteinander verknüpft sind.

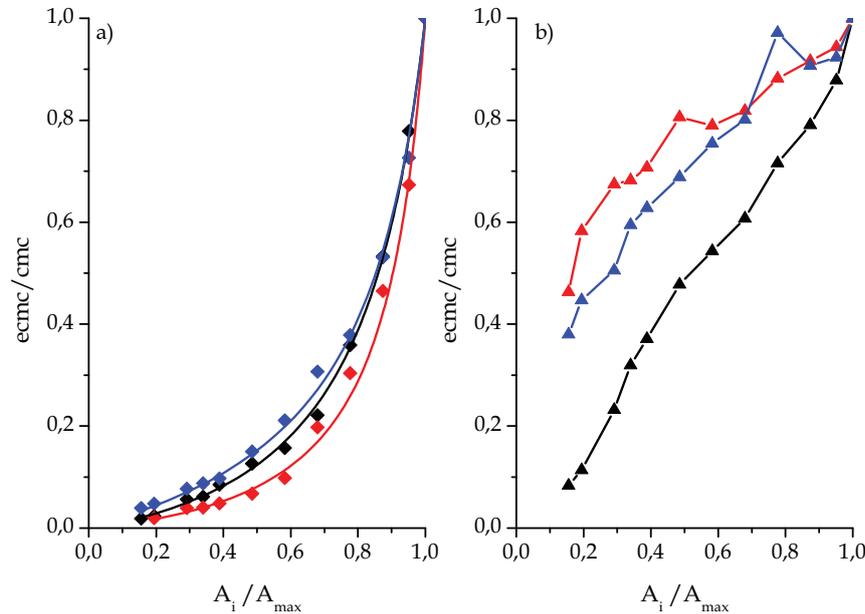


Abbildung 5.2: $ecmc/cmc$ der Reihe E_xC_{14} und E_xC_{12} ; a) Verlauf der Reihe E_xC_{14} mit Simulation der erweiterten Langmuir Adsorptionsisotherme. (Es sind die Grundformeln statt der normierten Funktionen angegeben \bullet : vier Ethylenoxideinheiten $f(x) = \frac{1,25 \cdot 210433 \cdot x^{0,86}}{1 + 210433 \cdot x^{0,86}}$ $r = 0,996$, $\color{red}\bullet$: sechs Ethylenoxideinheiten $f(x) = \frac{1,15 \cdot 136536 \cdot x^{0,85}}{1 + 136536 \cdot x^{0,85}}$ $r = 0,989$, $\color{blue}\bullet$: acht Ethylenoxideinheiten $f(x) = \frac{1,19 \cdot 653811 \cdot x^{1,04}}{1 + 653811 \cdot x^{1,04}}$ $r = 0,997$; b) Darstellung der Reihe E_xC_{12} . Farbcodierung entspricht der linken Abbildung. Keine Simulation der Adsorption, weil die Adsorption keiner Monolage entspricht.

In Abb.5.2 kann man erkennen, dass sämtliche Substanzen mit einem *tetradecyl*-Rest der Langmuir Adsorptionsisotherme folgen. Im Gegensatz zu Abb.4.36 wurde in dieser Grafik die Funktion auf die maximal erreichbare experimentelle Konzentration normiert. Aufgrund dessen ist der erste Vorfaktor, mit dem maximalen Bedeckungsgrad gleichzusetzen. Da dieser größer eins ist, liegt beim Erreichen der cmc nicht die maximale Bedeckung vor. Hiernach kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche zur Ausbildung von Mizellen nicht vollständig besetzt sein muss.

Beim Übergang zur *dodecyl*-Reihe muss dagegen auf ein anderes Modell zurückgegriffen werden. Die Oberflächenaktivität zeigt uns, dass die Löslichkeit des Monomers mit dem EO-Grad abnimmt. Beim Verlauf der $ecmc$ ist dieser Trend ebenfalls erkennbar. Die kürzeste EO-Kette zeigt einen relativ linearen Verlauf und die höheren EO-Grade gehen in eine konkave Form über. Es zeigt sich auch hier, dass eine enge Verknüpfung zwischen Oberflächenaktivität und Mizellbildung besteht. Wie die Mizellbildung auf Kosten der Monomerphase abnimmt, sinkt zeitgleich die Oberflächenaktivität der Substanz. Dies bedeutet, dass der kompressionsunabhängige grenzflächennahe Bereich zunimmt und keine einzelne Monolage mehr vorliegt.

Bei der *decyl*-Reihe betrachten wir zu Beginn die $\Pi - c$ Diagramme, da die komprimierten Flächen nicht den typischen Verlauf aufweisen (s. Abb.5.3).

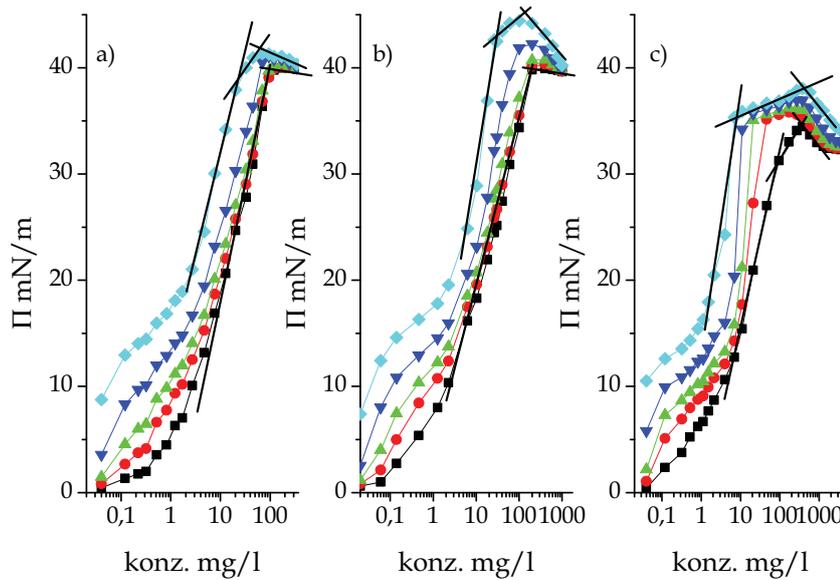


Abbildung 5.3: $\Pi - c$ Graphen der FAEO-Reihe E_xC_{10} ; a) E_4C_{10} , b) E_6C_{10} , c) E_8C_{10}

Statt des typisch linearen Anstiegs der abrupt in ein Plateau übergeht, kann in allen Fällen für die komprimierten Flächen ein dritter Bereich eingezeichnet werden. Dieser Bereich wird durch Oberflächendrücke oberhalb des späteren Gleichgewichtsdruckes beschrieben. Die Ausprägung nimmt, ähnlich zum Wirkfaktor mit dem EO-Grad zu. Das Erreichen höherer Oberflächendrücke bedeutet, dass die Oberfläche durch die Komprimierung dichter gepackt wird, als es zur Bildung von Mizellen aus dem Gleichgewichtszustand notwendig ist. Dies kann zum Beispiel durch die zuvor genannte Verdrängung der EO-Einheiten geschehen. Es bedeutet weiterhin, dass die Formierung einer Mizelle keine automatische Konsequenz einer bestimmten Grenzflächenkonzentration ist. Bei löslichen Systemen muss zusätzlich der grenzflächen-nahe Bereich weit genug formiert sein um Mizellen bilden zu können

Diese Ergebnisse unterstützen das vorgestellte Modell, da es die komprimierbare Oberfläche als eine separate Phase voraussetzt. Es fordert jedoch auch, dass neben der komprimierbaren Deckschicht ein zweiter Bereich vorliegt, um eine Mizellbildung zu erhalten. Die Mizellbildung ist in diesen Fällen an den Bulk, bzw. an den grenzflächennahen Bereich gebunden.

Bei der Vereinfachung sind die Trends in Abhängigkeit von der C-Kette und des EO-Grades erkennbar. Im Falle des E_xC_{14} ist, wie bei der detaillierten Betrachtung, kein Einfluss des EO-Grades zu sehen. Im Fall des kurzkettigen E_xC_{10} ist ein leichter Anstieg der Fläche mit dem EO-Grad zu erkennen. Hier ist jedoch zu beachten, dass die Bestimmung der Fläche auf den zuvor beschriebenen Ergebnissen beruht, so dass man die Ergebnisse nicht überinterpretieren darf. Im Fall des Bindegliedes E_xC_{12} kann man auch in der vereinfachten Darstellung die Veränderung zwischen E_4C_{12} und E_6C_{12} deutlich erkennen. Der Unterschied zwischen den höheren EO-Graden ist dabei geringer, bzw. gar nicht vorhanden, so dass davon auszugehen ist, dass die „Unlöslichkeit“ des Fettalkohols durch beide Kettenlängen gleichermaßen aufgehoben wird. Eine weitere Erhöhung des EO-Grades, würde demnach immer

weiter vom bisherigen Verhalten wegführen, so dass man bei einer größeren Anzahl an Ethylenglykol-Einheiten ein ähnliches Muster wie beim decyl-Rest verzeichnet.

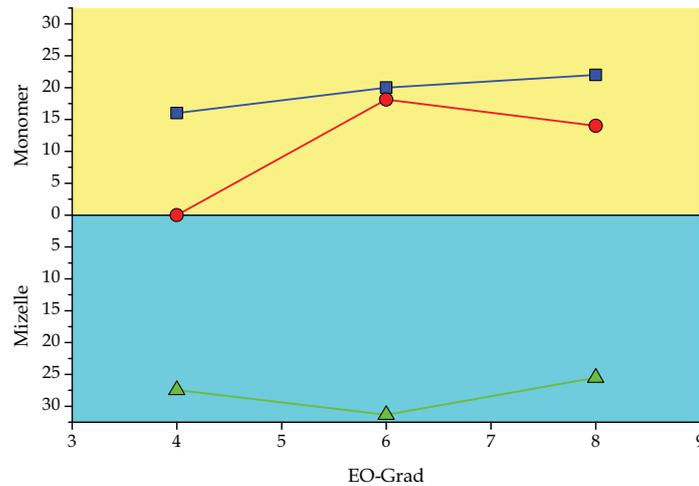


Abbildung 5.4: Vereinfachte Darstellung der cmc verschiedener FAEOs. FAEOs mit einem *decyl*-Rest sind blau, mit einem *dodecyl*-Rest rot und in grün sind FAEOs mit *tetradecyl*-Rest dargestellt. Punkte im cyan gefärbten Bereich präferieren die Mizelle und im gelben Bereich wird das gelöste Monomer bevorzugt.

5.1.3 Der Kompressibilitätsmodul

Zuletzt betrachten wir die Verläufe des Kompressibilitätsmoduls. Auch hier fallen Unterschiede, ausgelöst durch die Kettenlänge des Fettalkohols und durch den Ethoxylierungsgrad, auf. Da sich die Ordinaten innerhalb einer Abbildung über den gleichen Wertebereich erstrecken erkennt man, dass der Maximalwert mit dem EO-Grad steigt (s. Abb. 5.5). In den Abbildungen der dodecyl- und tetradecyl-Reste (Abb. 5.6 und Abb. 5.7) nimmt der Wert stattdessen mit steigender Anzahl an EO-Einheiten ab. Diese Ergebnisse sind verständlicherweise mit den Resultaten der Oberflächenaktivität vergleichbar, da beide Methoden die Differenz des Oberflächendrucks beinhalten.

Der Verlauf des Kompressibilitätsmoduls der Reihe E_xC_{10} kann durch das Durchlaufen zweier Maxima beschrieben werden. Dies kann mit einer Umstrukturierung der Moleküle in eine platzsparende Anordnung gleichgesetzt werden. Da das zweite Maximum mit dem EO-Grad ansteigt, beinhaltet die Umstrukturierung das Abtauchen der EO-Kette. Auch die Änderung des Kompressibilitätsmoduls für eine definierte Fläche, d.h. man verbindet die Punkte innerhalb einer Isotherme bei gleicher Kompression, kann diese Hypothese untermauern. In den Abbildungen wurde aus diesem Grund eine Kurve zwischen den Punkten der unkomprimierten Flächen und der vollständig komprimierten Flächen gelegt. Bei geringen Drücken überlagern sich die Kurven, so dass die zugehörigen Zustände als identisch betrachtet werden, allerdings sind bei höheren Oberflächendrücken Unterschiede erkennbar. Dieses Resultat bedeutet, dass die Moleküle im unkomprimierten Zustand eine andere Struktur als unter Zwang einnehmen. Die Oberfläche muss demnach während der Kompression

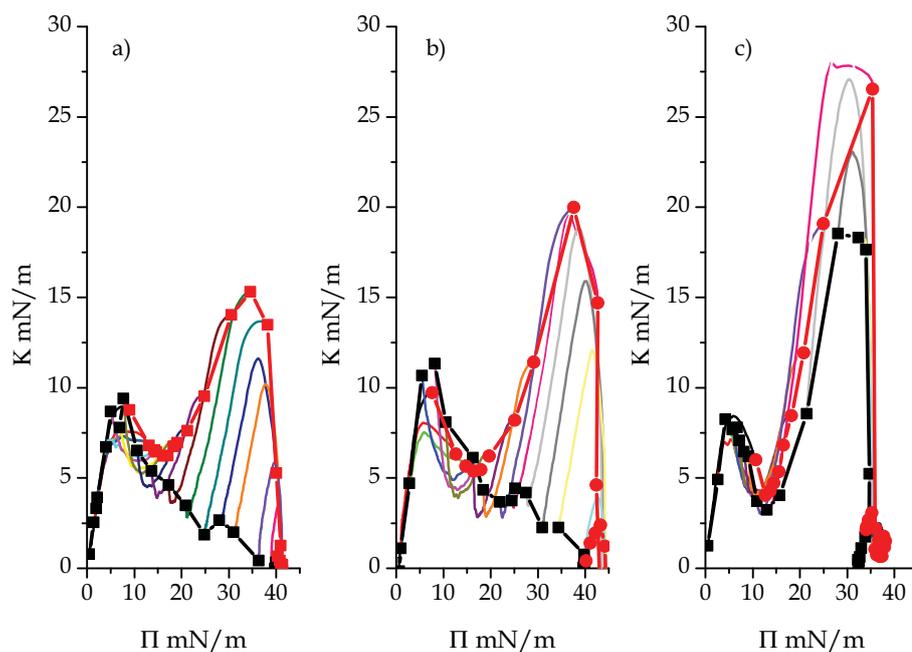


Abbildung 5.5: Kompressibilitätsmodul in Abhängigkeit vom Oberflächendruck der Substanzreihe E_xC_{10} . a) E_4C_{10} b) E_6C_{10} c) E_8C_{10}

als ein separates System betrachtet werden, wodurch weiterhin die Möglichkeit zur effizienteren Packung der Moleküle entsteht und Oberflächendruck höher als beim Erreichen der cmc erzielt werden können. Die unterschiedliche Besetzung der dichtesten Packungen führt dazu, dass die Moleküle in der $\Pi - c$ Darstellung ein Maximum für komprimierte Flächen ausbilden. Eine klare Reorientierung im unkomprimierten Zustand erkennt man ausschließlich beim höchsten untersuchten EO-Grad. Es wird demnach eindeutig, dass bei dieser kurzen Alkylkette die Deckschicht besonders stark durch die hydrophile Komponente beeinflusst wird.

In Abb.5.6 sind die Graphen der Reihe E_xC_{12} dargestellt. Die Kurven zeigen ein vollkommen anderes Bild als der kurze Fettalkohol. Zuvor führte die Reorientierung zu einem stark ausgeprägten zweitem Maximum, bei diesen Substanzen ist die zweite Extremstelle als kleine Schulter zu entdecken. Ausnahme hiervon bildet die Substanz E_8C_{12} , da sich die Zustände im komprimierten Zustand unterscheiden lassen.

Auch kann man bei der Betrachtung der Lage einen gewissen Unterschied zur vorherigen Messung feststellen. Nach Tab.5.3 hat sich die Lage des zweiten Maximums im Vergleich zum kleineren Fettalkohol nur gering verschoben. Dieses Maximum hängt daher von der hydrophilen Komponente ab. Das erste Maximum ist stattdessen zu mehr als doppelt so hohen Oberflächendrücken gewandert. Die Lage des ersten Maximums wird demnach durch den hydrophoben Rest bestimmt.

Die Verringerung der cmc um eine Zehnerpotenz bedeutet, dass das Monomer den Bulk meidet und sich an der Oberfläche leichter aufrichtet. Die Oberfläche ist daher effizienter bedeckt. Diese höhere Packungsdichte führt dazu, dass der Oberflächendruck der ersten Orientierung zu höheren Werten verschoben ist und eine folgende Reorientierung keinen allzu großen Energiegewinn mit sich bringt. Die Ausbildung

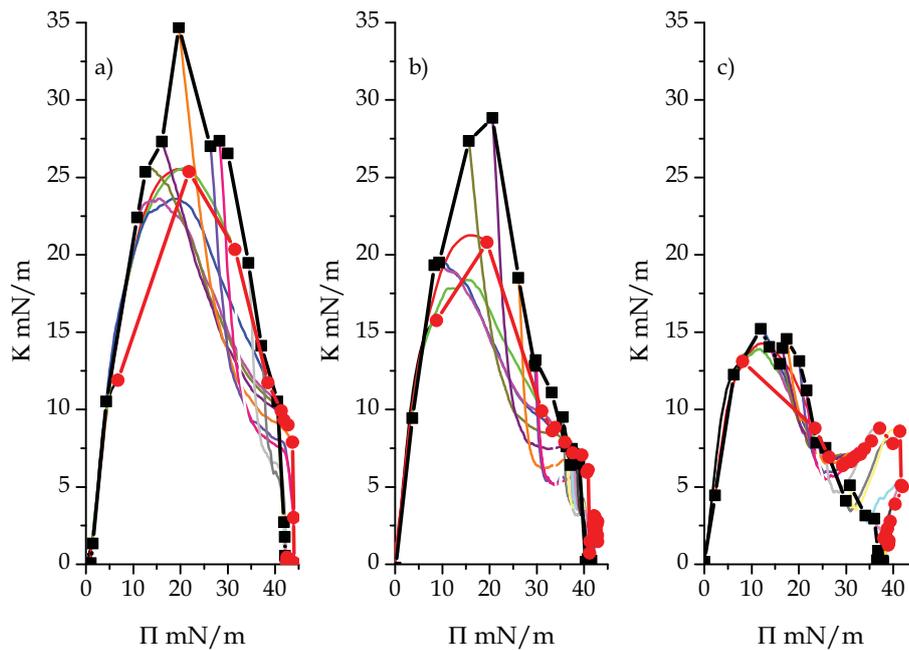


Abbildung 5.6: Kompressibilitätsmodul in Abhängigkeit vom Oberflächendruck der Substanzreihe E_xC_{12} . a) E_4C_{12} b) E_6C_{12} c) E_8C_{12}

Tabelle 5.3: Lage der einzelnen Maxima des Kompressibilitätsmoduls. Der Oberflächendruck wurde durch die Annäherung einer Parabel an die geschlossene Fläche und im zu untersuchendem Bereich bestimmt.

Fettalkohol	E_4		E_6		E_8	
	Max1	Max2	Max1	Max2	Max1	Max2
C_{10}	7,8	35	6,5	36	5,0	31,6
C_{12}	17,8	41,3	16,5	38,5	13	38,4
C_{14}	35	n.v.	31,3	n.v.	28,6	n.v.

der Schulter bei E_8C_{12} zeigt auch hier, dass der lange EO-Abschnitt die Wechselwirkungen mit dem Wasser, ohne den dodecyl-Rest aufzurichten, minimieren kann. Durch diese erhöhte Flexibilität erhält man einen Verlauf, welcher in seiner Struktur und seinem Wertebereich den kurzkettigeren Molekülen aus Abb.5.5 ähnelt.

Hieraus wird ersichtlich, warum die vermessenen Substanzen der Reihe E_xC_{14} nicht einmal im Ansatz, sondern nur ein zu sehr hohen Drücken verschobenes erstes Maximum zeigen. Die Löslichkeit der Substanz ist durch den langen Fettalkohol so vermindert, dass bei der Anlagerung an der Grenzfläche ein geringes Spiel in der Struktur vorliegt. Der unsymmetrische Verlauf deutet zwar an, dass bis zum Erreichen des Maximums verschiedene Zustände vorliegen, aber es handelt sich hierbei um einen stetigen Prozess, so dass man von keiner Reorientierung wie zuvor reden kann.

Bestätigt wird diese Annahme nochmals durch die Überlagerung sämtlicher aufgezeichneter Kurven. Es kann demnach jedem Oberflächendruck eindeutig ein Kompressibilitätsmodul zugeordnet werden. Die Substanz verhält sich daher, über den

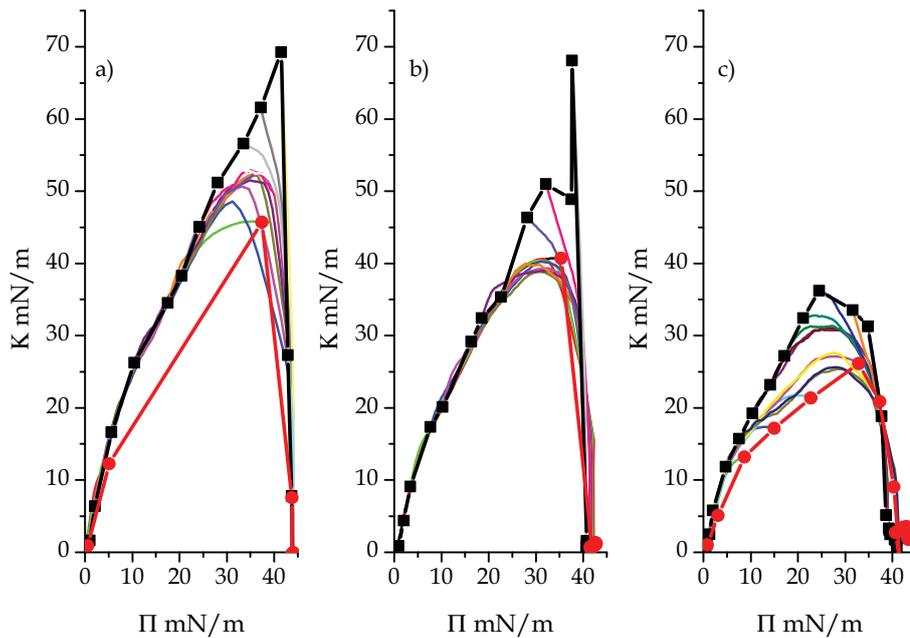


Abbildung 5.7: Kompressibilitätsmodul in Abhängigkeit vom Oberflächendruck der Substanzreihe E_xC_{14} . a) E_4C_{14} b) E_6C_{14} c) E_8C_{14}

gesamten Bereich wie ein Langmuir-Film. Diese Überlagerung zeigt uns, dass bis zum Ende ausschließlich eine komprimierbare Monolage vorliegt und sich der grenzflächennahe Bereich später bildet. Die Verwendung der Langmuir Adsorptionsisotherme zur Beschreibung der Oberflächenkonzentration kann als richtig gewertet werden.

Die Löslichkeit des Monomers ist damit die dominante Größe für den Verlauf dieser Kurven. Möchte man zum Beispiel den strukturellen Einfluss von Verzweigungen jeglicher Art im Alkylrest, untersuchen bietet sich eine hohe Kettenlänge an. Wählt man stattdessen kürzere Kettenlängen, wie in Kap.5.2 gezeigt wird, sind die strukturellen Einflüsse, durch die dominanteren EO-Kette nicht deutlich zu erkennen. Möchte man aber die Interaktionen zwischen dem hydrophilen und hydrophoben Abschnitt detaillierter beschreiben bietet sich diese kürzere Reihe an.

Es zeigt sich weiterhin, dass die unterschiedlichen Alkylketten, obwohl die vorherigen Ergebnisse teils starke Unterschiede beim Präferieren der Mizelle zeigten, durch einen fließenden Übergang beschrieben werden. Unter dieser Prämisse ist es möglich EO-Grade zu bestimmen an dem Fettalkoholethoxylate unterschiedlicher Fettalkohole das gleiche Oberflächenverhalten besitzen. Hierfür wird die Lage des ersten Maximums gegen die Anzahl an EO-Einheiten aufgetragen und ein Fit durch die Punkte gelegt. Weil für dieses Verfahren nur drei Punkte zur Verfügung stehen, handelt es sich um eine grobe Schätzung. Im Folgenden wird der EO-Grad des *tetradecyl*-Restes an die Resultate der Reihe E_xC_{12} und E_xC_{10} angenähert. Weil die zu bestimmenden Werte bei viel kleineren Werten liegen, wurde statt eines linearen Fits ein exponentieller Fit verwendet. Der Übergang zu diesem Fit beruht auf den Ergebnissen von Tab.5.1 da bei hohen Massen eine Sättigung erreicht wurde. Die

Punkte des tetradecyl-Restes wurden gewählt, da die Verlängerung zum Hexadecyl keinen Einfluss auf die Lage der Maxima hat und man davon ausgehen muss, dass man auch hier einen Grenzwert erreicht hat. Der Graph ist in Abb.5.8 dargestellt und man kann ihm entnehmen, dass man um Läufe ähnlich des *dodecyl*-Restes zu erhalten eine 4 bis 2,5 fach längere EO-Kette und für Kurven passend zum *decyl*-Rest eine 8 bis 5 fach höheren EO-Grad benötigt. Zum Beispiel entspricht die Substanz E_4C_{10} der Substanz $E_{34}C_{14}$ und der Übergang zu E_6C_{10} verlängert das Tensid auf Basis des tetradecyl zu $E_{38}C_{14}$. Auch wenn es sich hierbei nur um eine Näherung handelt erkennt man, dass sich der Einfluss des EO-Grades, bei Verlängerung des Fettalkohols, über einen sehr großen Bereich spreitet.

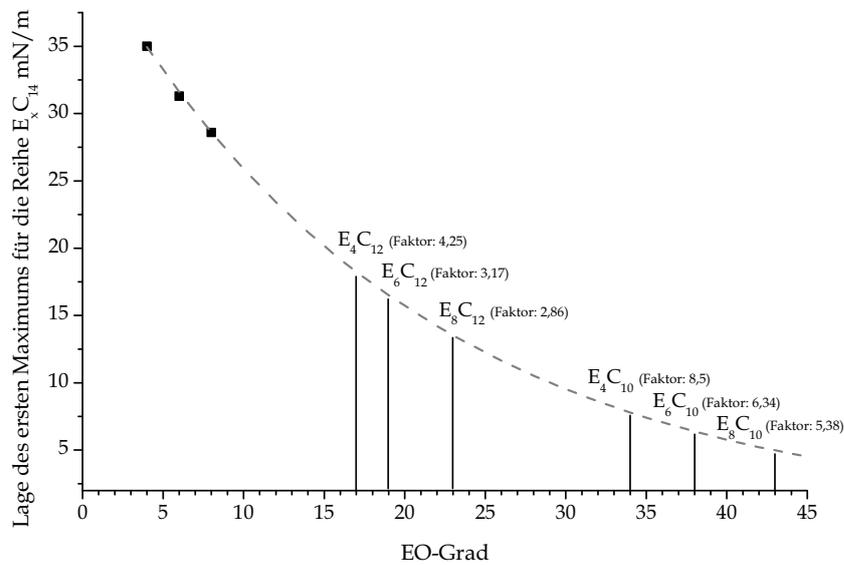


Abbildung 5.8: Bestimmung der EO-Anzahl um beim Tetradecyl ähnliche Verläufe wie bei den anderen Substanzen zu erhalten.

Aus dieser Darstellung kann auf die Eigenschaften industrieller Produkte zurückgeschlossen werden. Die Gruppe der $E_x C_{10}$ ist ausschließlich am rechten Ende des Graphen angeordnet, so dass sowohl kurze als auch lange EO-Ketten ein recht ähnliches Verhalten an der Grenzfläche vorweisen. Die industriellen Produkte sind daher relativ unabhängig vom EO-Grad miteinander vergleichbar. Bei der allgemeinen Betrachtung der cmc erkennt man ebenfalls, dass dieser Fettalkohol nur eine geringe Abhängigkeit vom EO-Grad besitzt. In Abb.5.9 a) ist ein industrielles lineares Produkt mit genanntem Fettalkohol dargestellt. Das Produkt ähnelt den vorgestellten Reinsubstanzen.

Die Tenside mit einem *dodecyl*-Rest dagegen liegen in der Mitte des Graphen. Dass heißt diese Gruppe kann sowohl unlöslichen als auch einen löslichen Charakter in Abhängigkeit von der EO Kette besitzen. Ein industrielles Produkt kann demnach, durch seine Verteilung, auf Basis der Kompressibilität nur gering mit reinen Substanzen verglichen werden. In Abb.5.9 b) ist ein industrielles Produkt. Durch die unterschiedlichen EO-Grade ist dieser Verlauf nur in leichten Ansätzen mit den Kurven des Reinstoffes vergleichbar. Sucht man jedoch einen Vergleich erkennt man, dass

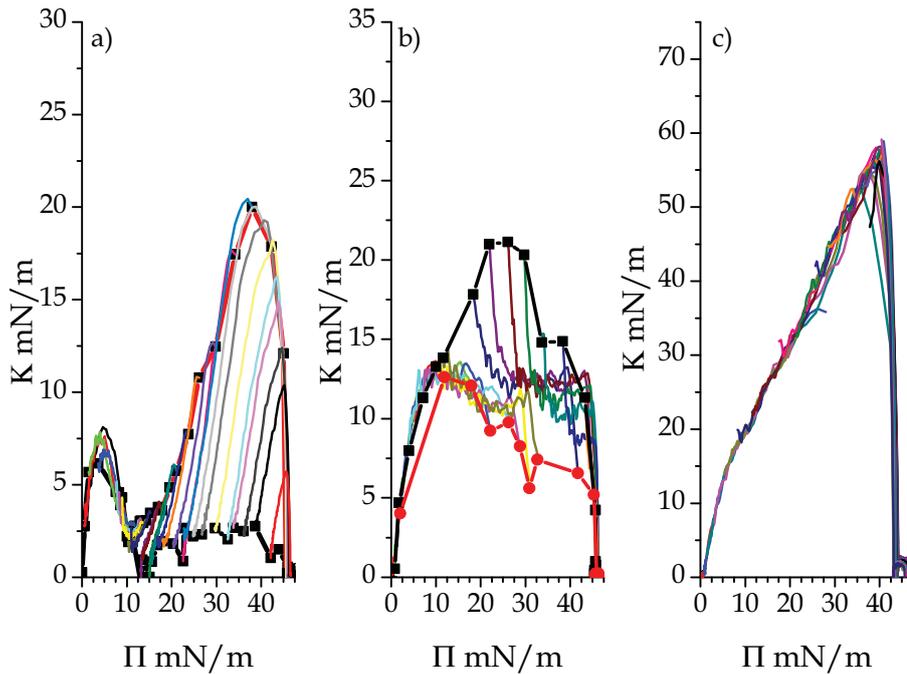


Abbildung 5.9: Kompressibilitätsmodul verschiedener industrieller Produkte. Wegen der Häufung verschiedener EO-Kettenlänge wird der EO-Grad der Produkte im Folgenden als variable deklariert. a) E_xC_{10} ; b) E_xC_{12} ; c) E_xC_{16} .

die offene Fläche Ähnlichkeiten zur Reinsubstanz E_6C_{12} aufweist. Sowohl die ungefähre Lage als auch der Absolutwert stimmen überein. Die komprimierte Kurve ist dagegen mit dem Verlauf der offenen Fläche von der Substanz E_8C_{12} vergleichbar.

Gehen wir dagegen über zum linken Rand, an dem sich Produkte wie E_xC_{14} und E_xC_{16} aufhalten, sind Ähnlichkeiten zu den reinen Stoffen deutlich erkennbar. In diesem Fall liegen alle EO-Grad eng beieinander, so dass selbst technische Produkte nicht in der Lage sind in andere Bereich vorzudringen. In Abb.5.9 c) ist ein technisches E_6C_{16} dargestellt, dessen Verlauf weitestgehend mit dem Reinstoff E_4C_{16} übereinstimmt.

5.1.3.1 Lösung der Differentialgleichung

In Kap.4.2.6.1 wurde gezeigt, dass man eine lineare Beziehung zwischen Kompressibilitätsmodul und Oberflächendruck durch eine dem idealen Gasgesetz ähnliche Gleichung beschreiben kann. Der Unterschied besteht dabei in der Verwendung eines Exponenten. Weil alle reinen Substanzen bei kleinen Oberflächendrücken einen linearen Anstieg zeigen, können die verschiedenen Exponenten miteinander verglichen werden (s.Tab.5.4). Da der lineare Bereich bei diesen Oberflächendrücken nur durch einen kleinen Bereich dargestellt wird, wird die Steigung als unabhängig vom EO-Grad betrachtet. Dennoch ist eine Abhängigkeit vom Fettalkohol erkennbar. Bei der kürzesten Kette liegt der Wert bei ungefähr zwei. Bei den längeren Fettalkohole ist ein leichter Trend mit dem EO-Grad zu vermuten, da der Wert mit steigendem EO-Grad abnimmt. Weiterhin zeigen alle längeren Fettalkohole einen Wert von drei

(s.Tab.5.4), so dass sich die Moleküle wegen der freien Fläche sehr ähnlich verhalten können.

Tabelle 5.4: Die Exponenten der verschiedenen FAEOs bei kleinen Oberflächendrücken.

Substanz	Exponent	Substanz	Exponent
E_4C_{10}	1,9	E_4C_{12}	3,2
E_6C_{10}	2,1	E_6C_{12}	3,1
E_8C_{10}	2	E_8C_{12}	2,8
E_4C_{14}	3,3		
E_6C_{14}	3	E_6C_{16}	3,3
E_8C_{14}	2,8	E_8C_{16}	3

Möchte man höherer Oberflächendrücke beschreiben, kann ausschließlich beim kürzesten Fettalkohol (E_xC_{10}) ein linearer Anstieg festgehalten werden. An dieser Stelle ist dagegen eine leichte Zunahme der Steigung mit dem EO-Grad zu betrachten (s. Abb.5.10 a)). Bei E_4C_{10} und E_6C_{10} ist der Unterschied noch gering, so dass die Werte als gleich betrachtet werden. Wird für jede Kurve die Differentialgleichung gelöst läuft der Exponent gegen einen konstanten Wert. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche ab diesen Konzentrationen, bzw. Oberflächendrücken soweit gesättigt ist, dass folgende Zugaben keinen weiteren Einfluss auf die Kompressionseigenschaften der Oberfläche haben. Es ist daher anzunehmen, dass ab diesem Punkt die komprimierbare Oberfläche vollständig gesättigt ist und die restliche Änderung des Oberflächendruckes durch den grenzflächennahen Bereich geschieht. Da dieser Punkt unterhalb der cmc liegt, kann weiterhin angenommen werden, dass bei diesen Substanzen für die Bildung von Mizellen nicht ausschließlich die komprimierbare Oberfläche sondern auch eine erhöhte Konzentration in tieferen Schichten notwendig ist.

In Kap. 4.2.6.1 wurde erwähnt, dass der geänderte Exponent dafür sorgt, dass die Isotherme flacher oder steiler als das ideale Gas verläuft. In diesen Fällen führt die Erhöhung des Wertes zu einem steileren Verlauf (Abb.5.10 b)). Da man sich im vermutlichen Bereich einer gesättigten Oberfläche befindet wird angenommen, dass die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen überwiegen. Weiterhin wird die Reorientierung durch das Abtauchen von Ethylenglykol-Einheiten beschrieben, so dass bei längeren Ketten eine größere Arbeit zum Abtauchen des hydrophoben Abschnitts geleistet werden muss.

Die Verwendung einer abgeänderten idealen Gasgleichung und der Übergang zu einer konstanten Steigung zeigt, dass vor allem bei hohen Konzentrationen die Änderung des Oberflächendruckes nicht alleine durch die Oberflächenkonzentration in der Monolage sondern durch eine weitere von der Kompression unabhängigen Größe entsteht.

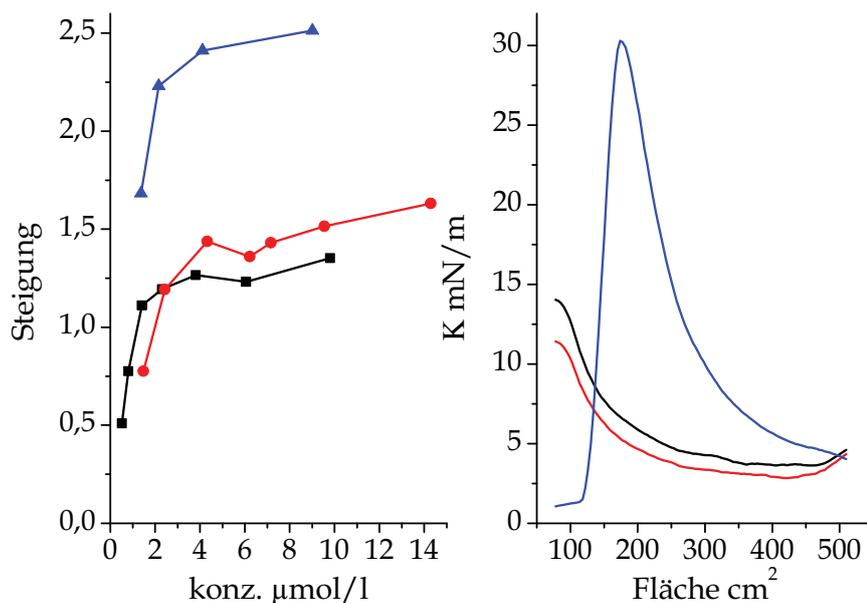


Abbildung 5.10: a) Abweichung vom idealen Gas, dargestellt durch den von Eins unterschiedlichen Exponenten, in Abhängigkeit von der Konzentration. b) Änderung des Kompressibilitätsmoduls mit der Kompression für eine Konzentration von ungefähr $2 \mu\text{mol/l}$; ● E_4C_{10} ; ● E_6C_{10} ; ● E_8C_{10} .

5.2 Untersuchung an weiteren industriellen Produkten

Nachdem mit den Reinsubstanzen die Abhängigkeit der Grenzflächeneigenschaften beschrieben wurde, wird im folgenden die Änderung des Grenzflächenverhaltens in Bezug zu den verschiedenen hydrophoben Teilen betrachtet. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Einfluss der Verteilung auf die Oberflächenaktivität. Industrielle Produkte zeigen in der Regel eine gleichwertige oder höhere Reinigungsleistung, so dass die Häufung der verschiedenen EO-Ketten einen positiven Einfluss auf die Waschkraft eines Produktes besitzt.

5.2.1 Verzweigte Fettalkoholethoxylate

In den Tabellen der letzten Kapitel erkennt man, dass verschiedene verzweigte industrielle Produkte untersucht wurden. Die Moleküle können dabei verschiedenen Kategorien zugeordnet werden. Im Vergleich zu den sekundären Fettalkohole zeigt die Reihe der Alkylphenoethoxylate ähnliche Trends und besteht aus mehr Molekülen, so dass diese Kategorie im Folgenden nicht detaillierter beschrieben wird. Die nächste kleinere Gruppe sind die sogenannten Oxo-Alkohole. Es handelt sich hierbei um Alkylketten, welche eine statistische verteilte Methyl-Gruppen besitzen. Auch diese Gruppe besteht nur aus zwei Molekülen, so dass man auf diese Weise keine klaren Trends herleiten kann. Die dritte Gruppe stellen Guerbet-Alkohole dar, welche über 8, 10 oder 12 Kohlenstoffatome verfügen. Guerbet-Alkohole werden

schon seit langem als Ersatzstoffe für die schlecht biologisch abbaubaren Nonylphenolethoxylate gehandelt, so dass man sie theoretisch zusammenfassen könnte[178]. Aber die bisherigen Ergebnissen zeigten, dass die Größe des hydrophoben Abschnittes großen Einfluss auf das Verhalten der Substanzen hat und diese Gruppe sowohl in der Länge der Primär- als auch der Nebenkette variiert.

Aus diesem Grund werden im Folgenden die verschiedenen Kategorien kombiniert, so dass Fettalkoholethoxylate mit einer Anzahl von 10 C-Atomen im hydrophoben Part betrachtet werden. In Tab.5.5 sind die ausgewählten Moleküle mit der mittleren EO-Länge und dem Verzweigungsgrad aufgelistet. Anhand der Reinstoffe wurde gezeigt, dass sich diese Gruppe von Tensiden nur gering bei der Betrachtung der Kompressionseigenschaften unterscheiden. Neben den verzweigten Molekülen werden zwei lineare Moleküle in die Reihe aufgenommen. Eine dieser Proben stellt ein Gemisch aus *nonyl*-, *decyl*- und *undecyl*- dar. Diese Moleküle sind mit den Reinsubstanzen vergleichbar, so dass ausschließlich der Einfluss der EO-Verteilung betrachtet wird.

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der in diesem Kapitel beschriebenen Substanzen. *Substanz stellt ein Gemisch aus E_xC_9 , E_xC_{10} und E_xC_{11} im Verhältnis 1:2:2 dar .

Substanz	EO – Anz. <i>Soll</i> -Wert	EO – Anz. <i>Ist</i> -Wert	ν
-2-isopropyl-5-methylhexylether	8	10	0,4
-2-propylheptylether	8	10	0,3
-x-methylnonylether	8	10	0,1
-decylether	8	10	0
-decylether*	8	10	0

5.2.1.1 Oberflächenaktivität

Durch die Verzweigungen nehmen die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ab und durch die Kompression besteht die Oberfläche primär aus dem aliphatischen Rest. Die Oberflächenaktivität nimmt daher mit dem Verzweigungsgrad zu (s.Abb.5.11). Das technische Gemisch verschiedener linearer Fettalkohole liegt dabei etwas höher als die weitere lineare Substanz. Dieser Versatz wird auf die verschiedenen Alkyketten zurückgeführt. Die vergleichbare Reinsubstanzen weisen einen viel geringeren EO-Grad als die technische Produkt auf. Die linearen Moleküle liegen im Bereich des reinen E_4C_{10} , die stark verzweigten Moleküle erreichen dagegen den Bereich zwischen E_6C_{10} und E_8C_{10} . Weil der mittlere EO-Grad ein Vielfaches höher ist, wird die Möglichkeit einer inhomogenen Verteilung in Betracht gezogen. Diese Hypothese basiert auf der Löslichkeit der unterschiedlichen EO-Grade, wodurch die Affinität zur Grenzfläche verschieden stark ausgeprägt ist.

Im Bereich der hohen Verzweigungen liefert die Oberflächenaktivität keine Unterscheidung. Allgemein fällt auf, dass die Modifizierung der molekularen Struktur den Wert gering beeinflusst, so dass sämtliche Produkte weiterhin im selbst definierten Bereich der Waschmittel liegen.

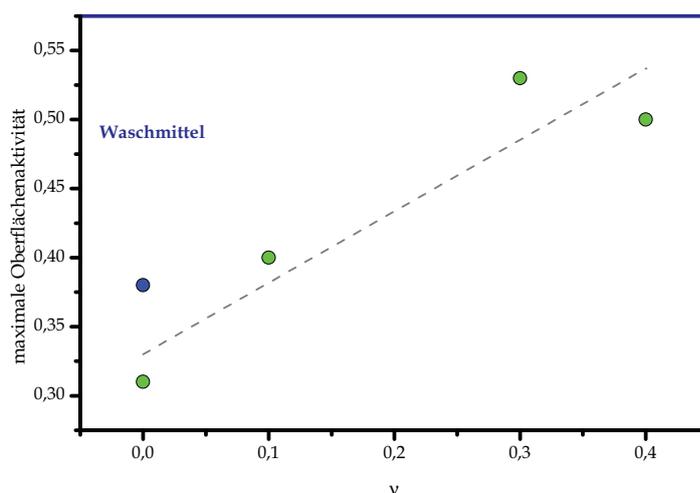


Abbildung 5.11: Oberflächenaktivität der industriellen Produkte. Das Gemisch mit verschiedenen Fettalkoholen ist in blau markiert.

5.2.1.2 ecmc

Innerhalb der Reinsubstanzen stellte man fest, dass die Substanzen der Reihe E_xC_{10} , unabhängig vom EO-Grad, die Phase des Monomers bevorzugen. Gleichzeitig konnte jedoch bei der Betrachtung der $\Pi - c$ Diagramme festgestellt werden, dass es beim Erhöhen des EO-Grades zur Ausbildung eines Maximums nahe der cmc kommt. Diese Zwischenphase ist ebenfalls bei den linearen industriellen Produkten zu sehen. Das Maximum ist dabei nicht ganz so gravierend wie bei der Reinsubstanz mit dem gleichen EO-Grad. Die Form ist vielmehr eine Mischung aus den Komponenten mit den kleinsten hydrophilen Abschnitten. Die Resultate sind demnach mit der Oberflächenaktivität vergleichbar, da dieses Resultat als eine Entmischung des Produktes gedeutet werden kann.

Die Extremstelle kann ebenfalls bei den verzweigten Komponenten beobachtet werden. Es zeigt sich, dass das Maximum mit der Verzweigung abnimmt. Diese Extremstelle flacht soweit ab, dass dieser Bereich nicht mehr von der Mizellbildung abgegrenzt werden kann. Auf diese Weise ändert sich bei den stark verzweigten Molekülen der Verlauf der ecmc (Abb.5.13) und die stark verzweigten Moleküle bevorzugen statt des in Wasser gelösten Monomers die Bildung von Mizellen.

Man würde eher davon ausgehen, dass die sterische Hinderung, die cmc zu geringeren Konzentrationen verschiebt, da die Verzweigungen die Strukturen des Wasser stärker verändern und der Drang die Moleküle an die Oberfläche zu verlagern steigt.

In diese Betrachtung sollte der zugehörige Konzentrationsbereich mit einbezogen werden. Weil eine Verzweigung die primäre Fettalkoholkette verkleinert, steigt die Polarität und damit die Löslichkeit des Tensides an. Aufgrund dessen verschiebt sich die cmc mit dem Verzweigungsgrad zu höheren Konzentrationen. Vergleicht man stattdessen die ecmc, bzw. den ersten Phasenübergang bei der stärksten Kompromierung ist die zugehörige Konzentration beinahe unabhängig von der Verzweigung. Die zugehörige Konzentration liegt in zwischen 6 - 10 mg/l. Die Verzweigung ändert

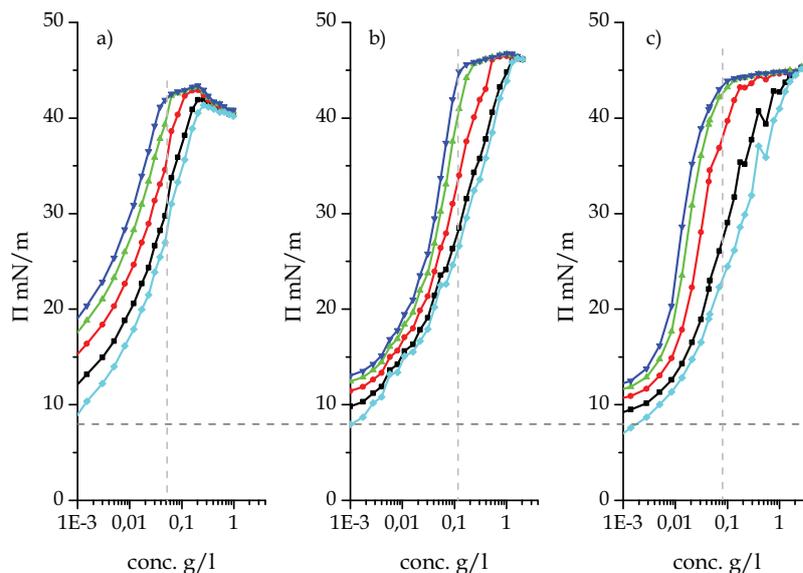


Abbildung 5.12: Π - c Diagramm drei industrieller Produkte mit der Abkürzung E_8C_{10} . a) lineares Molekül; b) Molekül besitzt eine statistisch verteilte *methyl*-Gruppe als Verzweigung; c) Das Produkt basiert auf dem Fettalkohol *2-isopropyl-5-methylhexanol*

damit die Struktur der Oberfläche im Gleichgewichtszustand, aber durch die Kompression erreicht man Strukturen wie bei linearen Molekülen. Auf Grund dessen kann man vermuten, dass ein ausgeprägter grenzflächennaher Bereich vorliegt der die Komprimierung die Deckschichten angleicht und die Formierung von Mizellen erleichtert.

Auch im Bereich geringer Konzentration sind Ähnlichkeiten zu finden. Die drei Abszissen in Abb.5.12 beginnen jeweils bei 1 mg/l und bei dieser Konzentration zeigen alle Substanzen für den Gleichgewichtszustand einen Oberflächendruck von 7,5 - 10 mN/m. Bei diesen Werten kann davon ausgegangen werden, dass es sich um keine dichteste Packung handelt und die Moleküle in einer sperrigen Struktur auf der Oberfläche liegen. Der ähnliche Oberflächendruck, die identische Gesamtkonzentration und die gleiche EO-Kettenlänge scheinen demnach gute Voraussetzungen für die Behauptung zu sein, dass sich die Oberflächen an dieser Stelle nicht unterscheiden. Die ähnlichen Eigenschaften zeigen weiterhin, dass sich die Affinität zur Oberfläche, solange genügend freie Plätze vorhanden ist, gering unterscheiden. Im Anschluss verläuft die Kurve des verzweigten Tensides (Abb.5.12 c)) am flachsten. Es wird demnach von einer Substanz, obwohl sie durch ihre Verzweigung die Oberflächenspannung effektiver herabsetzen kann, eine größere Menge für die gleiche Änderung des Oberflächendruckes benötigt. Der Grund hierfür ist die erhöhte Löslichkeit des Monomers. Die Verzweigung kann zusätzlich den Einbau in die Deckschicht erschweren, da sich das Molekül durch die sterische Hinderung nicht mehr an die Oberfläche anpassen kann.

Unterschiede werden deutlich, wenn kleinere Konzentrationen und komprimierte Flächen in die Betrachtung einbezogen werden (Abb.5.14). Sämtliche Substanzen zeigen bei der komprimierten Fläche und einem Oberflächendruck von 10 mN/m einen Knick, welcher mit steigendem Verzweigungsgrad zu einer klaren Stufe wird. Auf

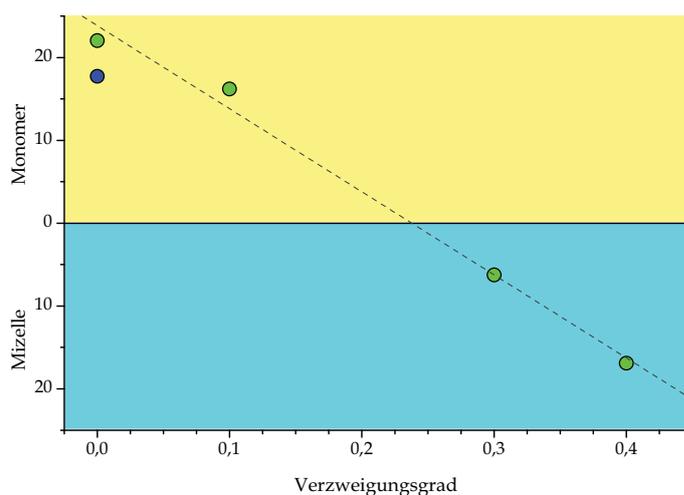


Abbildung 5.13: Vereinfachte Darstellung zur Beschreibung des Verhältnisses zwischen Monomer und Mizelle bei industriellen Produkten der Kurzform E_8C_{10} . Der blaue Punkt stellt den gemischten Fettalkohol dar.

diese Weise steigt bei der Konzentration von 1 mg/l der Oberflächendruck des linearen Moleküls stärker an. Die Ausbildung eines Plateaus wird in der Regel durch eine Reorientierung erklärt [88], demnach ist diese Reorientierung bei stark verzweigten Molekülen stärker ausgeprägt als bei linearen Molekülen.

Diese Hypothese korreliert mit Ergebnisse aus Kap.2.2.2. Durch die zugehörigen Reinsubstanzen erkennt man, dass die Oberfläche nicht durch die hydrophobe sondern durch den hydrophilen Abschnitt strukturiert wird. Dieser Einfluss wird anscheinend nur minimal durch die Verzweigungen beeinflusst. Es kommt demnach auch bei diesen Substanzen dazu, dass die Ethylenglykol-Stränge während der Kompression in den Bulk tauchen und sich die Oberfläche zum Großteil aus dem aliphatischen Rest aufbaut. Die sterische Hinderung erschwert hierbei eine weitere Einlagerung von Molekülen, sodass die Moleküle durch den grenzflächennahen Bereich die Oberflächenspannung verringern. Da während der Kompression der Einfluss des grenzflächennahen Bereichs nicht modifiziert wird, ändert sich der Oberflächendruck komprimierter Fläche nur wenig und es kommt zur Bildung einer Stufe.

5.2.1.3 Der Oberflächenkompressibilitätsmodul

In den vorherigen Abschnitten erkannte man, dass die Eigenschaften der technischen Produkte mit den kürzeren Reinsubstanzen vergleichbar sind. Aufgrund dessen liegt es nahe, dass sich sowohl die unterschiedlichen EO-Grade als auch die verschiedenen Alkylketten im technischen Produkt auf Basis von Nonanol (3 Teile), Decanol (10 Teile) und Undecanol (10 Teile) inhomogen verteilen. Es sollten sich demnach Unterschiede zum auf Decanol basierendem FAEO feststellen lassen. In Abb.5.15 werden die Verläufe des Kompressibilitätsmoduls mit der Fläche für einen Konzentrationsbereich von 0,03 g/l bis 0,06 g/l verglichen. Beide Systeme zeigen in diesem Konzentrationsbereich einen von der Konzentration unabhängigen Verlauf und ihre Kurven sind bis auf einen Höhenversatz von ungefähr 2 mN/m identisch. In beiden

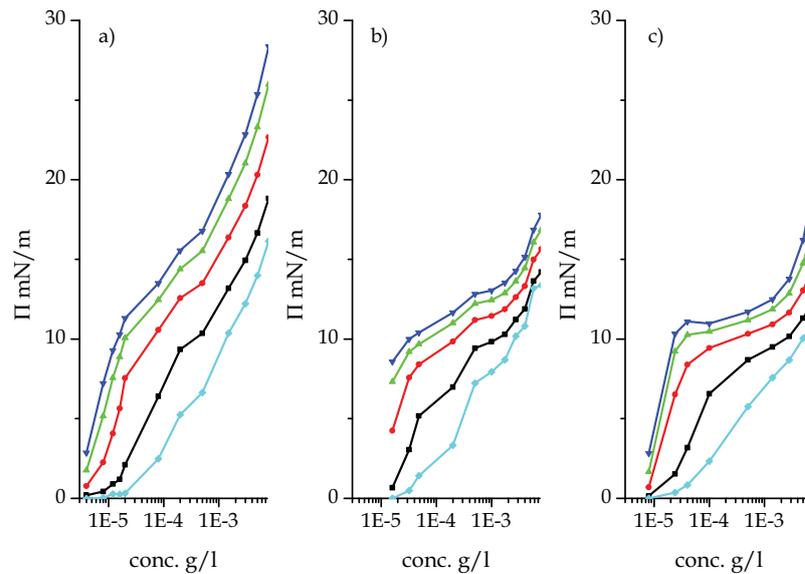


Abbildung 5.14: $\Pi - c$ Graphen der industriellen Produktreihe E_8C_{10} bei kleinen Konzentrationen. a) lineares Molekül; b) Molekül besitzt eine statistisch verteilte *methyl*-Gruppe als Verzweigung; c) Das Produkt basiert auf dem Fettalkohol *2-isopropyl-5-methylhexanol*

Fällen ist in diesem Bereich die Abhängigkeit von der Konzentration gering ausgeprägt, so dass die Substanzen in vielen Belangen als identisch betrachtet werden können.

Betrachtet man dagegen die Substanz im Vergleich zu den verzweigten Molekülen, sind Unterschiede erkennbar. In Abb.5.16 sind die Kurven der restlichen Substanzen dargestellt. Bei diesem Vergleich kann festgehalten werden, dass die Erhöhung des Verzweigungsgrades die Korrelation zwischen Maximum und konzentrationsunabhängigen Verlauf ändert. Durch die Verzweigung beginnt der konzentrationsunabhängige Verlauf nicht mehr mit dem erstmaligen Auftreten des Maximums sondern erst bei größeren Zugaben. Die Verschiebung steigt dabei mit dem Verzweigungsgrad an.

Im Fall einer gesättigten Oberfläche führt jede weitere Zugabe zu einer Änderung des grenzflächennahen Bereichs, so dass die Aufnahme unveränderter $\Pi - A$ Isotherme mit diesem Bereich zusammenfällt. Im Fall der verzweigten Moleküle ist jedoch ein klarer Versatz der Kurve zu geringeren Kompressionsraten zu verzeichnen, so dass sich in diesem Konzentrationsbereich die Monolage weiterhin ändert. Da die Unterschiede bei großen Flächen gering erscheinen, sollte man davon ausgehen, dass sich sowohl die Monolage als auch der grenzflächennahe Bereich ändert. Diese fortsetzende Änderung der Monolage zeigt, dass der Einfluss der Monolage auf die Mizellbildung stärker als bei unverzweigten Molekülen ausgeprägt ist. Es zeigt sich, wie bei der Bestimmung der $ecmc$ vorgegeben, dass die verzweigten Moleküle die Bildung der Mizelle aus der Oberfläche bevorzugen.

Zuletzt wird der Oberflächenkompressibilitätsmodul gegen den Oberflächendruck aufgetragen. Es wird sichtbar, dass die Kurven im Bereich kleiner Oberflächendrücke, wie schon in der $\Pi - c$ Darstellung (Abb.5.14) gezeigt, unabhängig vom Verzwei-

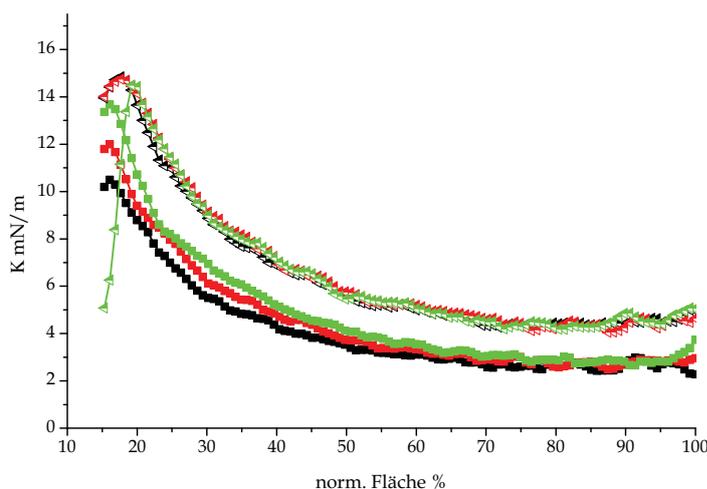


Abbildung 5.15: Vergleich des Kompressibilitätsmoduls mit der Fläche der linearen technischen FAEOs. Die oberen Kurven gehören zum Gemisch auf Basis von Undecanol, Decanol und Nonanol. Die unteren drei Kurven zum System aus reinem Decanol. In beiden Fällen wurde der Kompressibilitätsmodul für einen Konzentrationsbereich von 0,03-0,06 g/l dargestellt.

gungsgrad ähnliche Läufe besitzen. Die angesprochene stärkere Reorientierung bei verzweigten Molekülen kann diesen Graphen besser entnommen werden, da klare Unterschiede ab Oberflächendrücken von ca. 15 mN/m erkennbar sind. Der Unterschied basiert hauptsächlich auf den steileren Anstieg des Kompressibilitätsmoduls bei Kompression. Vor dieser Reorientierung liegt auch bei den industriellen Produkten eine klare Zuordnung zwischen Kompressibilitätsmodul und Oberflächendruck vor, so dass man von einem Langmuir-Film ähnlichen Zustand sprechen kann.

Die Lage und der Wertebereich des ersten Maximums liegen dabei in ähnlichen Bereichen wie das erste Maximum der Reinstoffe E_xC_{10} . Auch hier erkennt man wie bei der Oberflächenaktivität, dass eine Änderung des Verzweigungsgrades einen geringen Einfluss auf das Verhalten des gesamten Systems besitzt. Dies zeigt wiederum, dass die aufgestellte Beziehung zwischen der Lage des ersten Maximums und dem EO-Grad als korrekt empfunden werden kann und bei geringen Oberflächendrücken die EO-Kette den größten Einfluss zeigt.

Tabelle 5.6: Zusammenfassung des Kompressibilitäts-Oberflächendruck-Diagramms. Die Lage und der Wert der Maxima wurde mithilfe einer ein angenäherten Parabel bestimmt * Der Fettalkohol weist eine Verteilung der C-Kette auf.

ν	Π_{max1}	K_{max1}	Π_{max2}	K_{max2}
0*	5,2	9,3	36,5	16,1
0	5,4	9,1	35	14
0,1	5,2	8,1	36,8	20,4
0,3	5,4	8,9	35,3	22,7
0,4	5,3	9	28,2	24,9

Aus der Reihe der Reinsubstanzen wurde gefolgert, dass bei kurzen EO-Ketten, dass Maximum bei höheren Oberflächendrücken liegt (s. Abb.5.8). Der bestimmt Wert

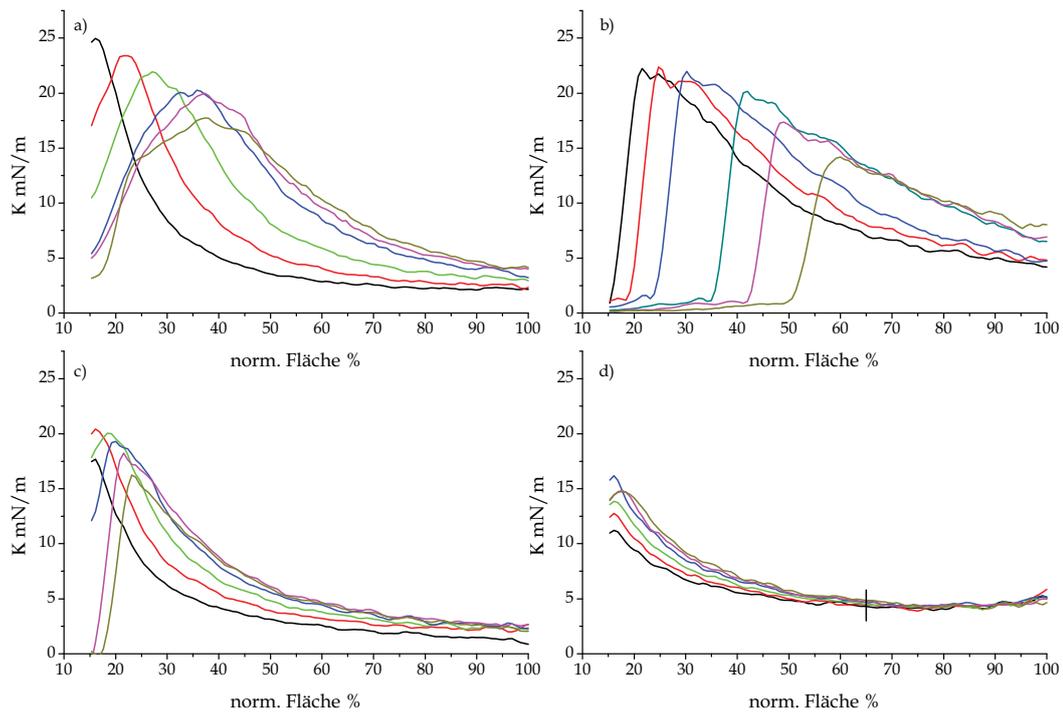


Abbildung 5.16: Vergleich des Kompressibilitätsmoduls mit der Fläche der technischen FAEOs. a) -2-isopropyl-5-methylhexanol (0,014 - 0,07 g/l), b) 2-propylheptanol (0,022 - 0,14 g/l), c) x-methylnonanol (0,055 - 0,24 g/l) und d) Gemisch aus Nonanol, Decanol und Undecanol (0,008 - 0,04 g/l).

(5,3 mN/m) liegt zwischen den Reinsubstanzen E_6C_{10} und E_8C_{10} mit einer Tendenz zum Letzteren. Betrachtet man dagegen das zweite Maximum erkennt man, dass ein Bezug zu kürzeren EO-Ketten besteht. Im Fall der Substanz E_8C_{10} stieg auch beim zweiten Maximum der Kompressibilitätsmodul der unkomprimierten Fläche an, aber bei den technischen Produkten zeigen die unkomprimierten Flächen der verzweigten Moleküle nur einen leichten und bei den linearen Stoffen gar keinen Anstieg. Der Wertebereich erstreckt sich bei den verzweigten Molekülen ebenfalls auf 25 mN/m, so dass ein Vergleich zu E_8C_{10} naheliegt. Die linearen Produkte liegen dagegen mit ihren Werten von ungefähr 15 mN/m im Bereich des kurzen E_4C_{10} . Da die technischen Produkte allesamt ähnliche EO-Grade aufweisen und sich dessen Einfluss beim geringen Oberflächendruck als ähnlich erwies, entstehen die verschiedenen Werte durch den Verzweigungsgrad. Diese These wird durch den stetigen Anstieg des zweiten Maximums mit Erhöhung des Verzweigungsgrades bestätigt (s. Tab. 5.6).

Nichtsdestotrotz zeigt der Vergleich der linearen Moleküle, dass sich das technische Produkt an der Oberfläche nicht wie eine Reinsubstanz mit dem mittleren EO-Grad, sondern wie ein Reinstoff mit kürzerer EO-Kette verhält. Auch diese Ergebnisse deuten an, dass ein technisches Produkt in der Lösung eine andere Verteilung als an seiner Grenzfläche vorweist.

Dieser Vorgang hat zur Folge, dass Reinstoffe und technische Produkte mit gleicher mittleren Verteilung unterschiedlich gut reinigen können. Das System des Reinstoffes präferiert entweder die Oberfläche oder den Bulk, so dass eine der beiden Phasen

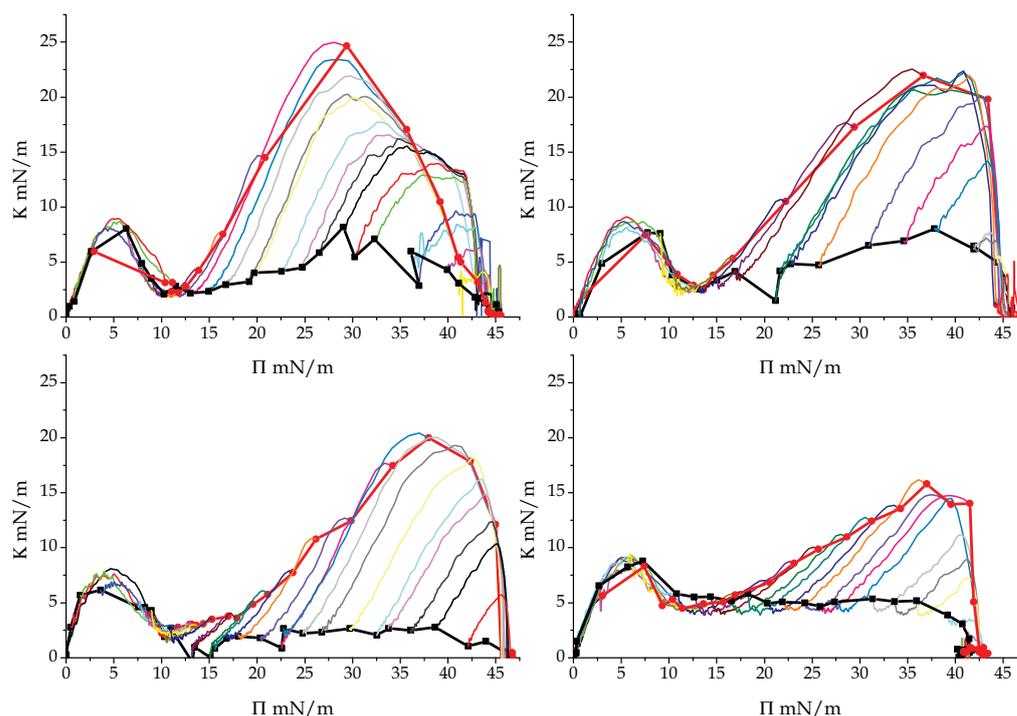


Abbildung 5.17: Verlauf der Kompressibilität mit dem Oberflächendruck. a) -2-isopropyl-5-methylhexanol, b) 2-propylheptanol, c) x-methylnonanol und d) Gemisch aus Nonanol, Decanol und Undecanol.

verarmt vorliegt. Beispielsweise kann eine Substanz, welche die Grenzfläche bevorzugt, sich schnell am Schmutz anlagern, aber die Solubilisierung des Schmutzes bleibt aus, weil die Affinität zum Bulk zu gering ist. Beim technischen Produkt führt die Entmischung dazu, dass man an der Grenzfläche vor allem Moleküle mit kurzer EO-Kette und im Bulk hohe EO-Grade vorfindet. Somit lagern sich zu Beginn die leichteren Moleküle am Schmutz an und im Anschluss wird der Schmutz durch die langen EO-Ketten solubilisiert.

5.2.1.4 Vergleich zur orientierten Polarität bestimmt durch die Lippert Gleichung

Der Trend zu einem höheren Absolutwert des Kompressibilitätsmoduls am zweiten Maximum mit ansteigender Verzweigung, zeigt dass die Grenzfläche dem Komprimieren einen größeren Widerstand entgegengesetzt. Es muss demnach eine größere Arbeit aufgewendet werden um verzweigte Moleküle zu ordnen. Die bisherigen Resultate und Diskussionen stellen die Mizelle als eine Erweiterung der Oberfläche in den Bulk dar, so dass man davon ausgehen kann, dass das Innere der Mizelle ähnliche Strukturen aufweist. Unter dieser Prämisse deuten der aufgezeigte Trend und seine Konsequenzen an, dass die Mizelle eines verzweigten Fettalkohols eine geringere Packungsdichte besitzt.

Eine grobe Möglichkeit, um die Packungsdichte abzuschätzen, stellt die Verwendung

der Lippert-Mataga Gleichung dar. Diese Gleichung wird zur Aufklärung von lokal unterschiedlichen Polaritäten in Zellen, bzw. in Membranen, verwendet und basiert auf der Verschiebung der Fluoreszenz eines eingelagerten Farbstoffes zu anderen Wellenlängen[179].

Die Verschiebung des Fluoreszenzmaximums basiert auf der Anpassung der Umgebung an die Struktur des angeregten Zustandes. Hierdurch wird der Zustand stabilisiert, seine Energie sinkt und simultan wird die Energie des Grundzustandes erhöht. Dieser Effekt führt zu einer Rotverschiebung der Emission[122]. Damit es zu solch einer Verschiebung kommen kann, muss das Lösemittel mit dem Farbstoff wechselwirken[180]. Die Verschiebung ist somit ein Maß für die Polarität der Umgebung.

Das Absorptionsspektrum dagegen weist eine geringere Abhängigkeit von der Polarität auf. Der Grund hierfür liegt ebenfalls in der Geschwindigkeit der einzelnen Prozesse. Die Reorientierung der Lösemittel benötigt wenige Pikosekunden, aber die Absorption liegt im Bereich von Femtosekunden wodurch der Vorgang zu schnell für eine Reorientierung des Lösemittels ist[122]. Im Fall der Lippert Gleichung wird die Anordnung des Lösemittels ausschließlich durch die Anpassung der Dipolmomente der einzelnen Moleküle und durch eine Umverteilung der Elektronen beschrieben. Effekte wie die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen werden nicht einbezogen[181]. Der erste Effekt wird durch die Dielektrizitätskonstante (ϵ) dargestellt und die Umverteilung der Elektronen wird durch den quadratischen Brechungsindex (n) beschrieben.

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (5.1)$$

Δf beschreibt hierbei die orientierte Polarität. Im Folgenden werden der Onsager Radius(a), die Änderung des Dipolmomentes ($\Delta\mu$) vom Farbstoff und andere Konstanten eingefügt um die vollständige Lippert-Mataga Gleichung zu erhalten. Die Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen orientierter Polarität und dem Stokes-Shift[122].

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_E = \frac{2\Delta\mu}{h \cdot c \cdot a^3} \cdot \Delta f + k \quad (5.2)$$

Da das Absorptionsspektrum geringfügig durch das Lösemittel beeinflusst wird, kann in guter Näherung die orientierte Polarität gegen die Frequenz des Fluoreszenzmaximums aufgetragen werden[129]. Die untersuchten nichtionischen Tenside basieren auf Ethylenglykol, so dass davon ausgegangen wird, dass die Wechselwirkungen mit Mischungen aus Ethanol und Wasser vergleichbar sind. Der Farbstofflaser Coumarin 153 folgt im Bereich zwischen Ethanol und Wasser dieser Gleichung, so dass er eine mögliche Sonde für diese Moleküle darstellt[129]. Es muss jedoch beachtet werden, dass nichtionische Tenside ihre Löslichkeit im wässrigen Medium durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erlangen[10], so dass man die folgenden Ergebnisse als grobe Schätzung betrachten muss.

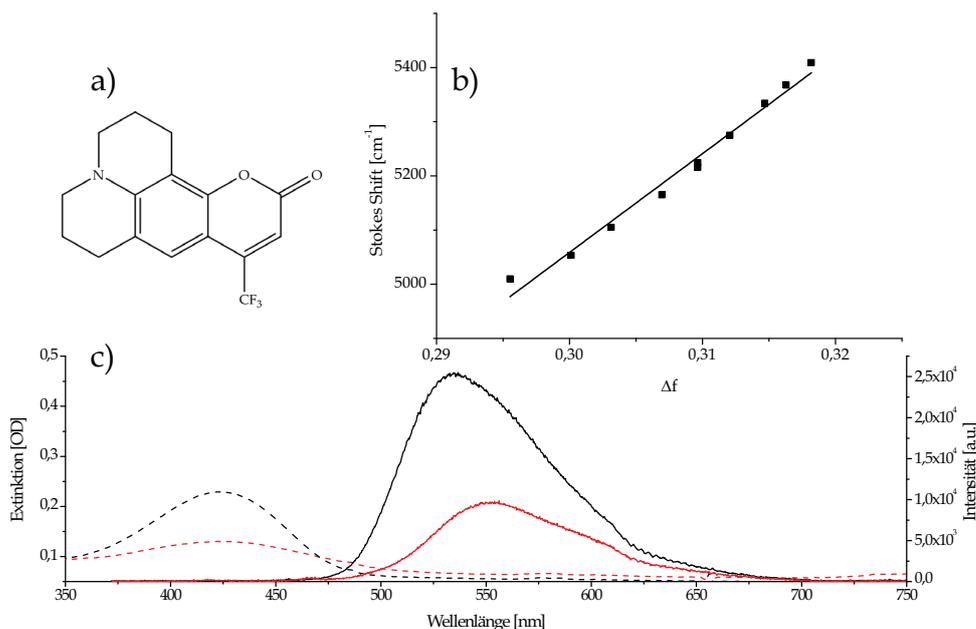


Abbildung 5.18: a) Struktur des Coumarin 153; b) Auftragung des Stokes-Shift gegen die orientierte Polarität zwischen Ethanol ($\Delta f = 0,29$ und Wasser $\Delta f = 0,32$; c) gestrichelte Linien stellen das Absorptionsspektrum einer $10\mu\text{mol/l}$ Lösung in Ethanol (●) und Wasser (●) dar. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Fluoreszenzspektrum einer $1\mu\text{mol/l}$ Lösung im selben Lösemittel.

Die Ergebnisse der Lösungspolarität, Tab.5.7, zeigen, dass sich der Farbstoff in der polaren Außenschicht der Mizelle befindet[129].

Tabelle 5.7: Die orientierte Polarität der industriellen Produkte. Neben des Namens wurde für die Diskussion der Verzweigungsgrad ν des hydrophoben Parts aufgenommen. Sämtliche Substanzen tragen den Vorsatz Polyoxyethylen. *: Die Substanz stellt ein Gemisch aus verschiedenen Fettalkoholen dar.

Substanz	ν	Δf
-2-isopropyl-5-methylhexylether	0,4	0,297
-2-propylheptylether	0,3	0,299
-x-methylnonylether	0,1	0,302
-decylether	0	0,303
-decylether*	0	0,303

Weiterhin ist die orientierte Polarität bei unverzweigten Molekülen größer, so dass sich der Farbstoff in einer polaren Umgebung aufhält. Weil sich die Verbindungen im Ethoxylierungsgrad gleichen, wird dieser Trend durch die unterschiedlichen hydrophoben Gruppen ausgelöst. Ein tieferes Eindringen in die Mizelle, d.h. der Farbstoff erreicht die unpolaren Alkylketten, ist das Resultat einer geringeren Packungsdichte. Es ist demnach in der Mizelle schwierig die sterisch gehinderten Moleküle dicht nebeneinander zu packen.

Überträgt man dies auf die Oberfläche ist der Abstand zwischen den einzelnen Molekülen im unkomprimierten Zustand groß. Die Kompression erzwingt eine Verringerung des Abstandes gegen einen äußeren Druck. Im Fall linearer Moleküle kann der

Farbstoff nicht tief eindringen, d.h. die Alkylketten können gut miteinander agieren. Für die Kompression kann gefolgert werden, dass sich die Oberfläche dem äußeren Druck leicht anpassen kann.

Anhand der leicht verzweigten Substanz werden jedoch die Grenzen des Verfahrens sichtbar, da nur eine geringe Änderung in der Polarität feststellbar ist. Der Grund hierfür kann in der statistischen Verteilung der Methylgruppe liegen. Auf diese Weise ist es möglich, dass sich Moleküle mit verschiedenen Positionierungen der Methylgruppe zusammenfinden, die sterischen Hinderungen ausgeglichen werden und es zu einer dichteren Packung kommt.

Der Vergleich der Polarität und des Verlaufs des Kompressibilitätsmoduls zeigt, dass die molekulare Struktur der Mizelle mit der Grenzfläche Wasser/Luft vergleichbar ist. Die These, dass die Mizelle eine Erweiterung der Oberfläche in den Bulk darstellt wird nicht widerlegt.

5.3 Triton X-100 und seine Homologe

Zuletzt werden die Produkte aus dem Sortiment der Alkylphenoethoxylate betrachtet.

5.3.1 Ergebnisse aus den Oberflächendruck-Flächen Isothermen

In Abb.5.19 erkennt man, dass der Wirkfaktor mit zunehmender EO-Anzahl abnimmt. Der hyperbelförmige Verlauf weist daraufhin, dass der Anreicherungskoeffizient gegen einen Grenzwert von ca. 0,3 läuft. Weil innerhalb der restlichen Messungen kein Wert kleiner als 0,3 bestimmt, kann daher davon ausgegangen werden, dass dieser Grenzwert unabhängig von der hydrophoben Kopfgruppe ist und für alle nichtionische Tenside mit Polyethylenglykolketten gilt.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Resultaten aus der Reihe der reinen FAEOs fällt auf, dass dieses Verhalten ähnlich zur Reihe E_xC_{12} ist. Triton X-45 zeigt einen Koeffizienten wie E_6C_{12} und Triton X-114 ist mit E_8C_{12} vergleichbar ist. Da die Alkylphenoethoxylate insgesamt über 14 Kohlenstoffatome im hydrophoben Part besitzen, können wir davon ausgehen, dass der aliphatische Rest durch den Phenylring oder durch die symmetrische Anordnung der Substituenten hydrophiler wird. Die Symmetrie bewirkt, dass bestimmte Atome ununterscheidbar sind und sich das Molekül wie eine kürzere Kette verhalten kann.

Weil der Einbau unterschiedlicher Verzweigungen nur eine geringe Änderung des Wirkfaktors bewirkt, wird angenommen, dass sich ein linearer Fettalkohol in den unterschiedlichsten Konformationen an der Grenzfläche anlagert. Während der Kompression baut dieser ähnliche Wechselwirkungen zu seinen Nachbarn auf, wie ein starres verzweigtes Molekül auf. Dieser Behauptung folgend, sollte der Verlauf des Kompressibilitätsmoduls ebenfalls mit der Reihe E_xC_{12} vergleichbar sein. Größen

wie cmc oder das Verhältnis aus c_{20} und cmc betrachten dagegen die Eigenschaft der Agglomeration, so dass hier die unterschiedlichen Strukturen dennoch ihren Einfluss zeigen sollten.

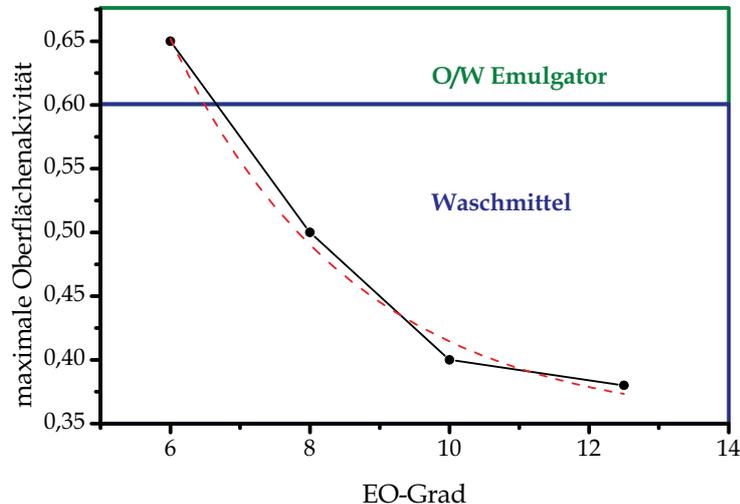


Abbildung 5.19: Änderung der maximalen Oberflächenaktivität mit der EO-Zahl. Die rote gestrichelte Linie folgt der Formel $y(x) = 0,35 + 2,93 \cdot e^{\frac{-x}{2,65}}$ $r^2 = 0,98$ und würde zur Bestimmung des Grenzwertes eingefügt.

5.3.1.1 Die erzwungene cmc der einzelnen APEOs

In Abb. 5.20 wird sowohl der Verlauf der $ecmc$ mit der Kompression als auch die vereinfachte Auswertung dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass alle 4 Substanzen sehr ähnliche Verläufe besitzen und den Bereich des Monomers eindeutig bevorzugen. Durch seine sperrige Struktur hemmt der hydrophobe Part scheinbar die Aggregatbildung aus der Oberfläche hinaus. Diese Erkenntnis steht im Einklang mit den grundlegenden Ergebnissen aus denen wir schlussfolgern konnten, dass der hydrophobe Teil die Mizellbildung dominiert. Der Verlauf der $ecmc$ scheint dabei nur gering durch die Löslichkeit des Monomers bestimmt zu werden. Bei dieser Argumentation kann man sich auf die Trübungspunkte der einzelnen Substanzen beziehen. Eine 1%ige Triton X-45 Lösung stellt bei jeder Temperatur eine dispergierte Phase dar, eine 1%ige Triton X-102 Lösung dagegen wird erst oberhalb von $88^\circ C$ trüb. Im Fall der Oberflächenaktivität konnte ein Vergleich zur Reihe E_xC_{12} erzeugt werden, welcher hier nicht aufgegriffen werden kann. Die Mizellbildung wird demnach durch die verzweigte bzw. aromatische Gruppe beeinflusst..

Die Unabhängigkeit vom EO-Grad zeigt, dass der Phenylring die Bildung von Mizellen stärker als jede andere diskutierte Verzweigung beeinflusst. Aus dem kurzkettigen Triton X-45 folgt weiterhin, dass eine Substanz auch bei hoher Oberflächenaktivität nicht zur Bildung von Mizellen gezwungen wird. Diese Aussage muss hinterfragt werden, da die Bildung von Mizellen als Fortsetzung der Oberfläche in den Bulk betrachtet wird.

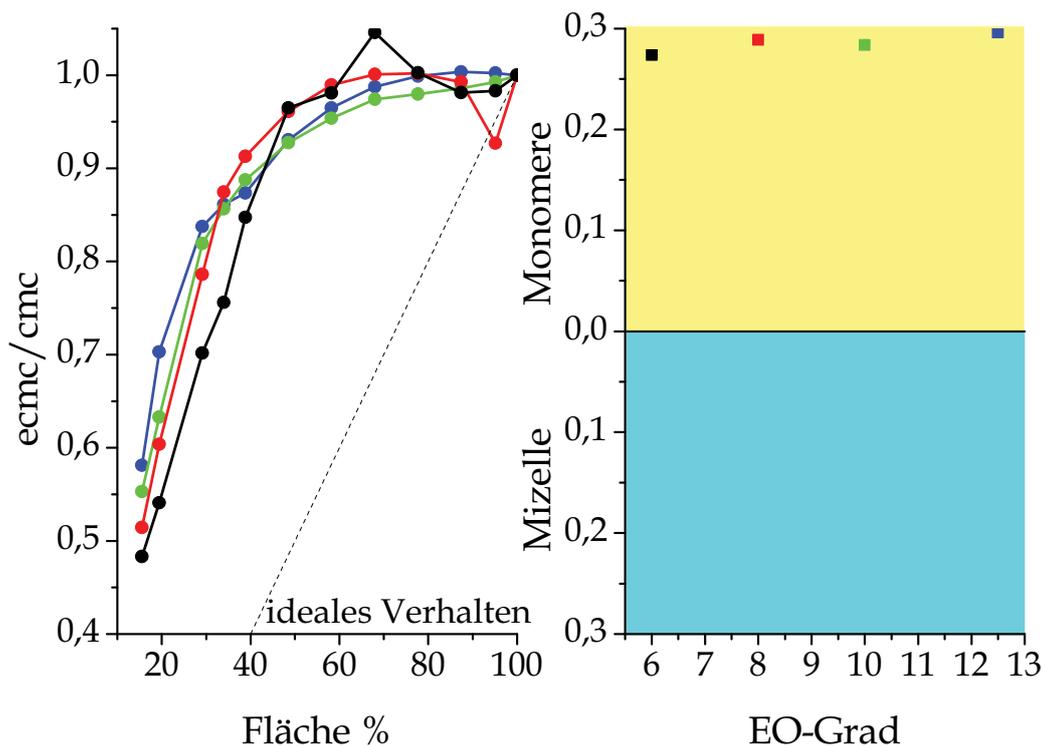


Abbildung 5.20: links: Änderung des Verhältnisses aus erzwungener cmc und gewöhnlicher cmc der verschiedenen APEOS für verschieden stark komprimierte Flächen; rechts: Vereinfachte Darstellung durch Bestimmung der Fläche unterhalb des Graphen; Farbcode: – Triton X-45, –Triton X-114, – Triton X-100, – Triton X-102

Für solch ein Resultat muss gelten, dass die Oberflächenaktivität ihr Maximum bei sehr geringer Konzentration erreicht und die gewählte Kompression nicht ausreicht um eine Mizellbildung zu erzwingen. Es folgt, dass eine Unterscheidung der Substanzen in ihrer Mizellbildung wegen der experimentell eingeschränkten Kompression nicht erfolgt. Betrachtet man unter dieser Bedingung nochmals den linken Teil von Abb.5.20 fällt einem bei stärkster Kompression eine leichte Abhängigkeit vom EO-Grad auf. Es ist zu vermuten, dass sich dieser Trend bei weiterer Kompression ausprägt und eine Differenzierung ermöglicht.

Eine Differenzierung der mizellaren Struktur ist durch die Bestimmung der orientierten Polarität möglich (s.Tab5.8). Es zeigt sich, dass der Farbstoff Coumarin 153 bei langer EO-Kette nur gering in die Mizelle eindringen kann, so dass er sich in einer polaren Umgebung aufhält. Im Fall des Tritons X-45 (unterster Eintrag) dringt der Farbstoff tief ein, so dass seine Umgebung mit reinem Ethanol vergleichbar ist. Es zeigt sich weiterhin, dass die Mizellen auf Basis eines Alkylphenoethoxylates unpolarer als die Mizellen der untersuchten FAEOs sind. Auch aus diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass der aromatische Ring einen enormen strukturellen Einfluss auf das System nimmt.

Tabelle 5.8: Die orientierte Polarität der APEOs. Neben des Namens wurde für die Diskussion der mittlere EO-Grad und der Verzweigungsgrad ν des hydrophoben Parts aufgenommen.

Alkylkette	<EO-Grad>	ν	Δf
Triton X-102	E _{12,5}	0,43	0,295
Triton X-100	E ₁₀	0,43	0,292
Triton X-114	E ₈	0,43	0,289
Triton X-45	E ₆	0,43	0,287

5.3.1.2 Kompressibilitätsmodul der verschiedenen APEOs

Die Oberflächenaktivität der APEOs zeigt eine mögliche Korrelation zur Reihe E_xC₁₂. Weil der Kompressibilitätsmodul eine detailliertere Betrachtung der Oberflächenaktivität darstellt können auch hier Ähnlichkeiten zu den FAEOs gezogen werden. Beispielsweise zeigen beide Gruppen ein Maximum welches von einer Schulter begleitet wird. Auch im Wertebereich sind Ähnlichkeiten erkennbar, so dass die komprimierbare Oberfläche der Alkylphenoethoxylate strukturell mit den kürzeren Fettalkoholethoxylate auf Basis von Dodecanol vergleichbar ist.

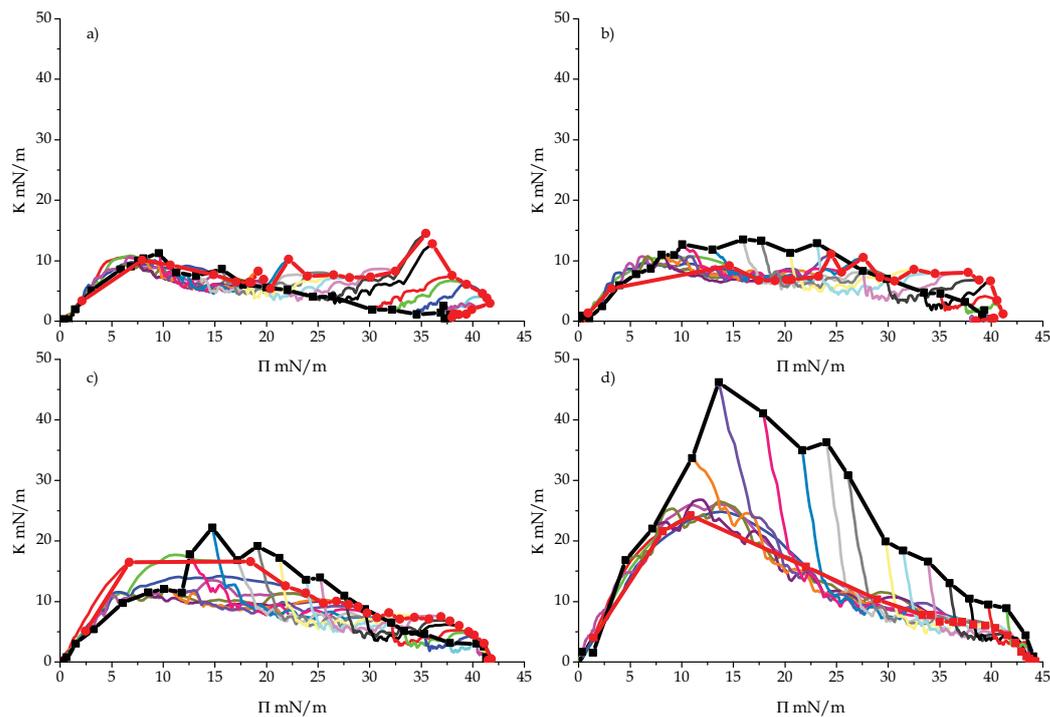


Abbildung 5.21: Kompressibilitätsmodul der Triton X Serie; a) Triton X-102; b) Triton X-100; c) Triton X-114; d) Triton X-45. Zur Verdeutlichung das sich der Kompressibilitätsmodul der geöffneten und geschlossenen Flächen unterscheiden wurden alle ersten Punkte einer Kurve (schwarze Linie) und jeder letzte Punkt einer Messung (rote Linie) miteinander verbunden.

Es sind jedoch auch deutliche Unterschiede erkennbar. Beispielsweise zeigen die Alkylphenoethoxylate bis auf Triton X-102 alle für die unkomprimierte Fläche ein höheres Kompressibilitätsmodul als für eine komprimierte Fläche bei gleichem Oberflächendruck. Besonders beim Triton X-45 kommt es auf diese Weise zu einem großen

Versatz. Dieses Verhalten kann auch bei den Substanzen der Reihe E_xC_{14} , E_xC_{12} und dem technischen E_xC_{12} aufgezeigt werden. Lange Fettalkohole scheinen im Gleichgewicht eine geordnete Struktur anzunehmen, welche durch die Kompression zunichte gemacht wird. Die enorme Ausprägung bei Triton X-45 wird dabei auf den aromatischen Ring zurückgeführt, da dieser über zusätzliche Wechselwirkungen ein stabiles System erzeugen kann. Die Abnahme mit dem EO-Grad untermauert dies, da sich bei kurzer EO-Kette im Verhältnis mehr Phenylringe als Ethylenglykol-Einheiten auf der Oberfläche befinden.

Durch dieses Phänomen liegt die Extremstelle des unkomprimierten Zustandes bei deutlich höheren Oberflächendrücken als des komprimierten Zustandes (s. Tab.5.9). Bei komprimierten Flächen liegt der Oberflächendruck maximal bei 11 mN/m. Die folgende Schulter wird bei langer EO-Kette und hohem Kompressionsgrad deutlicher. Versucht man die Lage des Maximums in die Beziehung aus Abb.5.8 zu stellen müssen die Substanzen zwischen E_xC_{10} und E_xC_{12} eingeordnet werden. Dieses Resultat ist mit den Ergebnissen der ecmc vergleichbar. Die Alkylphenoethoxylate bevorzugen wie die Reihe E_xC_{10} ausschließlich die Phase des Monomers, so dass neben der komprimierbaren Monolage ein ausgeprägter grenzflächennaher Bereich vorliegen muss.

Beim kürzesten APEO (Triton X-45) zeigen die Kurven unterschiedlicher Konzentrationen, aber beim gleichen Oberflächendruck sehr ähnliche Kompressibilitätsmodule. Demnach ist die einem Oberflächendruck zugeordnete Struktur unabhängig von der zugegebenen Menge, so dass der Einfluss des grenzflächennahen Bereichs auf die Oberfläche als gering eingestuft wird. Bei hohen Drücken (>30 mN/m) dagegen nimmt die Diskrepanz zwischen den Werten zu, so dass verschiedene Oberflächendrücke die gleiche Reaktion auf die Kompression zeigen. Bei den restlichen Substanzen ist dagegen die Diskrepanz zwischen verschiedenen Konzentrationen über einen größeren Bereich zu erkennen. Weiterhin nimmt der Wertebereich des Kompressibilitätsmoduls mit steigender EO-Zahl ab. Dieser Verlauf ist teilweise zu erwarten, da eine längere EO-Kette die Löslichkeit des Moleküls und die Flexibilität auf der Oberfläche erhöht.

Tabelle 5.9: Zusammenfassung des Kompressibilitäts-Oberflächendruck-Diagramms der APEOs. Die Lage und Werte der einzelnen Maxima für die unkomprimierte(0%) und auf 20% komprimierte Fläche mussten teilweise aus dem Verlauf der Kurven abgeschätzt werden, da die Datenmenge für einen Fit mit hohem Polynomgrad in manchen Fällen zu gering ist.

Substanz	Π_{max1}		K_{max1}		Π_{max2}		K_{max2}	
	0%	20%	0%	20%	0%	20%	0%	20%
Triton X-102	7,2	6,9	10,8	10,7	26,5	35,3	4,9	14,4
Triton X-100	16,9	8	13,6	10,6	34,1	35	4,9	8,2
Triton X-114	14,7	9,8	22	17,6	34,3	35,6	5,1	7,5
Triton X-45	13,6	10,8	45,7	23,4	38	38	10,8	6,8

Die Lagebestimmung des zweiten Maximums erfolgte durch ein Polynom 4ten Grades. Im komprimierten Verlauf ist der zweite Zustand stärker ausgeprägt, wodurch man erkennt, dass dieser Zustand durch ein sehr breites Maximum beschrieben wird, da das verwendete Polynom diesen Verlauf nicht realistisch verfolgen kann. Es folgt

dass die Verschiebung des Maximums teilweise auf die Art der Bestimmung zurückgeführt werden kann und als konstant angenommen wird.

Im Fall der Alkylphenoethoxylate wurde bei zeitabhängigen Oberflächenspannungsmessungen festgestellt, dass die Kurven ab gewissen Bereichen nicht mehr diffusionskontrolliert beschrieben werden können. Stattdessen müssen diese Zonen an das Reorientierungsmodell angepasst werden. Diese Experimente zeigten weiterhin, dass die Abweichung zum diffusionskontrollierten Prozess mit der EO-Kettenlänge zunimmt[171]. Ein ähnliches Verhalten liegt bei diesem Experiment vor. Im Fall der kurzkettigen Triton X-45 und Triton X-114 bildet sich die zweite Extremstelle als eine kleine Schulter heraus. Im Fall der längeren EO-Ketten ist dieses Maximum klar erkennbar, weil es sich im Betrag nur wenig vom ersten Maximum unterscheidet. Hieraus und mit Verweis auf das Prinzip von Braun Le Chatelier, konnte man schlussfolgern, dass der erste Zustand das Molekül in einer sperrigeren Anordnung auf der Oberfläche beschreibt und das zweite Maximum der Übergang zu einer schlankeren Struktur ist. Bei der sperrigen Struktur handelt es sich höchst wahrscheinlich um liegende Moleküle bei denen im Anschluss die EO-Ketten in die Subphase abtauchen. Die Argumentation stützt sich dabei auf folgende Punkte.

1. Je kürzer die EO-Kette ist, desto geringer ist die Änderung der Struktur beim zweiten Maximum, so dass diese Substanzen nur einen geringen Gewinn durch die Umstrukturierung erhalten. Betrachtet man hiernach das Verhältnis zwischen den Absolutwerten der Maxima erkennt man, dass bei langen Ketten, das zweite Maximum ist ungefähr halb so groß wie das erste Maximum. Im Fall der kurzen EO-Ketten ist das erste Maximum dagegen vier Mal so groß.
2. Die Lage und der Wert des zweiten Maximums zeigen eine geringe Abhängigkeit von der EO-Kette. Es folgt, dass der Einfluss des hydrophoben Parts diesen Abschnitt dominiert.
3. Im Falle des Triton X-102 kann mithilfe der komprimierten Fläche festgestellt werden, dass es sich um ein sehr breites Maximum handelt. Es scheint, dass die Breite des Maximums mit Verkürzung der EO-Kette abnimmt. Die Verringerung der Kette bewirkt, dass auf jeden hydrophoben Teil eine kürzere EO-Kette folgt. Demnach muss beim Aufrichten der Moleküle eine geringere Menge an Ethylenoxid-Einheiten in den Bulk geschoben werden, so dass der Prozess über weniger Übergangszustände verläuft.
4. Die Abhängigkeit des ersten Maximums von der EO-Kette zeigt, dass dieser ebenfalls in die Oberfläche eingebaut wird. Die Änderung der Oberflächenspannung wird hauptsächlich vom hydrophoben Anteil des Moleküls kontrolliert. Durch seine sperrige Struktur kommt es zu wenigen Wechselwirkungen und der Oberflächendruck steigt höher.

Kompressibilitätsmodul gegen die Oberfläche In Kap.4.2.6.2 wurde ebenfalls die Möglichkeit der Auftragung gegen die Oberfläche vorgestellt um zu zeigen, dass einige Verläufe, obwohl der Oberflächendruck wegen der erhöhten Konzentration steigt, identisch sind. Es wurde zuvor erwähnt, dass beim Triton X-45 der Kompressibilitätsmodul gegen den Oberflächendruck einen „homogenen“ Verlauf zeigt, so

dass erst bei hohen Drücken der Einfluss der Lösung zunimmt. Diese Behauptung gilt jedoch nur für schon komprimierte Verläufe. In Abb.5.22 d) sind diese Kurven innerhalb eines Kompressibilitätsmodul- Oberflächendiagramm dargestellt.

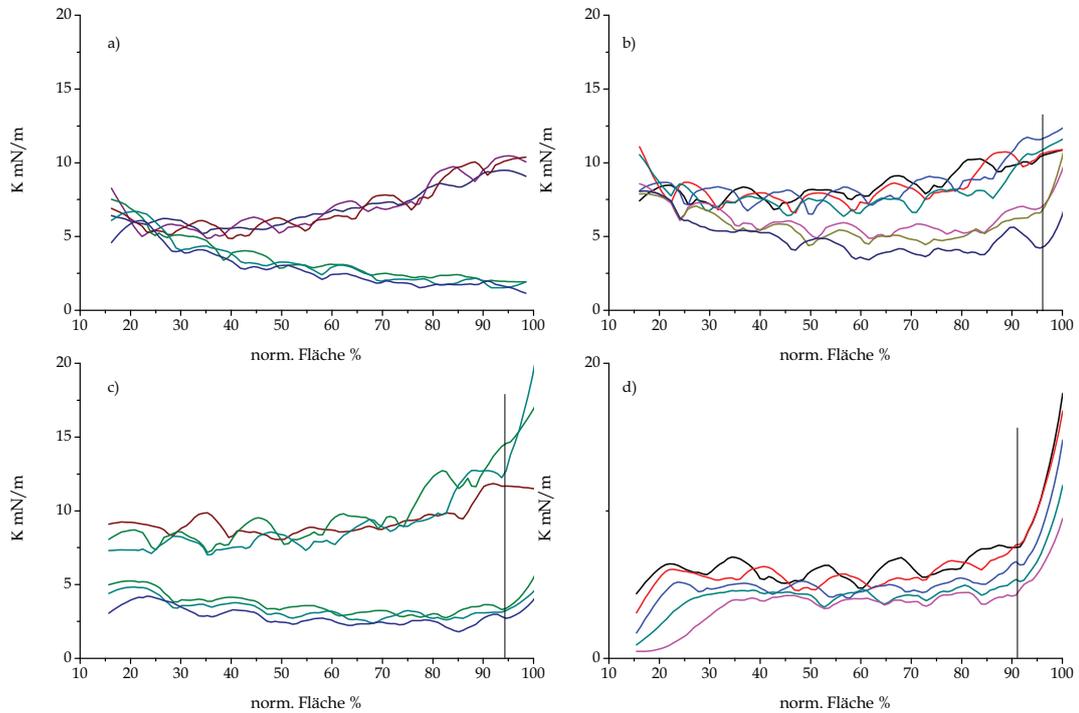


Abbildung 5.22: Änderung des Kompressibilitätsmoduls mit der Oberfläche.

Die übermäßige steife Struktur, welche zu Beginn der Isotherme besteht, wird unabhängig von der Struktur innerhalb der ersten 10% der Kompression abgebaut. Die restlichen Produkte, welche zu Beginn über ein erhöhtes Kompressibilitätsmodul verfügen, zeigen ein ähnliches Verhalten, aber bauen diese Struktur schon in einem kleineren Bereich ab (s. Abb.5.22 c) & d)).

Nach dem Abknicken laufen die dargestellten Kurven zusammen. Die Oberfläche wird demnach, im Konzentrationsbereich von 0,0075 g/l bis 0,02 g/l nicht, oder nur gering, durch die zusätzliche Substanzmenge beeinflusst. Der Höhenversatz zwischen den Kurven ist nicht durch eine Änderung der unlöslichen Oberflächenkonzentration erklärbar. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass in diesem Konzentrationsbereich die Oberfläche ihren maximalen unlöslichen Part erreicht hat und diese Änderungen durch zusätzliche Wechselwirkungen mit dem grenzflächennahen Bereich entstehen. Diese Wechselwirkungen könnten ebenfalls den hohen Kompressibilitätsmodul zu Beginn der Messung erklären. Im Fall der technischen linearen Produkte konnte solch ein Offset ebenfalls zwischen dem reinen *Decanol* und dem Gemisch aus *Nonanol*, *Decanol* und *Undecanol* festgestellt werden.

Bei längerer EO-Kette gibt es ebenfalls Konzentrationsbereiche mit identischen Isothermen. Im Falle der restlichen Substanzen kann man sogar in zwei Bereichen, gleiche Verläufe feststellen. Diese Verläufe treten kurz nach Erreichen des ersten,

bzw. zweiten Maximums auf. Da es sich bei den Maxima um die dichteste Packung einer definierten Molekülorientierung handelt wird gefolgert, dass für die Reorientierung der Moleküle ein bestimmter Energiebetrag überschritten werden muss. Erst nach der Einlagerung einer bestimmten Menge an Molekülen im grenzflächennahen Bereich beginnt die Reorientierung auf der Oberfläche.

5.3.1.3 cmc/c_{20} und Oberflächendruckdifferenz nach der cmc

Neben der $ecmc$ wird dieses Verhältnis ebenfalls zur Beschreibung von Adsorption und Mizellbildung herangezogen. Aus dem Verlauf der $ecmc$ mit den Flächen konnte man schlussfolgern, dass die Bildung von Mizellen unabhängig vom EO-Grad abläuft. Unterstützt wurde diese Aussage durch den Kompressionsmodul bei dem alle vier Substanzen ab ca. 30 mN/m beinahe identische Verläufe aufweisen. Das heißt Änderungen in diesem Verhältnis begründen sich auf Änderungen des c_{20} Wertes mit der Fläche. Ein Ansteigen des Verhältnisses deutet daher auf eine vorzeitige Sättigung der Oberfläche hin. Da die Oberflächenaktivität bei kürzeren EO-Ketten stärker ist erwartet man, dass die Kurven nach dem Ethoxylierungsgrad geordnet sind.

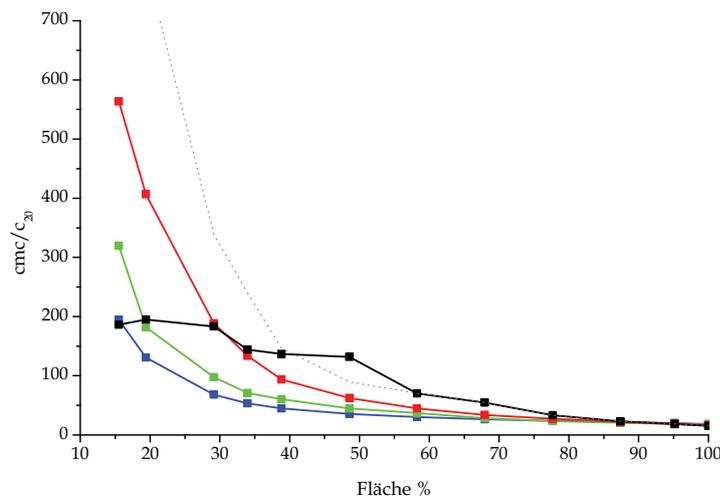


Abbildung 5.23: Änderung des cmc/c_{20} Verhältnisse mit der Fläche für die verschiedenen APEOs. Für das Triton X-45 wurde mithilfe der gestrichelten grauen Linie der Erwartungswert eingetragen. – Triton X-45, – Triton X-114, – Triton X-100, – Triton X-102

In Abb.5.23 wird dieser Trend größtenteils bestätigt, eine Ausnahme bildet hierbei die kürzeste Substanz. Der erwartete Trend wurde mithilfe einer grau gestrichelten Linie eingezeichnet. Bestimmt wurde dieser mithilfe des Trends welchen die anderen drei Substanzen vorgeben. Der Grund hierfür kann mithilfe des Kompressionsmoduls erklärt werden. In Abb.5.21 sieht man, dass bei offener Fläche das erste Maximum bei einem Oberflächendruck von ungefähr 20 mN/m liegt. Bei der kleinen Fläche dagegen verschiebt es sich auf ungefähr 10 mN/m. Das heißt die Oberflächenstrukturen einer geöffneten und geschlossenen Fläche unterscheiden sich bei einem Oberflächendruck von 20 mN/m. Bei den anderen Substanzen ist der Unterschied der

Kompression zwischen offener und geschlossener Fläche geringer, so dass ähnliche Strukturen und Zustände verglichen werden.

Betrachtet man die Oberflächendruck-Konzentrations-Diagramme, Abb.5.24, ist diese Änderung ebenfalls erkennbar.

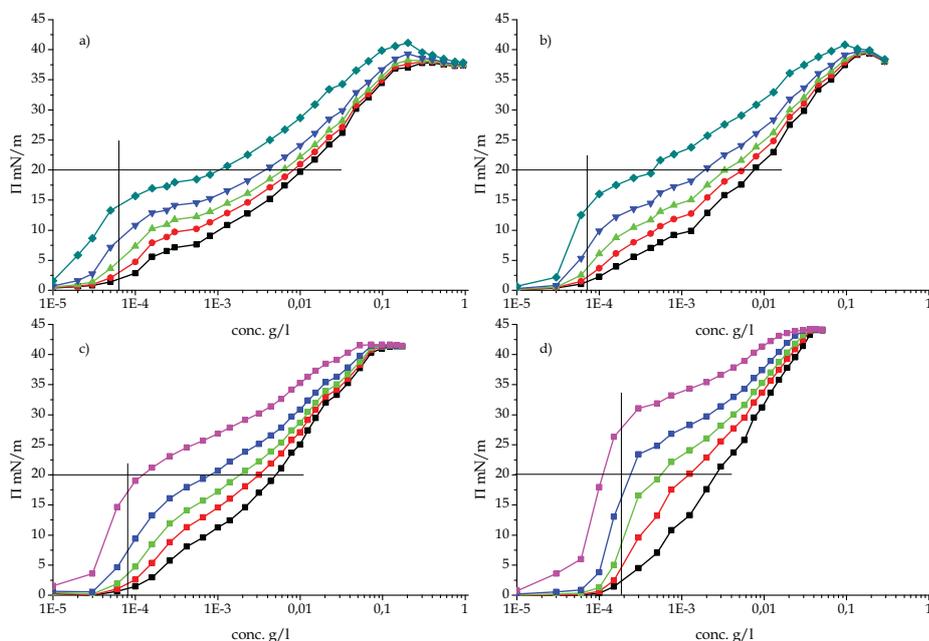


Abbildung 5.24: Oberflächendruck-Konzentration Kurven der APEOs für verschiedenen Flächen. Es wurde sowohl der Oberflächendruck bei 20 mN/m als auch der Phasenübergang der geschlossenen Flächen mit Hilfslinien markiert. □ 100%ige Fläche, ● 80%ige Fläche, △ 60%ige Fläche, ▽ 40%ige Fläche, ◇ 20%ige Fläche; a) Triton X-102; b) Triton X-100; c) Triton X-114; d) Triton X-45

Die Substanzen zeigen dabei im Bereich der ersten Extremstelle deutliche Unterschiede. Die tensiometrische Messung, des Triton X-45 ist ein Musterbeispiel für die Änderung der Oberflächenspannung mit der Konzentration. Betrachtet man dagegen die um 80% verkleinerte Fläche erkennt man, dass diese Substanz mehrere Orientierungen auf der Oberfläche annehmen kann. Wie erwartet sinkt der Oberflächendruck am Phasenübergang mit der steigenden EO-Kette. Ähnlich wie bei der Kompressibilität sieht man bei dieser Darstellung für höhere EO-Grade auch für offene Flächen die verschiedenen Orientierungen.

Der Phasenübergang verschiebt sich mit steigender EO-Zahl zu kleineren Konzentrationen und ist damit gegensätzlich zur cmc und dem c_{20} Wert. Diese beiden Parameter werden durch die Abhängigkeit der Löslichkeit vom EO-Grad beschrieben, so dass dieser Prozess nicht durch die Löslichkeit bestimmt wird. Die Unabhängigkeit von der Löslichkeit wird durch die $\Pi - A$ Isothermen verdeutlicht. In diesem Bereich führt eine Normierung der $\Pi - A$ Isothermen zu identischen Verläufen (s. Abb.5.25 a)). Demnach geht während der Kompression nichts verloren und in diesem Konzentrationsbereich wird ein unlöslicher komprimierbarer Film gebildet. Da alle APEOs bis hierhin unlösliche Filme bilden, wird die Reorientierung nicht durch die Konzentration sondern durch die molekulare Größe ausgelöst.

Laut Reorientierungsmodell liegen die Moleküle zu Beginn auf der Oberfläche. Beim langkettigsten Molekül wird durch ein einzelnes Molekül mehr Platz belegt und die Oberfläche ist bei einem hohen EO-Grad schneller gesättigt. Hierdurch benötigt man bei der größten Substanz geringere Teilchenzahlen um die Oberfläche zu sättigen. Unter der Annahme, dass die hydrophobe Gruppe keinen Einfluss auf die Fläche des Moleküls hat wird der Platzbedarf des Moleküls einzig und alleine durch die Anzahl an Ethylenglykol-Einheiten bestimmt. Behauptet man weiterhin dass eine einzelne EO-Einheit immer die gleiche Fläche einnimmt und das gesamte Molekül auf der Oberfläche, ist entspricht das Verhältnis der Konzentration dem reziproken Verhältnis der EO-Grade.

$$\frac{EO_{x1}}{EO_{x2}} = \frac{c_{x2}}{c_{x1}} \quad (5.3)$$

Unterscheiden sich die Faktoren, werden nicht alle Ethylenoxid-Einheiten in die Oberfläche eingebaut sondern tauchen zum Teil in den Bulk ein. In Tab.5.10 erkennt man, dass sich die Verhältnisse unterscheiden. Die Moleküle liegen also nicht vollständig auf der Oberfläche, sondern tauchen teilweise in den Bulk. Da das Verhältnis der Konzentrationen größer als das Verhältnis zwischen den EO-Ketten ist, kann daraus gefolgert werden, dass bei einem höheren EO-Grad, im Verhältnis, weniger Teile in die Subphase zeigen.

Tabelle 5.10: Bestimmung des Verhältnisses aus EO-Zahlen und Grenzkonzentration der ersten Phase der APEOs. Innerhalb der ersten drei Spalten wurde angenommen, dass das gesamte Molekül auf der Oberfläche liegt. In den letzten Spalten dagegen wurde der hydrophobe ausgerichtet, indem 4,2 EO-Einheiten in den Bulk zeigen

<Größe> in EO-Einheiten	$\frac{EO_x}{EO_{TX45}}$ kein Abtauchen	$\frac{CTX45}{c_x}$	<Größe> in EO-Einheiten	$\frac{EO_x}{EO_{TX45}}$ -4,2 EO-Einheiten	$\frac{CTX45}{c_x}$
14,5	2,1	4,6	8,3	4,6	4,6
12	1,7	3,2	5,8	3,2	3,2
10	1,3	2,2	3,8	2,1	2,2
8	1,0	1,0	1,8	1,0	1,0

Man kann annehmen, dass nur die EO-Einheiten nahe dem hydrophilen Part in die Subphase ragen, um dessen Wechselwirkungen zu minimieren (s.Abb.5.25 b)). Auf diese Weise verschiebt sich das Verhältnis zu größeren Werten. Aus diesem Grund wurde in den letzten drei Spalten der Tab.5.10 die Annahme aufgestellt, dass die ersten 4,2 EO-Einheiten nicht zur Oberfläche sondern zum Bulk zählen. Auf diese Weise gleichen sich die Verhältnisse der Konzentrationen und des EO-Grades bis auf die erste Nachkommastelle.

Diese Ergebnisse korrelieren auch mit dem Verlauf des Kompressibilitätsmoduls. Durch das konstante Eintauchen von 4,2 Einheiten ist das kurze Triton X-45 bereits zu Beginn beinahe komplett aufgerichtet, so dass die Reorientierung zur platzsparenden Anordnung nur einen sehr geringen Einfluss auf den Verlauf nehmen kann.

Beim Triton X-102 dagegen ist die Menge an EO-Einheiten welche im Laufe der Restrukturierung in den Bulk tauchen größer, so dass dieses Maximum einen stärkeren Einfluss auf das System hat.

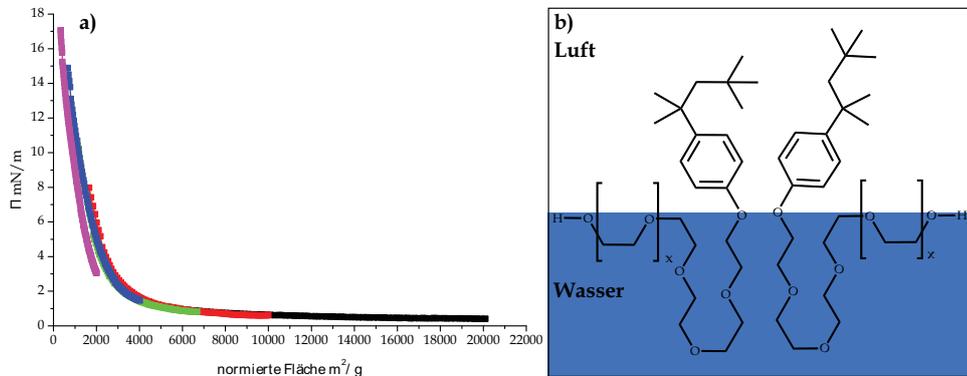


Abbildung 5.25: a) Normierte Isothermen des Triton X-102 für die Konzentration 10^{-5} bis 10^{-4} g/l. b) Mögliche Anordnung der Alkylphenoethoxylate an der Grenzfläche Wasser Luft. Ein definierter Teil der EO-Kette taucht in die Subphase ein um den Phenolrest vom Wasser abzuschirmen. Die restlichen EO-Einheiten lagern sich an der Grenzfläche an und tauchen erst bei Platzmangel ab.

Aus den Π -c Kurven wird weiterhin der Unterschied der Substanzen oberhalb der cmc erkennbar. Auch hier ist ein Trend mit der EO-Zahl erkennbar (s. Tab. 5.11).

Tabelle 5.11: Oberflächendruckdifferenz der APEOs nach der cmc

Substanz	$\Pi_{A_{max}}(cmc)$ mN/m	$\Pi_{A_{min}}(cmc) - \Pi_{A_{max}}(cmc)$ mN/m	Grenzwert ¹ mN/m
Triton X-102	$37 \pm 0,5$	4,7	0,6
Triton X-100	$39 \pm 0,5$	1,5	0,5
Triton X-114	$41 \pm 0,2$	0,9	0,2
Triton X-45	$44 \pm 0,1$	0,6	0

Je höher der EO-Grad desto größer ist die Oberflächendruckdifferenz zwischen der geöffneten und geschlossenen Fläche beim Erreichen der cmc. Der Anstieg der Differenz mit dem EO-Grad kann über die Flexibilität des hydrophilen Teils erklärt werden. Durch die erhöhte Kettenlänge besitzt das System mehr Freiheitsgrade, so dass es bei der Kompression energetisch günstiger ist, nur die Ordnung der EO-Kette zu ändern ohne Mizellen zu bilden. Diese Hypothese stützt sich nicht nur auf die Differenz an der Stelle der cmc, sondern ebenfalls auf den Grenzwert, da dieser ebenfalls mit dem EO-Grad steigt.

Bezieht man den Grenzwert der offenen Fläche mit ein, fällt auf, dass die Summe aus der Differenz und dem Oberflächendruck von den Substanzen sehr ähnliche Werte ergibt. Triton X-45 liegt dabei mit 2 mN/m oberhalb der restlichen Substanzen, der Unterschied kann durch die Kalibration der einzelnen Messungen erklärt werden. Sämtliche Substanzen bilden daher bei 43 mN/m eine dichteste Packung aus. Die Hemmung der Mizellbildung basiert demnach auf vereinzelte Ethylenglykol-Einheiten, welche in der Oberfläche vorhanden sind. Diese Gruppen müssen zur Bildung einer Mizelle aus der Oberfläche verdrängt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Laurier L. Schramm, Elaine N. Stasiuk, and D. Gerrard Marangoni. Surfactants and their applications. *Annual Reports Section C (Physical Chemistry)*, 99:3, 2003.
- [2] Krister Holmberg, Dinesh O. Shah, and Milan J. Schwuger. *HANDBOOK OF APPLIED SURFACE AND COLLOID Volume 1*, volume 1. John Wiley & Sons, LTD, Chichester, 2002.
- [3] Hossein Janshekar, Syed Q. A. Rizvi, Yoshio Inoguchi, and Ma Xiaomeng. Surfactants.
Hossein Janshekar, Syed Q. A. Rizvi, and Yoshio Inoguchi. Ceh marketing research report: Surfactants, household detergents and their raw materials.
- [4] N. Kosaric. Biosurfactants in industry. *Pure and Applied Chemistry*, 64(11):1731–1737, 1992.
C. MULLIGAN. Environmental applications for biosurfactants. *Environmental Pollution*, 133(2):183–198, 2005.
Catherine N. Mulligan. Recent advances in the environmental applications of biosurfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(5):372–378, 2009.
- [5] Günter Wagner. *Waschmittel: Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit*. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [6] Bundestag. Gesetz über detergenzien und wasch- und reinigungsmitteln.
- [7] Europäisches Parlament und Rat. Detergenzienverordnung: Eg 648/2004.
- [8] Miloslav Nič, Jiří Jiráť, Bedřich Košata, Aubrey Jenkins, and Alan McNaught, editors. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. IUPAC, Research Triangle Park and NC, 2009.
- [9] D. Miller. Tensid oder nicht?, 2005.
- [10] Drew Myers. *Surfactant Science and Technology*. Wiley-Interscience, third edit edition, 2006.
- [11] Milton J. Rosen. *SURFACTANTS AND INTERFACIAL PHENOMENA*. Wiley-Interscience, New Jersey, third edit edition, 2004.
- [12] Hans-Dieter Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie ; mit 88 Tabellen*. Springer, Berlin [u.a.], 2002.

- [13] Krister Holmberg, Bo Jönsson, Bengt Kronberg, and Björn Lindman. *SOLUTION AND POLYMERS IN AQUEOUS SOLUTION*. John Wiley & Sons, LTD, second edition, 2002.
- [14] Mona Marie Knock and Colin D. Bain. Effect of counterion on monolayers of hexadecyltrimethylammonium halides at the air–water interface. *Langmuir*, 16(6):2857–2865, 2000.
- [15] Daryl Bitting and Jeffrey H. Harwell. Effects of counterions on surfactant surface aggregates at the alumina/aqueous solution interface. *Langmuir*, 3(4):500–511, 1987.
- [16] Sanjeev Kumar, Ziya Ahmad Khan, and Kabir ud Din. Clouding phenomenon in ionic micellar solutions: Role of the counterion. *Journal of Surfactants and Detergents*, 7(4):367–371, 2004.
- [17] Mark S. Aston and Thelma M. Herrington. The effect of added electrolyte on surface pressure/area per molecule isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 141(1):50–59, 1991.
- [18] Milton J. Rosen and David J. Tracy. Gemini surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 1(4):547–554, 1998.
- [19] Robert C. Buck, Peter M. Murphy, and Martial Pabon. Chemistry, properties, and uses of commercial fluorinated surfactants. In Thomas P. Knepper and Frank T. Lange, editors, *The Handbook of Environmental Chemistry*, pages 1–24. Springer Berlin Heidelberg, Berlin and Heidelberg, 2012.
- [20] V.B Fainerman, S.V Lylyk, E.V Aksenenko, A.V Makievski, J.T Petkov, J. Yorke, and R. Miller. Adsorption layer characteristics of triton surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 334(1-3):1–7, 2009.
- [21] V.B Fainerman, S.V Lylyk, E.V Aksenenko, L. Liggieri, A.V Makievski, J.T Petkov, J. Yorke, and R. Miller. Adsorption layer characteristics of triton surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 334(1-3):8–15, 2009.
- [22] V.B Fainerman, E.V Aksenenko, S.V Lylyk, A.V Makievski, F. Ravera, J.T Petkov, J. Yorke, and R. Miller. Adsorption layer characteristics of tritons surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 334(1-3):16–21, 2009.
- [23] V.B Fainerman, A.V Mys, E.V Aksenenko, A.V Makievski, J.T Petkov, J. Yorke, and R. Miller. Adsorption layer characteristics of triton surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 334(1-3):22–27, 2009.
- [24] Willie L. Hinze and Edmondo Pramauro. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): Theory and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 24(2):133–177, 1993.

- [25] Robert F. T. Stepto. Dispersity in polymer science (iupac recommendations 2009). *Pure and Applied Chemistry*, 81(2):351–353, 2009.
- [26] María R. Plata, Ana M. Contento, and Ángel Ríos. Analytical characterization of alcohol-ethoxylate substances by instrumental separation techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(7):1018–1034, 2011.
- [27] M. Berchter, J. Meister, and C. Hammes. Maldi-tof-ms: Eine neue analytische technik zur charakterisierung von produkten auf basis nachwachsender rohstoffe. *Fett/Lipid*, 99(11):384–391, 1997.
- [28] Virginia Bernabé-Zafón, Ernesto F. Simó-Alfonso, and Guillermo Ramis-Ramos. On the determination of underivatized fatty alcohol ethoxylates by electrospray ionisation–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1118(2):188–198, 2006.
- [29] Fo Ayorinde, P. Hambright, Tn Porter, and Ql Keith. Use of meso- tetraakis(pentafluorophenyl)porphyrin as a matrix for low molecular weight alkylphenol ethoxylates in laser desorption/ ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, 13(24):2474–2479, 1999.
- Fo Ayorinde, Be Eribo, Jh Johnson, and E. Elhilo. Molecular distribution of some commercial nonylphenol ethoxylates using matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, 13(12):1124–1128, 1999.
- Fo Ayorinde and E. Elhilo. Determination of the instrumental detection limits of commercial nonylphenol ethoxylates with a wide range of molecular masses using matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, 13(21):2166–2173, 1999.
- [30] J. Barry, Douglas R. Radtke, William J. Carton, Rana T. Anselmo, and James V. Evans. Analysis of ethoxylated polymers by capillary electrophoresis in uv-transparent polymer networks and by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 800(1):13–19, 1998.
- [31] Ulrich Just, Hans-Rainer Holzbauer, and Martin Resch. Molar mass determination of oligomeric ethylene oxide adducts using supercritical fluid chromatography and matrix-assisted laser desorption—ionization time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 667(1-2):354–360, 1994.
- [32] Encina Calvo, Ramón Bravo, Alfredo Amigo, and Jesús Gracia-Fadrique. Dynamic surface tension, critical micelle concentration, and activity coefficients of aqueous solutions of nonyl phenol ethoxylates. *Fluid Phase Equilibria*, 282(1):14–19, 2009.
- [33] Stefan Meisen. *Analytik von Alkylphenoethoxylaten in Pflanzenschutzmitteln und anderen Matrices*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2008.

- [34] Lori Lee Jessome and Dietrich A. Volmer. Ion suppression: A major concern in mass spectrometry. *LCGC North America*, 24(5), 2006.
- [35] Thomas M. Annesley. Ion suppression in mass spectrometry. *Clinical chemistry*, 49(7):1041–1044, 2003.
- [36] A. Micó-Tormos, C. Collado-Soriano, J.R Torres-Lapasió, E. Simó-Alfonso, and G. Ramis-Ramos. Determination of fatty alcohol ethoxylates by derivatization with maleic anhydride followed by liquid chromatography with uv–vis detection. *Journal of Chromatography A*, 1180(1-2):32–41, 2008.
A. Micó-Tormos, F. Bianchi, E.F Simó-Alfonso, and G. Ramis-Ramos. Determination of fatty alcohol ethoxylates with diphenic anhydride derivatization and liquid chromatography with spectrophotometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1216(15):3023–3030, 2009.
- [37] Carlo Crescenzi, Antonio Di Corcia, Roberto Samperi, and Antonio Marcomini. Determination of nonionic polyethoxylate surfactants in environmental waters by liquid chromatography/electrospray mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 67(11):1797–1804, 1995.
- [38] Patrick Rudewicz and Burnaby Munson. Analysis of complex mixtures of ethoxylated alcohols by probe distillation/chemical ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 58(4):674–679, 1986.
- [39] C. J. Sparham, I. D. Bromilow, and J. R. Dean. Spe/lc/esi/ms with phthalic anhydride derivatisation for the determination of alcohol ethoxylate surfactants in sewage influent and effluent samples. *Journal of chromatography. A*, 1062(1):39–47, 2005.
- [40] Mahmoud Ameri, David Attwood, John H. Collett, and Colin Booth. Self-assembly of alcohol ethoxylate non-ionic surfactants in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(15):2545–2551, 1997.
- [41] Vicente Andreu, Emilia Ferrer, José Luís Rubio, Guillermina Font, and Yolanda Picó. Quantitative determination of octylphenol, nonylphenol, alkylphenol ethoxylates and alcohol ethoxylates by pressurized liquid extraction and liquid chromatography–mass spectrometry in soils treated with sewage sludges. *Science of The Total Environment*, 378(1-2):124–129, 2007.
- [42] Zhou Chunshan, Albert Bahr, and Georg Schwedt. Separation and determination of non-ionic surfactants of the nonylphenol polyglycol ether type by liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 236:273–280, 1990.
- [43] Tibor Cserhádi and Esther Forgács. Separation and quantitative determination of non-ionic surfactants used as pesticide additives. *Journal of Chromatography A*, 774(1-2):265–279, 1997.
- [44] P.Lee Ferguson, Charles R. Iden, and Bruce J. Brownawell. Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental samples by mixed-mode high-performance liquid chromatography–electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 938(1-2):79–91, 2001.

- [45] Tohren C.G Kibbey, Thomas P. Yavaraski, and Kim F. Hayes. High-performance liquid chromatographic analysis of polydisperse ethoxylated non-ionic surfactants in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 752(1-2):155–165, 1996.
- [46] Bing Shao, Jian-ying Hu, and Min Yang. Determination of nonylphenol ethoxylates in the aquatic environment by normal phase liquid chromatography–electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 950(1-2):167–174, 2002.
- [47] Bernd Trathnigg, Alexei Gorbunov, and Alexander Skvortsov. Liquid adsorption chromatography of polyethers: experiments and simulation. *Journal of Chromatography A*, 890(2):195–210, 2000.
Bernd Trathnigg, Bernhard Maier, Alexei Gorbunov, and Alexander Skvortsov. Theory of liquid adsorption chromatography of macromolecules applied to polyethylene glycol and fatty alcohol ethoxylates. *Journal of Chromatography A*, 791(1-2):21–35, 1997.
- [48] R. Wickbold. Die chromatographische zerlegung der äthylenoxid-addukte in ihre homologen und deren quantitative bestimmung. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 70(9):688–692, 1968.
- [49] Kayori Takahashi, Shinichi Kinugasa, Masaaki Senda, Koki Kimizuka, Kyoko Fukushima, Tsutomu Matsumoto, Yasuhiro Shibata, and John Christensen. Quantitative comparison of a corona-charged aerosol detector and an evaporative light-scattering detector for the analysis of a synthetic polymer by supercritical fluid chromatography. *Journal of chromatography. A*, 1193(1-2):151–155, 2008.
- [50] Dawen Kou, Gerald Manius, Shangdong Zhan, and Hitesh P. Chokshi. Size exclusion chromatography with corona charged aerosol detector for the analysis of polyethylene glycol polymer. *Journal of Chromatography A*, 1216(28):5424–5428, 2009.
- [51] NA 002-00-02 AA - Lackrohstoffe. Bestimmung der hydroxylzahl - teil 2: Verfahren mit katalysator., 2007.
- [52] UNIQEMA LTd. The hlb system: Systematic method for selecting the most effective nonionic emulsifier(s) for any given application, 2005.
- [53] Ricardo C. Pasquali, Natalia Sacco, and Carlos Bregni. The studies on hydrophilic-lipophilic balance (hlb): Sixty years after william c. griffin’s pioneer work (1949-2009). *LATIN AMERICAN JOURNAL OF PHARMACY*, 28(2):313–317, 2009.
- [54] A.Ch Mitropoulos. What is a surface excess? *JESTR (Journal of Engineering Science and Technology Review)*, (1):1–3, 2008.

- [55] G. Para, E. Jarek, P. Warszyński, and Z. Adamczyk. Effect of electrolytes on surface tension of ionic surfactant solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222(1-3):213–222, 2003.
Renata Skrzela, Grażyna Para, Piotr Warszyński, and Kazimiera A. Wilk. Experimental and theoretical approach to nonequivalent adsorption of novel dicapalic ammonium surfactants at the air/solution interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(32):10471–10480, 2010.
- [56] Robert K. Prud'homme and Saad A. Khan. *Foams: Theory, measurements, and applications*, volume 57 of *Surfactant science series*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- [57] D. R. Exerova and P. M. Kruglyakov. *Foam and foam films: Theory, experiment, application*. Elsevier, Amsterdam and New York, 1998.
- [58] Drew Myers. *Surfaces, interfaces, and colloids: Principles and applications*. Wiley-VCH, New York, 2 edition, 1999.
- [59] Krister Holmberg, Dines O. Shah, and Milan J. Schwuger. *HANDBOOK OF APPLIED SURFACE AND COLLOID Volume 2*, volume 2. John Wiley & Sons, LTD, Chichester, 2002.
- [60] KSVNIMA. Surface pressure, 2.08.2013.
- [61] E. K. Rideal and J. T. Davies. *Interfacial Phenomena*. Academic Press, INC, London, second edition, 1963.
- [62] Carolina Bermúdez-Salguero and Jesús Gracia-Fadrique. Analysis of gibbs adsorption equation and thermodynamic relation between gibbs standard energies of adsorption and micellization through a surface equation of state. *Journal of Colloid and Interface Science*, 355(2):518–519, 2011.
- [63] Fredric M. Menger and Syed A. A. Rizvi. Relationship between surface tension and surface coverage. *Langmuir*, 27(23):13975–13977, 2011.
- [64] Indrajyoti Mukherjee, Satya P. Moulik, and Animesh K. Rakshit. Tensiometric determination of gibbs surface excess and micelle point: A critical revisit. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394:329–336, 2013.
- [65] Fredric M. Menger, Lei Shi, and Syed A. A. Rizvi. Re-evaluating the gibbs analysis of surface tension at the air/water interface. *Journal of the American Chemical Society*, 131(30):10380–10381, 2009.
- [66] Bogdan Burczyk, Kazimiera A. Wilk, Adam Sokołowski, and Ludwik Syper. Synthesis and surface properties of n-alkyl-n-methylgluconamides and n-alkyl-n-methylactobionamides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240(2):552–558, 2001.
- [67] F. Menger and Simeon Wrenn. Interfacial and micellar properties of bolaform electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(14):1387–1390, 1974.

- [68] Selwyn J. Rehfeld. Adsorption of sodium dodecyl sulfate at various hydrocarbon-water interfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 71(3):738–745, 1967.
- [69] Milton J. Rosen, Joann H. Mathias, and Lesley Davenport. Aberrant aggregation behavior in cationic gemini surfactants investigated by surface tension, interfacial tension, and fluorescence methods. *Langmuir*, 15(21):7340–7346, 1999.
- [70] Makoto Aratono, Soichiro Muroi, Yasuhiro Kawagoe, Takanori Takiue, Makoto Harada, Hideto Sakane, Hajime Tanida, and Iwao Watanabe. Determination of surface excess concentration of cationic surfactants at air / water interface by total-reflection xafs. *Photon Factory Report*, page 2003, 2002.
- [71] J. R. Lu, E. M. Lee, R. K. Thomas, J. Penfold, and S. L. Flitsch. Direct determination by neutron reflection of the structure of triethylene glycol monododecyl ether layers at the air/water interface. *Langmuir*, 9(5):1352–1360, 1993.
- J. R. Lu, E. A. Simister, R. K. Thomas, and J. Penfold. Structure of the surface of a surfactant solution above the critical micelle concentration. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(51):13907–13913, 1993.
- E. A. Simister, R. K. Thomas, J. Penfold, R. Aveyard, B. P. Binks, P. Cooper, P. D. I. Fletcher, J. R. Lu, and A. Sokolowski. Comparison of neutron reflection and surface tension measurements of the surface excess of tetradecyltrimethylammonium bromide layers at the air/water interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(3):1383–1388, 1992.
- [72] S. W. An, J. R. Lu, R. K. Thomas, and J. Penfold. Apparent anomalies in surface excesses determined from neutron reflection and the gibbs equation in anionic surfactants with particular reference to perfluorooctanoates at the air/water interface. *Langmuir*, 12(10):2446–2453, 1996.
- [73] J.R Lu, T.J Su, R.K Thomas, J. Penfold, and R.W Richards. The determination of segment density profiles of polyethylene oxide layers adsorbed at the air-water interface. *Polymer*, 37(1):109–114, 1996.
- [74] Fredric M. Menger, Lei Shi, and Syed A. A. Rizvi. Additional support for a revised gibbs analysis. *Langmuir*, 26(3):1588–1589, 2010.
- [75] Fredric M. Menger, Syed A. A. Rizvi, and Lei Shi. Reply to “should the gibbs analysis be revised?”. *Langmuir*, 27(12):7963–7965, 2011.
- [76] Jozua Laven and Gijsbertus de With. Should the gibbs analysis be revised? *Langmuir*, 27(12):7958–7962, 2011.
- [77] Gunther Andersson, Thomas Krebs, and Harald Morgner. Activity of surface active substances determined from their surface excess. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(1):136, 2005.

- [78] Reinhard Strey, Yrjö Viisanen, Makoto Aratono, Josip P. Kratochvil, Qi Yin, and Stig E. Friberg. On the necessity of using activities in the gibbs equation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(43):9112–9116, 1999.
- [79] E. Carey, S. R. Patil, and C. Stubenrauch. Conductivity measurements as a method for studying ionic technical grade surfactants. *Tenside Surfactants Detergents*, 45(3):120–125, 2008.
- [80] Eric Dickinson. Protein-stabilized emulsions. *Journal of Food Engineering*, 22(1-4):59–74, 1994.
- [81] P. Walstra and A. L. de Roos. Proteins at air–water and oil–water interfaces: Static and dynamic aspects. *Food Reviews International*, 9(4):503–525, 1993.
- [82] Elisabeth Eugster-Meier. *Adsorptionsverhalten von Proteinen und niedermolekularen Lipiden der Milch an Phasengrenzflächen*. PhD thesis, ETH Zürich, Zürich, 2001.
- [83] Judith Schlarmann. *Zum Grenzflächenverhalten nichtionischer Tenside: Adsorption, Oberflächenkräfte, Filmstabilität*. Cuvillier, Göttingen, 1 edition, 2004.
- [84] Gerd Wedler. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 5 edition, 2004.
- [85] Julian Eastoe, Sandrine Nave, Adrian Downer, Alison Paul, Alex Rankin, Kevin Tribe, and Jeff Penfold. Adsorption of ionic surfactants at the air–solution interface. *Langmuir*, 16(10):4511–4518, 2000.
- [86] V. B. Fainerman, R. Miller, R. Wüstneck, and A. V. Makievski. Adsorption isotherm and surface tension equation for a surfactant with changing partial molar area. 1. ideal surface layer. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(18):7669–7675, 1996.
- [87] P. Joos and G. Serrien. The principle of braun—le châtelier at surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 145(1):291–294, 1991.
- [88] Valentin B. Fainerman, D. Möbius, and Reinhard Miller. *Surfactants: Chemistry, interfacial properties, applications*, volume 13 of *Studies in interface science*. Elsevier Science, Amsterdam and New York, 1 edition, 2001.
- [89] William M. Haynes and David R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, Boca Raton and Fla, 93. ed., 2012 - 2013 edition, 2012.
- [90] Barry W. Ninham and Pierandrea Lo Nostro. *Molecular Forces and Self Assembly*. Cambridge University Press, 2010.
- [91] K. S. Birdi. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. CRC Press, third edit edition, 2009.

-
- [92] C. Tanford. The hydrophobic effect and the organization of living matter. *Science (New York, N.Y.)*, 200(4345):1012–1018, 1978.
- [93] C. Tanford. Interfacial free energy and the hydrophobic effect. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 76(9):4175–4176, 1979.
- [94] Robert F. Kamrath and Elias I. Franses. Thermodynamics of mixed micellization. pseudo-phase separation models. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 22(2):230–239, 1983.
- [95] Kōzō Shinoda and Eric Hutchinson. Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 66(4):577–582, 1962.
- [96] C. Tanford. Thermodynamics of micelle formation: prediction of micelle size and size distribution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 71(5):1811–1815, 1974.
- [97] Lucia Brinchi, Raimondo Germani, Gianfranco Savelli, Alessandro Di Michele, and Giuseppe Onori. Premicelles of cetyltrimethylammonium methanesulfonate: Spectroscopic and kinetic evidence. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 336(1-3):75–78, 2009.
- [98] Sinem Gokturk and Melda Tuncay. Dye-surfactant interaction in the premicellar region. *Journal of Surfactants and Detergents*, 6(4):325–330, 2003.
- [99] Yan Jiang, Hong Chen, Xiao-Hong Cui, Shi-Zhen Mao, Mai-Li Liu, Ping-Ya Luo, and You-Ru Du. 1 h nmr study on pre-micellization of quaternary ammonium gemini surfactants. *Langmuir*, 24(7):3118–3121, 2008.
- [100] Miguel G. Neumann, Carla C. Schmitt, and Eduardo T. Iamazaki. A fluorescence emission study of the formation of induced premicelles in solutions of polyelectrolytes and ionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(2):490–495, 2003.
- [101] Håkan Wennerström and Björn Lindman. Micelles. physical chemistry of surfactant association. *Physics Reports*, 52(1):1–86, 1979.
- [102] Isaac Reif, Michael Mulqueen, and Daniel Blankschtein. Molecular-thermodynamic prediction of critical micelle concentrations of commercial surfactants. *Langmuir*, 17(19):5801–5812, 2001.
- [103] Paul J. Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek, C. Y. Young, and Martin C. Carey. Thermodynamic analysis of the growth of sodium dodecyl sulfate micelles. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(9):1044–1057, 1980.
- [104] Lutz Maibaum, Aaron R. Dinner, and David Chandler. Micelle formation and the hydrophobic effect †. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(21):6778–6781, 2004.

- [105] Kunio Esumi and Minoru Ueno. *STRUCTURE-PERFORMANCE RELATIONSHIPS IN SURFACTANTS*. Dekker AG, 2 edition, 2003.
- [106] Tibor Gilányi. Fluctuating micelles: a theory of surfactant aggregation 2. ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104(1):119–126, 1995.
- [107] Sibel Tunç, Osman Duman, and Bahar Kancı. Spectrophotometric investigation of the interactions between cationic dye (c.i. basic yellow 2) and anionic surfactant (sodium dioctylsulfosuccinate) in the premicellar and micellar region. *Dyes and Pigments*, 94(2):233–238, 2012.
- [108] A. Patist, S. S. Bhagwat, K. W. Penfield, P. Aikens, and D. O. Shah. On the measurement of critical micelle concentrations of pure and technical-grade nonionic surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 3(1):53–58, 2000.
- [109] Pasupati Mukerjee, Karol J. Mysels, and R.H Ottewill. Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 41(1):143–144, 1973.
- [110] Martin In, Veronique Bec, Olivier Aguerre-Chariol, and Raoul Zana. Quaternary ammonium bromide surfactant oligomers in aqueous solution: Self-association and microstructure. *Langmuir*, 16(1):141–148, 2000.
- [111] Tibor Gilányi. Fluctuating micelles: a theory of surfactant aggregation part 1. nonionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104(1):111–118, 1995.
- [112] M. Vermathen, P. Stiles, S.J Bachofer, and U. Simonis. Investigations of monofluoro-substituted benzoates at the tetradecyltrimethylammonium micellar interface. *Langmuir*, 18(4):1030–1042, 2002.
- [113] Claude Treiner and Abdelatif Makayssi. Structural micellar transition for dilute solutions of long chain binary cationic surfactant systems: a conductance investigation. *Langmuir*, 8(3):794–800, 1992.
- [114] Ana Paula Romani, Antonio Eduardo Hora Machado, Noboru Hioka, Divinomar Severino, Mauricio S. Baptista, Lúcia Codognoto, Maira R. Rodrigues, and Hueder Paulo Moisés Oliveira. Spectrofluorimetric determination of second critical micellar concentration of sds and sds/brij 30 systems. *Journal of Fluorescence*, 19(2):327–332, 2009.
- [115] R. G. Alargova, K. D. Danov, J. T. Petkov, P. A. Kralchevsky, G. Broze, and A. Mehreteab. Sphere-to-rod transition in the shape of anionic surfactant micelles determined by surface tension measurements. *Langmuir*, 13(21):5544–5551, 1997.
- [116] Saswati Sunayana. *Wetting of PTFE Surface by Mixed Surfactant Solutions in the Presence of Electrolyte*. PhD thesis, NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ROURKELA, 2010.

- [117] R. Abdel-Rahem and A. S. Ayesh. Surface activity of newly nonionic surfactants at air/water interface and their interaction with clay and teflon. *Tenside Surfactants Detergents*, 45(3):137–143, 2008.
- [118] J. F. W. Herschel. Formula no. i. on a case of superficial colour presented by a homogeneous liquid internally colourless. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 135(0):143–145, 1845.
- [119] J. F. W. Herschel. Formula no. ii. on the epipolic dispersion of light, being a supplement to a paper entitled, on a case of superficial colour presented by a homogeneous liquid internally colourless. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 135(0):147–153, 1845.
- [120] G. G. Stokes. On the change of refrangibility of light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 142(0):463–562, 1852.
- [121] Bernard Valeur. *Molecular Fluorescence*. Wiley-VCH, Weinheim, 1 edition, 2002.
- [122] Joseph R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, New York and N.Y., 3 edition, op. 2006.
- [123] E. de Vendittis, G. Palumbo, G. Parlato, and V. Bocchini. A fluorimetric method for the estimation of the critical micelle concentration of surfactants. *Analytical biochemistry*, 115(2):278–286, 1981.
- [124] Diaz Garcia and A. Sanz-Medel. Dye-surfactant interactions: A review. *Talanta*, 33(3):255–264, 1986.
- [125] C. R. Singleterry and Lorraine Arkin Weinberger. The size of soap micelles in benzene from osmotic pressure and from the depolarization of fluorescence. *J. Am. Chem. Soc*, 73(10):4574–4579, 1951.
- [126] E. D. Goddard, N. J. Turro, P. L. Kuo, and K. P. Ananthapadmanabhan. Fluorescence probes for critical micelle concentration determination. *Langmuir*, 1(3):352–355, 1985.
- [127] Paltu Banerjee, Sujan Chatterjee, Smritimoy Pramanik, and Subhash Chandra Bhattacharya. Interaction of pyrene-1-carboxaldehyde with micelles and mixed micelles of polyoxyethylene nonyl phenol (igepal): A spectroscopic study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1-3):44–50, 2007.
- [128] J. Aguiar, P. Carpena, J.A Molina-Bolívar, and C. Carnero Ruiz. On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1:3 ratio method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258(1):116–122, 2003.
- [129] Manoj Kumbhakar, Sukhendu Nath, Tulsi Mukherjee, and Haridas Pal. Solvation dynamics in triton-x-100 and triton-x-165 micelles: Effect of micellar size and hydration. *The Journal of Chemical Physics*, 121(12):6026, 2004.

- [130] Nopparat Tharapiwattananon, John F. Scamehorn, Somchai Osuwan, Jeffrey H. Harwell, and Kenneth J. Haller. Surfactant recovery from water using foam fractionation. *Separation Science and Technology*, 31(9):1233–1258, 1996.
- [131] C. Asmussen. *Chemische Charakterisierung von Alkylethoxylaten*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, 22.09.2000.
- [132] I. XIARCHOS and Doulia D. Effect of nonionic surfactants on the solubilization ofalachlor. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3):882–888, 2006.
- [133] RAYLEIGH. Surface tension. *Nature*, 43(1115):437–439, 1891.
- [134] AGNES POCKELS. On the relative contamination of the water-surface by equal quantities of different substances. *Nature*, 46(1192):418–419, 1892.
AGNES POCKELS. Relations between the surface-tension and relative contamination of water surfaces. *Nature*, 48(1233):152–154, 1893.
AGNES POCKELS. On the spreading of oil upon water. *Nature*, 50(1288):223–224, 1894.
- [135] Irving Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part ii.liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9):1848–1906, 1917.
- [136] Gabriele Beisswanger. Das portrait: Agnes pockels (1862-1935) und die oberflächenchemie. *Chemie in unserer Zeit*, 25(2):97–101, 1991.
- [137] Cristina Stefaniu, Gerald Brezesinski, and Helmuth Möhwald. Polymer-capped magnetite nanoparticles change the 2d structure of dppc model membranes. *Soft Matter*, 8(30):7952, 2012.
Mrityunjoy Mahato, Prabir Pal, Bidisha Tah, and G.B Talapatra. Hemoglobin–phospholipid interaction and biocomposite formation at air/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 414:375–383, 2012.
G. T. Barnes, G. a. Lawrie, and K. Walker. Equilibrium penetration of monolayers. 9. a comparison of treatments for analyzing surface-pressure–area data. *Langmuir*, 14(8):2148–2154, 1998.
- [138] Kiyoshige Fukuda, Yoshio Shibasaki, Hiroo Nakahara, and Ming-hua Liu. Spontaneous formation of polypeptides in the interfacial thin films of amphiphilic amino acid esters: acceleration of the polycondensation and control of the structure of resultant polymers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 87(2–3):113–145, 2000.
- [139] Thomas Folda, Leo Gros, and Helmut Ringsdorf. Polyreactions in oriented systems, 29. formation of oriented polypeptides and polyamides in monolayers and liposomes. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 3(3):167–174, 1982.

- [140] Katja Knauf. *Physikochemische Charakterisierung homologer kationischer Tenside und deren Wechselwirkung mit Modellmembranen bestehend aus DMPC und DMPG*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 19.07.2007.
- [141] J. T. Davies. On the shapes of molecules of poly-amino acids and proteins at interfaces. *Biochimica et biophysica acta*, 11:165–177, 1953.
- [142] Craig McFate, Douglas Ward, and John Olmsted. Organized collapse of fatty acid monolayers. *Langmuir*, 9(4):1036–1039, 1993.
- [143] Zhen Zhang and Yuan Guo. Interfacial water structure in langmuir monolayer and gibbs layer probed by sum frequency generation vibrational spectroscopy. *Chinese Journal of Chemistry*, 30(7):1663–1666, 2012.
- [144] V. B. Fainerman, R. Miller, and R. Wüstneck. Adsorption isotherm and surface tension equation for a surfactant with changing partial molar area. 2. nonideal surface layer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(33):6479–6483, 1997.
- [145] E. H. Lucassen-Reynders, A. Cagna, and J. Lucassen. Gibbs elasticity, surface dilational modulus and diffusional relaxation in nonionic surfactant monolayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 186(1-2):63–72, 2001.
- [146] J. van Hunsel, D. Vollhardt, and P. Joos. Compression of adsorbed monolayers at oil/water and air/water interfaces using a reversed funnel method. *Langmuir*, 5(2):528–531, 1989.
- [147] Maria L. Pollard, Rennan Pan, Carol Steiner, and Charles Maldarelli. Phase behavior of sparingly soluble polyethoxylate monolayers at the air–water surface and its effect on dynamic tension. *Langmuir*, 14(25):7222–7234, 1998.
- [148] Tapanendu Kamilya, Prabir Pal, and G. B. Talapatra. Interaction of ovalbumin with phospholipids langmuir-blodgett film. *The journal of physical chemistry. B*, 111(5):1199–1205, 2007.
Tapanendu Kamilya, Prabir Pal, Mrityunjoy Mahato, and G. B. Talapatra. Effect of salt on the formation of alcohol-dehydrogenase monolayer: A study by the langmuir–blodgett technique. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(15):5128–5135, 2009.
- [149] H. Bettermann and M. Krieg. Monolayers of surfactants characterized by surface compressibilities and fluorescence measurements. In National Center for Scientific Research “Demokritos”, editor, *Thermodynamics 2011*, page 249, 2011.
- [150] Gerhard Schwarz and Susanne E. Taylor. Thermodynamic analysis of the surface activity exhibited by a largely hydrophobic peptide. *Langmuir*, 11(11):4341–4346, 1995.

- [151] Michalakis Savva, Balasubramanian Sivakumar, and Bilge Selvi. The conventional langmuir trough technique as a convenient means to determine the solubility of sparingly soluble surface-active molecules: Case study cholesterol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 325(1-2):1–6, 2008.
- [152] Ingrid Weis, Petra B. Welzel, Günther Bähr, and Gerhard Schwarz. Equations of state for popx lipids at the air/water interface. a comprehensive study. *Chemistry and Physics of Lipids*, 105(1):1–8, 2000.
- [153] I. Panaiotov, D.S Dimitrov, and M.G Ivanova. Influence of bulk-to-surface diffusion interchange on dynamic surface tension excess at uniformly compressed interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 69(2):318–325, 1979.
- [154] Zhi-Wu Yu, Jing Jin, and Yang Cao. Characterization of the liquid-expanded to liquid-condensed phase transition of monolayers by means of compressibility. *Langmuir*, 18(11):4530–4531, 2002.
- [155] A. M. Gonçalves da Silva, A. L. Simões Gamboa, and J. M. G. Martinho. Aggregation of poly(styrene)–poly(ethylene oxide) diblock copolymer monolayers at the air–water interface. *Langmuir*, 14(18):5327–5330, 1998.
- [156] A. Dhanabalan, L. Gaffo, A. M. Barros, W. C. Moreira, and O. N. Oliveira. Surface pressure and surface potential isotherms of ytterbium bisphthalocyanine langmuir monolayers. *Langmuir*, 15(11):3944–3949, 1999.
- [157] C. J. L. Constantino, A. Dhanabalan, and O. N. Oliveira. Experimental artifacts in the surface pressure measurement for lignin monolayers in langmuir troughs. *Review of Scientific Instruments*, 70(9):3674–3680, 1999.
- [158] N.J Hardy, T.H Richardson, and F. Grunfeld. Minimising monolayer collapse on langmuir troughs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 284-285:202–206, 2006.
- [159] Cristina Stefaniu, Munish Chanana, Dayang Wang, Dmitri V. Novikov, Gerald Brezesinski, and Helmuth Möhwald. Langmuir and gibbs magnetite np layers at the air/water interface. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 27(3):1192–1199, 2010.
- [160] Claus-Peter Jellen. *Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Aggregaten von Porphyrinen und Carotinoporphyrinen*. PhD thesis, Heinrich Heine Universität, Düsseldorf, 05.2002.
- [161] Betül Incekara-Fleck. *Synthese von neuen Carotino-Porphyrin Modellsystemen zur Untersuchung von Energietransfer-Prozessen: Fluoreszenzspektroskopie, CD-Spektroskopie*. PhD thesis, Heinrich Heine Universität, Düsseldorf, 30.10.2002.
- [162] H. Grüniger, H. Meyer, and D. Möbius. Enhanced light reflection by dye monolayers at the air-water interface. *Journal of Chemical Physics*, 79(8):3701–3710, 1983.

- [163] Nelício Faria de Sales and Herman Sander Mansur. Chemsensor of no 2 gas based on porphyrin of 5 , 10 , 15 , 20-tetraphenylporphyrin lb films and ls films 2 . materials and methods. *Materials Research*, 11(4):477–482, 2008.
- [164] a. Xie, Y. Shen, B. Xia, H. Chen, and J. Ouyang. Thermodynamic studies of bilirubin/cholesterol mixtures at the air/water interface. *Thin Solid Films*, 472(1-2):227–231, 2005.
- [165] Jian-ming Ouyang, Wen-jie Zheng, Chuan Li, and Yu-shan Xie. Investigation of dioctadecyl bilirubinamide in monolayers and langmuir–blodgett films. *Materials Science and Engineering: C*, 10(1-2):115–118, 1999.
- [166] Ratan Sarkar, Prabir Pal, Mrityunjoy Mahato, Tapanendu Kamilya, Avinanda Chaudhuri, and G.B Talapatra. On the origin of iron-oxide nanoparticle formation using phospholipid membrane template. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79(2):384–389, 2010.
- [167] Gerhard Schwarz and Jiayun Zhang. Chain length dependence of lipid partitioning between the air/water interface and its subphase. thermodynamic and structural implications. *Chemistry and Physics of Lipids*, 110(1):35–45, 2001.
- [168] Sangjun Seok, Doseok Kim, Tae Jung Kim, Young Dong Kim, and David Vaknin. Direct imaging of a collapsed langmuir monolayer and multilayer formation. *Journal of the Korean Physical Society*, 53(3):1488–1491, 2008.
- [169] José Miñones, Mercedes Miñones Conde, Eva Yebra-Pimentel, and José M. Trillo. Behavior of syndiotactic poly(methyl methacrylate) monolayers at the air/water interface: Influence of temperature and molecular weight on the surface pressure–area isotherms and brewster angle microscopy images. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(40):17455–17463, 2009.
- [170] Kazutomo Imahori. The structure of surface-denatured protein. i. molecular weight and surface area of horse serum albumin molecule. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 25(1):7–10, 1952.
Kazutomo Imahori. The structure of surface-denatured protein. iv. the molecular weight, surface area and shape of the surface-denatured hemoglobin molecule. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 25(2):121–123, 1952.
- [171] V. B. Fainerman, R. Miller, and A. V. Makievski. Reorientation of polyethylene glycol octylphenyl ether in nonequilibrium adsorption layers at the water/air interface. role of molecular weight and temperature. *Langmuir*, 11(8):3054–3060, 1995.
- [172] Josefina Viades-Trejo, Dulce María Abascal-González, and Jesús Gracia-Fadrique. Critical micelle concentration of poly(oxy-1,2-ethanediyl), α -nonyl phenol- ω -hydroxy ethers ($c_9h_{19}c_6h_4e_{-}\{i = 6, 10.5, 12, 17.5\}$) by surface equations of state. *Journal of Surfactants and Detergents*, 15(5):637–645, 2012.
- [173] Pei Xun Li, Zhi Xin Li, Hsin-Hui Shen, Robert K. Thomas, Jeffrey Penfold, and Jian Ren Lu. Application of the gibbs equation to the adsorption

- of nonionic surfactants and polymers at the air–water interface: Comparison with surface excesses determined directly using neutron reflectivity. *Langmuir*, 29(30):9324–9334, 2013.
- [174] A. Kapoor, J. A. Ritter, and Ralph T. Yang. An extended langmuir model for adsorption of gas mixtures on heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 6(3):660–664, 1990.
- [175] J.E Fitzgerald, Z. Pan, M. Sudibandriyo, Jr.R.L Robinson, K.A.M Gasem, and S. Reeves. Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on wet tiffany coal. *Fuel*, 84(18):2351–2363, 2005.
- [176] F. van Voorst Vader. Adsorption of detergents at the liquid-liquid interface. part 1. *Transactions of the Faraday Society*, 56:1067, 1960.
- [177] Shirin Hajizadeh Barfjani. *Messungen der Oberflächenkompressibilität als Charakterisierungsmerkmal für Tenside*. PhD thesis, Heinrich Heine Universität, Düsseldorf, 15.08.2011.
- [178] H.-J Krause, A. Syldatk, and Konrad Henkel. Neue tenside aus gemischten guerbet-alkoholen. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 87(10):386–390, 1985.
- [179] Giovanni Signore, Gerardo Abbandonato, Barbara Storti, Martin Stöckl, Vinod Subramaniam, and Ranieri Bizzarri. Imaging the static dielectric constant in vitro and in living cells by a bioconjugable gfp chromophore analog. *Chemical Communications*, 49(17):1723, 2013.
- [180] M. Kordel. *Fluoreszenzmessungen an gespeicherten Farbstoffmolekülen in der Gasphase*. PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 2007.
- [181] Christa Prunkl. *Untersuchung der Fluoreszenz- und Elektronentransfereigenschaften von Phenanthridinium-Derivaten in DNA*. PhD thesis, Universität Regensburg, Regensburg, 2009.

Danksagung

Die letzte Seite ist erreicht, so dass ich mich nun bei einigen Personen bedanken möchte. An erster Stelle steht mein Doktorvater Prof. Dr. H. Bettermann. Ich möchte mich nicht nur für das interessante Thema, sondern auch für die vielen Diskussionen und für die Integration in Matheübung bedanken. Gerade die Möglichkeit sich für die Vorlesungen Mathematische Methoden in der Chemie I und II zu engagieren war immer eine freudige Ablenkung zur Arbeit. Ich möchte mich ebenfalls bei meinem zweiten Gutachter Herrn Prof. Dr. Weinkauff bedanken, da ohne seine Einwilligung die Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Auf universitärer Seite dürfen natürlich nicht die Kommilitonen vergessen werden. Mein besonderer Dank gilt Martin Labus, da er vom ersten bis zu letzten Tag des Studiums immer ein Ohr für mich hatte und zu jeder Schandtat bereit ist. Auch den restlichen Mitgliedern des Arbeitskreises gilt mein Dank, da sie meine kindliche Art über die Jahre hinweg ertragen mussten. Weiterhin möchte ich mich bei den ganzen Studenten bedanken, welche innerhalb der letzten Jahre ihre Abschlussarbeit bei uns im Arbeitskreis durchgeführt haben. Hier möchte ich speziell Manuela Richert und Daniel Siebold erwähnen. Eine Arbeit entsteht jedoch durch viel mehr Personen, so dass ich zusätzlich den Mitarbeitern der Zentralwerkstatt und dem gesamten PC-I Institut danken möchte.

Auch unserem Kooperationspartner möchte ich danken. Hier möchte ich sowohl den Personen der ersten Jahre Sabine Both und Thomas Albers als auch den späteren Partnern Jürgen Tropsch und Günter Oetter meinen Dank aussprechen. Mein besonderer Dank gilt Frederic Bauer, Carsten Neumann und Hans-Antonius Nüsse, weil sie mich nicht nur bei der Arbeit unterstützten sondern auch durch Spielabende und Boule immer wieder abgelenkt haben.

Zuletzt möchte ich mich natürlich bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken, da Sie mich von Anfang bis Ende unterstützt haben.