

Physikalisch-chemische Untersuchungen
zur Bildung und den Eigenschaften
koagulierter Tensidfilme

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DORTMUND
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND CHEMISCHE BIOLOGIE

vorgelegt von

M. Sc. Simon Christoph Egger

geboren in Iserlohn

Juni 2019

„Was wir wissen, ist ein Tropfen, was wir nicht wissen, ein Ozean.“

Sir Isaac Newton (1643 – 1727)

Im Gedenken an meine verstorbenen Großeltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Dezember 2015 und Juni 2019 im Arbeitskreis für Kolloid- und Grenzflächenchemie (Physikalische Chemie II) der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Rehage
2. Gutachter: Prof. Dr. Claus Czeslik

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen, die interessante Themenstellung, sowie für die zahlreichen Diskussionen und hilfreichen Anregungen danken.

Herrn Prof. Dr. Claus Czeslik möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die freundliche Zusammenarbeit im Rahmen verschiedener Lehrveranstaltungen danken.

Bei allen (ehemaligen) Mitgliedern des Arbeitskreises für Kolloid- und Grenzflächenchemie möchte ich mich für die tolle Arbeitsatmosphäre, die anregenden Diskussionen und die hilfreiche Kritik bedanken. Besonderer Dank gilt meinen ehemaligen Bürokollegen Herrn Dr. Patrick Degen und Frau Dr. Elena Zwar, die mich sehr herzlich aufgenommen haben, mir eine große Hilfe während der Promotion und beim Korrekturlesen dieser Arbeit waren und mir dabei geholfen haben mich auch persönlich weiterzuentwickeln.

Beim Arbeitskreis für Experimentelle Physik I von Herrn Prof. Metin Tolan (insbesondere Dr. Yury Forov, Dr. Paul Salmen, Susanne Dogan und Göran Surmeier) der Technischen Universität Dortmund möchte ich mich für die tolle Zusammenarbeit und für die Chance, in die Welt der Synchrotronstrahlungsquellen eintauchen zu dürfen, bedanken. Spezieller Dank gilt Herrn Dr. Michael Paulus für die Auswertung der Messungen der Röntgenreflektivität und die hilfreichen Diskussionen.

Für die Kooperation im Bereich der *pendant capsule elastometry* möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jan Kierfeld und Herrn Dr. Jonas Hegemann vom Lehrstuhl für Theoretische Physik I der Technischen Universität Dortmund bedanken.

Mein Dank für die Unterstützung bei der experimentellen Ausarbeitung dieser Arbeit und für das Vertrauen, sie bei ihren Abschlussarbeiten betreuen zu dürfen, gilt Frau Magiliny Manisegaran, Herrn Benjamin Kruse und Herrn Paul Ruer.

Meinen lieben Eltern Marion und Roland, meiner wundervollen Partnerin Agnetha, meinen Freunden (u. a. Familie Heinemann) und Mannschaftskollegen danke ich für die tagtägliche Unterstützung in allen Lebenslagen, für die Motivation während des Studiums und der Promotion und insbesondere für das entgegengebrachte Verständnis.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden koagulierte Tensidfilme mit Hilfe verschiedener physikalisch-chemischer Methoden erforscht, um Informationen über ihre Bildung, ihren strukturellen Aufbau und ihre Eigenschaften zu gewinnen. Diese Systeme sind grundsätzlich von Interesse, um Informationen über Tensid-Salz-Wechselwirkungen zu gewinnen. Darüber hinaus stehen sie im Kontext biologischer Selbstorganisation an Grenzflächen, wie z.B. in Zellmembranen oder bei der Biomineralisation. Als ultradünne Hüllen von Mikrokapseln könnten koagulierte Tensidfilme in zahlreichen Gebieten Anwendung finden.

Für das vorrangig betrachtete System aus Cetyltrimethylammoniumbromid und Ce^{+IV} sulfat werden sowohl an der Wasser/Luft-Oberfläche, als auch an der flüssig/flüssig-Grenzfläche permanent verknüpfte, viskoelastische Grenzflächenschichten beobachtet. Scherrheologische Messungen bei verschiedenen Tensid- und Salzkonzentrationen zeigen, dass insbesondere das Verhältnis zwischen den beiden netzwerkbildenden Komponenten entscheidend für die Bildung und die Eigenschaften koagulierter Tensidfilme ist. Aus temperaturabhängigen Messungen konnte rückgeschlossen werden, dass es sich möglicherweise um temporäre Netzwerke handelt, deren charakteristische Lebensdauer der Verknüpfungspunkte jedoch außerhalb der betrachteten Messbereiche liegt. Experimente an einem LANGMUIR-Trog, unter Verwendung eines BREWSTER-Winkel-Mikroskops, und die Methode der Röntgenreflektometrie zeigen, dass die Bildung koagulierter Tensidfilme auf der Adsorption der amphiphilen Moleküle an der Grenzfläche und einer Anlagerung des quervernetzenden Salzes an den Kopfgruppen dieser Tenside basiert. Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass die Grenzflächenschicht periodisch, aus Tensid-Doppelschichten und, möglicherweise kristallinen, Bereichen des Salzes, aufgebaut ist. Über die Methoden der *pendant capsule elastometry* und der Analyse einer rotierenden Kapsel nach BARTHÉS-BIESEL können die koagulierten Tensidfilme an der gekrümmten Grenzfläche untersucht werden. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die grundsätzliche Eignung koagulierter Tensidfilme als Hüllmaterial für Mikrokapseln.

Experimente unter Verwendung verschiedener Salze zeigen, dass die Bildung koagulierter Tensidfilme vorrangig von der verwendeten Salzkonzentration, und die Eigenschaften der Grenzflächenschichten vorrangig von den Eigenschaften des verwendeten Salzes, abhängig sind. Sowohl unter Verwendung der Sulfat-Salze verschiedener Metalle unterschiedlicher Wertigkeit, als auch unter Verwendung verschiedener Anionen, werden koagulierte Tensidfilme erhalten, sofern Kationen und Anionen quervernetzende Wechselwirkungen ausbilden können.

Darüber hinaus können koagulierte Tensidfilme mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften nicht nur unter Verwendung des wasserlöslichen kationischen Cetyltrimethylammoniumbromids, sondern auch unter Verwendung des aromatischen Cetylpyridiniumbromids, des wasserunlöslichen Dicetyldimethylammoniumbromids und des anionischen Natriumcetylsulfats erhalten werden.

Insgesamt stehen somit verschiedene Parameter zur zielgenauen Einstellung der Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme zur Verfügung.

Summary

Within the present work coagulated surfactant films are investigated. In order to obtain information about their formation, structure and properties, various physico-chemical methods are used. Those systems are of fundamental interest for obtaining information on surfactant-salt interactions. Furthermore, they are related to biological self-organisation processes at interfaces, e.g. in cell membranes or during biomineralisation. Coagulated surfactant films could be used as ultra-thin shells of microcapsules in numerous applications.

For the primarily investigated system of cetyltrimethylammonium bromide and cerium^{+IV} sulfate, permanently cross-linked viscoelastic interfacial layers are observed both at the water/air surface and at the liquid/liquid interface. Shear rheological measurements at varying surfactant and salt concentrations show that particularly the ratio between the networking components is decisive for the formation and properties of coagulated surfactant films. From temperature-dependent measurements it can be concluded that the coagulated surfactant films may be temporarily cross-linked networks whose characteristic lifetime of the junction points, however, fall outside of the examined measuring range. Experiments on a LANGMUIR trough using a BREWSTER angle microscope and X-ray reflectometry measurements show that the formation of coagulated surfactant films is based on the adsorption of amphiphilic molecules at the interface and the deposition of the cross-linking salt at the head groups of these surfactants. In addition, the interfacial layer is periodically composed of surfactant bilayers and, possibly crystalline, segments of the salt. Using the method of pendant capsule elastometry and the analysis of a rotating capsule according to BARTHÈS-BIESEL, coagulated surfactant films at the curved interface can be investigated. The obtained results confirm the general suitability of coagulated surfactant films as a coating material for microcapsules.

Experiments using a variety of salts show that the formation of coagulated surfactant films depends primarily on the salt concentration used and the properties of the interface layers depend primarily on the properties of the salt used. Coagulated surfactant films are obtained both by using sulphate salts of various metals of different valency and by using various anions, provided that cations and anions are capable of forming cross-linking interactions.

In addition, coagulated surfactant films with pronounced viscoelastic properties may be obtained not only by using the water-soluble cationic cetyltrimethylammonium bromide but also by using the aromatic cetylpyridinium bromide, the water-insoluble dicetyldimethylammonium bromide and the anionic sodium cetylsulphate.

As a result, various parameters are available to precisely adjust the properties of the coagulated surfactant films.

Inhaltsverzeichnis

<u>Kap. 1. Einleitung</u>	- 1 -
<u>Kap. 2. Theoretische Grundlagen</u>	- 3 -
Kap. 2.1. Amphiphile Moleküle	- 3 -
Kap. 2.2. Amphiphile Moleküle an Grenzflächen	- 6 -
Kap. 2.3. Grenzflächennetzwerke	- 9 -
<u>Kap. 3. Theoretische Grundlagen der physikalisch-chemischen Methoden</u>	- 12 -
Kap. 3.1. Scherrheologie	- 12 -
Kap. 3.2. Vertikalplattenmethode nach WILHELMY	- 18 -
Kap. 3.3. Ringmethode nach DU NOÛY	- 20 -
Kap. 3.4. <i>II,A</i> -Isothermen durch Messungen am LANGMUIR-Trog	- 21 -
Kap. 3.5. Bestimmung des Oberflächenpotentials per Schwingplattenkondensator	- 25 -
Kap. 3.6. BREWSTER-Winkel-Mikroskopie	- 26 -
Kap. 3.7. Röntgenreflektometrie (<i>X-ray reflectometry, XRR</i>)	- 30 -
Kap. 3.8. Oberflächenspannung gekrümmter Grenzflächen	- 35 -
Kap. 3.8.1. Methode des hängenden Tropfens (<i>pendant drop tensiometry</i>)	- 36 -
Kap. 3.8.2. Konturenanalyse entleerter Kapseln (<i>pendant capsule elastometry</i>)	- 39 -
Kap. 3.9.1. Methode des rotierenden Tropfens (<i>spinning drop tensiometry</i>)	- 44 -
Kap. 3.9.2. Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach BARTHÈS-BIESEL	- 47 -
Kap. 3.10. Analyse der dynamischen Lichtstreuung (DLS)	- 50 -
<u>Kap. 4. Experimentelle Durchführung der physikalisch-chemischen Methoden</u>	- 53 -
Kap. 4.1. Scherrheologische Messungen	- 53 -
Kap. 4.2. Tensiometrie an der ebenen Grenzfläche	- 58 -
Kap. 4.2.1 Messungen über die Vertikalplattenmethode nach WILHELMY	- 59 -
Kap. 4.2.2. Messungen über die Ringmethode nach DU NOÛY	- 60 -
Kap. 4.3. Experimentelle Untersuchungen am LANGMUIR-Trog	- 61 -
Kap. 4.4. Messungen der Röntgenreflektometrie	- 65 -
Kap. 4.5. Messungen über die Methode des hängenden Tropfens (<i>pendant drop tensiometry</i>)	- 67 -
Kap. 4.6. Messungen über die Methode des rotierenden Tropfens (<i>spinning drop tensiometry</i>)	- 70 -
Kap. 4.7. Messung der dynamischen Lichtstreuung	- 72 -

<u>Kap. 5. Ergebnisse & Diskussion</u>	- 74 -
Kap. 5.1. Koagulierte Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Cer ^{+IV} sulfat (Ce(SO ₄) ₂)	- 74 -
Kap. 5.1.1. Untersuchungen an der ebenen Grenzfläche	- 75 -
Kap. 5.1.2. Untersuchungen an der gekrümmten Grenzfläche	- 139 -
Kap. 5.1.3. Untersuchungen der Volumenphase	- 161 -
Kap. 5.2. Koagulierte Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Ammoniumcer ^{+IV} nitrat ((NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆])	- 167 -
Kap. 5.3. Koagulierte Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in Kombination mit den Sulfat-Salzen ausgewählter dreiwertiger Metalle	- 179 -
Kap. 5.3.1. Untersuchungen koagulierter Tensidfilme unter Verwendung von Eisen ^{+III} sulfat (Fe ₂ (SO ₄) ₃), Gallium ^{+III} sulfat (Ga ₂ (SO ₄) ₃) und Cer ^{+III} sulfat (Ce ₂ (SO ₄) ₃)	- 180 -
Kap. 5.3.2. Betrachtung ausgewählter physikalisch-chemischer Parameter zur Abschätzung ihres Einflusses auf die Bildung koagulierter Tensidfilme	- 188 -
Kap. 5.4. Koagulierte Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in Kombination mit weiteren Salzen	- 194 -
Kap. 5.4.1. Tensiometrische und scherrheologische Untersuchungen unter Verwendung von Cer ^{+III} -Salzen mit verschiedenen Anionen	- 194 -
Kap. 5.4.2. Tensiometrische und scherrheologische Untersuchungen unter Verwendung der Sulfat-Salze von verschiedenen Metallen unterschiedlicher Wertigkeit	- 197 -
Kap. 5.5. Koagulierte Tensidfilme aus Cer ^{+IV} sulfat (Ce(SO ₄) ₂) in Kombination mit verschiedenen amphiphilen Molekülen	- 204 -
<u>Kap. 6. Zusammenfassung & Ausblick</u>	- 218 -
<u>Kap. 7. Literaturverzeichnis</u>	- 223 -
<u>Kap. 8. Abbildungsverzeichnis</u>	- 235 -
<u>Kap. 9. Anhang</u>	- 245 -

Kap. 1. Einleitung

Tenside spielen in einer Vielzahl alltäglicher Phänomene eine bedeutende Rolle und sind daher auch in der Forschung von großem Interesse.¹⁻⁶ Ihre bekannteste Anwendung finden Tenside vermutlich in Reinigungsmitteln, sie werden beispielsweise aber auch in Kosmetika, in Nahrungsmitteln oder in Farben und Lacken direkt eingesetzt.⁷⁻¹⁰ Tenside dienen unter anderem zur Solubilisierung von Schmutz, zur Stabilisation von Schäumen und Emulsionen oder einfach zur Reduzierung der Oberflächenspannung.¹¹⁻¹⁵ Darüber hinaus sind Tenside von besonderem Interesse, wenn es um die Beschichtung von Oberflächen geht. Prominente Anwendungsbeispiele sind Autolacke oder wasserabweisende Oberflächen.^{16,17} In jedem Fall sind die ambivalenten Eigenschaften der amphiphilen Moleküle der Grund für ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten.

Diese besonderen Eigenschaften werden maßgeblich durch die Anwesenheit von Ionen beeinflusst, sodass die Wechselwirkungen zwischen Tensiden und Salzen sowohl für die tagtägliche Anwendung, als auch für die naturwissenschaftliche Forschung, von besonderem Interesse sind.¹⁸⁻²¹ Dabei ist nicht nur relevant, dass Salze die vom Verbraucher gewünschten Eigenschaften der Tenside negativ beeinflussen können, sodass beispielsweise die Wasserhärte zur regionalen Anpassung von Produkten führt. Die Wechselwirkungen zwischen amphiphilen Molekülen und Ionen können auch gezielt ausgenutzt werden.^{22,23} Ein vielfach angewandtes Grundprinzip der Kolloidchemie ist die Koagulation von Tensiden und Salzen, die zur Aufreinigung von Trinkwasser oder zur Gewinnung von Metallerzen ausgenutzt wird.²⁴⁻²⁸

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden koagulierte Tensidfilme mit Hilfe verschiedener physikalisch-chemischer Methoden untersucht, um Informationen über ihre Bildung und ihre Eigenschaften zu gewinnen. Bei koagulierten Tensidfilmen handelt es sich um ultradünne Schichten, die durch selbstorganisierte Zusammenlagerung von ionischen Tensiden und quervernetzenden Salzen gebildet werden. Die Bildung dieser viskoelastischen Schichten wurde bereits vor etwa 20 Jahren, im Rahmen der Arbeiten von Frau Dr. B. ACHENBACH im Arbeitskreis für Kolloid- und Grenzflächenchemie von Herrn Prof. Dr. H. REHAGE, beobachtet.²⁹⁻³² Damals wurden die Systeme, vorrangig unter Verwendung von Cetyltrimethylammoniumbromid und Ce^{+IV} sulfat, sowohl an der Wasser/Luft-Oberfläche, als auch an der Grenzfläche zwischen einer wässrigen und einer organischen Phase, mit Hilfe scherrheologischer Messungen und über Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie untersucht. Insbesondere das Ce^{+IV} sulfat ist, auf Grund der hohen Ladungen der Ce^{4+} -Kationen und der Sulfat-Anionen, weiterhin Gegenstand aktueller Forschungen zu Tensid-Salz-Wechselwirkungen.^{33,34}

Neue, umfassendere Forschungen zu koagulierten Tensidfilmen sind aus verschiedenen Gründen von besonderem Interesse. Durch die zentralen Tensid-Salz-Wechselwirkungen stehen sie im Kontext von Aggregations-, Sedimentations- und Flockungsprozessen.³⁵⁻³⁸

Jedoch weisen sie die Besonderheit einer kontrollierten Anlagerung an Ober- und Grenzflächen auf und Grenzflächenschichten mit viskoelastischen Eigenschaften sind ein großes Gebiet der aktuellen Forschung.³⁹⁻⁴¹ Des Weiteren kann auf Grund der Kombination eines Adsorptionsfilms organischer Moleküle und einer Anlagerung anorganischer Substanzen daran, möglicherweise eine Analogie zu biomimetischen Kristallisationen beobachtet werden. Somit könnten die Untersuchungen zu koagulierten Tensidfilmen zum Verständnis der Biokristallisation in lebenden Organismen beitragen.⁴²⁻⁴⁸ Darüber hinaus kann, auf Basis der, im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen, Ergebnisse, möglicherweise eine Überschneidung mit dem Themenbereich metallorganischer Netzwerke (*metal organic frameworks*) festgestellt werden.⁴⁹⁻⁵² Vergleichbar zu diesen metallorganischen Gerüsten könnten also möglicherweise auch die koagulierten Tensidfilme als Vorlage für den gezielten Aufbau dreidimensionaler Strukturen genutzt werden, oder zumindest zur Erforschung dieser Gebiete beitragen.⁵³⁻⁵⁷

Ein großes Anwendungsgebiet ultradünner Schichten mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften ist ihre Verwendung als Hüllenmaterial von Mikrokapseln.^{29,58-61} Mikrokapseln finden in zahlreichen Feldern, wie beispielsweise in der Nahrungsmittelindustrie oder zur Verkapselung von Wirkstoffen in der Pharmazie, Anwendung.⁶²⁻⁶⁵ Die, durch die Verkapselung im inneren Flüssigkeitsmedium eingeschlossenen, Substanzen können vor äußeren Einflüssen geschützt werden und, je nach Hüllenmaterial, auch gezielt am Wirkungsort freigesetzt werden. Die durchgeführten Untersuchungen sollen eine Einschätzung ermöglichen, ob koagulierte Tensidfilme grundsätzlich zur Bildung von Mikrokapseln geeignet sein könnten. Im Rahmen zukünftiger Arbeiten könnten basierend darauf geeignete Tensid-Salz-Kombinationen für reale Anwendungen erforscht werden.

Kap. 2. Theoretische Grundlagen

Kap. 2.1. Amphiphile Moleküle

Wie bereits der Name „amphiphil“ (von altgriechisch *amphi* „auf beiden Seiten“ und *philos* „liebend“) ausdrückt, handelt es sich bei amphiphilen Molekülen um chemische Strukturen mit einem zweigeteilten Aufbau. Klassisch werden die beiden Teilstrukturen als Kopfgruppe und als Alkylkette bezeichnet, wobei die Kopfgruppe häufig den polaren Anteil des Moleküls darstellt und die Alkylkette den unpolaren Anteil repräsentiert. Solche Amphiphile werden auch als Tenside, Emulgatoren oder Detergenzien bezeichnet. Obwohl alle amphiphilen Moleküle den grundlegenden zweigeteilten Aufbau gemein haben, können sich die chemischen Strukturen je nach Anwendungsgebiet stark voneinander unterscheiden. Insbesondere das Verhältnis zwischen hydrophilem und hydrophobem Anteil variiert in Abhängigkeit des Verwendungszwecks stark.^{3,66-68}

Die hydrophobe Teilstruktur besteht häufig aus einer oder mehreren Kohlenwasserstoffketten. Die exakte Anzahl der Kohlenstoff-Atome ist für die molekularen Eigenschaften von großer Bedeutung, denn je länger die Kette ist, desto stärker ist die Hydrophobizität ausgeprägt. Darüber hinaus spielt auch der Sättigungsgrad der Kette(n) eine große Rolle, insbesondere im Hinblick auf die dreidimensionale Struktur der Tenside. Die polare Kopfgruppe hingegen besteht aus einer ionischen oder nicht-ionischen, stark polaren Molekülgruppe. Da die Kopfgruppe vorrangig für die molekularen Eigenschaften der amphiphilen Moleküle entscheidend ist, wird der Ladungszustand der Kopfgruppe häufig zur Kategorisierung von Tensiden verwendet. Entsprechend wird von nichtionischen, kationischen, anionischen und zwitterionischen Tensiden gesprochen. Kationische und anionische Tenside weisen jeweils eine Nettoladung auf, die durch geeignete Gegenionen ausgeglichen werden muss. Auch die Wahl dieser Gegenionen hat entscheidenden Einfluss auf die molekularen Eigenschaften der Tenside. Im Gegensatz dazu sind sowohl nichtionische, als auch zwitterionische Amphiphile nach außen hin ungeladen, zwitterionische Tenside weisen jedoch zwei gegensätzliche Ladungen innerhalb der Kopfgruppe auf.

Auf Grund des besonderen molekularen Aufbaus aus einer hydrophilen und einer hydrophoben Teilstruktur weisen amphiphile Moleküle spezielle Eigenschaften, wie z.B. eine hohe Grenzflächenaktivität und die Fähigkeit zur Selbstorganisation, auf. In Folge dessen können in chemischen Systemen unter Beteiligung solcher Moleküle auch besondere Phänomene beobachtet werden. An dieser Stelle seien mit der Solubilisierung unlöslicher Komponenten und der Stabilisierung von Emulsionen und Schäumen nur zwei Beispiele genannt.

Basierend auf den vorherigen Arbeiten von B. ACHENBACH wurde für die zu untersuchenden koagulierten Tensidfilme ein zweischichtiger Aufbau aus einem Adsorptionsfilm amphiphiler Moleküle an der Grenzfläche und den daran angelagerten Ionen eines zugegebenen Salzes postuliert. Auf Grund dieser theoretischen Vorstellung des Schichtaufbaus werden

ausschließlich Moleküle mit ionischen Kopfgruppen verwendet. Da nun eine weitergehende Erforschung und Charakterisierung der grundlegenden Eigenschaften dieser Systeme erfolgen soll, werden nur strukturell einfache und möglichst vergleichbare Amphiphile verwendet. Somit soll die Abhängigkeit von einzelnen strukturellen Merkmalen untersuchbar gemacht werden. In nachfolgender **Abb. 1** sind alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Tenside schematisch dargestellt.

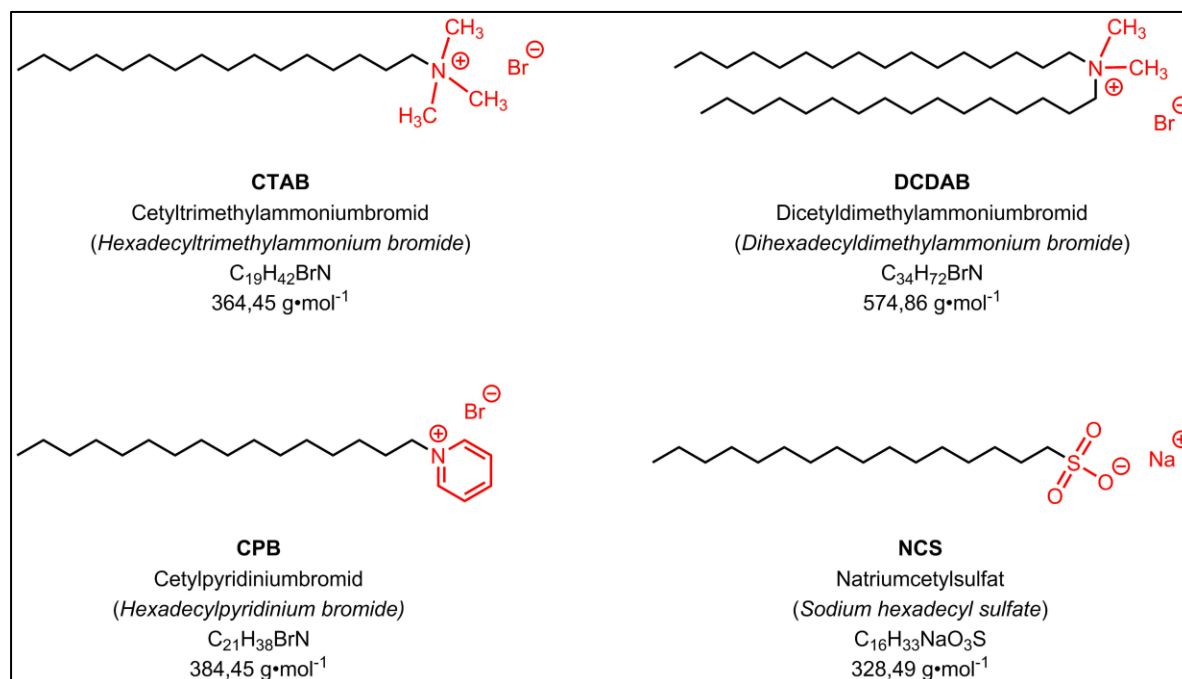


Abb. 1: Schematische Darstellung und Benennung der verwendeten amphiphilen Moleküle

Bei Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Cetyltrimethylammoniumbromid, **CTAB**)^{69–71} handelt es sich um ein kationisches Tensid, das aus einer vollständig gesättigten C_{16} -Alkylkette und einer Trimethylammonium-Kopfgruppe besteht. CTAB ist das im Rahmen dieser Arbeit vorrangig untersuchte Tensid, da es bereits in den vorherigen Arbeiten verwendet wurde und somit die Bildung koagulierter Tensidfilme sichergestellt werden kann. Trotz der Hydrophobizität der C_{16} -Alkylkette handelt es sich bei CTAB um ein wasserlösliches Tensid.⁷² Gleichzeitig weist CTAB aber auch eine starke Grenzflächenaktivität auf, sodass ideale Bedingungen gegeben sind, um die koagulierten Tensidfilme sowohl an der Wasser/Luft-Oberfläche, als auch an flüssig/flüssig-Grenzflächen untersuchen zu können. Darüber hinaus zeichnet sich CTAB neben der kommerziellen Verfügbarkeit auch durch seine vergleichsweise geringe Toxizität aus. Das Tensid findet in der Industrie als pharmazeutischer Hilfsstoff und in Kosmetika Gebrauch.⁷³ Die Betrachtung der anderen Tenside erfolgt stets in Relation zu den Systemen unter Verwendung von CTAB, die somit als Referenzsysteme bezeichnet werden können.

Speziell zur Untersuchung der Bedeutung der Wasserlöslichkeit der verwendeten Tenside wird das Tensid Dihexadecyldimethylammoniumbromid (Dicetyldimethylammoniumbromid, **DCDAB**) verwendet. Dabei handelt es sich um ein kationisches Tensid, das zwei vollständig gesättigte C₁₆-Alkylketten und eine Dimethylammonium-Kopfgruppe besitzt. Entsprechend ist der einzige strukturelle Unterschied zum CTAB die zweite Alkylkette gleicher Länge. Dadurch ist DCDAB nicht mehr in Wasser löslich, sodass sich die Probenpräparation in allen Experimenten ändert. Für die zu untersuchenden Grenzflächennetzwerke ist dies von besonderer Bedeutung, da der Bildungsprozess der festen Grenzflächenschichten deswegen möglicherweise auf einem anderen Weg verläuft. Darüber hinaus kann, durch die Verwendung des wasserunlöslichen Dicetyldimethylammoniumbromids, untersucht werden, in wie weit sich die Eigenschaften der Netzwerke ändern, wenn das Tensid ausschließlich an der Grenzfläche und nicht innerhalb der wässrigen Subphase vorliegt.

Als weiteres Tensid wird Hexadecylpyridiniumbromid (Cetylpyridiniumbromid, **CPB**)^{70,71} genutzt. Dabei handelt es sich um ein Tensid, das ebenfalls eine gesättigte C₁₆-Alkylkette beinhaltet, im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Tensiden jedoch eine Pyridinium-Kopfgruppe besitzt. Somit zählt CPB auch zu den kationischen Tensiden, die Struktur der Kopfgruppe weicht jedoch stark von denen der vorherigen Tenside ab, insbesondere da die positive Ladung durch das π -Elektronen-System des aromatischen Rings delokalisiert ist. Der hydrophobe Anteil des Tensids unterscheidet sich nicht von dem des primär untersuchten CTAB, sodass eventuelle Unterschiede zwischen den Eigenschaften der Systeme unter Verwendung von CTAB und CPB auf die unterschiedlichen Kopfgruppen zurückgeführt werden können. Darüber hinaus ist die Wasserlöslichkeit des Cetylpyridiniumbromids geringer als die des Cetyltrimethylammoniumbromids, da die Hydrophilie der Kopfgruppe relativ betrachtet geringer ist.

Zusätzlich zu den kationischen Tensiden wird auch ein anionisches Tensid untersucht. Durch die Verwendung von Natriumhexadecylsulfat (Natriumcetylsulfat, **NCS**) kann untersucht werden, ob die Bildung koagulierter Tensidfilme auf der positiven Ladung kationischer Tenside basiert. Darüber hinaus kann ermittelt werden, in wie weit der grundlegende Aufbau der gebildeten Netzwerkstrukturen und deren Eigenschaften vom Ladungszustand der polaren Kopfgruppe abhängig sind. Der unpolare Teil der Molekülstruktur besteht, analog zu den anderen amphiphilen Molekülen, aus einer gesättigten C₁₆-Alkylkette, sodass im Vergleich zu den kationischen Tensiden auftretende Unterschiede zwischen den Systemen unmittelbar auf die unterschiedlichen Strukturen und Eigenschaften der Kopfgruppen zurückgeführt werden können. Darüber hinaus handelt es sich bei NCS um ein Tensid mit einer sehr geringen Wasserlöslichkeit. Dies kann möglicherweise auf die Delokalisierung der negativen Ladung innerhalb der Kopfgruppe zurückgeführt werden.

Die Eigenschaften amphiphiler Moleküle werden nicht nur durch die chemischen Strukturen der unpolaren und polaren Anteile, sondern im Falle ionischer Tenside auch maßgeblich durch die Auswahl der Gegenionen beeinflusst. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die kationischen Tenside daher stets in Kombination mit Bromid als Gegenion verwendet. Somit kann der literaturbekannte Einfluss unterschiedlicher Gegenionen auf die Eigenschaften ionischer Tenside für die durchgeführten Untersuchungen vermieden werden.^{74–76} Neben der erforderlichen kommerziellen Verfügbarkeit bieten die Bromid-Salze den zusätzlichen Vorteil, dass sie, in Bezug auf die Stärke der ionischen Bindung innerhalb der homologen Reihe der Halogenid-Salze, ein Mittelmaß darstellen.

Kap. 2.2. Amphiphile Moleküle an Grenzflächen

Auf Grund ihres zweigeteilten molekularen Aufbaus aus einer hydrophilen und einer hydrophoben Teilstruktur besitzen amphiphile Moleküle spezielle Eigenschaften. Eine Besonderheit ist die bevorzugte Anlagerung an Grenzflächen, unabhängig davon, ob es sich dabei um die Oberfläche einer Flüssigkeit zur Umgebungsatmosphäre, die Grenzfläche zwischen zwei nicht-mischbaren Flüssigkeiten oder die fest/flüssig-Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und beispielsweise der Gefäßwand handelt. Nachfolgende **Abb. 2** zeigt zur Veranschaulichung dieser Besonderheit schematisch das Verhalten von amphiphilen Molekülen in einem polaren Lösungsmittel in Abhängigkeit von ihrer Konzentration.^{3,66–68}

Zunächst soll eine beliebige Ober- oder Grenzfläche einer Phase, bestehend aus einer Molekülsorte, betrachtet werden. Wie in **Abb. 2(A)** schematisch dargestellt ist, besitzen Moleküle im Inneren der Volumenphase („bulk Phase“, *bulk phase*) in allen Raumrichtungen die gleichen Wechselwirkungspartner, sodass sich in Summe die Wechselwirkungen entgegengesetzter Raumrichtungen gegenseitig aufheben.

Im Gegensatz dazu besitzen die Moleküle an der Oberfläche nicht die gleichen Wechselwirkungspartner in allen Raumrichtungen. In Folge dieser inhomogenen Umgebung erfahren die Moleküle in der Oberflächenschicht unterschiedliche Wechselwirkungskräfte in Richtung der Volumenphase und entgegengesetzt dazu in Richtung der zweiten Phase. Daher besitzen die Oberflächenmoleküle eine erhöhte potentielle Energie. Da chemische Systeme bestrebt sind ein Energieminimum einzunehmen, streben sie den Zustand mit der geringsten möglichen Oberfläche, bei konstantem Volumen, an.

Im Umkehrschluss ist eine Vergrößerung der Oberfläche mit einem Energieaufwand verbunden, da die potentielle Energie des Systems dadurch erhöht wird. Basierend auf dieser Betrachtung ist die Oberflächenspannung σ_{st} als die notwendige reversible Arbeit W_σ zur Vergrößerung einer Oberfläche A_σ um eine Flächeneinheit gemäß Gleichung (1) definiert.

Die Oberflächenspannung σ_{st} und die Grenzflächenspannung γ_{it} sind demnach ein Maß für die Energie, die zur Vergrößerung einer Ober- bzw. Grenzfläche benötigt wird.^{67,77,78}

$$W_{\sigma} = \int_0^{A_{\sigma}} \sigma_{st} \cdot dA_{\sigma} = \sigma_{st} \cdot A_{\sigma} \quad (1)$$

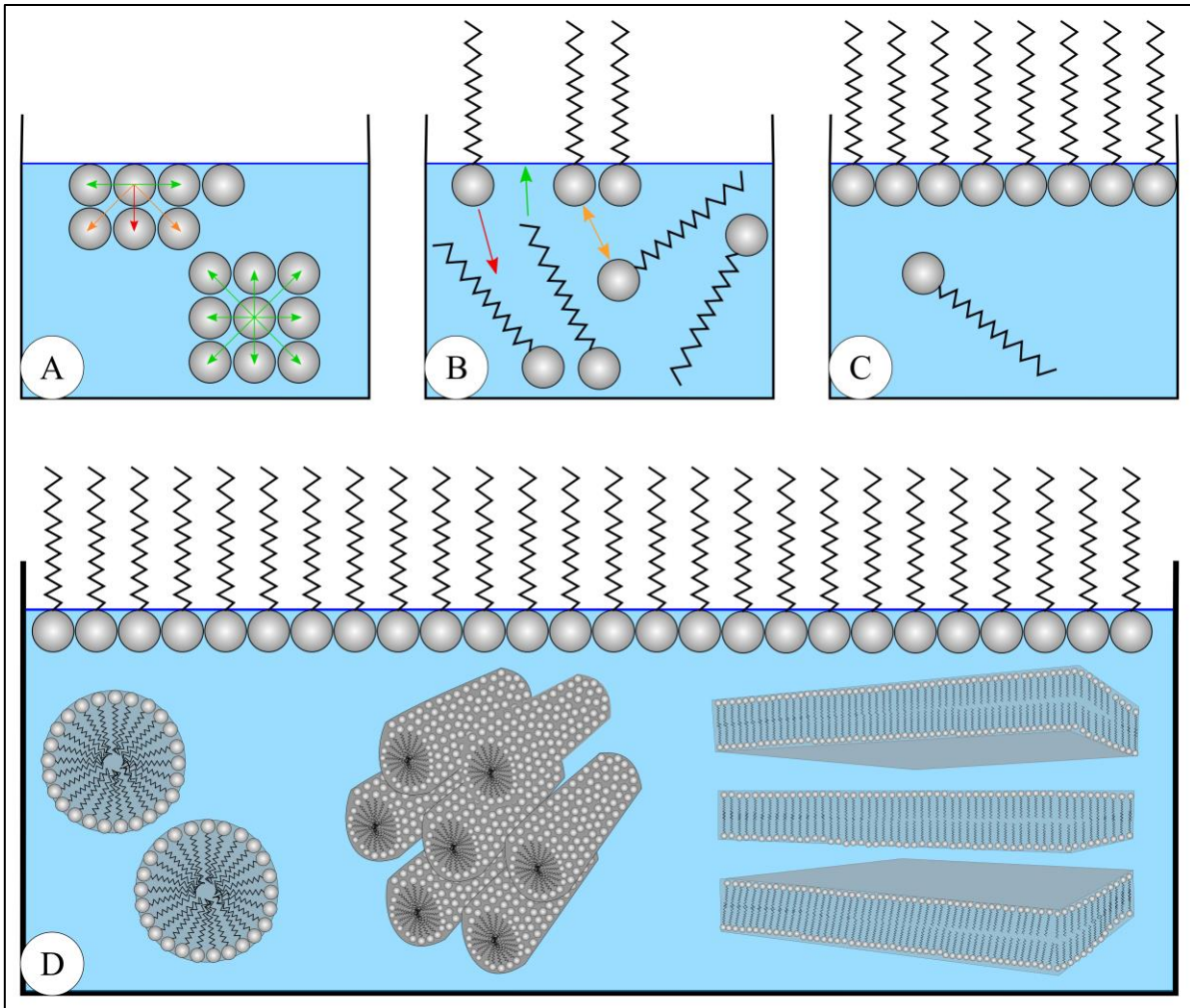


Abb.2: Schematische Darstellung zur Definition der Oberflächenspannung (A) und des Verhaltens von Amphiphilen in einem polaren Lösungsmittel in Abhängigkeit der Tensidkonzentration (B-D)

Als nächstes soll nun auf die Besonderheit amphiphiler Moleküle, bevorzugt an Grenzflächen zu adsorbieren, eingegangen werden. Wird ein Tensid in ein polares Lösungsmittel gegeben, so muss zusätzlich zur polaren Kopfgruppe auch die hydrophobe Alkylkette solvatisiert werden, wodurch das Gesamtsystem in einen entropisch ungünstigeren Zustand überführt wird. Dabei sind umso mehr Wassermoleküle zur Solvatisierung der Alkylkette erforderlich, je länger diese ist, sodass hierüber der Zusammenhang zwischen Grenzflächenaffinität und Kettenlänge

amphiphiler Moleküle erklärt werden kann. Durch die Anlagerung der Tenside an die Grenzfläche, gemäß **Abb. 2(B)**, werden die Lösungsmittelmoleküle, die zur Solvatisierung der unpolaren Alkylkette benötigt wurden, freigesetzt. Entsprechend erfolgt ein Entropiegewinn, sodass das chemische System in einen thermodynamisch bevorzugten Zustand gelangt. Dieser Adsorptionsprozess amphiphiler Moleküle an Grenzflächen, in Kombination mit der Freisetzung der Lösungsmittelmoleküle, um einen thermodynamisch günstigen Entropiegewinn zu erzielen, wird auch als hydrophober Effekt bezeichnet. In Folge dessen ergibt sich ein Gleichgewicht aus der Oberflächenspannung, die eine Minimierung der Oberfläche anstrebt, und der bevorzugten Adsorption von amphiphilen Molekülen an der Oberfläche auf Basis des hydrophoben Effekts, sodass die Anlagerung von Tensiden an eine Grenzfläche die effektive Grenzflächenspannung reduziert.

Auf Grund des thermodynamischen Grundprinzips des Gleichgewichts, befinden sich jedoch immer auch einzelne Tensidmoleküle innerhalb der Volumenphase. Lösungen von amphiphilen Molekülen sind keine statischen, sondern dynamische Systeme, die permanenten Fluktuationen unterliegen. Dabei kommt es nicht nur zum direkten Austausch zwischen Tensid-Molekülen in der Adsorptionsschicht und in der Subphase (**Abb. 2(B)**, orangene Pfeile), sondern auch zur Desorption amphiphiler Moleküle von der Grenzfläche (**Abb. 2(B)**, rote Pfeile) und zur Adsorption „neuer“ Tensidmoleküle (**Abb. 2(B)**, grüne Pfeile) aus der Volumenphase heraus an die Grenzfläche.

Wird die Konzentration amphiphiler Moleküle innerhalb des polaren Lösungsmittels erhöht, erfolgt gemäß **Abb. 2(C)** eine zunehmende Adsorption der Tenside an der Grenzfläche, bis ein dicht gepackter Adsorptionsfilm erhalten wird. Gleichzeitig sinkt die Grenzflächenspannung bis auf einen, jeweils für das betrachtete Tensid spezifischen, Minimalwert ab.

Erfolgt eine weitere Erhöhung der Tensidkonzentration, lagern sich die amphiphilen Moleküle gemäß **Abb. 2(D)** innerhalb der Volumenphase zu größeren Aggregaten, z.B. zu sogenannten Mizellen, zusammen. Das Phänomen der Aggregatbildung von Tensiden basiert ebenfalls auf der Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen, die dadurch nicht mehr zur Solvatisierung der hydrophoben Alkylketten der Tenside benötigt werden. Auch hierbei muss berücksichtigt werden, dass es sich um dynamische Prozesse handelt, die sowohl mit einem steten Austausch von Molekülen zwischen der Grenzfläche und der Volumenphase, als auch zwischen den mizellaren Aggregaten und freien Tensidmolekülen einhergehen.

Die genaue Struktur dieser Aggregate hängt dabei von einer Vielzahl äußerer Parameter, wie z.B. der Temperatur, des Drucks, der Tensidkonzentration und den Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Eine besondere Rolle spielt die dreidimensionale Struktur der amphiphilen Moleküle. Ein in der Literatur bekannter Parameter zur Beschreibung der dreidimensionalen Struktur ist der kritische Packungsparameter (*critical packing parameter, cpp*).^{3,79-81} Dieser erlaubt eine Abschätzung der dreidimensionalen Tensidstruktur und, basierend darauf, eine Einschätzung der bevorzugten Aggregatform. Beispielsweise besitzen Tenside mit einer großen Kopfgruppe und einer wenig voluminösen Alkylkette eine Kegelform und neigen daher zur

Bildung von Kugelmizellen (vgl. Abb. 2(D), links). Amphiphile mit einer zylinderförmigen Gesamtstruktur tendieren zur Bildung von lamellaren Doppelschichten (vgl. Abb. 2(D), rechts). Darüber hinaus kann es ebenfalls in Abhängigkeit äußerer Parameter zu einer Vielzahl weiterer Aggregatstrukturen und auch zu Übergängen zwischen den einzelnen Phasen kommen.

Die, für jedes Tensid spezifische, Konzentration, ab der diese Aggregation erfolgt, wird als kritische Mizellbildungskonzentration (*critical micelle concentration, cmc*) bezeichnet. Sie kann durch die Betrachtung der Werte der Ober- bzw. Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration c_T bestimmt werden. Aus einer solchen Auftragung kann gemäß Gleichung (2), die auch als GIBBS'sche Adsorptionsisotherme bezeichnet wird, auch die Oberflächenkonzentration Γ_s der Tensidmoleküle bestimmt werden.^{67,77,78,82-85}

$$\Gamma_s = - \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{d \sigma_{st}}{d \ln(c_T)} \quad (2)$$

(R: universelle Gaskonstante, T: Temperatur)

Kap. 2.3. Grenzflächennetzwerke

Einfache Adsorptionsschichten, die von gewöhnlichen amphiphilen Molekülen ausgebildet werden, sind häufig instabil gegenüber mechanischen Beanspruchungen. Dies liegt darin begründet, dass solche Filme als flüssig-analoga Zustände betrachtet werden können. Somit besitzen diese Adsorptionsfilme keine elastischen Eigenschaften, sondern zeigen ausschließlich viskoses Fließverhalten. Im Gegensatz dazu sind spezielle Tenside in der Lage viskoelastische Filme oder sogar gelartige Überstrukturen auszubilden. Deren viskoelastische Eigenschaften basieren auf den starken intermolekularen Wechselwirkungen.

Netzwerkartige Überstrukturen mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften entstehen oftmals durch die Selbstorganisation der amphiphilen Moleküle, die sich auf Basis intermolekularer Wechselwirkungen zu Makrostrukturen zusammenlagern. Zusätzlich kann in solchen Systemen eine Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in die so entstehenden Makrostrukturen erfolgen, sodass dann von einem gelartigen Aufbau der Adsorptionsschicht ausgegangen werden kann.

Alternativ können die viskoelastischen Eigenschaften von Grenzflächenschichten durch Interaktionen zwischen den Tensiden in der Adsorptionsschicht und weiteren Substanzen, innerhalb der Adsorptionsschicht oder in einer der angrenzenden Phasen, zu Stande kommen.

Grundsätzlich können Grenzflächennetzwerke in Abhängigkeit ihrer mechanischen Eigenschaften in zwei Kategorien, nämlich in permanente und temporäre Netzwerke, eingeteilt werden. Die Zuordnung zu einer der beiden Kategorien erfolgt über die Betrachtung der Langzeitstabilität der primären Wechselwirkungen, die zur Ausbildung der Grenzflächennetzwerke führen. Zur Veranschaulichung sind in nachfolgender **Abb. 3** verschiedene Grenzflächennetzwerke in Abhängigkeit der dominierenden Vernetzungsart schematisch dargestellt.

Die Bezeichnung von Netzwerken als permanente Netzwerke erfolgt durch die Betrachtung der Langzeitstabilität der netzwerkbildenden Wechselwirkungen. Häufig liegen permanente Netzwerke vor, wenn die Vernetzung der Moleküle innerhalb der Adsorptionsschicht über kovalente Bindungen erfolgt. Kovalente Bindungen lösen sich ohne Einwirkungen durch äußere Einflüsse nicht von selbst auf. Sie sind über lange Zeiträume hinweg stabil, sodass die Knotenpunkte innerhalb der Netzwerke diesbezüglich als permanent angesehen werden können.

Die beiden an der Bindung beteiligten funktionellen Gruppen können innerhalb eines oder mehrerer Moleküle einer Phase vorliegen (vgl. Abb. 3(K.1)) oder durch die Adsorption mehrerer Moleküle aus zwei getrennten Phasen an der Grenzfläche (vgl. Abb. 3(K.2)) erfolgen. Auf Grund der Vernetzung über kovalente Bindungen weisen permanente Netzwerke häufig erhebliche elastische Eigenschaften auf und sind besonders stabil gegenüber mechanischen Belastungen. Allerdings sind Brüche innerhalb dieser Netzwerkart immer irreversibel und Verknüpfungen können nur durch die Bildung neuer chemischer Bindungen generiert werden. In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für solche permanenten Netzwerke auf Basis kovalenter Bindungen bekannt.^{29,60,86}

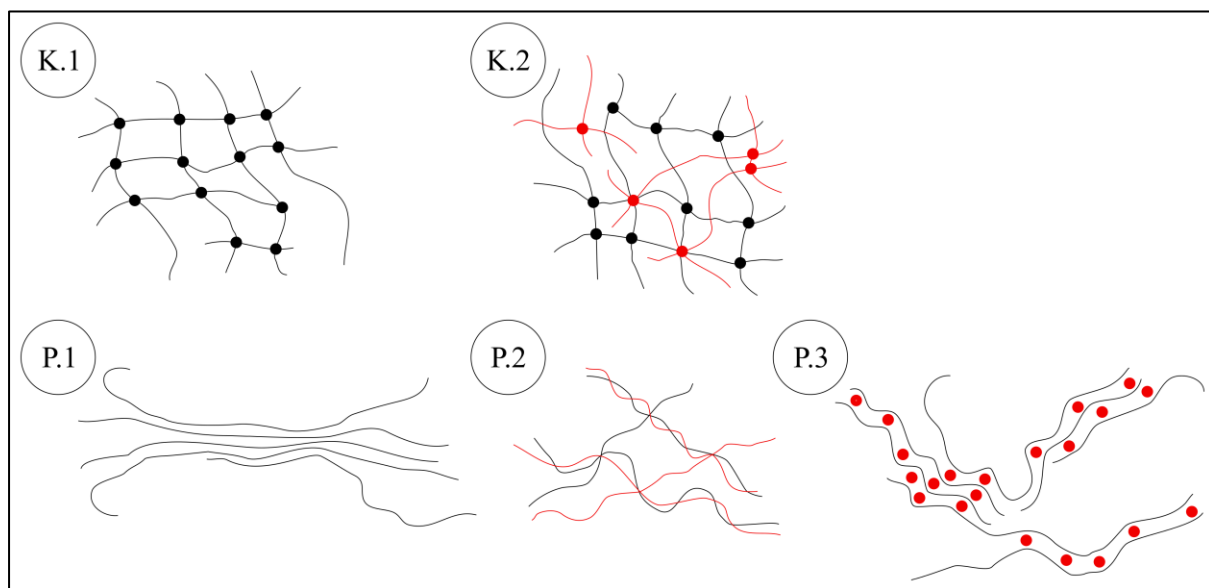


Abb. 3: Schematische Darstellung verschiedener Grenzflächennetzwerke in Abhängigkeit der primären Vernetzungsart (K = kovalent, P = physikalisch)

Analog zu den permanenten Netzwerken, basiert auch die Namensgebung für temporäre Netzwerke auf der Betrachtung der Langzeitstabilität der netzwerkbildenden Wechselwirkungen. Häufig liegen temporäre Netzwerke vor, wenn die Vernetzung der adsorbierten Moleküle über physikalische Wechselwirkungen erfolgt. Die physikalischen Wechselwirkungen unterliegen dynamischen Prozessen, sodass es zu Fluktuationen aus Bindungsbrüchen und Bindungsbildungen innerhalb der Netzwerke kommen kann. Daher sind die elastischen Eigenschaften temporärer Netzwerke, verglichen mit denen permanenter Netzwerke, häufig schwächer ausgeprägt. Allerdings bieten solche physikalisch verknüpften Netzwerke den besonderen Vorteil, dass das Aufbrechen von Knotenpunkten reversibel ist und eine Regeneration der Verknüpfungen erfolgen kann. Darüber hinaus kann die Stärke und Häufigkeit der netzwerkbildenden Wechselwirkungen durch äußere Parameter beeinflusst werden, sodass eine gezielte Steuerung der Netzwerkeigenschaften möglich wird.

In Abb. 3 sind drei der häufigsten Arten physikalisch vernetzter Grenzflächennetzwerke dargestellt. Basierend auf attraktiven Wechselwirkungen wie VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen kann es zu einer Vernetzung von Molekülen kommen, wenn eine Zusammenlagerung der Moleküle möglich ist, in der möglichst viele solcher attraktiven Wechselwirkungen ausgebildet werden können (vgl. Abb. 3(P.1)). Alternativ sind, insbesondere bei langen fadenförmigen Molekülen, Verschlaufungen (*entanglements*) unter den Molekülen möglich (vgl. Abb. 3(P.2)), sodass eine netzwerkartige Überstruktur entsteht. Darüber hinaus können temporäre Netzwerke auch auf Basis von COULOMB'schen Wechselwirkungen durch Selbstorganisationsprozesse gebildet werden. Dabei sind nicht nur intermolekulare Wechselwirkungen zwischen gegensätzlich geladenen Molekülen innerhalb der Adsorptionsschicht möglich, sondern auch zwischen ionischen amphiphilen Molekülen und gelösten Salzen (vgl. Abb.3 (P.3)). Ein in der Literatur bekanntes Beispiel für Netzwerke, basierend auf attraktiven physikalischen Wechselwirkungen, sind Netzwerke aus Span 65-Molekülen.⁸⁷⁻⁹⁰

Darüber hinaus sind in der Literatur aber auch verschiedene Netzwerke bekannt, die auf attraktiven physikalischen Wechselwirkungen basieren und die in experimentellen Untersuchungen Eigenschaften eines permanenten Netzwerkes aufweisen.⁹¹ Als prominentes Beispiel seien Alginat-Netzwerke, in denen die anionischen Bausteine der Alginat-Ketten über Kationen miteinander verknüpft werden, genannt.^{58,64,92-94}

In diese Kategorie von besonderen Grenzflächennetzwerken fallen auch die, im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten, Netzwerke aus ionischen Tensiden und gelösten Salzen.

Kap. 3. Theoretische Grundlagen der physikalisch-chemischen Methoden

Kap. 3.1. Scherrheologie

Allgemein formuliert befasst sich die Rheologie (von altgriechisch *rhein* „fließen“ und *logos* „Lehre“) mit dem Fließ- und Deformationsverhalten von Flüssigkeiten und Festkörpern. Durch die Betrachtung der Reaktion einer Probe auf eine mechanische Belastung können rheologische Parameter zur Charakterisierung der Probensysteme erhalten werden. Die Untersuchung der chemischen Systeme unter rheologischen Gesichtspunkten kann sowohl Rückschlüsse auf die in der Probe vorherrschenden Wechselwirkungen, als auch auf die Struktur der Grenzflächennetzwerke zulassen.^{67,95–99}

Die folgenden theoretischen Überlegungen und Definitionen basieren vorrangig auf dem Grundlehrbuch für Rheologie „Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern“ von T. G. MEZGER.⁹⁷

Besonders wichtig bei rheologischen Untersuchungen ist zu beachten, dass die experimentell bestimmbaren rheologischen Parameter maßgeblich von der Art, der Stärke und der Dauer der mechanischen Belastung abhängig sind.

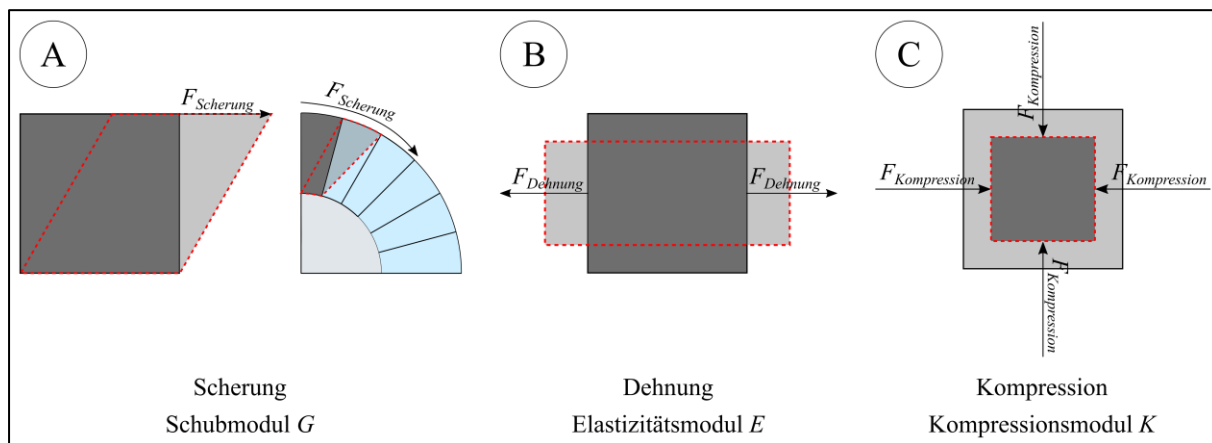


Abb. 4: Schematische Darstellung verschiedener Belastungsarten rheologischer Untersuchungen und jeweils daraus bestimmbare Parameter

Grundsätzlich kann die Art der Belastung gemäß **Abb.4** in verschiedene Kategorien unterteilt werden. Einerseits werden die Auswirkungen parallel zur Grenzfläche verlaufender Scherkräfte (vgl. Abb. 4(A)) untersucht. Andererseits können die Probenreaktionen auf senkrecht zur Probe ausgerichtete Kräfte, wie bei Dehnungs- und Kompressionsbelastungen (vgl. Abb. 4(B, C)), betrachtet werden. Wie bereits zuvor erwähnt, können auf Basis der unterschiedlichen Belastungsarten auch unterschiedliche rheologische Parameter erhalten werden. Diese beinhalten dementsprechend auch verschiedene Informationen über die untersuchten Systeme.

Als Basismodell zur Veranschaulichung und Definition der grundlegenden rheologischen Parameter dient das nachfolgend in **Abb. 5** dargestellte Zwei-Platten-Modell. Die zu untersuchende Substanz befindet sich dabei zwischen zwei Platten und erfährt durch die Verschiebung der oberen beweglichen Platte gegenüber der unteren festen Platte eine Scherbelastung in Richtung der Bewegung der oberen Platte. Die Gültigkeit dieses Modells basiert auf zwei Annahmen. Erstens wird angenommen, dass innerhalb der Probe ausschließlich laminare Strömungen auftreten. Zweitens ist eine ideale Haftung des Probenmaterials an den Platten erforderlich, sodass es zu keinem „Durchrutschen“ (*slip*) der Probe, während der mechanischen Belastung, kommt. Im Resultat kann ein laminares Strömungsprofil innerhalb des Probenmaterials angenommen werden.

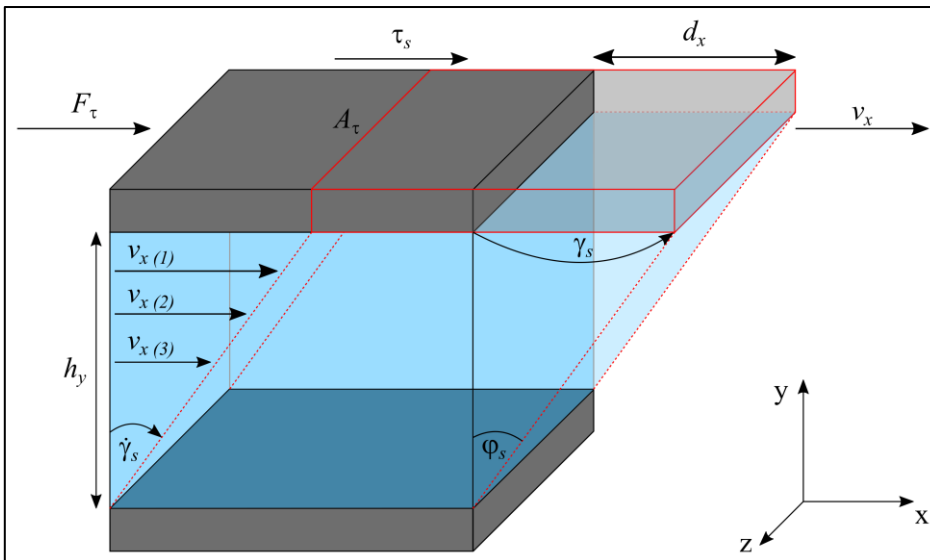


Abb. 5: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells

Das Verhältnis von einwirkender Kraft F_τ , mit der die obere Platte bewegt wird, zur Plattenfläche A_τ wird als Scher- oder Schubspannung τ_s bezeichnet und stellt die effektiv auf das Probenmaterial wirkende Belastung dar.

$$\tau_s = \frac{F_\tau}{A_\tau} \quad (3)$$

Die resultierende Deformation der Probe γ_s ist als das Verhältnis zwischen der Längsverschiebung d_x der oberen beweglichen Platte in Belastungsrichtung und dem konstanten Abstand zwischen den Platten h_y definiert.

$$\gamma_s = \frac{d_x}{h_y} \quad (4)$$

Aus der Annahme eines laminaren Strömungsprofils innerhalb des Probenmaterials folgt ein lineares Geschwindigkeitsgefälle entlang der Höhe zwischen den beiden Platten. Im Rahmen der Scherrheologie wird dieses Gefälle als Scherrate $\dot{\gamma}_s$ bezeichnet. Die Scherrate ist entsprechend als das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit v_x , mit der die obere Platte gegenüber der unteren Platte bewegt wird, und dem Abstand der Platten zueinander definiert.

$$\dot{\gamma}_s = \frac{v_x}{h_y} \quad \triangleq \quad \dot{\gamma}_s = \frac{d v_x}{d h_y} \quad (5)$$

Basierend auf diesen grundlegenden Parametern, die für die Durchführung und Auswertung scherrheologischer Experimente erforderlich sind, kann nun das rheologische Verhalten der Probensubstanz beschrieben werden. Die beiden einfachsten theoretischen Modelle, um das rheologische Verhalten zu beschreiben, sind das HOOKE'sche Modell für ideal-elastische Festkörper und das NEWTON'sche Modell für ideal-viskose Flüssigkeiten. Da sich ein ideal-elastischer Festkörper unter mechanischer Belastung wie eine Feder verhält, wird das HOOKE'sche Modell auch als Feder-Modell bezeichnet. Analog erfolgt die Betrachtung des NEWTON'schen Verhaltens über einen Dämpfer als Modell, da sich dieser wie eine ideal-viskose Flüssigkeit verhält.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Nachfolgende **Abb. 6** zeigt schematisch diese veranschaulichten Varianten der theoretischen Modelle zur Beschreibung rheologischen Verhaltens. Ausgehend von diesen beiden idealen Grenzfällen kann dann eine beliebige Kombination aus Feder- und Dämpfer-Komponenten erfolgen, um neue Modelle zur Beschreibung realen rheologischen Verhaltens zu erhalten.

Ideal-viskose Flüssigkeiten nach NEWTON (vgl. **Abb. 6(o. li.)**) verhalten sich wie ein Dämpfer. Unter mechanischer Belastung verformt sich die Substanz im Dämpfer zeitverzögert und behält diese deformierte Gestalt auch nach Ende der Belastung bei. Die durch die Belastung zugeführte Energie wird nicht elastisch gespeichert, sondern sie wird vollständig verbraucht, da sie zur

Überwindung der Reibungskräfte innerhalb des Fluids benötigt und in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Daher handelt es sich bei idealem Fließverhalten um einen zeitverzögerten und vollständig irreversiblen Prozess. Die mathematische Beschreibung erfolgt über das NEWTON'sche Gesetz.

$$\tau_s = \eta \cdot \dot{\gamma}_s \quad (6a)$$

$$\eta = \frac{\tau_s}{\dot{\gamma}_s} \quad (6b)$$

Dabei stellt die Viskosität η den Proportionalitätsfaktor zwischen Schubspannung und erzeugter Scherrate dar und ist entsprechend über das Verhältnis aus diesen beiden Parametern definiert.

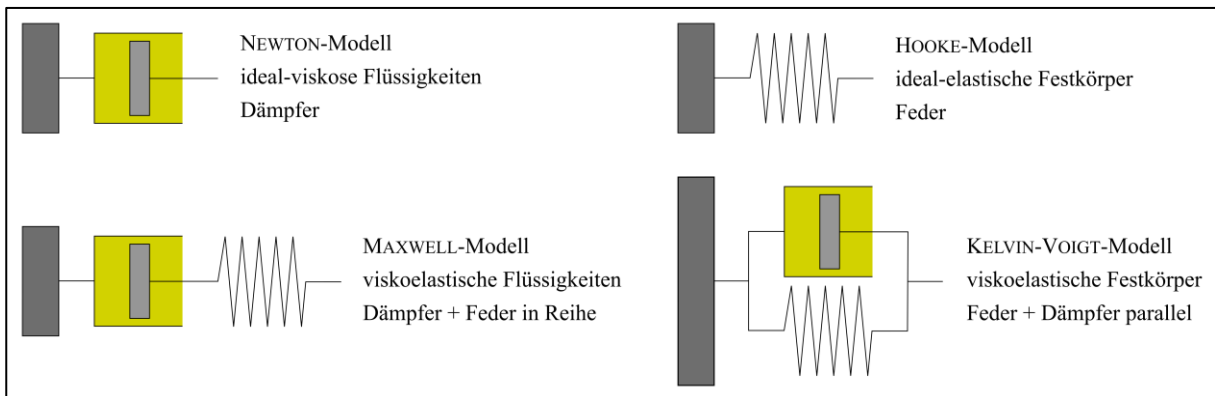


Abb. 6: Schematische Darstellung rheologischer Modelle zur Beschreibung rheologischen Verhaltens

Ideal-elastische Festkörper nach HOOKE (vgl. **Abb. 6(o. re.)**) verhalten sich wie eine mechanische Feder. Während einer mechanischen Belastung verformt sich die Feder spontan und behält diese Verformung während der Belastung bei. Endet die Belastung, so erfolgt eine spontane Rückdeformation der Feder in ihren ursprünglichen Zustand. Die aufgenommene Energie wird vollständig reversibel in der Feder gespeichert und steht nach Ende der Belastung für die Entspannung der Feder zur Verfügung. Die mathematische Beschreibung dieses Sachverhaltes erfolgt über das HOOKE'sche Gesetz.

$$\tau_s = G \cdot \gamma_s \quad (7a)$$

$$G = \frac{\tau_s}{\gamma_s} \quad (7b)$$

Hier ist der Schubmodul G der Proportionalitätsfaktor zwischen der Schubspannung und der erzeugten Deformation. Umgekehrt ist der Schubmodul als das Verhältnis zwischen den beiden Parametern definiert.

Reale rheologische Proben verhalten sich nicht ideal, gemäß einem der beiden vorgestellten Modelle, sondern sie weisen immer sowohl viskose, als auch elastische, Eigenschaften auf. Die beiden einfachsten theoretischen Modelle zur Beschreibung solcher realen Systeme sind das MAXWELL'sche Modell zur Beschreibung einer viskoelastischen Flüssigkeit und das KELVIN-VOIGT-Modell zur Beschreibung eines viskoelastischen Festkörpers.

Das MAXWELL-Modell kann über eine Reihenschaltung einer Feder und eines Dämpfers (vgl. **Abb. 6(u. li.)**) veranschaulicht werden. Unter mechanischer Belastung wird zunächst die Feder spontan deformiert, bevor dann zeitverzögert die Deformation des Dämpfers einsetzt. Endet die Belastung, so erfolgt eine teilweise Rückkehr des Systems in seinen Ausgangszustand, da die reversibel in der Feder gespeicherte Energie wieder freigesetzt wird, um die Feder spontan in ihre ursprüngliche Gestalt zurückkehren zu lassen. Gleichzeitig bleibt der Dämpfer aber deformiert, da die ihm zugeführte Energie vollständig dissipiert ist. Die mathematische Beschreibung dieses Modells kann über die nachfolgende Gleichung erfolgen, die sich aus der Kombination des HOOKE'schen und des NEWTON'schen Gesetzes gemäß des beschriebenen Probenverhaltens ergibt.

$$\dot{\gamma}_s = \frac{\tau_s}{\eta} + \frac{\tau_s}{G} \quad (8)$$

Ein viskoelastischer Festkörper nach KELVIN und VOIGT kann über eine Parallelschaltung einer Feder und eines Dämpfers (vgl. **Abb. 6(u. re.)**) veranschaulicht werden. Da die beiden Elemente parallel geschaltet sind, erfolgt unter mechanischer Belastung keine spontane, sondern eine zeitverzögerte Deformation. Bei Ende der Belastung kann dann jedoch eine ebenfalls zeitverzögerte, aber vollständige Rückkehr in den Ausgangszustand beobachtet werden, da die in der Feder reversibel gespeicherte Energie wieder freigesetzt wird. Die mathematische Beschreibung solchen Verhaltens erfolgt ebenfalls durch Kombination der HOOKE'schen und NEWTON'schen Gesetze gemäß des beobachteten realen Probenverhaltens.

$$\tau_s = \eta \cdot \dot{\gamma}_s + G \cdot \gamma_s \quad (9)$$

Analog zu diesen Betrachtungen existiert in der Literatur eine Vielzahl theoretischer Modelle zur Beschreibung rheologischen Verhaltens. Diese werden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vorgestellt, sondern es wird auf die Literatur verwiesen.

Zur experimentellen Ermittlung des viskoelastischen Verhaltens können Oszillationsexperimente durchgeführt werden. Dabei wird die Probe einer periodisch oszillierenden mechanischen Belastung ausgesetzt. Über das Zwei-Platten-Modell kann ein solcher Ablauf als periodisch oszillierende Bewegung der oberen Platte nach links und rechts beschrieben werden.^{90,100,102}

Ideal-viskose Flüssigkeiten reagieren auf eine solche Belastungsart gemäß nachfolgendem angepassten NEWTON'schen Gesetz (Formel (10a)) und das Verhalten ideal-elastischer Festkörper kann gemäß des angepassten HOOKE'schen Gesetzes (Formel (10b)) beschrieben werden.

$$\tau_s(t) = \eta^* \cdot \dot{\gamma}_s(t) \quad (10a)$$

$$\tau_s(t) = G^* \cdot \gamma_s(t) \quad (10b)$$

Die beiden zeitabhängigen Parameter können mathematisch wie folgt beschrieben werden.

$$\tau_s(t) = \tau_{s,0} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (11a)$$

$$\gamma_s(t) = \gamma_{s,0} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (11b)$$

Da sowohl die Belastung, als auch die Reaktion der Probe über eine periodisch oszillierende Kurve beschrieben werden, müssen komplexe Parameter eingeführt werden. Der Fließwiderstand der Probensubstanz wird daher über die komplexe Viskosität η^* und der Widerstand gegenüber elastischer Deformation über den komplexen Schubmodul G^* wiedergegeben. Der komplexe Schubmodul kann gemäß nachfolgender Formel (12) in einen Real- und einen Imaginärteil aufgespalten werden.¹⁰³

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad \stackrel{\text{def}}{=} \quad |G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (12)$$

Die Anteile des elastischen und des viskosen Verhalten am gesamten viskoelastischen Verhalten können aus der Phasenverschiebung zwischen dem periodisch oszillierenden Signal der mechanischen Beanspruchung und der experimentell gemessenen Reaktion der Probe bestimmt werden. Der Phasenwinkel δ beschreibt die Verschiebung zwischen den beiden sinusförmigen Signalen und ist wie folgt definiert.¹⁰⁴

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (13)$$

Für ideal-viskose Proben wird ein maximaler Phasenwinkel von $\delta = 90^\circ$ erhalten. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass das Verhältnis zwischen G'' und G' gegen $+\infty$ läuft. Im Gegensatz dazu kann für ideal-elastische Proben ein minimaler Phasenwinkel von $\delta = 0^\circ$ beobachtet werden. Mathematisch bedeutet diese Beobachtung, dass das Verhältnis zwischen G'' und G' gegen Null läuft.

Folglich können die beiden Parameter G'' und G' unmittelbar als die Anteile des viskosen und des elastischen Verhaltens am viskoelastischen Verhalten der Probe interpretiert werden. Der Realteil G' spiegelt die reversibel in der Substanz gespeicherte Deformationsenergie wieder und wird daher Speichermodul genannt. Er ist ein Maß für die elastischen Eigenschaften der Probe. Im Gegensatz dazu repräsentiert der Imaginärteil G'' die Anteile der mechanischen Belastung, die durch Reibung in Form von Wärmeabgabe verloren gehen. Er wird daher Verlustmodul genannt und stellt die viskosen Eigenschaften der Probe dar.

Die beiden Parameter G' und G'' können über die nachstehenden Formeln unmittelbar aus der Betrachtung der sinusförmigen Verläufe von mechanischer Belastung und dem Antwortsignal der Probe erhalten werden.

$$G' = \frac{\tau_s}{\gamma_s} \cdot \cos(\delta) \quad (14a)$$

$$G'' = \frac{\tau_s}{\gamma_s} \cdot \sin(\delta) \quad (14b)$$

Kap. 3.2. Vertikalplattenmethode nach WILHELMY

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung an einer ebenen Grenzfläche kann die Vertikalplattenmethode nach WILHELMY verwendet werden.^{67,85,105–107} Nachfolgende **Abb. 7** zeigt schematisch das Messprinzip dieser Methode und die notwendigen Parameter zur Berechnung der Oberflächenspannung.

Bei der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY wird ein, an einer Feinwaage hängendes, dünnes Plättchen in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht. Auf Grund der Kapillarkräfte, durch die Benetzung des Plattenmaterials mit der Flüssigkeit, wird die Flüssigkeit an der Platte nach oben gezogen. Dieser Prozess geht mit einer Vergrößerung der Oberfläche einher, was gemäß Kap. 2.2. energetisch ungünstig für das Gesamtsystem ist. Daher wirkt die Grenzflächenspannung als entgegengesetzte Kraft dazu. Im Resultat kann eine senkrecht nach unten in Richtung der Flüssigkeit gerichtete Kraft F_W von der Feinwaage detektiert werden.

Diese Kraft F_W steht also in direktem Zusammenhang mit der Oberflächenspannung σ_{st} der zu untersuchenden Flüssigkeit. Zusätzlich müssen die Länge des Kontakts U_W zwischen Plättchen und Flüssigkeit, die dem Umfang $U_W = 2 \cdot b_W + 2 \cdot l_W$ der Platte entspricht, und der

Kontaktwinkel θ_W zwischen benetzender Flüssigkeit und dem Plättchen berücksichtigt werden. Die mathematische Bestimmung der Oberflächenspannung kann dann über Formel (15) erfolgen.⁷⁷

$$F_W = \sigma_{st} \cdot U_W \cdot \cos(\theta_W) \quad (15)$$

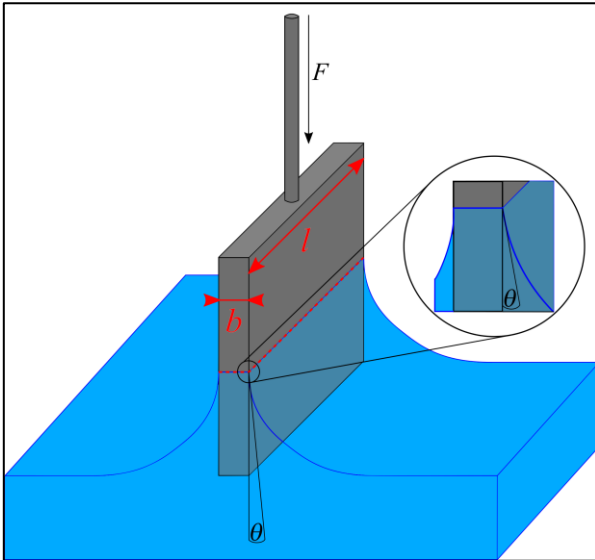


Abb. 7: Schematische Darstellung des Messprinzips der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY

Eine Vereinfachung dieser Gleichung, die eine experimentell komplizierte Bestimmung des Kontaktwinkels überflüssig macht, kann erfolgen, wenn ein Plättchen aus Platin oder Filterpapier verwendet wird. Auf Grund der hohen Oberflächenenergie von Platin kann von einer idealen Benetzung der Flüssigkeit ausgegangen werden, sodass sich ein Kontaktwinkel von $\theta_W = 0^\circ$ ergibt. Die gleiche Annahme kann getroffen werden, wenn ein Plättchen aus Filterpapier genutzt wird, da sich das Filterpapier mit der zu untersuchenden Flüssigkeit vollsaugt und somit ebenfalls von einer idealen Benetzung ausgegangen werden kann. Entsprechend kann die vorherige Formel zur Bestimmung der Oberflächenspannung zu nachfolgender Formel (16) vereinfacht werden, sodass experimentell nur noch der Umfang der Platte und die aus der Benetzung resultierende Kraft bestimmt werden müssen.

$$\lim_{\theta_W \rightarrow 0^\circ} F_W = \sigma_{st} \cdot U_W \quad (16)$$

Eine Berücksichtigung möglicher Auftriebseffekte muss nicht erfolgen, wenn das Plättchen nach dem ersten Eintauchen in der Probenflüssigkeit exakt so positioniert wird, dass die Unterkante der verwendeten WILHELMY-Platte auf derselben Höhe wie die Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit ist.

Kap. 3.3. Ringmethode nach DU NOÜY

Eine alternative Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ist die Ringmethode nach DU NOÜY.^{67,85,105–107} Nachfolgende **Abb.8** zeigt schematisch das Messprinzip dieser Methode und die notwendigen Parameter zur Berechnung der Oberflächenspannung.

Vergleichbar zur Vertikalplattenmethode nach WILHELMY wird hierbei ein, an einer Feinwaage hängender, Metallring in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Wird der benetzte Ring nun aus der Probe herausgezogen, so haftet die Flüssigkeit an dem Ring und es entsteht eine vergrößerte Oberfläche. Dieser Vergrößerung wirkt die Oberflächenspannung entgegen, sodass über die Feinwaage eine, in Richtung der Flüssigkeit wirkende, Kraft detektiert werden kann. Auch bei dieser Methode müssen zusätzlich der Kontaktwinkel θ_{DN} zwischen Ring und Flüssigkeit und die Kontaktlänge $U_{DN} = 2 \cdot 2 \cdot \pi \cdot R_{DN}$, die sich aus dem inneren und dem äußeren Umfang des Rings ergibt, berücksichtigt werden.

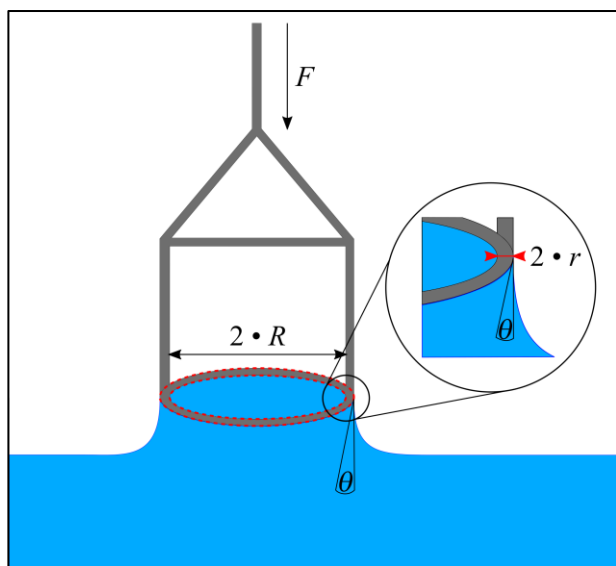


Abb.8: Schematische Darstellung der Ringmethode nach DU NOÜY

Die mathematische Berechnung der Oberflächenspannung kann dann auf Basis dieser experimentellen Parameter erfolgen. Da die Messung der Kraft, die sich aus der Oberflächenspannung ergibt, mittels Feinwaage erfolgt, während der Ring aus der Flüssigkeit herausgezogen wird, müssen jedoch Anpassungen von Formel (15) erfolgen, um die Auswirkungen der anhaftenden Flüssigkeit zu berücksichtigen. Dazu werden gemäß Literatur sogenannte Korrekturfaktoren eingeführt, die allgemein formuliert dazu gedacht sind die Gewichtskraft der anhaftenden Flüssigkeit abzuschätzen, wie die nachfolgenden Formeln nach THIESSEN *et al.* zeigen.

Durch die Wirkung der Gravitation auf die anhaftende Flüssigkeit wird von der Filmwaage eine Kraft gemessen, die nicht ausschließlich auf der Oberflächenspannung der Flüssigkeit basiert.¹⁰⁷

$$\sigma_{st} = \left(\frac{F_{DN,max}}{4 \cdot \pi \cdot R_{DN}} \right) \cdot \left[f \left(\frac{R_{DN}^3}{V_{f_{DN}}}, \frac{R_{DN}}{r_{DN}} \right) \right] \quad (17a)$$

$$V_{f_{DN}} = \frac{F_{DN,max}}{\rho_l} \quad (17b)$$

Nachfolgende konkrete Formeln (18a) und (18b) stammen aus einer Veröffentlichung von DRELICH et al.¹⁰⁵ Die Berechnung der Oberflächenspannung kann über Formel (18a) erfolgen, wobei der Korrekturfaktor f_{DN} über die Formel (18b) kalkuliert wird.

$$\sigma_{st} = \frac{F_{DN}}{U_{DN} \cdot \cos(\theta_{DN})} \cdot f_{DN} \quad (18a)$$

$$f_{DN} = 0,725 + \sqrt{\left(\frac{9,075 \cdot 10^{-4} \cdot F_{DN}}{\pi^3 \cdot \Delta\rho_l \cdot g \cdot R_{DN}^3} - \frac{1,679 \cdot r_{DN}}{R_{DN}} + 0,04534 \right)} \quad (18b)$$

Kap. 3.4. II,A-Isothermen durch Messungen am LANGMUIR-Trog

Zusätzlich zur Bestimmung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit kann die Vertikalplattenmethode nach WILHELMY auch verwendet werden, um in Experimenten unter Verwendung eines LANGMUIR-Trogs den Oberflächendruck zu ermitteln. Dabei handelt es sich dann allerdings nicht mehr um eine Bestimmung von Absolutwerten, sondern es werden nur noch Relativwerte der Oberflächenspannung bestimmt.

Zur Aufnahme des Oberflächendrucks erfolgt zunächst die Messung der Oberflächenspannung der reinen Untergrundflüssigkeit, an deren Oberfläche der zu untersuchende Film betrachtet werden soll. Anschließend wird der Adsorptionsfilm aufgetragen und im Rahmen der experimentellen Untersuchung komprimiert, was zu einer dichteren Packung der Adsorptionsschicht und dadurch zu einer höheren relativen Oberflächenkonzentration führt. Während der Komprimierung wird, mit Hilfe der WILHELMY-Platte, kontinuierlich die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gemessen. Auf Grund des Films aus amphiphilen Molekülen sinkt die Oberflächenspannung im Verlauf des Experiments. Da der Oberflächendruck Π_s gemäß nachfolgender Gleichung (19) als Differenz zwischen der Oberflächenspannung der reinen Subphase und der Oberflächenspannung der mit einem Film bedeckten Subphase definiert ist, kann im Resultat ein Anstieg des Oberflächendrucks beobachtet werden.^{67,78,104,108,109}

$$\Pi_s = \gamma_{sub} - \gamma_{film} \quad (19)$$

Nachfolgende **Abb. 9** zeigt schematisch den idealisierten Verlauf des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche pro Molekül für ein solches Experiment am LANGMUIR-Trog. In Analogie zu einem dreidimensionalen p, V -Diagramm einer Substanz, handelt es sich bei einem solchen Diagramm um ein Phasendiagramm in zwei Dimensionen. Entsprechend lassen sich verschiedene Phasen des Adsorptionsfilms erkennen und der minimale Platzbedarf eines amphiphilen Moleküls kann bestimmt werden.

Klassisch werden bei Experimenten unter Verwendung eines LANGMUIR-Trogs Filme aus wasserunlöslichen grenzflächenaktiven Molekülen, daher auch als LANGMUIR-Filme bezeichnet, untersucht, die durch das nachfolgend beschriebene Phänomen der Spreitung erzeugt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch Adsorptionsfilme, die durch die Diffusion der amphiphilen Moleküle aus der wässrigen Subphase an die Oberfläche gebildet werden, betrachtet. In der Literatur werden solche Filme als GIBBS'sche Adsorptionsfilme beschrieben.^{67,77,110,111}

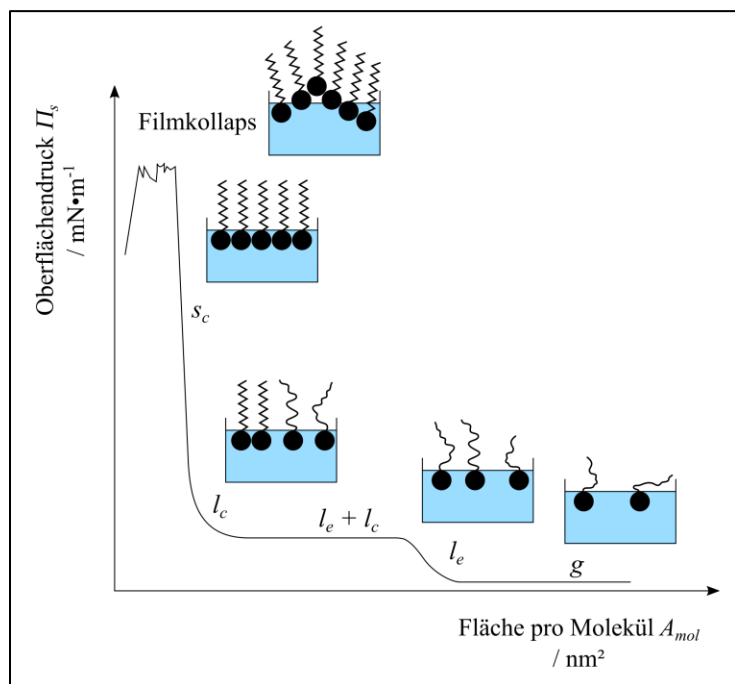


Abb. 9: Schematische Darstellung einer idealisierten Π, A -Isothermen mit Phasenbereichen

Zu Beginn befinden sich die adsorbierten amphiphilen Moleküle in einem Gas-analogen (g) Zustand. Die Moleküle haben so große Abstände zueinander, dass sie noch keine Wechselwirkungen untereinander erfahren, sodass man, analog zum dreidimensionalen Phasendiagramm, auch von einem Zustand eines idealen Gases sprechen kann.

Die Alkylketten der Tenside liegen in dieser Phase häufig nahezu waagrecht oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche. Da es noch keine intermolekularen Wechselwirkungen gibt, kann trotz Kompression der Oberfläche kein Anstieg im Oberflächendruck beobachtet werden. Der Film ist maximal komprimierbar. In diesem Zustand wird der Wert des Oberflächendrucks als Null gesetzt, da man davon ausgeht, dass die Oberflächenspannung der Film-bedeckten Subphase noch der Oberflächenspannung der reinen Subphase entspricht. Daher erhält man für den Oberflächendruck im weiteren Verlauf Werte zwischen $\Pi_{s, min} = 0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und, wenn reines Wasser als Subphase verwendet wird, $\Pi_{s, max} = 72,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Mit zunehmender Kompression der Oberfläche beginnen die amphiphilen Moleküle Wechselwirkungen untereinander auszubilden, sodass zunächst von einem Zustand vergleichbar zu einem realen Gas gesprochen werden kann.

Anschließend kann ein Anstieg des Oberflächendrucks beobachtet werden, da die Oberflächenspannung der Film-bedeckten Subphase abnimmt. Auf Grund der zunehmenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen innerhalb des Adsorptionsfilms, insbesondere zwischen den unpolaren Alkylketten, spricht man nun von einer flüssig-expandierten Phase (*liquid expanded, l_e*). Die Alkylketten beginnen sich aufzurichten und liegen nicht mehr waagrecht oberhalb der Flüssigkeit. Auf Grund der großen Abstände zwischen den Molekülen ist der Film jedoch weiterhin stark komprimierbar.

In der idealisierten Isotherme, die beispielsweise für Phospholipide beobachtet werden kann, folgt nun ein Plateau-Bereich im Verlauf der Π, A -Isothermen. Dieser Bereich kennzeichnet ein Zweiphasengebiet aus flüssig-expandierter und flüssig-kondensierter (*liquid-condensed, l_c*) Phase.

Mit erneut einsetzendem Anstieg des Oberflächendrucks ist der Phasenübergang von der l_e - in die l_c -Phase abgeschlossen, sodass nun eine reine l_c -Phase vorliegt. Die Alkylketten erfahren ausgeprägte Wechselwirkungen untereinander, sodass sie sich nahezu senkrecht aufrichten. Teilweise beginnen sich die Alkylketten auch zu packen, sodass eine Nahordnung entsteht. Da keine Fernordnung vorliegt, kann diese flüssig-kondensierte Phase analog zu einer Flüssigkeit in drei Dimensionen beschrieben werden. Der Oberflächendruck steigt in diesem Bereich stark an, da der Film nur noch sehr wenig komprimierbar ist.

Die letzte Phase ist die fest-kondensierte (*solid condensed, s_c*) Phase. Die Moleküle der Adsorptionsschicht bilden eine dichte Packung aus, die sowohl eine Nah-, als auch eine Fernordnung aufweist. Entsprechend kann diese Phase analog zu einem kristallinen System in drei Dimensionen beschrieben werden. Da nur noch eine minimale Kompressibilität des Films vorliegt, ist der Anstieg des Oberflächendrucks in diesem Bereich maximal. Durch Extrapolation der Kurve in diesem Bereich des maximalen Anstiegs des Oberflächendrucks kann der minimale Platzbedarf eines Moleküls bestimmt werden, da die Moleküle in einer maximal dichten Anordnung mit minimaler, zur Verfügung stehender, Fläche vorliegen.

Wird der Adsorptionsfilm nach Auftreten der fest-kondensierten Phase weiter komprimiert, kommt es zum sogenannten Filmkollaps. Da der Film nicht mehr komprimierbar ist, kann der einwirkende Kompressionsdruck nicht abgebaut werden und es kommt zum Auftürmen der Schicht aus der Flüssigkeitsoberfläche heraus, oder zum Eindrücken des Films in die Subphase hinein.

Darüber hinaus kann aus den erhaltenen PI, A-Isothermen der zweidimensionale Kompressionsmodul der Grenzflächenfilme ermittelt werden.^{109,110,112–114}

$$K_{2D} = -A \cdot \frac{d\Pi}{dA} \quad \text{bzw.} \quad K_{2D} = -\frac{d\Pi}{d\ln(A)} \quad (20)$$

Auf Grund der thematischen Nähe soll an dieser Stelle kurz auf das Phänomen der Spreitung eingegangen werden. Wird ein Tropfen aus einer Flüssigkeit mit geringerer Dichte auf eine Flüssigkeit mit höherer Dichte (*Subphase*), in der der Tropfen nicht löslich ist, aufgegeben, so erhält man eine Flüssigkeitslinse auf der Subphase. Dementsprechend existieren in diesem System drei verschiedene Grenzflächen. Zwei flüssig/gas-Grenzflächen, jeweils zwischen der Umgebungsluft und einerseits dem Tropfen ($\sigma_{a,g}$) oder andererseits der Subphase ($\sigma_{sub,g}$). Und eine flüssig/flüssig-Grenzfläche zwischen Tropfen und Subphase ($\gamma_{sub,a}$). Für jede dieser drei Phasen kann nun eine Ober- bzw. Grenzflächenspannung bestimmt werden.

Spreitung beschreibt dabei das Phänomen, dass sich auf Grund des Kräftegleichgewichtes zwischen den drei Grenzflächenspannungen eine gerichtete Kraft ergibt, die dafür sorgt, dass sich der Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche der unteren Flüssigkeit ausbreitet. Ein solcher lateraler Druck entsteht, wenn sich für das betrachtete System über die nachfolgende Formel ein positiver Wert für den Spreitungsdruck π_s ergibt.^{67,68,85,115}

$$\pi_s = \sigma_{sub,g} - \sigma_{a,g} - \gamma_{sub,a} \quad (21)$$

Erhält man für ein zu untersuchendes System keinen positiven Wert für den Spreitungsdruck, können sogenannte Spreitungshilfsmittel verwendet werden. Häufig handelt es sich dabei um organische Lösungsmittel, in denen die Substanz, die auf der unteren Flüssigkeit verteilt werden soll, gelöst wird. Durch die Verwendung solcher Hilfsmittel erhält man dann einen positiven Spreitungsdruck und im Resultat einen fein verteilten Film aus der zu untersuchenden Substanz.

Kap. 3.5. Bestimmung des Oberflächenpotentials per

Schwingplattenkondensator

Parallel zur Bestimmung des Oberflächendrucks kann unter Verwendung eines LANGMUIR-Trogs die Bestimmung des Oberflächenpotentials erfolgen. Das Oberflächenpotential kann zusätzliche Informationen über den Zustand des Adsorptionsfilms liefern und ist insbesondere in Kombination mit dem Oberflächendruck eine wertvolle Informationsquelle.^{67,77,116–120}

Auf Grund ihres zweigeteilten molekularen Aufbaus aus einer polaren Kopfgruppe und einer unpolaren Alkylkette, handelt es sich bei amphiphilen Molekülen um Dipole. Die Stärke eines einzelnen dieser Dipole, die Anordnung der Dipole relativ zueinander und die Packungsdichte der Dipole haben einen maßgeblichen Einfluss auf das Oberflächenpotential. Darüber hinaus spielt auch die Struktur der Wassermoleküle in der Nähe der polaren Kopfgruppen und damit in der Nähe der Grenzfläche eine entscheidende Rolle für das Oberflächenpotential.¹²¹

Mathematisch kann der Zusammenhang zwischen Oberflächenpotential ΔV und den Dipolen der amphiphilen Moleküle über die nachstehende HELMHOLTZ-Gleichung beschrieben werden.

$$\Delta V = \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_l} \cdot n_A \cdot \bar{\mu}_N \quad (22)$$

(ε_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums; ε_l : lokale Dielektrizitätskonstante;

n_A : Moleküldichte; $\bar{\mu}_N$: Normalkomponente des Dipolmoments)

Definiert man das effektive Dipolmoment μ_{eff} als das Verhältnis aus Normalkomponente des Dipolmoments und der lokalen Dielektrizitätskonstante, kann man durch Kombination der Gleichungen (22) und (23a) Gleichung (23b) erhalten, die einen direkten Zusammenhang zwischen dem effektiven Dipolmoment, der verfügbaren molekularen Fläche A_{mol} und dem experimentell bestimmbaren Oberflächenpotential erhalten.

$$\mu_{eff} = \frac{\bar{\mu}_N}{\varepsilon_l} \quad (23a)$$

$$\mu_{eff} = \varepsilon_0 \cdot \Delta V \cdot A_{mol} \quad (23b)$$

Analog zur Bestimmung des Oberflächendrucks, handelt es sich bei der experimentellen Bestimmung des Oberflächenpotentials um eine Relativmethode, bei der keine Absolutwerte erhalten werden. Gemäß nachfolgender Gleichung ist das real erhaltene Oberflächenpotential ΔV_s die Differenz aus dem Oberflächenpotential der reinen Subphase und dem Oberflächenpotential der, mit einem Film bedeckten, Subphase.^{108,122}

$$\Delta V_s = \Delta V_{sub} - \Delta V_{film} \quad (24)$$

Unmittelbar nach Zugabe der amphiphilen Moleküle wird das Oberflächenpotential gleich Null gesetzt, da davon auszugehen ist, dass sich der Adsorptionsfilm im gas-analogen Zustand befindet und daher noch kein signifikanter Unterschied zwischen dem Oberflächenpotential der Subphase und dem der Film-bedeckten Subphase besteht.

Experimentell wird das Oberflächenpotential per Schwingplattenkondensator gemessen. Dazu befindet sich eine unbewegliche Kondensatorplatte innerhalb der Subphase am Boden des LANGMUIR-Trogs. Die zweite Kondensatorplatte wird in einem Abstand von 1 – 2 mm über der Wasseroberfläche positioniert und mit einer bestimmten Frequenz in Schwingung versetzt. In Folge dieser Schwingungsbewegung der oberen Kondensatorplatte wird im Kondensator ein Strom induziert. Damit der Raum zwischen den beiden Kondensatorplatten ohne eigenes elektrisches Feld verbleibt, wird über eine Steuerungseinheit so viel Gegenstrom auf die untere Kondensatorplatte geleitet, dass in Summe kein Strom fließt. Dieser notwendige Gegenstrom zur Aufrechterhaltung des feldlosen Zustands ist das Messsignal des Oberflächenpotentials.^{77,118,123}

Kap. 3.6. BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Bei der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie handelt es sich um eine bildgebende Methode, die unter Verwendung eines LANGMUIR-Trogs ideal mit der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY und der Bestimmung des Oberflächenpotentials kombiniert werden kann. Zusätzlich zu den Parametern des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials können somit auch optische Aufnahmen der (Adsorptions-)filme erhalten werden. Diese liefern Informationen über die Packungsdichte und die gebildeten Strukturen, die maßgeblich von der molekularen Fläche abhängig sind.^{67,124–127}

Trifft Licht auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindices, wird ein Teil des Lichtes gebrochen und ein Teil des Lichtes reflektiert. Bei der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie wird sich nun das, von SIR D. BREWSTER beobachtete, Phänomen, das parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht unter einem bestimmten Einfallswinkel vollständig gebrochen wird, zu Nutze gemacht. In diesem Fall spricht man auch davon, dass das System die BREWSTER-Bedingungen erfüllt. Nachfolgende **Abb. 10** zeigt sowohl diesen Fall, in dem kein Anteil des einfallenden Lichtes reflektiert wird (links), als auch

den Fall, dass ein Teil des Lichtes reflektiert wird, wenn eine Abweichung von den BREWSTER-Bedingungen vorliegt (rechts).

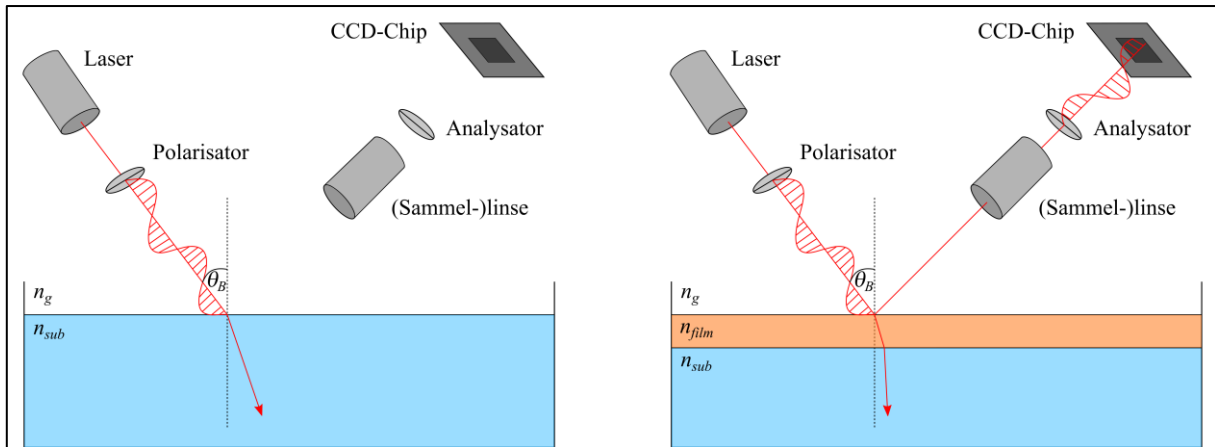


Abb. 10: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Betrachtet man eine beliebige Grenzfläche zwischen einer Subphase und einer darüber liegenden Phase, deren Brechungsindices n_{sub} und n_g sich voneinander unterscheiden, so kann der BREWSTER-Winkel θ_B gemäß nachfolgender Gleichung (25b) berechnet werden.

$$\tan(\theta_B) = \frac{n_{sub}}{n_g} \quad (25a)$$

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n_{sub}}{n_g}\right) \quad (25b)$$

Die Herleitung von Formel (25a) basiert auf den FRESNEL'schen Gesetzen, die die Reflexion und die Transmission von elektromagnetischen Wellen an Grenzflächen beschreiben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll darauf zur Betrachtung der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie jedoch nicht näher eingegangen werden.

Eine Abweichung von den BREWSTER-Bedingungen kann auf verschiedenen Wegen erzeugt werden. Erstens werden alle senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Anteile des einstrahlenden Lichts teilweise reflektiert. Zweitens werden alle Anteile des parallel zur Einfallsebene polarisierten Lichtes, die unter einem anderen Winkel als dem BREWSTER-Winkel auf die Grenzfläche fallen, teilweise reflektiert. Und drittens kann reflektiertes Licht auch unter den BREWSTER-Bedingungen beobachtet werden, wenn sich zusätzliche Substanzen auf der Grenzfläche befinden, die einen Brechungsindex aufweisen, der von denen der Sub- und der Superphase abweichen.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchung eines Adsorptionsfilms auf einer Subphase wird dementsprechend gezielt der dritte Fall erzeugt. Dies ist in vorheriger Abb. 10 (rechts) schematisch dargestellt. Werden zunächst die BREWSTER-Bedingungen für die reine Grenzfläche zwischen Subphase und Umgebungsluft mit Hilfe einer Lichtquelle (Laser) und eines Polarisationsfilters (Polarisator) erzeugt, können nach Aufbringen eines Adsorptionsfilms die, in Folge der Abweichung von den BREWSTER-Bedingungen auftretenden, reflektierten Anteile des Lichtes genutzt werden, um eine optische Darstellung des zu untersuchenden Adsorptionsfilms zu erhalten.

Die Menge der reflektierten Strahlung hängt vom Brechungsindex des Adsorptionsfilms n_{film} und der Dicke der Adsorptionsschicht ab. Diese Tatsache kann ausgenutzt werden, um, bei bekanntem Brechungsindex der Adsorptionsschicht, deren Schichtdicke zu bestimmen. Nachfolgende **Abb. 11** zeigt schematisch die drei Teilschritte, die durchgeführt werden müssen, um eine solche Schichtdickenbestimmung auf Basis der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie durchzuführen. Grundsätzlich kann gesagt werden, dass die Methode auf einem Vergleich zwischen der Helligkeit der reflektierten Strahlung, durch eine Abweichung des Einfallswinkels vom BREWSTER-Winkel, und der Helligkeit der reflektierten Strahlung, durch eine Abweichung des Systems von den BREWSTER-Bedingungen in Folge eines Adsorptionsfilms mit bekanntem Brechungsindex, basiert.

Im ersten Schritt wird der Einfallswinkel variiert, sodass eine Abhängigkeit der reflektierten Helligkeit von der Abweichung zum BREWSTER-Winkel erhalten wird. Gleichzeitig dient dieser Schritt zur Kalibrierung des BREWSTER-Winkels für die reine Grenzfläche zwischen Subphase und Umgebungsluft, bevor der Adsorptionsfilm erzeugt wird. Erhalten wird eine parabelförmige Kurve, deren Minimum den BREWSTER-Winkel angibt. Je stärker der Einfallswinkel von diesem Wert abweicht, desto höher ist der Anteil des reflektierten Lichts und desto höher ist die vom Detektor gemessene Helligkeit. Darüber hinaus kann mit Hilfe dieser Kalibrierung auch die maximale Helligkeit des Detektors ermittelt werden.

Im zweiten Schritt wird auf Basis der zuvor erhaltenen Parabel-Funktion die Reflektivität des Systems berechnet. Durch die Anpassung einer Fit-Funktion an die so erhaltenen Werte kann eine lineare Funktion erhalten werden, die die Reflektivität in Abhängigkeit der gemessenen Helligkeit angibt.

Im dritten Schritt wird nun die hypothetische Annahme getroffen, dass die reflektierte Helligkeit nicht von einer Abweichung des Einfallswinkels vom BREWSTER-Winkel herbeigeführt wird, sondern durch einen Adsorptionsfilm mit bekanntem Brechungsindex und unbekannter Schichtdicke erzeugt wird. Dazu wird, basierend auf den FRESNEL'schen Gesetzen für die Reflexion einer elektromagnetischen Welle an einer Grenzfläche, die theoretische Reflektivität berechnet, die in Abhängigkeit der Helligkeit des reflektierten Strahls vorliegen müsste.

Da diese Reflektivität nur vom Brechungsindex der adsorbierten Schicht und der Dicke der Schicht abhängig ist, reicht die Angabe des Brechungsindex aus, um die Abhängigkeit auf die Schichtdicke zu reduzieren. Im Resultat kann eine Abhängigkeit der Reflektivität von der Schichtdicke erhalten werden.

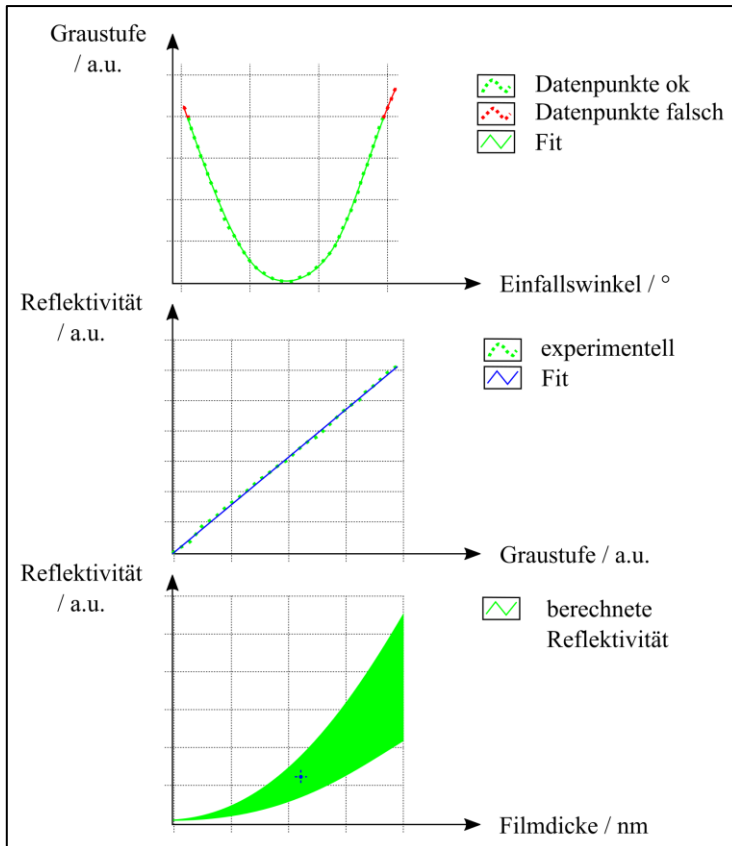


Abb. 11: Schematische Darstellung der Einzelschritte zur Schichtdickenbestimmung per QBAM-Funktion des BREWSTER-Winkel-Mikroskops

Insgesamt kann auf Basis dieses drei-stufigen Prozesses, unter Angabe des Brechungsindex der adsorbierten Schicht, eine Schichtdickenbestimmung in Abhängigkeit der experimentell ermittelten Helligkeit der reflektierten Strahlung erfolgen.

Zusätzliche Informationen über die Struktur und die Eigenschaften des Adsorptionsfilmes könnten auch durch Betrachtung der Polarisations Ebenen erhalten werden. Im Gegensatz zum vollständig parallel polarisierten einfallenden Licht, ist das vom Adsorptionsfilm reflektierte Licht nicht vollständig in einer Ebene polarisiert. Durch einen zusätzlichen Polarisationsfilter vor dem Detektor, in vorheriger Abb. 10 als Analysator bezeichnet, ist es demnach möglich die verschiedenen Polarisations Ebenen des reflektierten Lichts getrennt voneinander zu betrachten.

Insbesondere wenn Adsorptionsfilme chirale Moleküle beinhalten oder Bereiche auftreten, in denen die dicht gepackten Alkylketten unterschiedlich orientiert sind, können starke Beeinflussungen der Polarisations Ebenen beobachtet werden. Im Umkehrschluss können Informationen über unbekannte Adsorptionsfilme gewonnen werden, wenn die Abhängigkeit der Intensität des reflektierten Lichtes von der Polarisations Ebene betrachtet wird.

Kap. 3.7. Röntgenreflektometrie (*X-ray reflectometry, XRR*)

Zur Untersuchung des strukturellen Aufbaus von Grenzflächenschichten kann die Methode der Röntgenreflektometrie verwendet werden. Da es sich bei Röntgenstrahlung um elektromagnetische Strahlung mit einer Photonenenergie im Bereich von $E_{X\text{-ray}} = 1 - 500 \text{ keV}$ handelt, liegt die Wellenlänge der Strahlung in der Größenordnung von 1 \AA und damit in derselben Größenordnung wie Moleküle und Atome. Im Resultat können mit dieser Methode lateral gemittelte Elektronendichteprofile von Grenzflächen, mit einer Auflösung im Ångström-Bereich, erhalten werden.^{67,128-131}

Nachfolgende **Abb. 12** zeigt schematisch die Streugeometrie, die betrachtet werden muss, wenn Röntgenstrahlung auf die zu untersuchende Grenzfläche trifft. Die Parametrisierung und die nachfolgenden Erläuterungen zur Röntgenreflektometrie orientieren sich an den Ausführungen von M. TOLAN.^{46,132-136}

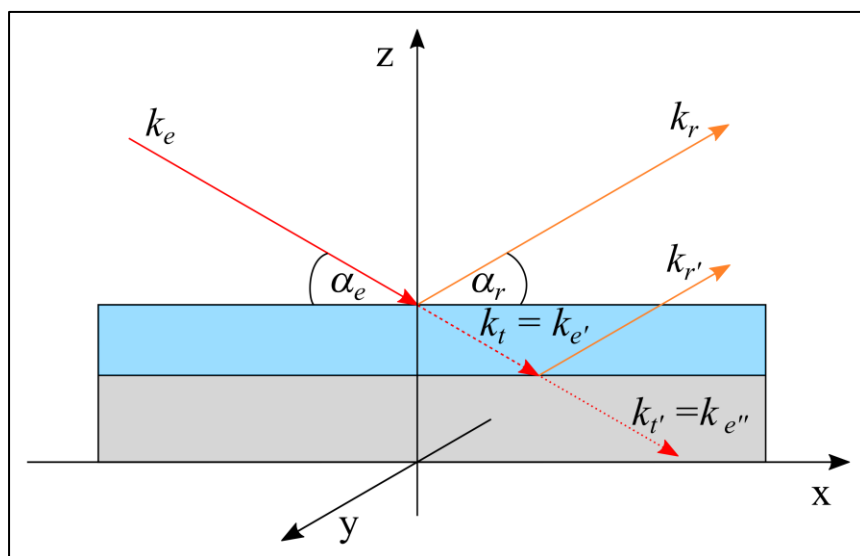


Abb. 12: Schematische Darstellung der Streugeometrie zur Untersuchung der Röntgenreflektivität

Trifft die elektromagnetische Strahlung unter dem Winkel α_e mit dem Wellenvektor \vec{k}_e auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe, wird ein Teil der Strahlung unter dem Winkel α_r gestreut. Diese gestreute Strahlung kann wiederum über den Wellenvektor \vec{k}_r beschrieben werden. Die Streuintensität wird als Funktion des Wellenvektorübertrags $\vec{q} = \vec{k}_e - \vec{k}_r$ gemessen, der, unter Berücksichtigung der dargestellten Streugeometrie, über Gleichung (26) beschrieben werden kann.

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = |\vec{k}_e| \cdot \begin{pmatrix} \cos(\alpha_r) \cdot \cos(\varphi_{xy}) - \cos(\alpha_e) \\ \cos(\alpha_r) \cdot \sin(\varphi_{xy}) \\ \sin(\alpha_r) + \sin(\alpha_e) \end{pmatrix} \quad (26)$$

Zusätzlich zur Streuung in der Ebene, parallel zur Einfallsebene und senkrecht zur Oberfläche, kann auch Streuung parallel zur Oberfläche, also senkrecht zur Einfallsebene, stattfinden. Diese Anteile werden über den Winkel φ_{xy} in der entsprechenden x, y-Ebene beschrieben.

Der Betrag des Wellenvektors $|\vec{k}_e|$ wird über nachfolgende Gleichung (27) beschrieben.

$$|\vec{k}_e| = k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda_{X\text{-Ray}}} \quad (27)$$

Im Fall der Röntgenreflektivität wird nicht die gesamte auftretende Streuintensität betrachtet, sondern nur die Anteile in der Ebene parallel zur Einfallsebene und unter der Bedingung, dass der Winkel der Streustrahlung gleich dem Winkel der einfallenden Strahlung ist. Genauer gesagt muss gelten, dass $\varphi_{xy} = 0^\circ$ und $\alpha_e = \alpha_r$. Dadurch fallen in Gleichung (26b) die Anteile q_x und q_y für den Wellenvektorübertrag weg, sodass nur noch die q_z -Komponente übrig bleibt. Darüber hinaus kann durch Kombination mit Gleichung (27) die nachfolgende Gleichung (28) erhalten werden, die die q_z -Komponente des Wellenvektorübertrags beschreibt. In Folge dieser Betrachtungen wird aus Messungen der Röntgenreflektivität ein lateral gemittelt Elektronendichteprofil erhalten.¹³⁷

$$q_z = 2 \cdot k \cdot \sin(\alpha_e) = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda_{X\text{-Ray}}} \cdot \sin(\alpha_e) \quad (28)$$

Nachfolgend soll nun auf die Wechselwirkungen zwischen der eintreffenden Röntgenstrahlung und den Medien, die die Grenzfläche bilden, eingegangen werden.

Der komplexe Brechungsindex für die Flüssigkeit oder den Festkörper, auf den die Röntgenstrahlung trifft, kann über Formel (29a) beschrieben werden. Dabei beschreibt der Realteil δ_n die Dispersion und der Imaginärteil β_n die Absorption. Die Dispersion wird über Gleichung (29b) und die Absorption über Gleichung (29c) beschrieben, sodass durch Einsetzen dieser beiden Formeln der Brechungsindex gemäß Gleichung (29d) folgt.

$$n_r = 1 - \delta_n + i \cdot \beta_n \quad (29a)$$

$$\delta_n = \frac{\lambda_{X-ray}^2}{2 \cdot \pi} \cdot r_e \cdot \rho_e \quad (29b)$$

(r_e : Elektronenradius; ρ_e : Elektronendichte)

$$\beta_n = \frac{\lambda_{X-ray}}{4 \cdot \pi} \cdot \mu_\beta \quad (29c)$$

(μ_β : Absorptionskoeffizient)

$$n_r = 1 - \frac{\lambda_{X-ray}^2}{2 \cdot \pi} \cdot r_e \cdot \rho_e + i \cdot \frac{\lambda_{X-ray}}{4 \cdot \pi} \cdot \mu_\beta \quad (29d)$$

Auf Grund der verwendeten Röntgenstrahlung werden für den Realteil des Brechungsindex Werte kleiner als Eins erhalten. Dies hat zur Folge, dass für Winkel, die kleiner als der kritische Winkel α_c sind, externe Totalreflektion auftritt. Bei allen Winkeln oberhalb des kritischen Winkels erfolgt nur eine teilweise Reflektion der eintreffenden Strahlung. Der restliche Teil der Strahlung wird entweder von der Probe absorbiert oder durchläuft die Probe als transmittierte Strahlung. Der kritische Winkel α_c kann über die nachfolgende Gleichung (30) näherungsweise berechnet werden.

$$\alpha_c \approx \sqrt{2 \cdot \delta_n} \quad (30)$$

Die Intensität der reflektierten Strahlung bei Einfallswinkeln oberhalb des kritischen Winkels kann im einfachsten Fall einer idealen glatten Grenzfläche über die FRESNEL'schen Gleichungen beschrieben werden. Aus den vorherigen Betrachtungen zum Brechungsindex in Abhängigkeit der verwendeten Röntgenstrahlung kann geschlussfolgert werden, dass der Brechungsindex nahe bei einem Wert von Eins liegt.

Daher muss für die eintreffende Strahlung nicht zwischen senkrecht und parallel polarisierten Anteilen unterschieden werden und für die Streuintensität einer glatten Grenzfläche kann die FRESNEL-Reflektivität R_F gemäß Gleichung (31a) erhalten werden.

$$R_F = \frac{(\alpha_e - p_+)^2 + p_-^2}{(\alpha_e + p_+)^2 + p_-^2} \quad (31a)$$

$$\text{mit } p_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \cdot \left(\sqrt{(\alpha_e^2 - \alpha_c^2)^2 + 4 \cdot \beta_n^2} \pm (\alpha_e^2 - \alpha_c^2) \right) \quad (31b)$$

Für große Winkel folgt die FRESNEL-Reflektivität dem Zusammenhang gemäß Gleichung (32). Dies hat zur Folge, dass die Intensität der reflektierten Strahlung bei großen Winkeln stark abnimmt.

$$R_F = \left(\frac{\alpha_c}{2 \cdot \alpha_e} \right)^4 \quad (32)$$

Die Auswertung der experimentell ermittelten Streuintensitäten in Abhängigkeit des Wellenvektorübertrags erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des Programms „LSFIT“. Allgemein formuliert wird ein theoretisches Elektronendichteprofil angenommen und die Streuintensität für diese hypothetische Grenzfläche berechnet. Durch den Vergleich zwischen theoretischer und experimentell ermittelter Streuintensität können die, für das zu untersuchende System zutreffenden, Elektronendichteprofile ermittelt werden.

Nachfolgende **Abb. 13** zeigt schematisch einige Verläufe der Streuintensität und die dazugehörigen Elektronendichteprofile.

Die beiden roten Linien gehören zu einer ideal glatten Grenzfläche. Der Abfall der Streuintensität kann über die FRESNEL-Reflektivität beschrieben werden. Das zugehörige Elektronendichteprofil zeigt einen scharfen Übergang zwischen den Medien.

Die grünen Linien beschreiben eine reale Grenzfläche, die eine gewisse Rauigkeit σ_r aufweist. Daher kann die Betrachtung dieser Grenzfläche nicht mehr über die FRESNEL'sche Reflektivität erfolgen. Die Elektronendichte einer rauen Grenzfläche nimmt beim Übergang von der Phase geringerer Elektronendichte zur Phase höherer Elektronendichte kontinuierlich zu. Dieser stetige Anstieg der Elektronendichte in der Grenzfläche wird über eine GAUß'sche Wahrscheinlichkeitsdichte $P(z)$ gemäß Formel (33) berücksichtigt. Die Streuintensität einer solchen rauen Grenzfläche nimmt, in Abhängigkeit des Wellenvektorübertrags q_z , stärker ab als die FRESNEL'sche Reflektivität. Je stärker die Rauigkeit, desto stärker der Abfall der Streuintensität.

$$P(z) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot \sigma_r} \cdot e\left(-\frac{z^2}{2 \cdot \sigma_r^2}\right) \quad (33)$$

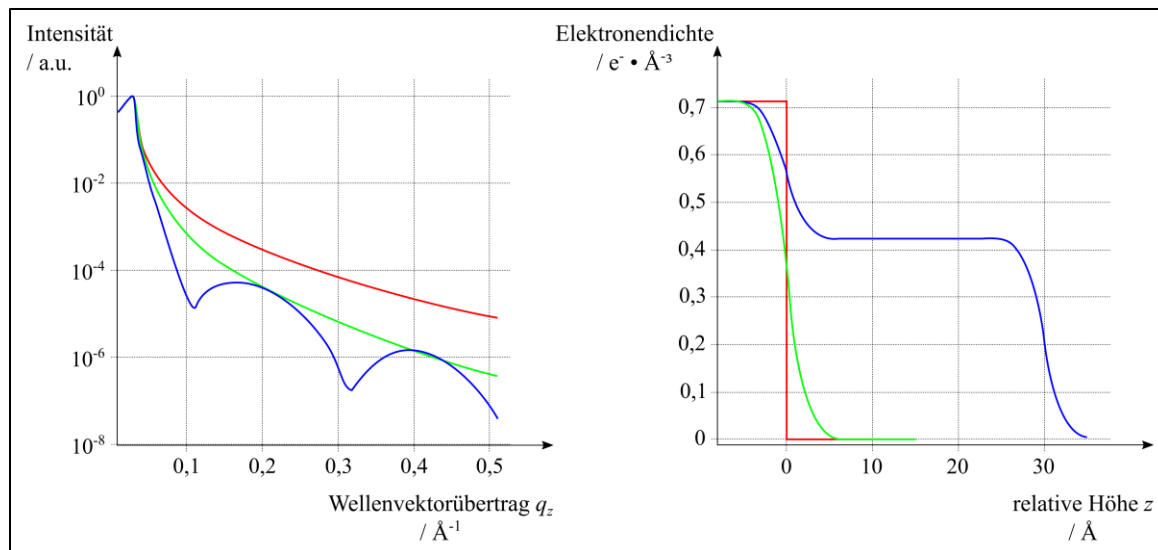


Abb. 13: Schematische Darstellung beispielhafter Intensitätsverläufe der Röntgenreflektivität und daraus berechnete Elektronendichteprofile

Die blauen Linien beschreiben den Fall, dass die Grenzfläche nicht einfach durch den Kontakt zwischen zwei nicht-mischbaren Medien gebildet wird, sondern dass zusätzlich eine Schicht an der Grenzfläche vorliegt.

In vorheriger Abb. 12 ist dieser Fall dadurch veranschaulicht, dass auf dem grau-gefärbten Untergrund eine blau-gefärbte Schicht aufliegt. Somit entstehen im gezeigten Fall zwei Grenzflächen, erstens zwischen Umgebungsluft und Schicht und zweitens zwischen Schicht und Substrat. Für diese beiden Grenzflächen müssen nun jeweils eigene Streugeometrien betrachtet werden, da die transmittierte Strahlung der oberen Grenzfläche zur eintreffenden Strahlung der darunter liegenden Schicht wird. In Folge der konstruktiven und destruktiven Interferenzen zwischen den Teilstrahlen eines solchen Mehrschicht-Systems werden bei der experimentellen Messung der Streuintensität Oszillationsmuster erhalten.

Die Auswertung der Reflektivität eines solchen Systems aus mehreren Grenzflächen kann über den von PARRATT entwickelten Algorithmus erfolgen.¹³⁸ Diese Methode kann jedoch nur verwendet werden, wenn die Rauigkeit einer Schicht signifikant kleiner als ihre Dicke ist. Nur dann können den einzelnen Schichten die korrekten Brechungsindices zugeordnet werden. Ist die Rauigkeit in derselben Größenordnung wie die Schichtdicke, muss ein anderes Modell, das sogenannte „Effektive Dichtemodell“ verwendet werden. Dieses generiert zunächst ein stetiges Dichtemodell, das dann wiederum in sehr dünne Schichten unterteilt werden kann, die über den Algorithmus nach PARRATT betrachtet werden können.

Alternativ kann die Beschreibung der Streuintensität auch auf Basis der sogenannten kinematischen Näherung gemäß Gleichung (34) erfolgen.

Diese Näherung basiert grundsätzlich auf der Betrachtung der Reflektivität in Abhängigkeit des Wellenvektorübertrags q_z und auf der FOURIER-Transformierten der Ableitung der Elektronendichte senkrecht zur Oberfläche $\rho(z)$. Da die FOURIER-Transformation jedoch nur im experimentell zugänglichen Bereich q_z durchgeführt werden kann, handelt es sich nur um eine nicht-exakte näherungsweise Beschreibung des Elektronendichteprofiles.^{131,133,137}

$$R(q_z) = R_F(q_z) \cdot \left| \frac{1}{\rho_\infty} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho(z)}{dz} \cdot e^{i \cdot q_z \cdot z} dz \right|^2 \quad (34)$$

Kap. 3.8. Oberflächenspannung gekrümmter Grenzflächen

Gemäß Kap. 2.2. ist die Oberflächenspannung ein Maß für das Bestreben eines Systems eine möglichst geringe Oberfläche aufzuweisen. Da eine Kugel im Vergleich zu ihrem Volumen die geringste Oberfläche aller geometrischen Objekte aufweist, sind Oberflächen realer Systeme nicht eben, sondern gekrümmt. Die Beschreibung einer solchen gekrümmten Grenzfläche kann allgemein über die Gleichungen nach YOUNG und LAPLACE erfolgen. Diese setzen die Krümmung der Grenzfläche über die Druckdifferenz Δp zwischen der konvexen (links) und der konkaven (rechts) Seite mit der Grenzflächenspannung σ_{st} in Verbindung. Nachfolgende **Abb. 14** zeigt schematisch eine solche gekrümmte Grenzfläche und die Bedeutung der Hauptkrümmungsradien.^{3,67,68,78,85,95}

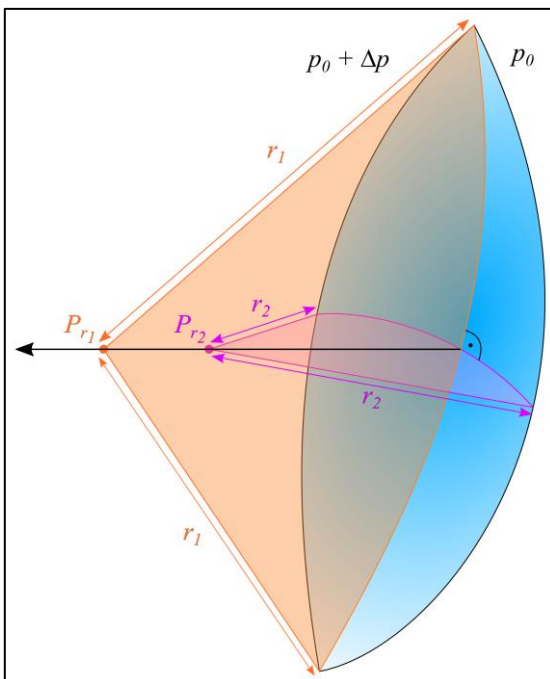


Abb. 14: Schematische Darstellung einer gekrümmten Grenzfläche und ihrer Hauptkrümmungsradien

Im einfachsten Fall handelt es sich um die sphärische Grenzfläche einer Kugel. Für solche Grenzflächen sind die Hauptkrümmungsradien immer gleich dem sphärischen Radius r_{sph} der Kugel, sodass die nachstehende Gleichung erhalten wird.

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \sigma_{st}}{r_{sph}} \quad (35)$$

Im Fall einer nicht ideal-sphärischen Grenzfläche müssen die Hauptkrümmungsradien getrennt voneinander betrachtet werden. Dies führt zu nachfolgender Formel mit den Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 .^{105–107,139–142}

$$\Delta p = \sigma_{st} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (36)$$

Kap. 3.8.1. Methode des hängenden Tropfens (*pendant drop tensiometry*)

Neben den bereits vorgestellten Methoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung an einer ebenen Grenzfläche, existieren auch verschiedene Methoden zur Betrachtung gekrümmter Grenzflächen. Die Methode des hängenden Tropfens basiert grundsätzlich auf der geometrischen Analyse der Kontur eines Tropfens, der an einer Kapillare hängt. Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit zusätzlich zur Grenzflächenspannung auch optische Informationen über die Grenzfläche zu erhalten. Darüber hinaus sind nicht nur Bestimmungen von Grenzflächenspannungen zwischen nicht-mischbaren Flüssigkeiten, sondern auch die Ermittlung von Oberflächenspannungen einer einzelnen Flüssigkeit möglich.^{67,95,105,106,139,143}

Nachfolgende **Abb. 15** zeigt schematisch das Messprinzip der Methode des hängenden Tropfens. Die Parametrisierung orientiert sich an einer Veröffentlichung von THIESSEN *et al.*¹⁰⁷ Basierend auf den zuvor erläuterten Formeln von LAPLACE und YOUNG kann die mathematische Beschreibung der beobachteten Kontur des hängenden Tropfens erfolgen.

Die Kontur des Flüssigkeitstropfens, der an der Öffnung einer Kapillare hängt, wird durch ein Kräftegleichgewicht zwischen der Erdanziehungskraft und der Grenzflächenspannung bestimmt. Während die Erdanziehungskraft senkrecht nach unten wirkt und eine Längendehnung bewirkt, ist die Grenzflächenspannung die treibende Kraft für das Aufrechterhalten der Kugelform.

Die unterschiedliche Form des Tropfens an verschiedenen Punkten der Grenzfläche kann auf den hydrostatischen Druck, der sich zwischen den betrachteten Punkten unterscheidet, zurückgeführt werden.

Im Umkehrschluss kann also auch der Druckunterschied Δp zwischen zwei Punkten der Grenzfläche gemäß nachfolgender Gleichung über den hydrostatischen Druck, in Abhängigkeit der Höhe z innerhalb des Tropfens, beschrieben werden.¹⁰⁵

$$\Delta p = \Delta \rho \cdot g \cdot z \quad (37)$$

Durch Gleichsetzen dieses Druckunterschieds mit der Druckdifferenz nach YOUNG und LAPLACE erhält man eine Formel, die die optisch bestimmbaren Parameter der Tropfenkontur mit experimentellen Parametern in Verbindung setzt.

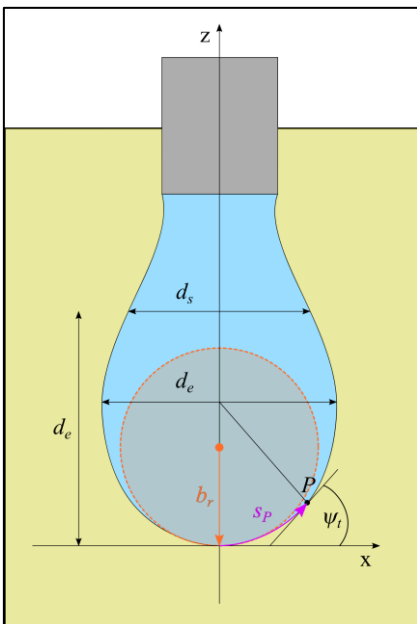


Abb. 15: Schematische Darstellung des Messprinzips der Methode des hängenden Tropfens
(*pendant drop tensiometry*)

Da die reale Kontur des Tropfens jedoch nicht einer einfachen gekrümmten Grenzfläche entspricht, muss eine komplexere Beschreibung des Systems erfolgen. Diese mathematische Beschreibung erfolgt über einen Satz aus Differentialgleichungen. Dies ermöglicht die Betrachtung der einzelnen Achsenkoordinaten der Grenzfläche. Besonders wichtig ist dabei die Gültigkeit der Annahme einer achsensymmetrischen Kontur des hängenden Tropfens. Gilt diese Achsensymmetrie können die folgenden Gleichungen (38a-c) verwendet werden, um eine vollständige Beschreibung der beobachteten Tropfenkontur zu erhalten.^{84,107,139,140,144}

$$\frac{d x}{d s_p} = \cos(\psi_t) \quad (38a)$$

$$\frac{d z}{d s_p} = \sin(\psi_t) \quad (38b)$$

$$\frac{d \psi_t}{d s_p} = \frac{2}{b_r} + \left(\frac{\Delta \rho \cdot g}{\gamma_{it}} \right) \cdot z - \frac{\sin(\psi_t)}{x} \quad (38c)$$

Da die analytische Lösung der Differentialgleichungen in der Anwendung eine hohe Rechenleistung, und damit eine gewisse Zeit, in Anspruch nehmen würde, werden numerische Lösungen der Formeln verwendet, um einen sogenannten Formfaktor H_f zu erhalten. Dies bietet in der Anwendung verschiedene Vorteile. Erstens wird die Theorie auch für schwache Computersysteme nutzbar. Zweitens ermöglicht die Verwendung von vereinfachten Lösungen eine bessere zeitliche Auflösung bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung des zu untersuchenden Systems.

In der realen Anwendung wird daher die nachfolgende Gleichung (39) verwendet. Diese setzt die Grenzflächenspannung des Systems über den Formfaktor H_f mit experimentellen Parametern und einem einfach zu bestimmenden Durchmesser des Tropfens d_e in Verbindung. Der Formfaktor wird aus der Tropfenkontur ermittelt, in dem die experimentell beobachtete Tropfenkontur mit tabellierten Lösungen des Differentialgleichungssystems verglichen wird. Bei einer Übereinstimmung der Konturen beschreiben dann die theoretischen Werte die Eigenschaften des zu untersuchenden Tropfens.^{105,107}

$$\gamma_{it} = \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot d_e^2}{H_f} \quad (39)$$

Diese Gleichung ähnelt der literaturbekannten Gleichung zur Beschreibung der BOND-Zahl β_B . Dabei handelt es sich um einen Parameter zur Beschreibung von Flüssigkeitstropfen, der als Verhältnis aus Gewichtskraft und Kraft der Oberflächenspannung eines Systems betrachtet werden kann. Auf Basis dieses Verhältnisses kann dann eine Abschätzung der Tropfenkontur für ein betrachtetes System erfolgen.¹⁴⁵

$$\beta_B = \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot b_r^2}{\gamma_{it}} \quad (40)$$

Durch die Kombination der Gleichungen (39) und (40) kann die nachfolgende Gleichung erhalten werden. Dabei handelt es sich um eine Beschreibung des Formfaktors für die Kontur eines hängenden Tropfens auf Basis der BOND-Zahl, des Radius der ursprünglichen sphärischen Kugel b_r und des maximalen horizontalen Durchmessers des hängenden Tropfens d_e . Der Formfaktor hängt wie zu erwarten maßgeblich davon ab, wie stark die Tropfenkontur auf Grund der Gravitationskraft von der sphärischen Kontur abweicht.

$$H_f = -\beta_B \cdot \left(\frac{d_e}{b_r}\right)^2 \quad (41)$$

Kap. 3.8.2. Konturenanalyse entleerter Kapseln (*pendant capsule elastometry*)

Zusätzlich zur Bestimmung der Grenzflächenspannung kann die Methode des hängenden Tropfens auch verwendet werden, um die viskoelastischen Eigenschaften von monomolekularen Adsorptionsfilmen an der Grenzfläche zu bestimmen.

In der Literatur ist bekannt, dass solche Informationen aus der Analyse von dehnrheologischen Oszillationsexperimenten erhalten werden können.^{15,40,41,84,89,95} Dazu wird periodisch ein Teil des Tropfenvolumens aus dem hängenden Tropfen entnommen und diesem wieder zugeführt, sodass die Veränderung der Grenzflächenspannung während der dadurch erzeugten periodischen Oberflächenvergrößerung und -verkleinerung beobachtet werden kann. Die Analyse solcher Oszillationsexperimente ist jedoch nicht mehr möglich, sobald es sich bei der zu untersuchenden Adsorptionsschicht an der Grenzfläche nicht um einen flüssig-analogen Adsorptionsfilm, sondern um eine feste Membran handelt. Betrachtet man einen solchen Fall einer festen Membran um einen Flüssigkeitstropfen, kann auch von einer Kapsel gesprochen werden.

Eine neuartige Methode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von festen Kapselmembranen ist die Untersuchung des Verhaltens der Hülle bei Entzug des inneren Kapselvolumens. Dazu wird der mit Flüssigkeit gefüllten Kapsel kontinuierlich das innere Flüssigkeitsvolumen entzogen und die auftretenden Veränderungen der Kapselform und die mögliche Ausbildung von Falten in der Membran werden beobachtet.^{146–149}

Grundsätzlich basiert diese Methode der Konturenanalyse einer entleerten Kapsel auf der Beschreibung über klassische Hülltheorien für achsensymmetrische Membranen. Durch die Anpassung verschiedener Parameter zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften einer solchen Membran kann eine theoretische Kapselkontur erhalten werden, die mit der experimentell beobachteten Kontur verglichen werden kann.

Bei Übereinstimmung der Konturen beschreiben die eingesetzten Parameter die Eigenschaften der realen zu untersuchenden Grenzflächenmembran.

Der Analyseprozess lässt sich in verschiedene Teilschritte gliedern. Zur besseren Veranschaulichung dieser Schritte zeigt **Abb. 16** schematisch das Messprinzip der Methode der Konturenanalyse entleerter Kapseln. Die Parametrisierung orientiert sich an den Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. J. KIERFELD für Theoretische Physik I an der Technischen Universität Dortmund, die diese Methode entwickelt hat.

Im ersten Teilschritt (vgl. Abb. 16 (A)) wird die undeformierte Kapsel im Ausgangszustand betrachtet. Diese wird zunächst über die Theorie von YOUNG und LAPLACE beschrieben, die Kapselkontur beruht demnach auf dem Kräftegleichgewicht zwischen Gravitationskraft und Grenzflächenspannung. Diese Betrachtung basiert darauf, dass sich die feste Membran um einen Tropfen bildet, der zunächst Eigenschaften einer reinen Flüssigkeit aufweist und dessen Kontur entsprechend beschrieben werden kann. Die Bildung der Grenzflächenmembran erfolgt dann „stressfrei“, also ohne die Bildung von inneren Spannungen, die zu einer Verformung der Kapselkontur führen könnten. Durch Variation der freien Parameter für den Druck im Inneren der Kapsel p und die Grenzflächenspannung γ_{it} wird eine theoretische Tropfenkontur erhalten, die mit der experimentell beobachteten verglichen werden kann. Bei einer Übereinstimmung zwischen den Konturen können somit die Werte für das zu untersuchende System erhalten werden.

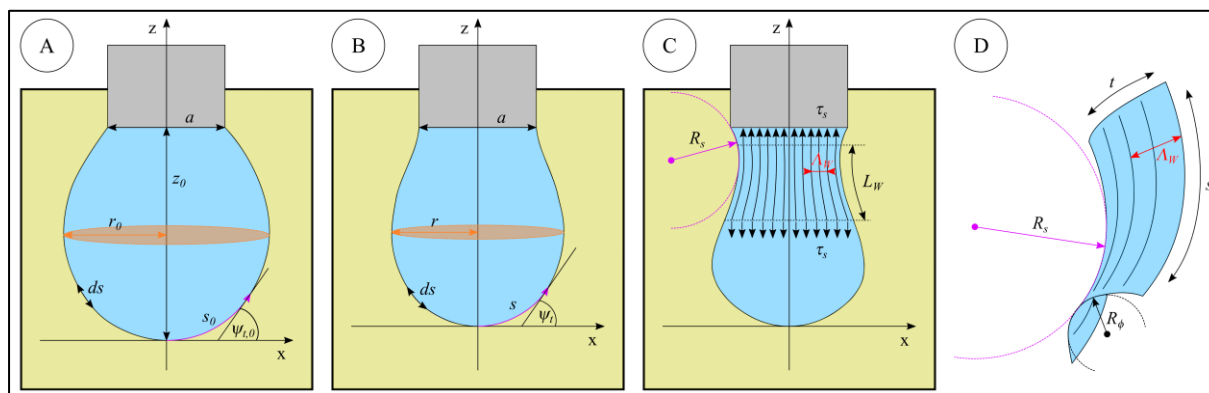


Abb. 16: Schematische Darstellung des Messprinzips der Methode entleerter Kapseln
 (*pendant capsule elastometry*)

Im zweiten Teilschritt (vgl. Abb. 16 (B)) wird die Kapselkontur während des anfänglichen Entzugs des inneren Flüssigkeitsvolumens betrachtet. Die dabei auftretende Deformation kann in eine meridionale Dehnung λ_s und eine äquatoriale Dehnung λ_ϕ aufgeteilt werden. Diese beiden Dehnungsanteile lassen sich gemäß nachfolgender Formeln (42a) und (42b) über die Betrachtung der Bogenlänge s und des horizontalen Radius r beschreiben.

Da es sich bei einer Dehnung um eine relative Veränderung handelt, werden diese Parameter stets im Verhältnis zwischen den Werten für die Kapselkontur in Folge der Entleerung und den Werten der ursprünglichen Kapselkontur ausgedrückt.

$$\lambda_s = \frac{d s}{d s_0} \quad (42a)$$

$$\lambda_\phi = \frac{r}{r_0} \quad (42b)$$

Basierend auf den HOOKE'schen Gesetzen können aus diesen Dehnungen die entsprechend wirkenden meridionalen Spannungen τ_s und die äquatorialen Spannungen τ_ϕ berechnet werden. Mathematisch erfolgt deren Beschreibung über die nachstehenden Gleichungen (43a) und (43b). In dieser Beschreibung tauchen auch erstmals Parameter zur Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächenmembran, nämlich der zweidimensionale Elastizitätsmodul E_{2D} , auch YOUNG-Modul genannt, und die zweidimensionale POISSON-Zahl ν_{2D} , auf. Die Grenzflächenspannung des Systems γ_{it} hat weiterhin einen Einfluss auf die Kontur, sodass sie nicht vernachlässigt werden darf.

$$\tau_s = \frac{E_{2D}}{1 - \nu_{2D}^2} \cdot \frac{1}{\lambda_\phi} \cdot [(\lambda_s - 1) + \nu_{2D} \cdot (\lambda_\phi - 1)] + \gamma_{it} \quad (43a)$$

$$\tau_\phi = \frac{E_{2D}}{1 - \nu_{2D}^2} \cdot \frac{1}{\lambda_s} \cdot [(\lambda_\phi - 1) + \nu_{2D} \cdot (\lambda_s - 1)] + \gamma_{it} \quad (43b)$$

Analog zu den Betrachtungen eines reinen Flüssigkeitstropfens nach YOUNG und LAPLACE, bei dem die Tropfenkontur aus dem Kräftegleichgewicht zwischen Gravitation und Grenzflächenspannung bestimmt wird, muss auch die Kapsel zwei mathematische Bedingungen erfüllen, um sich in einem Gleichgewichtszustand zu befinden. Diese Bedingungen werden mathematisch über die beiden nachstehenden Gleichungen (44a) und (44b) beschrieben.

$$0 = - \frac{\cos(\psi)}{r} \cdot \tau_\phi + \frac{1}{r} \cdot \frac{d r \cdot \tau_s}{d s} \quad (44a)$$

$$p - \Delta\rho \cdot g \cdot z = \kappa_\phi \cdot \tau_\phi + \kappa_s \cdot \tau_s \quad (44b)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen für das zu untersuchende Probensystem werden numerische Lösungen für dieses Differentialgleichungssystem gesucht. Dazu werden die drei freien Parameter, nämlich der zweidimensionale Kompressionsmodul K_{2D} , die zweidimensionale POISSON-Zahl ν_{2D} und der Druck im Inneren der Kapsel p variiert.

Für den zweidimensionalen Kompressionsmodul gilt der nachstehende Zusammenhang mit dem YOUNG-Modul und der zweidimensionalen POISSON-Zahl.

$$K_{2D} = \frac{E_{2D}}{2 \cdot (1 - \nu_{2D})} \quad (45)$$

Durch den Vergleich zwischen der theoretischen Kapselkontur auf Basis der gewählten Parameter und der experimentell beobachteten Kapselkontur können dann die für das Probensystem zutreffenden Werte ermittelt werden.

Der dritte Teilschritt basiert auf der Ausbildung von Falten (vgl. Abb. 16 (C)) bei fortschreitendem Entzug des inneren Flüssigkeitsvolumens. Die gezeigte Ausbildung von Falten parallel zur senkrechten Achse führt dazu, dass die äquatoriale Spannung in der Kapselmembran vollständig abgebaut wird. Dementsprechend kann τ_ϕ als Null genähert werden, sodass sich ein vollständig neuer Satz aus Formeln zur Beschreibung der Kapselkontur während der Ausbildung von Falten ergibt. Auch die Analyse dieses Formelsatzes, der im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit dargestellt wird, basiert auf der numerischen Lösung von Differentialgleichungen. Wie zuvor erläutert werden die drei freien Parameter so lange variiert, bis sich eine Übereinstimmung zwischen theoretisch berechneter und experimentell beobachteter Kapselkontur ergibt.

Zusätzlich zu den bisherigen Parametern zur Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften der Kapselmembran, kann mit Hilfe der Methode entleerter Kapseln auch der Biegemodul der Grenzflächenmembran bestimmt werden. Dazu wird im vierten Teilschritt (vgl. Abb. 16 (C, D)) nicht mehr die gesamte Kapselkontur, sondern nur noch der Bereich, in dem sich Falten bilden, analysiert. Betrachtet man diesen Bereich der Faltenbildung genauer, fällt auf, dass sowohl in meridionaler, als auch in äquatorialer Richtung eine Krümmung der Grenzfläche vorliegt. Darüber hinaus kann, wie bereits zuvor erwähnt, angenommen werden, dass nur noch eine meridionale Spannung auf die Grenzflächenmembran wirkt, da die umlaufende Spannung τ_ϕ vollständig durch die Bildung der Falten abgebaut wird.

Die genaue Beschreibung der Falten kann erfolgen, wenn die verschiedenen Beiträge zur Deformationsenergie gegeneinander ausgeglichen werden.

Dazu definiert man zunächst die lokalen Belastungen ε_s in meridionaler Richtung und ε_ϕ in umlaufender Richtung gemäß nachfolgender Gleichungen (46a) und (46b).

$$\varepsilon_s = \left| \frac{d r}{d s} \right| - 1 \quad (46a)$$

$$\varepsilon_\phi = \left| \frac{d r}{d t} \right| - 1 \quad (46b)$$

Da diese Belastungen entgegengesetzt zu den meridionalen Spannungen τ_s und den umlaufenden Spannungen τ_ϕ wirken, lässt sich durch Betrachtung dieser vier Kräfte der Anteil der Dehnungsenergie W_S berechnen. Die genaue Berechnung wird im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt und kann in den entsprechenden Fachartikeln nachgelesen werden. Der Anteil der Biegeenergie W_B wird primär von den vorliegenden Krümmungen im Bereich der Falten beeinflusst und kann daher auf Basis der Krümmungen in meridionaler Richtung κ_s und in umlaufender Richtung κ_ϕ berechnet werden.

Wie bereits zuvor erwähnt, kann die Bildung der Falten über die Beiträge der Dehnungsenergie und der Biegeenergie zur Deformationsenergie beschrieben werden. Ist die Summe aus den beiden Anteilen negativ, so ist die Bildung von Falten energetisch bevorzugt. Gleichzeitig ist die umlaufende Spannung τ_ϕ gleich Null, oder sogar negativ, wenn Falten gebildet werden. Im Resultat kann die nachfolgende Gleichung (47) erhalten werden, um diese Betrachtungen mathematisch zu beschreiben.

$$\tau_\phi(\Lambda_W) = -\tau_s \cdot \frac{\Lambda_W^2}{4 \cdot L_W^2} - B_M \cdot \frac{\Lambda_W^2}{4 \cdot \pi^2} \cdot \left(\frac{4 \cdot \pi^2}{\Lambda_W^2} - \frac{1}{R_\phi^2} \right)^2 \quad (47)$$

Auf Basis dieser Formel kann dann eine mathematische Beschreibung der Wellenlänge der Falten Λ_W erfolgen. Gilt zusätzlich die Annahme, dass der Hauptkrümmungsradius in umlaufender Richtung R_ϕ deutlich größer als die Wellenlänge der Falten ist, kann nachfolgende Gleichung (48) als ausreichende Näherung verwendet werden.

$$\Lambda_W = \left(\frac{16 \cdot \pi^2 \cdot B_M \cdot L_W^2}{\tau_s} \right)^{1/4} \quad (48)$$

Die Wellenlänge der Falten Λ_W kann, genauso wie die Länge des Bereiches, in dem sich Falten ausbilden L_W , in erster Näherung aus den optischen Aufnahmen der experimentell beobachteten Kapselkontur ermittelt werden. Da die meridionale Spannung τ_s aus dem Fit-Prozess zur Beschreibung der Kapselkontur während der Entleerung bekannt ist, ist die einzige Unbekannte in dieser Formel der Biegemodul B_M . Durch Umstellen der Gleichung kann also der Biegemodul der Grenzflächenmembran erhalten werden.

Als zusätzliches Ergebnis der Methode entleerter Kapseln kann auch die Dicke der Grenzflächenmembran abgeschätzt werden. Dabei handelt es sich jedoch nicht um ein direktes Ergebnis der Methode, sondern um eine Berechnung der Membrandicke H_0 auf Basis der erhaltenen Parameter gemäß nachfolgender Formel, die über klassische Hülltheorien hergeleitet werden kann.

$$B_M = \frac{E_{2D} \cdot H_0^2}{12 \cdot (1 - \nu_{3D}^2)} \quad (49)$$

Kap. 3.9.1. Methode des rotierenden Tropfens (*spinning drop tensiometry*)

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Grenzflächenspannung gekrümmter Grenzflächen ist die Methode des rotierenden Tropfens. Vergleichbar zur Methode des hängenden Tropfens, basiert auch diese Methode auf der Analyse der Kontur eines Tropfens.^{67,105–107,142,143,150–152}

Das zu untersuchende System aus zwei nicht-mischbaren Flüssigkeiten wird in eine dünne Kapillare gegeben. Dabei gilt es zu beachten, dass die Phase mit der höheren Dichte das umgebende Medium darstellt und darin ein Tropfen des Mediums mit der geringeren Dichte erzeugt wird. Wird nun die Kapillare in eine Rotation um ihre Längsachse versetzt, wird die Kontur des Flüssigkeitstropfens über ein Kräftegleichgewicht bestimmt. Nachfolgende **Abb. 17** zeigt schematisch dieses Messprinzip der Methode des rotierenden Tropfens. In Folge der Rotation um die Längsachse wirkt eine Zentrifugalkraft auf den Flüssigkeitstropfen ein. Diese Kraft bewirkt eine längliche Verformung des Tropfens. Im Gegensatz dazu wirkt die Grenzflächenspannung, die eine Beibehaltung der sphärischen Ursprungsgestalt bewirkt. Unter der Annahme, dass die auf den Flüssigkeitstropfen wirkende Gravitationskraft, im Vergleich zur Zentrifugalkraft durch die Rotationsbewegung, vernachlässigbar gering ist, wird die Tropfengestalt ausschließlich durch das Kräfte-Gleichgewicht zwischen Zentrifugalkraft und Grenzflächenspannung bestimmt. Über die optische Beobachtung der Tropfenkontur kann bei bekannten experimentellen Bedingungen zur Beschreibung der Zentrifugalkraft die Bestimmung der Grenzflächenspannung des zu untersuchenden Systems erfolgen.

Die mathematische Beschreibung dieses Zusammenhangs basiert grundsätzlich auf den Formeln zur Beschreibung der Grenzflächenspannung einer nicht sphärisch gekrümmten Grenzfläche von LAPLACE und YOUNG. Die Druckdifferenz Δp an einem Punkt der Grenzfläche kann für die Methode des rotierenden Tropfens über nachfolgende Gleichung (48) beschrieben werden.

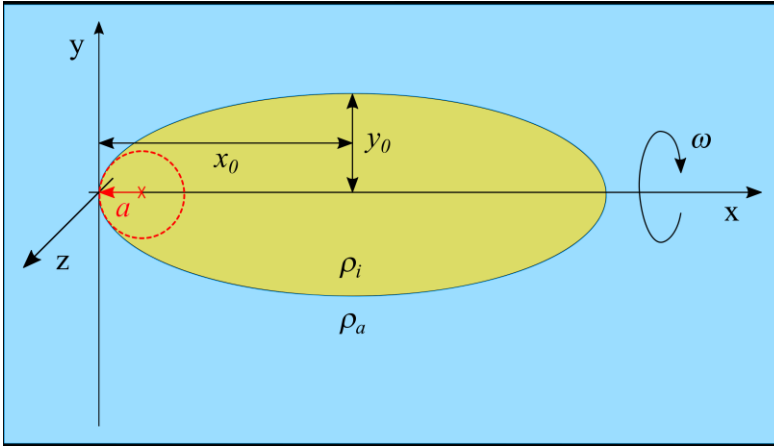


Abb. 17: Schematische Darstellung des Messprinzips der Methode des rotierenden Tropfens
(*spinning drop tensiometry*)

Der erste Term dieser Gleichung entspricht der Beschreibung der Druckdifferenz für eine ideal-sphärische Tropfengestalt, sodass der sphärische Krümmungsradius a_{xyz} des Tropfens im Ursprung verwendet werden muss. Der zweite Term spiegelt die Zentrifugalkraft, die auf den betrachteten Punkt des Tropfens wirkt, wieder. Dafür sind die Rotationsgeschwindigkeit ω_{rot} und der relative Abstand des betrachteten Grenzflächenpunktes in Bezug auf die Rotationsachse entscheidend.

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \gamma_{it}}{a_{xyz}} - \frac{\Delta \rho \cdot \omega_{rot}^2 \cdot y^2}{2} \quad (50)$$

Die so erhaltene Druckdifferenz für einen Grenzflächenpunkt steht im Gleichgewicht mit der Druckdifferenz für eine nicht sphärisch gekrümmte Grenzfläche nach YOUNG und LAPLACE. Durch Gleichsetzen der beiden Formeln kann folgende Gleichung (51) erhalten werden, die die Grenzflächenspannung des zu untersuchenden Systems in Abhängigkeit experimenteller Parameter und eines dimensionslosen Formfaktors α_f beschreibt.

$$\alpha_f = \frac{\Delta \rho \cdot \omega_{rot}^2 \cdot a_{xyz}^3}{2 \cdot \gamma_{it}} \quad (51)$$

Mathematische Betrachtungen, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird, führen zu nachfolgender Formel (52), die den Krümmungsradius im Ursprung a_{xyz} in Bezug zu einem theoretischen Radius r_V einer Kugel, die dasselbe Volumen wie der zu untersuchende Tropfen besitzt, setzt.¹⁴²

$$\frac{r_V}{a_{xyz}} = \left[\frac{2 \cdot (x_0 - 1)}{\alpha_f} \right]^{1/3} \quad (52)$$

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung erfolgt nicht direkt über diese Formel, jedoch soll sie stellvertretend verwendet werden, um den Analyseprozess zu veranschaulichen. Der Methode des rotierenden Tropfens liegen verschiedene theoretische Modelle zu Grunde, auf Basis derer die Analyse der experimentell beobachteten Tropfenkontur und damit die Bestimmung der Grenzflächenspannung erfolgt. Diese Modelle unterscheiden sich primär in der Annahme der Grundstruktur des Flüssigkeitstropfens und sind daher stark vom Formfaktor α_f abhängig.¹⁴²

Im Bereich vernachlässigbarer Unterschiede zwischen Tropfenkontur und ideal-sphärischen Gestalt kann der Formfaktor zu Null genähert werden und eine einfache Bestimmung der Grenzflächenspannung auf Basis der Formeln nach YOUNG und LAPLACE ist möglich.

Für Werte des Formfaktors im Bereich $0 < \alpha_f < 16/27$ handelt es sich bei der Kontur des Tropfens um eine Ellipse. Daher muss die Tropfenkontur bestimmt werden, indem elliptische Integrale gelöst werden. Der obere Grenzwert von $\alpha_f = 0,59259$ stellt zwei verschiedene Grenzwerte dar. Erstens gilt die Theorie von CAYIAS, SCHECHTER und WADE nur bei Werten des Formfaktors kleiner als dieser Grenzwert.¹⁵² Zweitens kann dieser Wert als ein Länge-zu-Breite-Verhältnis des Flüssigkeitstropfens von 3,5 veranschaulicht werden. Oberhalb dessen kann der Flüssigkeitstropfen als Zylinder mit sphärischen Kappen beschrieben werden, da die längliche Verformung durch die Zentrifugalkraft entsprechend stark ist.

Im Bereich sehr starker Längsverformungen kann in guter Näherung die von VONNEGUT postulierte Gleichung (53) verwendet werden, um die Grenzflächenspannung zu bestimmen. Bei bekannten experimentellen Rahmenbedingungen muss aus der optischen Analyse der Tropfenkontur nur die Höhe des mittleren Zylinders bestimmt werden. Die Gültigkeit dieser Formel wird auch durch die mathematisch exaktere Lösung über die elliptischen Integrale bestätigt.^{105,142,151,153}

$$\gamma_{it} = \frac{\Delta\rho \cdot \omega_{rot}^2 \cdot y_0^3}{4} \quad (53)$$

In der experimentellen Anwendung wäre insbesondere die Lösung der elliptischen Integrale zu aufwendig, als das eine kontinuierliche Bestimmung der Grenzflächenspannung während der Messung, auf Basis der vollständigen Methode nach CAYIAS, SCHECHTER und WADE, möglich wäre. Um den Rechenaufwand während der Messungen signifikant zu verringern, erfolgt die optische Analyse der Tropfenkontur durch einen Vergleich mit tabellierten Werten für den Formfaktor α_f .

Kap. 3.9.2. Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach BARTHÈS-BIESEL

Zusätzlich zur Bestimmung der Grenzflächenspannung, kann die Methode des rotierenden Tropfens auch verwendet werden, um die viskoelastischen Eigenschaften von Grenzflächenfilmen zu bestimmen. Dazu sind in der Literatur zwei verschiedene Methoden bekannt.

Einerseits können dehnreologische Oszillationsexperimente durchgeführt werden, um die viskoelastischen Eigenschaften flüssig-analoger Adsorptionsfilme zu ermitteln.⁸⁴ Dabei wird periodisch die Rotationsgeschwindigkeit der Kapillare verändert und die Veränderung der Grenzflächenspannung in Relation zur periodischen Vergrößerung und -verkleinerung der Oberfläche beobachtet. Von besonderem Vorteil ist, dass Volumen des Flüssigkeitstropfens während dieses Prozesses konstant bleibt. In Kombination mit der Methode des hängenden Tropfens erhält man zwei Methoden zur Durchführung dehnreologischer Oszillationsexperimente, die eine Veränderung der Oberfläche auf unterschiedliche Wege herbeiführen. Sobald es sich bei dem untersuchten System nicht mehr um einen Flüssigkeitstropfen mit flüssig-analogem Adsorptionsfilm handelt, können solche Oszillationsexperimente jedoch nicht mehr verwendet werden, da die grundlegenden Modelle dann ihre Gültigkeit verlieren. Daher muss die Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften einer festen Grenzflächenmembran mit Hilfe der Methode des rotierenden Tropfens über andere Methoden erfolgen.

Eine solche Methode ist die Bestimmung des Elastizitätsmoduls E_s , auch YOUNG-Modul genannt, mit Hilfe der Methode nach BARTHÈS-BIESEL. Grundsätzlich basiert diese Methode auf der Untersuchung der Kapseldeformation in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit, und damit in Abhängigkeit der wirkenden Zentrifugalkraft. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Methode nur für kleine Deformationen gültig ist. Nachfolgende **Abb. 18** zeigt schematisch das Messprinzip für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach BARTHÈS-BIESEL unter Nutzung der Methode des rotierenden Tropfens. Die Parametrisierung orientiert sich an den Fachartikeln von D. BARTHÈS-BIESEL.^{86,154–156}

In Übereinstimmung mit den vorherigen Betrachtungen zur Bestimmung der Grenzflächenspannung wird angenommen, dass die Einwirkung der Gravitationskraft auf die Kapsel, im Vergleich zum Einfluss der Zentrifugalkraft, vernachlässigbar gering ist. Dies ermöglicht, unter der zusätzlichen Annahme einer geringen Deformation der Kapsel, die Beschreibung der Kapsel über eine lineare Theorie einer elastischen Hülldeformation nach FLÜGGE. Zusätzlich wird durch die Vernachlässigung der Gravitationskraft eine Achsensymmetrie der Kapselkontur um die Rotationsachse erhalten.

Zunächst wird die Kapselhülle über ihre sphärische Ursprungsgestalt im undeformierten Zustand beschrieben. In Folge der Druckdifferenz zwischen Innen- und Außenseite der Grenzfläche nach LAPLACE und YOUNG und in Folge der Krafteinwirkung durch die Rotation der Kapillare wirkt nun eine Belastung q_{Ap} auf die Kapseloberfläche. Diese Belastung kann mathematisch gemäß nachfolgender Gleichung (54) beschrieben werden.

$$q_{\Delta p} = \left(p_{ex} + \frac{1}{2} \cdot \Delta\rho \cdot \omega_{rot}^2 \cdot a_{sph}^2 \cdot \sin^2(\varphi_{pol}) \right) \cdot \mathbf{n} \quad (54)$$

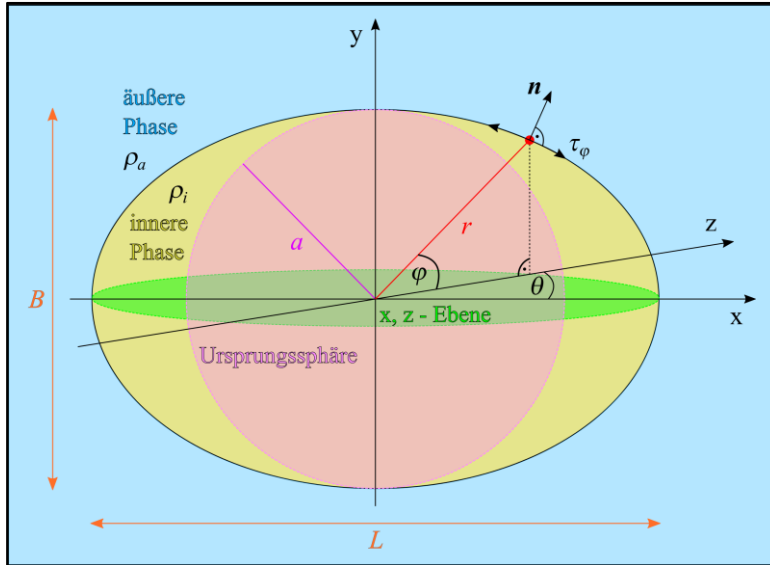


Abb. 18: Schematische Darstellung des Messprinzips der Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach BARTHÈS-BIESEL

Die Annahme einer sehr dünnen Kapselmembran erlaubt die Vereinfachung der wirkenden dreidimensionalen elastischen Spannungen zu zweidimensionalen Spannungen T_i entlang der Oberfläche der Kapsel. Wird nun zusätzlich die Gültigkeit linearer HOOKE'scher Gesetze vorausgesetzt, können die Dehnungsanteile in meridionaler Richtung $\varepsilon_{\varphi_{pol}}$ und in umlaufender Richtung $\varepsilon_{\theta_{azi}}$ gemäß nachfolgender Gleichungen auf Basis der zweidimensionalen Spannungen in den entsprechenden Richtungen beschrieben werden. In diesen Gleichungen werden auch Parameter zur Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften der Kapselmembran, nämlich der YOUNG-Modul E_s und die zweidimensionale POISSON-Zahl ν_s , verwendet.

$$\varepsilon_{\varphi_{pol}} = \frac{(T_{\varphi_{pol}} - \nu_s \cdot T_{\theta_{azi}})}{E_s} \quad (55a)$$

$$\varepsilon_{\theta_{azi}} = \frac{(T_{\theta_{azi}} - \nu_s \cdot T_{\varphi_{pol}})}{E_s} \quad (55b)$$

Mathematische Betrachtungen, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird, verwenden einen Faktor α , der das Verhältnis zwischen den Zentrifugalkräften und den elastischen Spannungen beschreibt.

Gemäß den getroffenen Annahmen muss dieser Faktor positive Werte, die signifikant kleiner als Eins sind, annehmen. Nachfolgende Gleichung (56) zeigt die mathematische Beschreibung dieses Faktors.

$$\alpha_{rel} = \frac{-\Delta\rho \cdot \omega_{rot}^2 \cdot a_{sph}^3}{E_s} \quad (56)$$

Auf Basis dieses Faktors und der allgemeinen Betrachtung der Deformation als Änderung der Längen- und Breitenverhältnisse gemäß nachstehender Gleichung (57), auch TAYLOR-Parameter genannt, wird Gleichung (58) erhalten. Diese beschreibt die Deformation der Kapsel in Abhängigkeit experimenteller Parameter und in Abhängigkeit der Parameter E_s und ν_s , zur Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften der Kapselmembran.^{60,61,86,92,94}

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (57)$$

$$D = -\frac{-\Delta\rho \cdot \omega_{rot}^2 \cdot a_{sph}^3}{16 \cdot E_s} \cdot (5 + \nu_s) \quad (58)$$

Da es sich bei Gleichung (58) um eine Gleichung mit zwei Unbekannten handelt, müssen Informationen über einen der beiden Parameter aus anderen Methoden gewonnen werden. Da die Werte für die POISSON-Zahl von den Eigenschaften der zugehörigen Grenzflächenmembran abhängig sind, können für die POISSON-Zahl auch Werte angenommen werden, um auf Basis dessen dann den Elastizitätsmodul berechnen zu können. Dieses Verfahren sollte jedoch nur als Näherung verwendet werden.

Darüber hinaus kann gemäß Kap. 3.8.2. Gleichung (45) ein mathematischer Zusammenhang zwischen zweidimensionalem Kompressionsmodul K_{2D} , dem Elastizitätsmodul E_s ($\equiv E_{2D}$) und der POISSON-Zahl ν_s ($\equiv \nu_{2D}$) hergestellt werden.

Somit kann eine beliebige Methode zur Bestimmung des Kompressionsmoduls genutzt werden und man erhält durch Kombination von Gleichung (45) und Gleichung (58) ein mathematisch lösbares Problem aus zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten.^{102,113,155}

Darüber hinaus können auch die beiden nachfolgenden Gleichungen (59) und (60) verwendet werden, um Umrechnungen zwischen den Parametern zur Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften von zweidimensionalen Grenzflächenmembranen durchzuführen.¹⁰²

Gleichung (59) stellt den Elastizitätsmodul E_s und die POISSON-Zahl ν_{2D} mit dem zweidimensionalen Speichermodul μ' aus der Scherrheologie in Verbindung.

Somit können scherrheologische Messungen mit der Methode nach BARTHÈS-BIESEL kombiniert werden, um durch Verwendung von Gleichung (58) und Gleichung (59) ebenfalls ein mathematisch lösbares Problem aus zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten zu erhalten.^{86,92}

$$\mu' = \frac{E_s}{2 \cdot (1 + \nu_{2D})} \quad (59)$$

Gleichung (60) hingegen beinhaltet nicht den Elastizitätsmodul, sondern setzt den Kompressionsmodul K_{2D} mit dem Speichermodul μ' und der POISSON-Zahl ν_{2D} in Verbindung. Somit kann eine beliebige Methode zur Bestimmung des Kompressionsmoduls mit scherrheologischen Messungen kombiniert werden, um die POISSON-Zahl zu erhalten. Diese, aus zwei unabhängigen Methoden experimentell ermittelte, POISSON-Zahl kann dann verwendet werden, um mit Hilfe der Methode nach BARTHÈS-BIESEL den Elastizitätsmodul zu ermitteln.

$$\nu_{2D} = \frac{K_{2D} - \mu'}{K_{2D} + \mu'} \quad (60)$$

Kap. 3.10. Analyse der dynamischen Lichtstreuung (DLS)

Zusätzlich zur Untersuchung der Grenzfläche, kann auch eine experimentelle Untersuchung der Subphase der zu untersuchenden Systeme erfolgen. Eine mögliche Methode ist die Analyse der dynamischen Lichtstreuung. Diese ermöglicht die Detektion von kolloidalen Aggregaten innerhalb der Volumenphase und kann Informationen über die Struktur und die Zusammensetzung dieser Aggregate liefern. Auf Grund der verwendeten elektromagnetischen Strahlung im UV/VIS-Bereich können jedoch nur Partikel ab einer Größe von wenigen Nanometern beobachtet werden.^{67,98,157-161}

Grundsätzlich basiert die Analyse der dynamischen Lichtstreuung auf der Wechselwirkung der eintreffenden elektromagnetischen Strahlung mit den elektrischen Dipolen der Moleküle und Atome der zu untersuchenden kolloidalen Partikel. Die Induktion oszillierender elektrischer Dipole durch die elektromagnetische Strahlung wird auch als elastische Streuung bezeichnet. Die Schwingung der Dipole setzt selbst elektromagnetische Strahlung frei, die dann von einem Detektor beobachtet werden kann.

Bei der Methode der dynamischen Lichtstreuungsanalyse wird das Streulicht der Probe, über einen kurzen Zeitraum hinweg, unter einem, in Bezug auf die Richtung der eintreffenden Strahlung, festen Winkel beobachtet.

Durch die innerhalb der Probe stattfindende BROWN'sche Molekularbewegung werden Zeitabhängige Fluktuationen $I(t)$ um die mittlere Intensität des Streulichts $\langle I(t) \rangle$ beobachtet. Nachfolgende Gleichung (61) beschreibt diesen Verlauf der Streulichtintensität.

$$\langle I(t) \rangle = \lim_{t_{ges} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{ges}} \cdot \int_0^{t_{ges}} I(t) dt \quad (61)$$

Die Auswertung dieser Intensitätsfluktuationen erfolgt über eine Autokorrelationsfunktion $C(\tau_{AK})$. Diese betrachtet das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen der Streulichtintensität zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t und $t + \tau_{AK}$, wobei τ_{AK} als Korrelationsintervall bezeichnet wird und im Bereich von μs – ms liegt. Eine maximale Übereinstimmung von Eins wird erhalten, wenn $\tau_{AK} = 0 \mu\text{s}$ beträgt, sodass hier der Wert der Autokorrelation ebenfalls maximal wird. Je größer nun der zeitliche Abstand τ_{AK} zwischen den beiden Streulichtintensitäten ist, desto geringer ist das Ausmaß der Übereinstimmung und desto geringer ist der Wert der Autokorrelation. Diese abfallende Autokorrelationsfunktion $C(\tau_{AK})$ kann nun mathematisch beschrieben werden.

Da die BROWN'sche Molekularbewegung maßgeblich von der Größe der betrachteten Partikel abhängig ist, sind auch die resultierenden Intensitätsfluktuationen stark von der Partikelgröße abhängig. Allgemein kann gesagt werden, dass kleine Partikel zwar eine stärkere Fluktuation in Abhängigkeit der Zeit aufweisen, die Amplitude der Fluktuationen ist aber geringer. Im Gegensatz dazu zeigen große Partikel starke Fluktuationen in der Intensität, diese sind jedoch weniger von der Zeit abhängig. Im Resultat zeigen kleine Partikel eine Autokorrelationsfunktion, die bereits bei kleinen Werten für τ_{AK} abfällt und einen starken Abfall zeigt. Große Partikel besitzen bei kleinen Zeitintervallen weiterhin eine hohe Übereinstimmung in der Streulichtintensität und die Korrelationsfunktion nimmt weniger stark in Abhängigkeit von τ_{AK} ab.

Im einfachsten Fall einer monodispersen Größenverteilung der kolloidalen Partikel handelt es sich um eine exponentiell abfallende Kurve, die über ein exponentielles Gesetz gemäß nachfolgender Gleichung (62) beschrieben werden kann.

Dabei beschreibt D den Diffusionskoeffizienten der betrachteten Partikel und q_s den Streuvektor, der über die nachstehende Gleichung (63) beschrieben werden kann.

$$C(\tau_{AK}) = b + b \cdot \hat{y} \cdot e^{-2 \cdot D \cdot q_s^2 \cdot \tau_{AK}} \quad (62)$$

(b: Basislinie der Streulichtintensität; \hat{y} : Amplitude)

$$q_s = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_r}{\lambda_L} \cdot \sin\left(\frac{\theta_{exp}}{2}\right) \quad (63)$$

(λ_L : Wellenlänge der eintreffenden Strahlung; θ_{exp} : Messwinkel)

Im komplexen Fall einer polydispersen Größenverteilung handelt es sich um einen multi-exponentiellen Abfall der Autokorrelationsfunktion. Zur Auswertung solcher Kurvenverläufe können verschiedene mathematische Algorithmen verwendet werden, beispielsweise die NNLS-Analyse oder die CONTIN-Methode. Auf diese Algorithmen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht näher eingegangen.

Eine weitere Analysemöglichkeit ist die sogenannte Kumulantenanalyse. Dabei wird eine Linearisierung des multi-exponentiellen Abfalls durch die Ausnutzung eines halb-logarithmischen Maßstabs angestrebt. Mathematisch wird dazu zunächst mit Hilfe der SIEGERT-Gleichung die Autokorrelationsfunktion erster Ordnung $C^1(\tau_{AK})$ berechnet. Auf Basis dieser Funktion können dann Gleichungen zur Beschreibung der experimentell ermittelten Daten erhalten werden.¹⁶²

Nachfolgende Gleichung (64a) gilt für monodisperse und Gleichung (64b) für polydisperse Verteilungen. Führt man eine solche Reihenentwicklung durch, so kann der Diffusionskoeffizient D jeweils aus den ersten Exponential-Termen und im Fall einer polydispersen Verteilung der Polydispersitätsindex Δ_{PDI} aus dem zweiten Exponential-Term erhalten werden. Der Polydispersitätsindex Δ_{PDI} ist ein Maß für die Breite der Größenverteilung der untersuchten Partikel.

$$\ln(C^1(\tau_{AK})) = \mathbf{1}_b - 2 \cdot q_s^2 \cdot D \cdot \tau_{AK} \quad (64a)$$

$$\ln(C^1(\tau_{AK})) = \mathbf{1}_b - 2 \cdot q_s^2 \cdot D \cdot \tau_{AK} + \frac{1}{2!} \cdot q_s^4 \cdot D^2 \cdot \Delta_{PDI}^2 \cdot \tau_{AK}^2 \quad (64b)$$

In diesen Formeln bezeichnet $\mathbf{1}_b$ den sogenannten Streulichthintergrund. Der Diffusionskoeffizient D , der über die Auswertung der dynamischen Lichtstreuung erhalten werden kann, steht wiederum über die STOKES-EINSTEIN-Gleichung (65) mit dem gesuchten hydrodynamischen Radius r_h der untersuchten kolloidalen Partikel in Verbindung.⁸⁵

$$r_h = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (65)$$

Kap. 4. Experimentelle Durchführung der physikalisch-chemischen Methoden

Zur experimentellen Untersuchung der koagulierten Tensidfilme wurden verschiedene Kombinationen aus amphiphilen Molekülen, organischen Lösungsmitteln und wässrigen Salz-Lösungen verwendet. Eine Übersicht über die eingesetzten Substanzen und deren Hersteller kann im Chemikalienverzeichnis am Ende dieser Arbeit eingesehen werden.

Die amphiphilen Moleküle und Salze wurden ohne zusätzliche Aufreinigung in der kommerziell erhältlichen Reinheit verwendet. Alle wasserlöslichen Tenside und Salze wurden als Stammlösungen angesetzt und für die Experimente auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt. Die wasserunlöslichen Tenside wurden in Chloroform gelöst und, wie in den nachfolgenden Abschnitten jeweils erläutert, auf die wässrigen Salz-Lösungen aufgespreitet. Um eine Vergleichbarkeit zwischen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Tensiden zu erzielen, wurden die theoretischen Grenzflächenkonzentrationen, unter Annahme einer vollständigen Diffusion an die Grenzfläche, berechnet und als Zielkonzentrationen verwendet. Eine Übersicht über die verwendeten Volumen- und Grenzflächenkonzentrationen in Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Methoden ist im Anhang ersichtlich.

Die organischen Lösungsmittel, die zur Erzeugung der flüssig/flüssig-Grenzflächen und zum Aufspreiten der wasserunlöslichen Tenside verwendet wurden, wurden vor ihrer Verwendung für mindestens 24 Stunden mit vollentsalztem Wasser unterschichtet. Dadurch konnte eine Sättigung der organischen Lösungsmittel mit Wasser erreicht werden und wasserlösliche Verunreinigungen konnten aus den organischen Lösungsmitteln entfernt werden.

Zur Aufreinigung des vollentsalzten Wassers wurden Reinstwasseranlagen vom Typ „PURELAB flex 2“ der Firma ELGA LabWater (Veolia Water Technologies; High Wycombe, Vereinigtes Königreich) verwendet. Die Reinheit des vollentsalzten Wassers wurde durch Messungen des elektrischen Widerstands ($R_{\text{Water}} = 18,2 \text{ M}\Omega$) und durch Messungen des Gehalts an organischen Restbestandteilen ($\text{TOC} < 5 \text{ ppb}$) kontrolliert.

Kap. 4.1. Scherrheologische Messungen

Zur experimentellen Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften der Systeme an der Grenzfläche wurde ein Rheometer vom Typ „Discovery HR-3 Hybrid Rheometer“ der Firma TA Instruments (New Castle, Delaware (DE), Vereinigte Staaten von Amerika) verwendet.¹⁶³

Dabei handelt es sich um ein Grenzflächenscherrheometer, dessen schematischer Aufbau, unter Verwendung einer *double wall ring* Geometrie, in nachfolgender **Abb. 19** dargestellt ist. Die Aufnahme der experimentellen Daten erfolgte über die zugehörige Software TRIOS.

Grundsätzlich besteht das verwendete Rheometer aus einem Messbecher aus Teflon oder Polyamid und der verwendeten *double wall ring* Geometrie aus einer Platin-Iridium-Legierung. Die Temperatur des Probensystems kann über ein PELTIER-Element und einen externen Thermostaten reguliert werden, sodass Messungen in einem gewissen Temperaturbereich möglich sind. Die Messgeometrie ist magnetisch innerhalb des Messkopfes gelagert, sodass eine feine Justierung der vorzugebenden Parameter, sowie eine schnelle und exakte Aufnahme der experimentellen Daten, möglich ist.

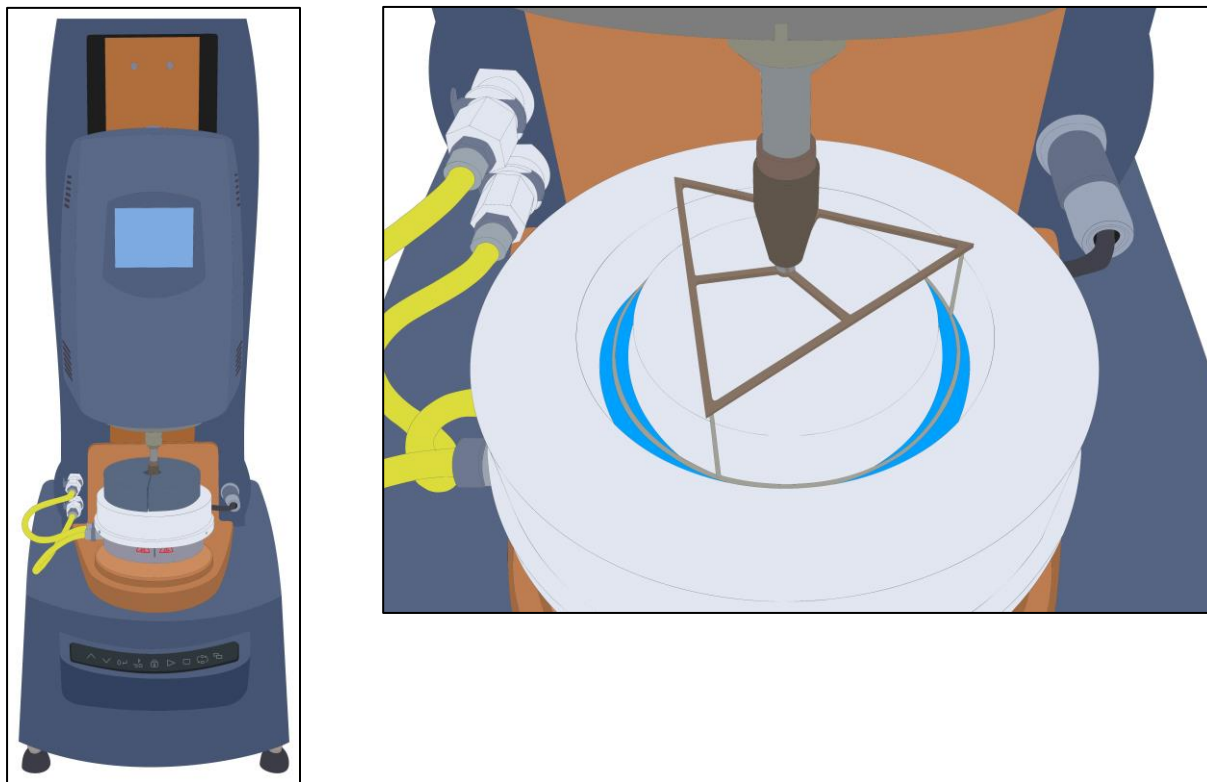


Abb. 19: Schematische Darstellung des Discovery Hybrid Rheometers der Firma TA Instruments unter Verwendung einer *double wall ring* Geometrie; **(links)** Gesamtapparatur, **(rechts)** Messzelle und Messgeometrie im Fokus

Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften an der Wasser/Luft-Oberfläche wurden getrennt voneinander die wässrigen Lösungen des Tensids und des Salzes, jeweils mit einem Volumen von 10 ml, vorbereitet. Anschließend wurde zuerst die wässrige Salz-Lösung in den Messbecher gefüllt und danach die Tensid-Lösung zugegeben, sodass beide Substanzen in der resultierenden Lösung, mit einem Gesamtvolumen von 20 ml, in den gewünschten Konzentrationen vorlagen. Das gewählte Volumen der wässrigen Lösung ergab sich durch die Beschaffenheit der Messbecher, in denen eine Kante zur Erzeugung eines stabilen Meniskus eingearbeitet war.

Durch mehrfaches Aufziehen und Eingeben der Probenlösung mit Hilfe einer Pipette wurde eine Durchmischung der wässrigen Phase erreicht. Als nächstes wurde die Messgeometrie, durch Absenken des magnetisch gelagerten Messkopfes, so in der Oberfläche der Lösung positioniert, dass sich durch den Kontakt zwischen wässriger Lösung und Ringgeometrie kein Meniskus bildete (siehe Abb. 19, rechts). Die exakte Position der Messgeometrie wurde per Hand eingestellt, da die Höhe des Meniskus, in Abhängigkeit der verwendeten Komponenten, stark variierte. Daher war keine verlässliche Justierung der Messgeometrie, auf Basis einer Höhenvorgabe über die Software, möglich. Abschließend wurde die Messung gestartet, bevor der Messbecher, zum Schutz der Probe vor äußeren Einflüssen, mit einem zweigeteilten Deckel abgedeckt wurde (siehe Abb. 19, links).

Im Fall eines wasserunlöslichen Tensids wurde das Tensid in Chloroform gelöst und auf die wässrige Salz-Lösung, mit einem Volumen von 20 ml, aufgespreitet. Anschließend wurde die Messgeometrie, nach einer kurzen Wartezeit von wenigen Minuten, in der das Chloroform verdampfen sollte, in der Oberfläche positioniert.

Neben der Untersuchung der Wasser/Luft-Oberfläche ist mit diesem Rheometer die Betrachtung von flüssig/flüssig-Grenzflächen möglich. Dazu wurde die wässrige Lösung, nach der Positionierung der Messgeometrie, mit 10 ml des entsprechenden organischen Lösungsmittels überschichtet, wobei darauf geachtet werden musste, dass eine möglichst geringe Irritation der Grenzfläche stattfand. Das gewählte Volumen des organischen Lösungsmittels ergab sich aus der Anforderung, dass eine geschlossene Schicht aus organischem Lösungsmittel oberhalb der Messgeometrie erhalten werden musste.

Auf Basis der, in Kap. 3.1. erläuterten, theoretischen Grundlagen scherrheologischer Messungen wurden drei verschiedene Arten von Experimenten durchgeführt. Unter Verwendung des Discovery HR-3 Hybrid Rheometers wird gemäß Gleichung (11b) eine Deformation vorgegeben, wobei die Auslenkung periodisch in Form einer sinus-Kurve erfolgt. Über die Betrachtung der Amplitude des notwendigen Drehmoments und der Phasenverschiebung zwischen Deformation und Drehmoment können die viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächenschichten ermittelt werden. In Abhängigkeit der weiteren experimentellen Parameter, gemäß der nachfolgend erläuterten Experimente, können verschiedene Informationen über den Aufbau und die Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme gewonnen werden.

„Zeit-Test“ (*time sweep experiment*)

Bei einem sogenannten „Zeit-Test“ erfolgt die Belastung der Probe bei konstanter Kreisfrequenz und konstanter Deformation über einen beliebigen Zeitraum hinweg. Dies erlaubt die Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Zeit, die seit der Probenpräparation verstrichen ist.

Somit können Informationen über die Kinetik der ablaufenden Prozesse, wie z.B. die Diffusion der amphiphilen Moleküle an die Grenzfläche oder die Ausbildung der quervernetzenden Wechselwirkungen zwischen den Tensiden und den Ionen der Salze, gewonnen werden. Darüber hinaus erlaubt ein, möglicherweise in den zeitlichen Verläufen auftretender, Schnittpunkt zwischen den Speicher- und Verlustmoduln Aussagen über den Sol-Gel-Übergang.

Bei der Durchführung von Zeit-Tests muss darauf geachtet werden, dass die verwendete Deformation im linear-viskoelastischen Bereich (siehe nachfolgende Erläuterungen zum Amplituden-Test) liegt und dass die verwendete Kreisfrequenz groß genug ist, um sicher zu stellen, dass sowohl für temporäre, als auch für permanente Netzwerke, der Wert des Speichermoduls oberhalb dessen des Verlustmoduls liegt (vgl. nachfolgende Erläuterungen zum Frequenz-Test), um aussagekräftige und interpretierbare Ergebnisse zu erhalten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Zeit-Tests sowohl zur Betrachtung der Kinetik der Netzwerkbildung, als auch im Anschluss an einen Amplituden-Test durchgeführt, um beobachten zu können, in wie weit die koagulierten Tensidfilme die Fähigkeit zur Regeneration besitzen. Sofern nicht anderweitig angegeben, wurden die Zeit-Tests bei einer Kreisfrequenz von $\omega_s = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Deformation von $\gamma_s = 0,1\%$ durchgeführt.

„Frequenz-Test“ (*frequency sweep experiment*)^{89,90,96}

Zur Durchführung eines sogenannten „Frequenz-Tests“ wird bei einer konstanten Deformation die Kreisfrequenz der Auslenkung variiert. Dadurch können Informationen über die Dynamik der Grenzflächenschichten erhalten werden, da das betrachtete System auf mögliche Relaxationsprozesse untersucht wird. Basierend darauf, ob Relaxationsprozesse innerhalb des Probensystems auftreten oder nicht, erfolgt eine Kategorisierung von Grenzflächennetzwerken in temporäre und permanente Netzwerke (vgl. Kap. 2.3.).

Temporäre Netzwerke liegen vor, wenn innerhalb des Frequenz-Tests ein Schnittpunkt zwischen Speicher- und Verlustmodul festgestellt werden kann. Bei kleinen Kreisfrequenzen, unterhalb des Schnittpunkts, ist die Zeit zwischen zwei Auslenkungszyklen so groß, dass die Relaxationsprozesse innerhalb der Probe ablaufen können. Die Energie der mechanischen Belastung geht in Folge dessen verloren und das Netzwerk zeigt vorrangig viskose Eigenschaften, die in einem hohen Wert des Verlustmoduls und einem niedrigen Wert des Speichermoduls resultieren. Bei hohen Kreisfrequenzen, oberhalb des Schnittpunkts, ist die Zeit zwischen zwei Auslenkungszyklen zu gering, sodass keine Relaxationsprozesse ablaufen können. Bevor das Netzwerk, als Reaktion auf die mechanische Belastung, relaxieren kann, erfolgt bereits die nächste Auslenkung, sodass die Energie der mechanischen Belastung noch, in der Grenzflächenschicht gespeichert, zur Verfügung steht und als Rückstellkraft gegen die Deformation gemessen werden kann. Im Resultat zeigt das Probensystem elastische Eigenschaften, sodass der Wert des Speichermoduls höher als der des Verlustmoduls ist.

Aus dem Schnittpunkt der Schermoduln kann, durch mathematische Umrechnung der Einheiten, die Relaxationszeit als charakteristischer Parameter der untersuchten Grenzflächennetzwerke erhalten werden. Die Relaxationszeit ist die Zeitskala, in der das Aufbrechen und die Neubildung von Verknüpfungspunkten stattfinden.

Permanente Netzwerke können daran erkannt werden, dass innerhalb des Frequenz-Tests kein Schnittpunkt zwischen den frequenzabhängigen Verläufen des Speicher- und Verlustmoduls vorliegt. Die Aufnahme der Energie der mechanischen Belastung erfolgt stets reversibel, sodass sie zur Verfügung steht, um der Deformationsauslenkung entgegen zu wirken.

Bei der Durchführung von Frequenz-Tests muss ebenfalls beachtet werden, dass die verwendete Deformation im linear-viskoelastischen Bereich liegt, um Ergebnisse zu erhalten, die, über die zu Grunde liegenden, theoretischen Modelle beschrieben werden können. Sofern nicht anderweitig angegeben, wurden die Frequenz-Tests bei einer Deformation von $\gamma_s = 0,1\%$ und in einem Bereich der Kreisfrequenz von $\omega_s = 0,005 - 100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ durchgeführt. Der gewählte Frequenzbereich ermöglichte einerseits die Beobachtung von sehr langsamen und sehr schnellen Relaxationsprozessen, andererseits konnten Messartefakte, durch ein Verlassen des sinnvoll nutzbaren Messbereiches des Scherrheometers, weitestgehend ausgeschlossen werden.

„Amplituden-Test“ (*strain sweep experiment*)^{89,90,96}

Zur experimentellen Bestimmung des linear-viskoelastischen (LVE) Bereiches wird ein sogenannter „Amplituden-Test“ durchgeführt. Dabei wird die Kreisfrequenz der Auslenkung konstant gehalten und die Deformationsamplitude variiert. Der Bereich deformationsunabhängiger Speicher- und Verlustmoduln charakterisiert den LVE-Bereich, in dem die zu Grunde liegenden theoretischen Modelle gültig sind. Für die nicht-linearen Effekte, die außerhalb des LVE-Bereiches auftreten, existieren in der Literatur eigene Modelle. Auf diese Effekte und die sie beschreibenden Modelle wird jedoch nicht näher eingegangen. Als zwei grundsätzlich mögliche Interpretationsansätze, für Prozesse bei sehr hohen Deformationsamplituden, seien an dieser Stelle die Ausbildung von Falten innerhalb der Grenzflächenschicht und das Aufbrechen von Verknüpfungspunkten genannt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden alle Amplituden-Tests im Deformationsbereich von $\gamma_s = 0,001 - 100\%$ durchgeführt. Soweit nicht anderweitig angegeben, wurde eine konstante Kreisfrequenz von $\omega_s = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ verwendet.

Kap. 4.2. Tensiometrie an der ebenen Grenzfläche

Zur experimentellen Untersuchung der Ober- und Grenzflächenspannungen an der ebenen Grenzfläche wurde ein Tensiometer vom Typ „DCAT 25“ der Firma DataPhysics Instruments GmbH (Filderstadt, Deutschland), dessen Aufbau in nachfolgender **Abb. 20** schematisch dargestellt ist, verwendet. Die Aufnahme der experimentellen Daten erfolgte über die zugehörige Software DCATS, wobei seitens des Herstellers verschiedene Softwaremodule für die unterschiedlichen Anwendungsbereiche des DCAT Tensiometers zur Verfügung stehen.



Die Probengefäße aus Glas können softwaregesteuert in der Höhe verfahren werden, sodass die sehr empfindlichen Messgeometrien nicht bewegt werden müssen. Gleichzeitig findet nur eine minimale Irritation der Probensysteme durch die elektronisch gesteuerte Bewegung statt.

Optional kann ein externer Thermostat angeschlossen werden, sodass in einem gewissen Bereich temperaturabhängige Messungen möglich sind.

Zum Schutz der Probe vor äußeren Einflüssen ist der gesamte mittlere Bereich des Tensiometers von Plexiglasscheiben umschlossen. Zur besseren Übersicht sind diese in Abb. 20 nur durch einzelne vertikale Linien angedeutet.

Abb. 20: Schematische Darstellung des DCAT 25 Tensiometers der Firma DataPhysics

Die Messgeometrien, je nach gewählter Methode entweder ein dünnes Platin-Plättchen oder ein Ring aus einer Platin-Iridium-Legierung, werden an einer elektronischen Feinwaage, am oberen Ende des Tensiometers, fixiert und vor jeder Messung automatisch tariert.

Kap. 4.2.1 Messungen über die Vertikalplattenmethode nach WILHELMY

Zur Bestimmung der Oberflächenspannungen der Systeme an der ebenen Grenzfläche wurde im Rahmen dieser Arbeit die Vertikalplattenmethode WILHELMY verwendet. Dazu wurde das DCAT 25 Tensiometer mit einer dünnen Platte aus Platin als Messgeometrie verwendet. Nachfolgende **Abb. 21** zeigt schematisch diesen experimentellen Aufbau. Die theoretischen Grundlagen zu dieser Methode können in Kap. 3.2. eingesehen werden. Um vergleichbare Ergebnisse zwischen den Methoden zu erzielen, orientierte sich die Probenpräparation zur Bestimmung der Oberflächenspannungen an der Probenpräparation zur Bestimmung der scherrheologischen Eigenschaften.

Als erstes wurde das Messgefäß innerhalb des Tensiometers positioniert und die WILHELMY-Platte im Tensiometer fixiert. Anschließend wurde die wässrige Salz-Lösung, mit einem Volumen von 20 ml, in das Messgefäß gefüllt, bevor die wässrige Tensid-Lösung, ebenfalls mit einem Volumen von 20 ml, zugegeben wurde, sodass eine wässrige Lösung mit einem Gesamtvolumen von 40 ml, mit den gewünschten Zielkonzentrationen an Tensid und Salz, erhalten wurde. Durch mehrmaliges Aufziehen und Zurückgeben der Lösung mit Hilfe einer Pipette konnte eine Durchmischung der Probe erzielt werden.

Im Fall eines wasserunlöslichen Tensids wurde das Tensid in Chloroform gelöst und auf die wässrige Salz-Lösung, dann mit einem Volumen von 40 ml, aufgespreitet, bevor die Messung gestartet wurde.

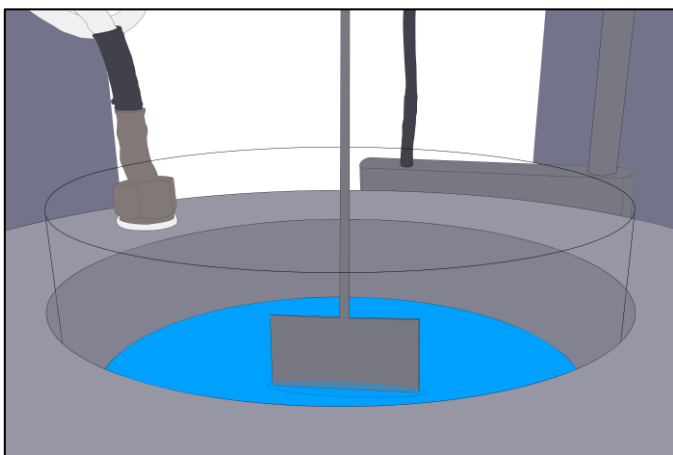


Abb. 21: Schematische Darstellung des DCAT 25 Tensiometers unter Verwendung einer WILHELMY-Platte als Messgeometrie

Durch den Start der Messung über die Software, wurde das Probengefäß vollautomatisiert an die WILHELMY-Platte herangefahren. Die Detektion der Flüssigkeitsoberfläche erfolgte über eine, vom Anwender anpassbare, Gewichtsgrenze als Detektionslimit. Die WILHELMY-Platte wurde softwaregesteuert in die Probenflüssigkeit eingetaucht und wieder herausgezogen.

Im Resultat war das Platin-Plättchen erstens mit der Probenflüssigkeit benetzt und zweitens war die Unterkante der WILHELMY-Platte auf der gleichen Höhe wie die Flüssigkeitsoberfläche, sodass, gemäß der theoretischen Grundlagen, der Auftrieb des Plättchens vernachlässigt werden konnte. Die Datenaufnahme erfolgte über die Steuerungssoftware DCATS, wobei die Frequenz, mit der die Datenpunkte aufgenommen wurden, variiert werden konnte.

Optional kann das Ende einer Messung softwarekontrolliert an Hand von festgelegten Zielparametern, wie z.B. einer einstellbaren Standardabweichung zwischen den letzten Messpunkten, definiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde jedoch vom Anwender entschieden, wann sich die Oberflächenspannung einem Plateauwert angenähert hatte. Dies lag in verschiedenen experimentellen Beobachtungen, auf die in den Ergebnissen näher eingegangen wird, begründet.

Kap. 4.2.2. Messungen über die Ringmethode nach DU NOÜY

Zur experimentellen Untersuchung der Grenzflächenspannungen an der flüssig/flüssig-Grenzfläche wurde die Ringmethode nach DU NOÜY verwendet. Dazu wurde das DCAT 25 Tensiometer mit einem Ring aus einer Platin-Iridium-Legierung als Messgeometrie verwendet. Nachfolgende **Abb. 22** zeigt schematisch diesen experimentellen Aufbau. Die theoretischen Grundlagen zur Ringmethode nach DU NOÜY können in Kap. 3.3. eingesehen werden.

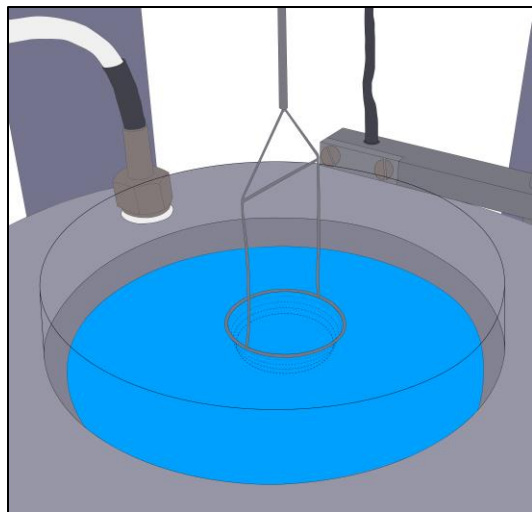


Abb. 22: Schematische Darstellung des DCAT 25 Tensiometers unter Verwendung eines DU NOÜY Rings als Messgeometrie

Im ersten Schritt wurden 30 ml des organischen Lösungsmittels in ein Messgefäß gefüllt. Anschließend erfolgte vollautomatisiert das Heranfahren des Gefäßes an den, im Tensiometer

fixierten und tarierten, DU NOÛY Ring und die Detektion der Oberfläche über ein, vom Anwender einstellbares, Gewichtslimit als Detektionsgrenze. Dieser Wert für die Gewichtskraft des organischen Lösungsmittels wurde in der Software gespeichert, sodass im Folgeschritt die Detektion der flüssig/flüssig-Grenzfläche erfolgen konnte. Dazu wurde im zweiten Schritt ein neues Messgefäß im Tensiometer positioniert und, analog zu den Messungen unter Verwendung der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY, zuerst die wässrige Salz-Lösung, mit einem Volumen von 20 ml, und danach die wässrige Tensid-Lösung, ebenfalls mit einem Volumen von 20 ml eingefüllt, sodass in der Lösung mit einem Gesamtvolumen von 40 ml die gewünschten Konzentrationen erhalten wurden.

Im Fall eines wasserunlöslichen Tensids wurde das Tensid in Chloroform gelöst und auf die wässrige Salz-Lösung, die dann mit einem Gesamtvolumen von 40 ml verwendet wurde, aufgespreitet, bevor die Messung nach einer kurzen Wartezeit von wenigen Minuten, in der das Chloroform verdampfen sollte, gestartet wurde.

Nun erfolgte im dritten Schritt die automatische Detektion der Oberfläche der wässrigen Lösung und das Eintauchen des Rings in diese, sodass das Überschichten der wässrigen Phase mit dem organischen Lösungsmittel erfolgen konnte. Anschließend wurde der Ring vollautomatisch von unten an die flüssig/flüssig-Grenzfläche herangeführt.

Die Bestimmung der Grenzflächenspannungswerte erfolgt softwaregesteuert durch ein periodisches Absenken und Anheben des DU NOÛY Rings in der Grenzflächenschicht, sodass pro Zyklus zwei Messwerte über die zugehörige Steuerungssoftware DCATS aufgenommen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Mittelwert aus diesen Wertepaaren verwendet. In Übereinstimmung mit der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY wurde das Ende einer Messung nicht über die Software, an Hand voreingestellter Parameter, definiert, sondern vom Anwender durch die Annäherung der Grenzflächenspannung an einen Plateauwert festgelegt.

Kap. 4.3. Experimentelle Untersuchungen am LANGMUIR-Trog

Eine weitere Charakterisierung der koagulierten Tensidfilme kann über die Parameter des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials erfolgen. Zur gleichzeitigen Untersuchung des strukturellen Aufbaus wurde ein LANGMUIR-Trog-Setup verwendet, das die Methoden der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie, der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY und des Schwingplattenkondensators miteinander kombiniert. Dazu wurde ein BREWSTER-Winkel-Mikroskop vom Typ „nanofilm_ultrabam“ der Firma Accurion GmbH (Göttingen; Deutschland), inklusive des dazugehörigen Softwarepakets zur Steuerung und Datenerfassung, verwendet. Der integrierte LANGMUIR-Trog, die zugehörige Feinwaage zur Bestimmung der Oberflächenspannung und der integrierte Schwingplattenkondensator zur Bestimmung des Oberflächenpotentials sind ein Entwicklungsprodukt der Firma KSV Nima (Biolin Scientific, AddLife; Stockholm, Schweden).

Das Softwarepaket zur Kontrolle des BREWSTER-Winkel-Mikroskops beinhaltet für diese kombinierte Anwendung Softwaremodule, um die Steuerung des LANGMUIR-Trogs zu ermöglichen und die experimentellen Daten des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials zu erfassen. Die Aufnahme der Datenpunkte für diese beiden Messparameter erfolgte softwarekontrolliert in festlegbaren Zeitintervallen, wohingegen die Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie über eine manuelle Steuerung erhalten wurden. Die vertikale Auflösung der Aufnahmen wurde durch die Schritthöhe des Elektromotors zur vertikalen Verschiebung des Mikroskops limitiert, während die laterale Auflösung vom Hersteller mit 2 μm angegeben wird.

Nachfolgende **Abb. 23** zeigt schematisch den Aufbau des LANGMUIR-Trog-Setups. Wichtig war die Platzierung der drei Messkomponenten möglichst mittig innerhalb des Troges, um eine maximale Verkleinerung der Oberfläche und damit eine maximale Kompression der koagulierten Tensidfilme zu ermöglichen. Darüber hinaus konnte durch diesen Aufbau eine möglichst hohe Übereinstimmung zwischen den Filmzuständen, die von den verschiedenen Messgeräten betrachtet wurden, erzielt werden. Die theoretischen Grundlagen zu den kombinierten Methoden können in den Kap. 3.4. (Oberflächendruck), 3.5. (Oberflächenpotential) und 3.6. (BREWSTER-Winkel-Mikroskopie) eingesehen werden.

Für die Interpretation der mikroskopischen Aufnahmen und der ermittelten Schichtdicken mit Hilfe des QBAM-Softwaremoduls, ist von besonderem Interesse, dass die Software zur Steuerung des BREWSTER-Winkel-Mikroskops die Möglichkeit bietet, über eine Hintergrundkorrektur (*background correction*) den Kontrast und, über die Parameter der Lichtausbeute (*gain*, g_{BREWSTER}) und der Belichtung (*exposure*, e_{BREWSTER}), die Helligkeit der Aufnahmen durch eine computerbasierte Signalverarbeitung zu beeinflussen. Dies ermöglicht zwar die Betrachtung von Strukturen, auch wenn diese nur einen geringen Anteil des eingestrahnten Lichts reflektieren, jedoch gehen, durch die Manipulation der Helligkeit, Informationen über den Brechungsindex, und damit über die chemische Natur der Komponenten, und über die Schichtdicke der beobachteten Strukturen verloren. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass bei der Nutzung des QBAM-Softwaremoduls zur Schichtdickenbestimmung keine Veränderung dieser Belichtungsparameter im Verlauf der durchgeführten Experimente erfolgen darf.

Zusätzlich bietet das „nanofilm_ultrabam“ BREWSTER-Winkel-Mikroskop die Möglichkeit zwei Polarisationsfilter zu verwenden, um den Einfluss der Probensysteme auf den Polarisationswinkel des reflektierten Lichts zu untersuchen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Funktion nicht genutzt, sondern es wurde stets das reflektierte Licht in der Polarisationssebene des eingestrahnten Lichts untersucht.

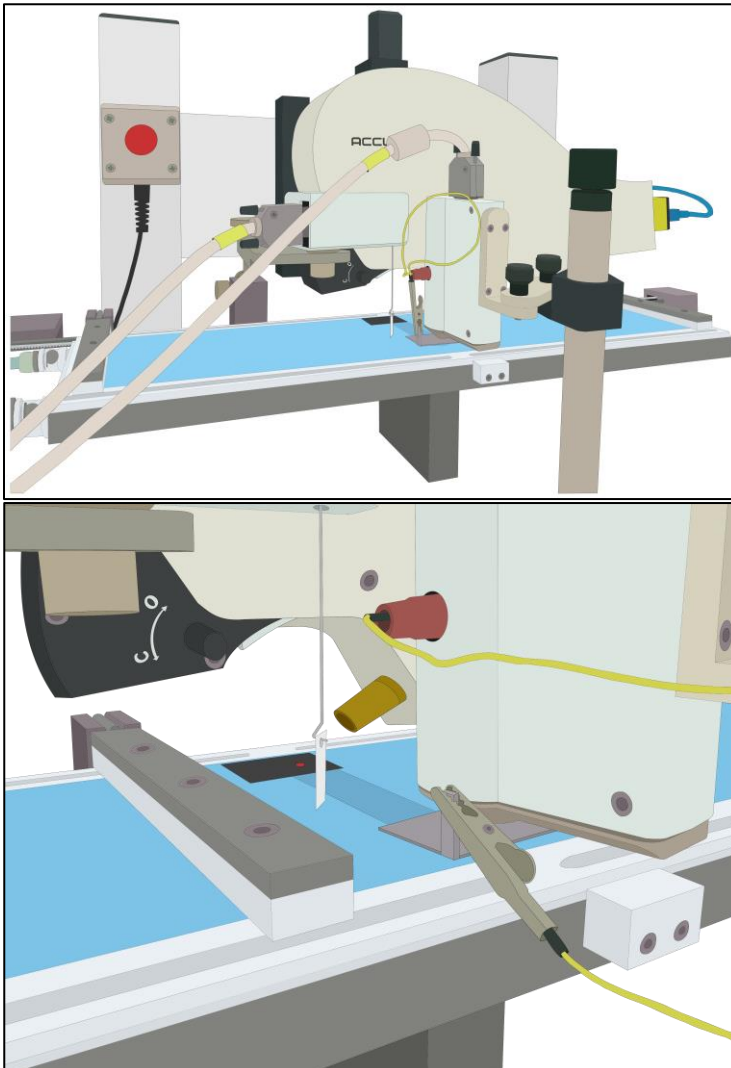


Abb. 23: Schematische Darstellung des LANGMUIR-Trog-Setups unter Verwendung eines „nanofilm_ultrabam“ BREWSTER-Winkel-Mikroskops, der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY und eines Schwingplattenkondensators; **(oben)** Gesamtapparatur, **(unten)** Positionierung der Messkomponenten

Im ersten Schritt der Probenpräparation wurde der LANGMUIR-Trog mit 720 ml vollentsalztem Wasser gefüllt. Das WILHELMY-Plättchen aus Filterpapier wurde in Kontakt mit der Flüssigkeitsoberfläche gebracht und die obere Kondensatorplatte des Schwingplattenkondensators, in einem Abstand von etwa 2 mm über der Flüssigkeitsoberfläche, oberhalb der unteren Kondensatorplatte positioniert. Nach Einstellung des Gleichgewichts wurden Oberflächendruck und Oberflächenpotentials als Null festgesetzt. Darüber hinaus wurde die reine Wasseroberfläche für eine grobe Kalibrierung des BREWSTER-Winkels genutzt, sodass auf den Mikroskopie-Aufnahmen eine schwarze Oberfläche zu sehen war. Die beweglichen Barrieren waren auf den maximalen Abstand zueinander gefahren, sodass die größtmögliche Oberfläche von 783 cm² zur Verfügung stand.

Anschließend so viel Reinstwasser aus dem LANGMUIR-Trog entnommen und durch Salz-Lösung ersetzt, dass die gewünschte Salzkonzentration erhalten wurde. Durch wiederholtes Aufnehmen und Zurückgeben der Lösung mit Hilfe einer Pipette konnte eine Durchmischung des Probenvolumens erzielt werden. Bei konstanter Fläche wurden Oberflächendruck und Oberflächenpotential gemessen, um sicherzustellen, dass keine grenzflächenaktiven Verunreinigungen im Trog vorhanden waren. Gleichzeitig konnten dadurch Informationen über den Einfluss der Ionen auf die Messparameter erhalten werden. Im Anschluss an diese zeitabhängige Messung erfolgte die genaue Kalibrierung des BREWSTER-Winkels, da die Salz-Lösung die Subphase für die durchgeführten Experimente darstellte. Zu diesem Zeitpunkt musste entschieden werden, ob eine Schichtdickenbestimmung erfolgen sollte oder nicht, da die Kalibrierung des BREWSTER-Winkels bei den verwendeten Werten für die Belichtungsparameter $g_{BREWSTER}$ und $e_{BREWSTER}$ gleichzeitig auch die Kalibrierung für das QBAM-Softwaremodul zur Schichtdickenbestimmung darstellt.

In Abhängigkeit davon, ob zuerst das Verhalten der koagulierten Tensidfilme bei Expansion oder Kompression beobachtet werden sollte, erfolgte nun eine Positionsänderung der beweglichen Barrieren, um den entsprechenden Ausgangszustand zu erhalten. Sollte das Verhalten bei Kompression betrachtet werden, wurden die Barrieren auf maximalem Abstand belassen. Sollte das Verhalten bei Expansion betrachtet werden, wurden die Barrieren in eine mittlere Position gebracht, sodass eine Fläche von etwa 467 cm² zwischen den Barrieren erhalten wurde. In beiden Fällen wurde, unter Verwendung von wasserlöslichen Tensiden, die gesamte Trogoberfläche von 783 cm² zur Berechnung der theoretischen Grenzflächenkonzentration verwendet.

Als nächstes wurde so viel Lösung aus dem Trog entnommen, dass durch Zugabe der Tensid-Lösung die gewünschte Tensidkonzentration im Trog erhalten wurde. Zur Aufrechterhaltung der Salzkonzentration, wurde ebenfalls eine kleine Menge hoch konzentrierter Salz-Lösung zugegeben. Durch wiederholtes Aufnehmen und Zurückgeben der Lösung mit Hilfe einer Pipette konnte eine Durchmischung innerhalb des Gesamtvolumens erzielt werden. Zur Betrachtung der Kinetik und der strukturellen Veränderungen während der Netzwerkbildung wurden Oberflächendruck und Oberflächenpotential zeitabhängig bei konstanter Fläche gemessen, sowie Aufnahmen mit dem BREWSTER-Winkel-Mikroskop gemacht. Der gewählte Zeitraum orientierte sich sowohl an den scherrheologischen Ergebnissen, als auch an den zeitabhängigen Verläufen des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials.

Im Falle eines wasserunlöslichen Tensids wurde eine entsprechende Menge des, in Chloroform gelösten, Tensids auf die wässrige Salz-Lösung aufgespreitet. Nach kurzer Wartezeit von wenigen Minuten, in der das Chloroform verdampfen sollte, wurde eine zeitabhängige Messung bei konstanter Trogoberfläche gestartet. Sollte zuerst das Verhalten bei Expansion betrachtet werden sollte, wurde nur die Fläche zwischen den Barrieren zur Berechnung der theoretischen Grenzflächenkonzentration verwendet.

Im nächsten Schritt erfolgte die flächenabhängige Messung des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials. Dazu wurden die beweglichen Barrieren des LANGMUIR-Trogs mit einer Geschwindigkeit von $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ verfahren, sodass Π , A - und ΔV , A -Isothermen erhalten wurden. Die maximal mögliche Kompression ergab sich entweder dadurch, dass die Barrieren nur bis auf einen Abstand von etwa 1 cm an die Messkomponenten herangefahren werden konnten, um einen Einfluss auf die Messungen zu vermeiden, oder dadurch, dass ein Überlaufen der Flüssigkeit über die Ränder des Trogs beobachtet werden konnte. Die maximal mögliche Expansion wurde in diesen Experimenten fast ausschließlich dadurch begrenzt, dass ein Überlaufen der Flüssigkeit aus dem Trog beobachtet werden konnte.

Abschließend erfolgte die zweite flächenabhängige Messung des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials, wobei das Verhalten während der entsprechend umgekehrte Flächenveränderung untersucht wurde. Falls zuvor das Verhalten während der Kompression untersucht worden war, erfolgte die Betrachtung des Verhaltens des komprimierten Films bei Expansion. Daher musste berücksichtigt werden, dass es sich bei den beiden Experimenten zur Untersuchung des Verhaltens bei Expansion, um Experimente mit unterschiedlichen Ausgangszuständen handelte. Darüber konnte untersucht werden, in wie weit eine Rückkehr des komprimierten Films in den unkomprimierten Ausgangszustand oder eine Regeneration der koagulierten Tensidfilme erfolgte. War zuerst der Einfluss der Expansion untersucht worden, wurde nun das Verhalten bei Kompression betrachtet. Dadurch sollte untersucht werden, in wie weit sich die ablaufenden Prozesse und die finalen Strukturen als Resultat eines Netzwerkbildungs-Expansions-Kompressions-Zyklus von denen eines Netzwerkbildungs-Kompressions-Expansions-Zyklus unterscheiden.

Kap. 4.4. Messungen der Röntgenreflektometrie

Die Durchführung und die Auswertung der Experimente zur Methode der Röntgenreflektometrie erfolgten in enger Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl von Herrn Prof. Dr. M. TOLAN für Experimentelle Physik I, an der Technischen Universität Dortmund, insbesondere mit Herrn Dr. M. PAULUS.

Zur Untersuchung des vertikalen Schichtaufbaus und zur Bestimmung der Schichtdicke der koagulierten Tensidfilme an der Wasser/Luft-Oberfläche wurde die Methode der Röntgenreflektometrie unter Verwendung eines Röntgenanalysegeräts des Typs „D8 ADVANCE“ der Firma Bruker AXS GmbH (Karlsruhe, Deutschland) verwendet. Dieses besteht aus einer Röntgenquelle, einem Probengefäß und einem Detektor. Gemäß Herstellerangaben ist die Untersuchung von dünnen Schichten mit einer Dicke im Bereich von 0,1 bis 250 nm möglich. Die verwendete Röntgenquelle erzeugte $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung.

Als Probengefäß wurde ein flacher Teller aus Teflon, mit einem Durchmesser von 12 cm und einer Fläche von 113 cm², verwendet.

Zur Probenpräparation wurde in einem separaten Gefäß eine Lösung mit einem Gesamtvolumen von 30 ml aus den Tensid- und Salz-Komponenten in den gewünschten Konzentrationen vorbereitet. Durch mehrmaliges Aufnehmen und Eingeben der Lösung mit einer Pipette wurde eine Durchmischung innerhalb des Probenvolumens erreicht. Um eine Vergleichbarkeit mit den anderen experimentellen Methoden zu erzielen, wurde die theoretische Grenzflächenkonzentration auf dem Probenteller, unter Annahme einer vollständigen Diffusion der Tensidmoleküle an die Oberfläche, als Zielkonzentration verwendet. Der Probenteller wurde innerhalb des Röntgenanalysegeräts positioniert und die angesetzte Probenlösung vorsichtig darauf gegeben, sodass eine näherungsweise planare Flüssigkeitsoberfläche erhalten wurde, die für Messungen der Röntgenreflektivität erforderlich ist. Zum Schutz der Probe vor äußeren Einflüssen wurde das Probengefäß mit einem Deckel abgedeckt, der aus Polyimid-Folie (Kapton®, DuPont, Wilmington, Delaware (DE), Vereinigte Staaten von Amerika) bestand, sodass die Durchlässigkeit der Röntgenstrahlung gewährleistet werden konnte.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit muss auf zwei Besonderheiten der durchgeführten Experimente hingewiesen werden. Erstens handelt es sich, auf Grund der Strahlgröße von etwa 1x10 mm², bei der Röntgenreflektometrie um eine Methode, die flächengemittelte Ergebnisse liefert, sodass keine laterale Auflösung im atomaren Bereich möglich ist. Zweitens dauerte die Messung einer Röntgenreflektivität etwa 45 min, sodass, insbesondere während der ersten Messungen nach der Probenpräparation, davon auszugehen ist, dass sich die koagulierten Tensidfilme im Verlauf der Messung veränderten.

Zur Untersuchung des vertikalen Schichtaufbaus der koagulierten Tensidfilme an der fest/flüssig-Grenzfläche wurden Messungen an Elektronenspeicherringen als Strahlungsquellen durchgeführt. Dazu wurden die Beamlines ID31 der Synchrotronquelle ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*, Grenoble, Frankreich) und P08 der Synchrotronquelle DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) genutzt. Die verwendete Probenzelle bestand in diesen Experimenten aus einem Edelstahlgehäuse mit Fenstern aus Polyimid-Folie (Kapton®), sodass die Durchlässigkeit der hochenergetischen Röntgenstrahlung gewährleistet werden konnte. Die Probenzellen fassten ein Gesamtvolumen von 10 ml, wobei mindestens 4 ml wässriger Lösung erforderlich waren, um eine geschlossene fest/flüssig-Grenzfläche zu erhalten. Als Feststoffsubstrat wurden Silizium-Wafer, mit einer dünnen Siliziumdioxid-Schicht auf der Oberfläche, in den Maßen 10x18 mm² verwendet. In Abhängigkeit davon, ob eine hydrophile oder eine hydrophobe Feststoffoberfläche untersucht werden sollte, wurde entweder ein hydrophiler Silizium-Wafer oder ein, durch die Beschichtung mit Octadecyltrichlorsilan (OTS), hydrophobisierter Silizium-Wafer verwendet.

Im ersten Schritt der Experimente wurde die Probenzelle mit 4 mL Reinstwasser befüllt, sodass Referenzmessungen an der reinen fest/flüssig-Grenzfläche durchgeführt und die Homogenität und Sauberkeit der OTS-Beschichtung überprüft werden konnten. Anschließend wurde so viel Salz-Lösung zugegeben, dass die gewünschte Salzkonzentration erhalten wurde. Darüber konnte überprüft werden, ob die Salze einen Einfluss auf die OTS-Beschichtung hatten und ob die Salze an den fest/flüssig-Grenzflächen adsorbierten. Abschließend wurde die Tensid-Lösung zugegeben. Um eine Vergleichbarkeit mit den anderen experimentellen Methoden zu erzielen, wurde die theoretische Grenzflächenkonzentration unter der Annahme einer vollständigen Adsorption der Tensidmoleküle berechnet und als Zielkonzentration verwendet. Dabei musste berücksichtigt werden, dass sowohl eine Adsorption an der Silizium-Wafer/Flüssigkeits-Grenzfläche, als auch eine Adsorption an der flüssig/Luft-Oberfläche am oberen Rand der Probenzelle, zu erwarten war.

Kap. 4.5. Messungen über die Methode des hängenden Tropfens

(*pendant drop tensiometry*)

Zur experimentellen Bestimmung der Ober- und Grenzflächenspannungen an der gekrümmten Grenzfläche und zur Konturenanalyse entleerter Kapseln wurde das optische Konturenanalysegerät „OCA 25“ der Firma DataPhysics Instruments GmbH (Filderstadt, Deutschland) verwendet. Nachfolgende **Abb. 24** zeigt schematisch den Aufbau dieses Messinstruments, das grundsätzlich aus einem Mikroskop mit CCD-Chip, einer Glasküvette mit der Flüssigkeit geringerer Dichte, einer Dosieradel inklusive Reservoir für die Flüssigkeit höherer Dichte und einer Lichtquelle zusammengesetzt ist. Die optische Konturenanalyse erfolgte über die zugehörige Software SCA, wobei seitens des Herstellers verschiedene Softwaremodule für die unterschiedlichen Anwendungsbereiche zur Verfügung stehen. Die zugehörigen theoretischen Grundlagen zu diesen Methoden können in Kap. 3.8.1. (Tensiometrie nach der Methode des hängenden Tropfens) und 3.8.2. (Konturenanalyse entleerter Kapseln) eingesehen werden.

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich wässrige Lösungen an der Grenzfläche zur Umgebungsluft oder zu einem organischen Lösungsmittel geringerer Dichte untersucht wurden, handelte es sich bei der Tropfenphase stets um die wässrige Phase. Im ersten Schritt wurde die wässrige Phase, mit einem Gesamtvolumen von 10 ml und den gewünschten Tensid- und Salzkonzentrationen, in einem separaten Gefäß angesetzt. Durch mehrmaliges Aufnehmen und Zurückgeben der Lösung mit Hilfe einer Pipette konnte eine Durchmischung der Probe erzielt werden. Die Lösung wurde über eine Spritze als Flüssigkeitsreservoir aufgenommen und die Spritze im OCA Konturenanalysegerät eingespannt. Eine Dosierspitze mit einem bekannten Außendurchmesser wurde als Kanüle verwendet, an deren Ende der Flüssigkeitstropfen zur optischen Betrachtung seiner Kontur erzeugt wurde.

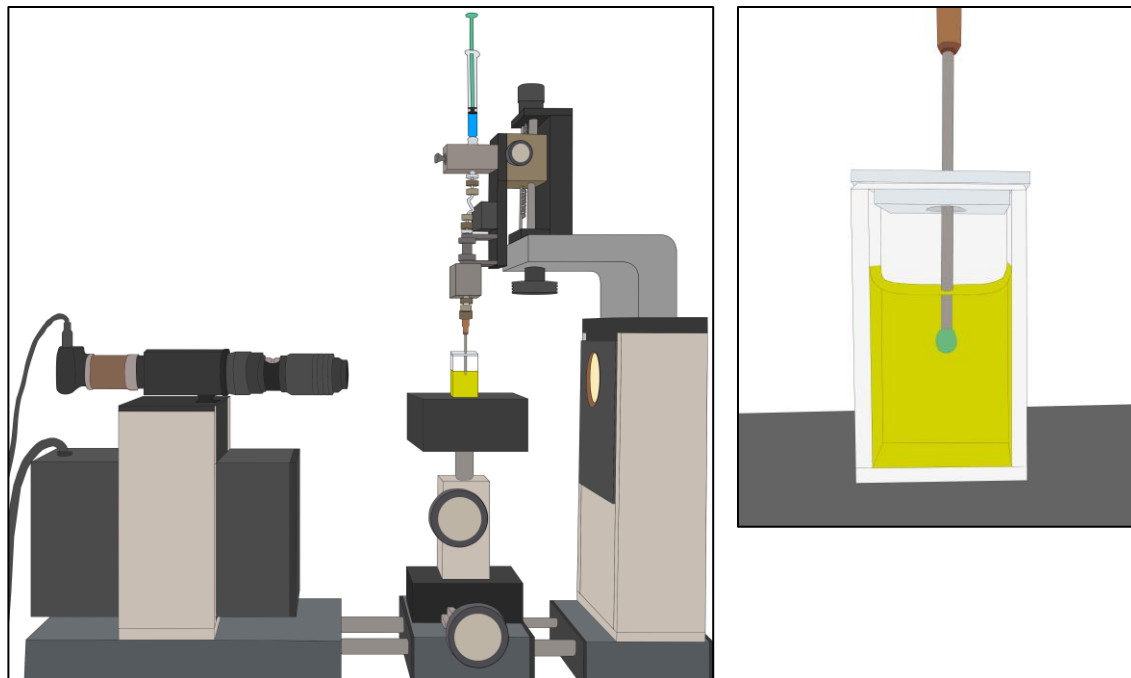


Abb. 24: Schematische Darstellung des OCA 25 Konturenanalysegeräts der Firma DataPhysics;

(links) Gesamtapparatur, (rechts) Hängender Tropfen einer wässrigen Lösung in einer organischen Phase

Sofern eine flüssig/flüssig-Grenzfläche betrachtet werden sollte, wurde eine Glasküvette mit dem organischen Lösungsmittel gefüllt, bevor die Dosiernadel in die organische Phase eingetaucht und ein wässriger Flüssigkeitstropfen erzeugt wurde. Zum Schutz des Probensystems vor äußeren Einflüssen und um eine starke Verdampfung des organischen Lösungsmittels zu verhindern, wurde eine dünne Scheibe aus Gummi auf der Küvette platziert, die von der Dosierspitze durchstoßen wurde. Falls Oberflächenspannungswerte bestimmt werden sollten, wurde auf den Boden der Glasküvette ein Tropfen Reinstwasser gegeben, um durch dessen Verdampfung eine, mit Wasser gesättigte, Luftatmosphäre innerhalb der Küvette zu erzeugen. Dadurch sollte das Verdampfen der wässrigen Probenlösung, und damit ein Schrumpfen des wässrigen Flüssigkeitstropfens, verhindert werden. Zur Abdichtung wurde ebenfalls eine dünne Gummischeibe auf der Küvette platziert.

Die Erzeugung des wässrigen Flüssigkeitstropfens erfolgte entweder per Hand, durch leichten Druck auf den Spritzenkolben, oder durch das Einspannen der Spritze in eine automatische Dosiereinheit des OCA Konturenanalysegeräts. In beiden Fällen wurde ein Tropfen mit einem Volumen von etwa 15 μl erzeugt. Das gewählte Volumen ergab sich aus einem Kompromiss zwischen einem möglichst großen Tropfen, dessen Kontur deutlicher zu erkennen ist, sodass deren Analyse verlässlichere Ergebnisse liefert, und einer möglichst hohen Stabilität des hängenden Tropfens. Je niedriger die Grenzflächenspannung der zu untersuchenden Systeme ist, desto stärker ist die Längsverformung der Tropfen durch die Gravitationskraft und desto größer ist die Gefahr eines Tropfenabrisses.

Um eine Vergleichbarkeit zwischen den erhaltenen Ergebnissen über die Methode des hängenden Tropfens und den Ergebnissen anderer physikalisch-chemischer Methoden zu erzielen, wurden entweder vergleichbare Volumenkonzentrationen des Tensids gewählt, oder die Tensidkonzentration wurde so berechnet, dass die Grenzflächenkonzentration, auf der Oberfläche des Tropfens mit einem Volumen von 15 μl , mit den Grenzflächenkonzentrationen anderer Experimente übereinstimmte. Das Ende einer Messung der Ober- oder Grenzflächenspannung wurde nicht softwaregesteuert über festgesetzte Parameter definiert, sondern an Hand der zeitabhängigen Verläufe bei Annäherung an Plateauwerte festgelegt.

Zur experimentellen Untersuchung der Konturenanalyse entleerter Kapseln wurde grundsätzlich das gleiche Verfahren zur Probenpräparation angewendet. Nach der Erzeugung des wässrigen Tropfens in der Luftumgebung, oder in einem organischen Lösungsmittel, erfolgte die zeitabhängige Betrachtung der Tropfenkontur über die mikroskopischen Aufnahmen und die zeitabhängige Messung der Grenzflächenspannung für einen Zeitraum von etwa 20 – 24 Stunden. Dabei wurde softwaregesteuert in Zeitintervallen von 5 min jeweils ein Bild aufgenommen und eine Konturenanalyse durchgeführt, sodass eine Videosequenz und ein Verlauf der Grenzflächenspannung während der Netzbildung erhalten wurden. Auf Basis eines Vergleiches mit den scherrheologischen Untersuchungen zur Kinetik, konnte nach diesen Zeiträumen von der Bildung koagulierter Tensidfilme ausgegangen werden.

Anschließend wurden die Volumenentnahme/-rückgabe-Zyklen des inneren Flüssigkeitsvolumens durchgeführt. Dazu wurde softwaregesteuert mit Hilfe der automatischen Dosiereinheiten ein Volumen im Bereich von 2,5 – 15,0 μl mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 0,5 – 2,5 $\mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ aus der Kapsel entnommen und anschließend wieder hinein gegeben. Währenddessen erfolgte die Aufnahme von Bildern bei maximaler Bildrate, sodass eine Videosequenz des Volumenentnahme/-rückgabe-Zyklus erhalten wurde. Durch die Variation des entzogenen Volumens und der Geschwindigkeit des Volumenentzugs sollten vergleichbare Ergebnisse zu den Amplituden- und Frequenz-Tests aus der Scherrheologie erhalten werden. Darüber hinaus war eine signifikante Entleerung der Kapseln mit einer stärkeren Deformation und Faltenbildung verbunden, sodass die Analyse der mikroskopischen Aufnahmen verlässlichere Ergebnisse lieferte.

Die Analyse der Kapselkontur und der Faltenbildung im Verlauf der Entleerungszyklen erfolgte auf Basis der, in Kap. 3.8.2. erläuterten, theoretischen Grundlagen über die neu entwickelte Software der *pendant capsule elastometry*. Diese Software ist frei verfügbar und wurde, teilweise in Kooperation im Rahmen dieser Arbeit, durch den Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. J. KIERFELD für Theoretische Physik I, an der Technischen Universität Dortmund, entwickelt, insbesondere durch die Herren S. KNOCH und J. HEGEMANN.^{148,149}

Kap. 4.6. Messungen über die Methode des rotierenden Tropfens

(*spinning drop tensiometry*)

Zur Bestimmung der Grenzflächenspannungen an der gekrümmten Grenzfläche über die Methode des rotierenden Tropfens und zur Bestimmung der Elastizitätsmoduln der koagulierten Tensidfilme nach BARTHÈS-BIESEL wurde das Spinning Drop Video Tensiometer „SVT 20N“ der Firma DataPhysics Instruments GmbH (Filderstadt, Deutschland) verwendet. Nachfolgende **Abb. 25** zeigt schematisch den Aufbau dieses Messinstruments, das grundsätzlich aus einem Mikroskop, einer rotierenden Glaskapillare als Probenzelle und einer Lichtquelle aufgebaut ist. Die Aufnahme und Auswertung der Daten zur Bestimmung der Grenzflächenspannung erfolgte über die zugehörige Software SVTS, wobei seitens des Herstellers verschiedene Softwaremodule für die unterschiedlichen Anwendungsbereiche des Tensiometers zur Verfügung gestellt werden. Die Auswertung der experimentellen Daten zur Bestimmung der Elastizitätsmoduln erfolgte eigenständig auf Basis der Theorie von BARTHÈS-BIESEL. Die theoretischen Grundlagen können in Kap. 3.9.1. (Tensiometrie auf Basis der Methode des rotierenden Tropfens) und 3.9.2. (Elastizitätsmoduln nach BARTHÈS-BIESEL) eingesehen werden.

Zum Ausgleich der Tropfenbewegung innerhalb der Kapillare, in Folge der Rotationsgeschwindigkeit und der Schwerkraft, weist das SVT 20N Tensiometer einen kippbaren Tisch auf. Optional kann auch eine Temperierung der Messkammer über ein PELTIER-Element erfolgen, sodass in einem kleinen Bereich temperaturabhängige Messungen möglich sind. Auf Grund der, vom Elektromotor frei gesetzten Wärme, muss, unabhängig von der gewünschten Temperatur, ein externer Thermostat zur Temperaturregulierung angeschlossen werden.

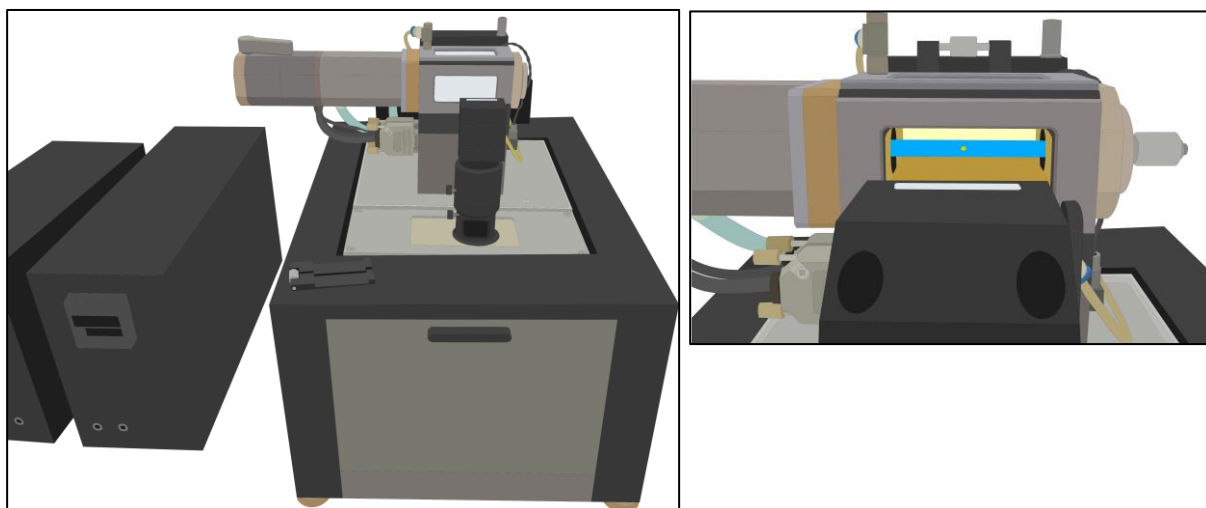


Abb. 25: Schematische Darstellung des SVT 20N Spinning Drop Video Tensiometers der Firma DataPhysics;
(links) Gesamtapparatur, (rechts) Rotierender Tropfen einer organischen Phase in wässriger Lösung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden unter Verwendung dieser Methode ausschließlich Experimente an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche durchgeführt. Dementsprechend handelte es sich stets um einen Tropfen aus *n*-Dodecan in der wässrigen Lösung. Zur Präparation der Proben wurde in einem separaten Gefäß eine wässrige Lösung aus den gewünschten Tensid- und Salzkomponenten angesetzt. Diese Lösung wurde nun in die Kapillare gefüllt, wobei darauf geachtet werden musste, dass keine Luftbläschen eingeschlossen wurden, da diese mit dem Tropfen aus *n*-Dodecan interferiert hätten.

Anschließend wurde, mit Hilfe einer Spritze und einer langen dünnen Kanüle, im Inneren der wässrigen Lösung ein Tropfen aus *n*-Dodecan erzeugt. Auf Grund dieser manuellen Probenpräparation konnte die Tropfengröße nicht exakt reproduziert werden, sodass eine Berechnung der Probenkonzentrationen auf Basis einer theoretischen Grenzflächenkonzentration nicht realisiert werden konnte. Die gewählten Tensidkonzentrationen orientierten sich daher an den Volumenkonzentrationen der Experimente anderer physikalisch-chemischer Methoden. Die Kapillare wurde mit einem Deckel verschlossen, wobei auch das freie Volumen innerhalb des Deckels mit wässriger Lösung gefüllt wurde, um den Einschluss von Luft in der Kapillare zu verhindern. Die gefüllte Kapillare wurde in das Spinning Drop Video Tensiometer eingebracht und dort fixiert, bevor sie softwaregesteuert in Rotation versetzt wurde. Die gewählte Rotationsgeschwindigkeit richtete sich vorrangig nach der Erkennbarkeit der Tropfenkontur. Je höher die Zentrifugalkraft, desto stärker ist die Deformation des Tropfens und desto besser kann die Software die Kontur des Tropfens auswerten. Dabei muss berücksichtigt werden, dass, gemäß der theoretischen Grundlagen, je nach Art der Tropfenkontur ein anderes theoretisches Modell zur Konturenanalyse verwendet werden muss. Gleichzeitig weisen diese Modelle jedoch unterschiedliche Anforderungen an die Rechenleistung des verwendeten Computers auf und beeinflussen daher die zeitliche Auflösung, mit der die Tropfenkontur analysiert werden kann. Das Ende einer Messung wurde, in Abhängigkeit des zeitlichen Verlaufs der Grenzflächenspannung, durch Annäherung an einen Plateauwert definiert.

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach BARTHÈS-BIESEL wurde der gleiche Weg zur Probenpräparation verwendet. Nachdem die Kapillare, mit dem Tropfen aus *n*-Dodecan in der wässrigen Lösung, im Tensiometer fixiert war, wurde eine geringe Rotationsgeschwindigkeit im Bereich von 500 – 1000 Umdrehungen·min⁻¹ eingestellt. Die gewählte Rotationsgeschwindigkeit sollte so gering wie möglich sein, um während der Netzwerkbildung einen möglichst geringen Einfluss auf das Probensystem zu haben. Gleichzeitig war es jedoch erforderlich, dass der *n*-Dodecan-Tropfen durch die Rotationsbewegung von der Kapillarwand gelöst wurde und sich eine stabile Rotationsbewegung der Kapillare ohne störende Vibrationsbewegungen ergab. Zu Messbeginn wurden Aufnahmen des Tropfens gemacht, um daraus den, für die Auswertung erforderlichen, sphärischen Ursprungsradius mit Hilfe des frei verfügbaren Bildbearbeitungsprogramms Fiji, das auf ImageJ basiert, ermitteln zu können.

Anschließend wurde etwa 4 – 6 Stunden gewartet, sodass sich die koagulierten Tensidfilme ausbilden konnten. Bei Betrachtung der Ergebnisse muss daher berücksichtigt werden, dass auf Grund der vergleichsweise geringen Zeit zur Netzwerkbildung und insbesondere durch die anzunehmende Irritation in Folge der Zentrifugalkraft, nicht sichergestellt werden konnte, ob die Netzwerkbildung vollständig abgeschlossen war.

Im Anschluss an die Netzwerkbildung wurde die Rotationsgeschwindigkeit stufenweise in Schritten von 500 Umdrehungen·min⁻¹ erhöht, wobei auf jeder Stufe für etwa 60 s die Kapselkontur, zur Bestimmung der Deformation in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit, analysiert wurde. Währenddessen wurden Bilder aufgenommen, um die Veränderungen der Kapsel und ihrer Kontur beobachten zu können. Zur Bestimmung der Elastizitätsmoduln wurde auf jeder Stufe der Rotationsgeschwindigkeit das arithmetische Mittel der Kapseldeformation gebildet. Das Ende der Messungen ergab sich entweder durch sichtbare irreversible Veränderungen oder durch die Begrenzung der maximalen Rotationsgeschwindigkeit durch das SVT 20N Tensiometer.

Kap. 4.7. Messung der dynamischen Lichtstreuung

Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung, basierend auf den theoretischen Grundlagen gemäß Kap. 3.11., wurden an einem „Zetasizer Nano ZS“ Messgerät der Firma Malvern Instruments Limited (spectris plc; Egham, Surrey, Vereinigtes Königreich) durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Messsystem, das die Bestimmung von Molekül- und Partikelgrößen ab einem Durchmesser von wenigen Nanometern erlaubt. Darüber hinaus können auch die Zeta-Potentiale kolloidaler Dispersionen und die mikrorheologischen Eigenschaften viskoelastischer Lösungen bestimmt werden. Als Lichtquelle wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda_{DLS} = 636 \text{ nm}$ verwendet. Die Aufnahme und Analyse der experimentellen Daten erfolgte über die zugehörige Zetasizer-Software, wobei durch den Hersteller verschiedene Softwaremodule für die unterschiedlichen Anwendungsgebiete zur Verfügung gestellt werden. Zur Bestimmung der Partikelgrößen wurde der CONTIN-Algorithmus verwendet.^{157,158,162,164}

Von besonderem Interesse sind, im Rahmen der vorliegenden Arbeit, die softwareinternen Qualitätskriterien zur Bewertung der experimentellen Daten, da diese Kriterien von den untersuchten Probensystemen nur selten erfüllt wurden. Die Zetasizer-Software betrachtet dazu verschiedene Parameter, wie beispielsweise die mittlere Streuintensität, den Polydispersitätsindex oder das Sedimentationsverhalten der Probe. Basierend darauf bewertet die Software die Qualität der erhaltenen Ergebnisse. Darüber hinaus mussten für die Analyse der dynamischen Lichtstreuung Brechungsindices der erwarteten Partikel angegeben werden. Dazu wurden die Brechungsindices der trockenen Salze verwendet, da sowohl auf Grund der Konzentrationsverhältnisse, als auch auf Basis der unterschiedlichen Brechungsindices, davon auszugehen war, dass die Salz-Komponenten, im Vergleich zu den Tensid-Komponenten, einen

dominierenden Einfluss auf die Streulichtintensität hatten. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Salze in wässriger Lösung vorlagen und entsprechend nicht die optischen Eigenschaften der trockenen Kristalle aufwiesen.

Zur Probenpräparation wurden die Tensid- und Salz-Komponenten in einem separaten Gefäß vermischt. Die verwendeten Konzentrationen orientierten sich an den Volumenkonzentrationen der scherrheologischen Experimente. Dadurch sollte, mit Hilfe der Analyse der dynamischen Lichtstreuung, die Bedeutung von Prozessen innerhalb der Volumenphase für die Bildung koagulierter Tensidfilme untersucht werden. Anschließend wurden die Probenlösungen in Kunststoffküvetten überführt und diese Küvetten innerhalb des Zetasizer-Messgeräts platziert.

Zur Bestimmung der Partikelgrößen wurden pro Probensystem fünf Einzelmessungen, in denen jeweils für einen Zeitraum von 10 s die Intensität des gestreuten Lichts vermessen wurde, durchgeführt. Als Ergebnis wurde das arithmetische Mittel aus den fünf Einzelmessungen gebildet.

Für zeitabhängige Messungen wurden die Sätze aus Einzelmessungen über einen Zeitraum von insgesamt zwei Stunden, jeweils in Abständen von fünf Minuten zueinander, durchgeführt, um eine Einschätzung des Verhaltens der Probenlösung während der Netzwerkbildung zu ermöglichen.

Kap. 5. Ergebnisse & Diskussion

Bei den, im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten, koagulierten Tensidfilme handelt es sich um Grenzflächenfilme, die sich, durch die Kombination geeigneter Tensid- und Salz-Komponenten in wässriger Lösung, an Wasser/Luft- und flüssig/flüssig-Grenzflächen bilden. Aus Gründen der Lesbarkeit wird im Folgenden in einer kürzeren Schreibweise auch von „Tensid-Salz-Systemen“ gesprochen, wobei es sich dann, sofern nicht anders angegeben, um wässrige Lösungen handelt, in denen beide Komponenten in den entsprechenden Konzentrationen gelöst sind. Ist von „netzwerkbildenden“ Systemen oder „stabilen“ Filmen die Rede, dann sind Kombinationen aus Tensid und Salz gemeint, die in scherrheologischen Messungen viskoelastische Eigenschaften aufweisen. Falls das untersuchte System ausschließlich viskose Eigenschaften aufweist, wird davon ausgegangen, dass kein Netzwerk erzeugt wird. Ebenfalls aus Gründen der Lesbarkeit und zur Unterscheidung der Abschnitte innerhalb der koagulierten Tensidfilme wird stellenweise von „kristallinen“ Bereichen der Grenzflächenschicht gesprochen. Damit sind Bereiche gemeint, die vorrangig durch Zusammenlagerung der Ionen der Salze entstehen. Ob tatsächlich Nah- und Fernordnung eines Kristallgitters vorliegen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden.

Die angegebenen Grenzflächenkonzentrationen beziehen sich stets auf die maximal mögliche Konzentration der Tensidmoleküle an der zur Verfügung stehenden Ober- bzw. Grenzfläche, unter der Annahme einer vollständigen Adsorption. Entsprechend handelt es sich um theoretische Werte, die eine Vergleichbarkeit zwischen den experimentellen Methoden ermöglichen sollen. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse, ist jedoch davon auszugehen, dass keine vollständige Adsorption der amphiphilen Moleküle an die Grenzfläche erfolgt.

Kap. 5.1. Koagulierte Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid

(CTAB) und Ce^{+IV} sulfat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$)

Als primäres System zur umfassenden Untersuchung und eingehenden Charakterisierung koagulierter Tensidfilme wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit das System aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Ce^{+IV} sulfat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) gewählt. Die Erzeugung von ultradünnen Grenzflächenschichten durch die Wahl dieser Komponenten wurde erstmalig bereits vor etwa zwanzig Jahren in unserer Arbeitsgruppe unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. REHAGE beobachtet.^{30,31} Damals erfolgte, im Rahmen der Dissertation von B. ACHENBACH, jedoch nur eine grobe Charakterisierung dieser Grenzflächenschichten mit Hilfe von scherrheologischen Untersuchungen und über BREWSTER-Winkel-mikroskopische Aufnahmen.³² Basierend darauf folgt nun eine ausführliche Betrachtung dieser Systeme mit Hilfe einer Vielzahl physikalisch-chemischer Methoden unter Verwendung moderner Messgeräte.

Kap. 5.1.1. Untersuchungen an der ebenen Grenzfläche

Da die Kategorisierung als „netzwerkbildend“ oder nicht auf den scherrheologischen Ergebnissen basiert, erfolgt die Untersuchung der koagulierten Tensidfilme auch unter Verwendung weiterer physikalisch-chemischer Methoden zunächst an der ebenen Grenzfläche. Somit sollte eine umfassende Charakterisierung des Aufbaus und der Eigenschaften der Grenzflächennetzwerke möglich sein.

Kap. 5.1.1.1. Scherrheologische Ergebnisse der viskoelastischen Eigenschaften

Grundlegende Betrachtung der erhaltenen Messergebnisse:

Zunächst sollen die scherrheologischen Ergebnisse für das vorrangig untersuchte System aus CTAB und $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ betrachtet werden. Da die ersten Untersuchungen von B. ACHENBACH überwiegend an der Wasser/Luft-Oberfläche durchgeführt wurden, werden zuerst die erhaltenen Ergebnisse an der Wasseroberfläche diskutiert. Somit können die früheren Ergebnisse, unter Verwendung älterer Messgeräte, mit Hilfe neuerer sensitiverer Messgeräte verifiziert werden.

Nachfolgende **Abb. 26 – 28** zeigen einen typischen Ergebnissatz aus einer scherrheologischen Untersuchung. Diese Ergebnisse eines CTAB- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Systems an der Wasser/Luft-Oberfläche stellen die Referenzergebnisse für die darauffolgenden Experimente dar, denn das gewählte System bildet koagulierte Tensidfilme mit charakteristischen Eigenschaften und zeigt darüber hinaus eine optimale Reproduzierbarkeit. Die Ergebnisse zu weiteren Tensid-Salz-Systemen werden daher in Relation zu diesen Ergebnissen betrachtet und diskutiert.

Im ersten Schritt erfolgt die zeitabhängige Betrachtung der scherrheologischen Moduln (**Abb. 26**). Dabei können für Messungen des gleichen Systems bei gleichen Konzentrationen verschiedene, jeweils reproduzierbare und somit als charakteristisch anzusehende, Verläufe erhalten werden. Diese Verläufe lassen sich sowohl auf Unterschiede in der experimentellen Durchführung, als auch auf physikalisch-chemische Vorgänge, zurückführen.

Im Fall der grau-schwarzen Kurven könnte vermutet werden, dass zwischen Probenpräparation und Start der Messung vergleichsweise viel Zeit vergangen ist und dass bereits zu Beginn der Messungen eine, für das spätere Netzwerk günstige, Anordnung der Tensidmoleküle und der Salz-Ionen vorgelegen hat. Denkbar wären eine rasche und vollständige Bildung eines Adsorptionsfilms aus Tensidmolekülen an der Wasseroberfläche und eine Vernetzung ebendieser über die Ionen des Salzes. Dadurch können bereits zu Beginn der Datenaufnahme hohe Werte für die Schermoduln beobachtet werden. Innerhalb der ersten 30 min (1800 s) steigen die Moduln parallel zueinander auf die endgültigen Plateauwerte an, die Kurvenverläufe zeigen keine weiteren Auffälligkeiten.

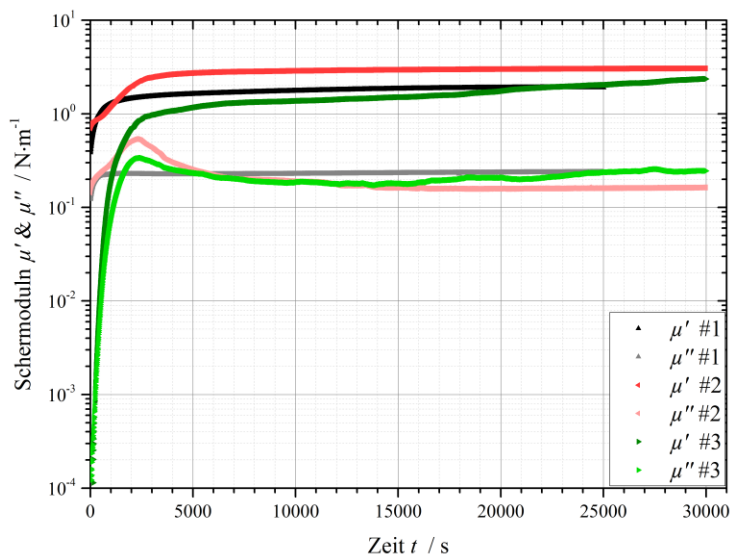


Abb. 26: Jeweils gemittelte, charakteristische Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Zeit;

$$c_{Grfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}, [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ an der Wasser/Luft-Oberfläche}$$

Im Fall der roten Kurven kann ein zweigeteilter Verlauf beobachtet werden. Unmittelbar zu Beginn der Messung weist das System bereits hohe Moduln und vorrangig elastische Eigenschaften auf. Im Verlauf der Messungen steigen die Moduln zunächst weiter an, bevor der Verlustmodul zu fallen beginnt, sodass erst zeitverzögert die endgültigen Plateauwerte erreicht werden. Da die Abnahme des Verlustmoduls eine Verringerung der viskosen Eigenschaften des Systems bedeutet, kann geschlussfolgert werden, dass während der Belastungszyklen zunehmend weniger Energie durch Reibung und damit durch Wärme dissipiert. Dieses Phänomen kann vermutlich auf Veränderungen im Aufbau des Netzwerkes zurückgeführt werden. Denkbar wäre, dass zu Beginn der Messungen verschiedene parallel liegende Schichten innerhalb des Netzwerkes vorliegen, die während der Scherbelastung aneinander vorbei geschoben werden, sodass viel Reibungsenergie verbraucht wird. Mit fortschreitender Zeit geht dieser Aufbau aus parallelen Schichten durch Veränderungen in der Schichtstruktur verloren oder die Schichten werden stärker miteinander vernetzt, sodass weniger Energie durch die Reibung zwischen diesen horizontalen Schichten verloren geht. Die Höhe des Speichermoduls ändert sich im Verlauf der Messungen nicht, was möglicherweise damit zu erklären ist, dass die Deformationsenergie in den Quervernetzungen der obersten grenzflächennahen Schicht reversibel gespeichert wird und die relative Verschiebung der darunter liegenden Schichten daher keinen Einfluss auf die elastischen Eigenschaften des koagulierten Tensidfilms hat.

Die grünen Kurven gleichen den roten Kurven im zweiten Abschnitt der Kurvenverläufe, zeigen jedoch nicht bereits zu Beginn der Messung hohe Werte für die Schermoduln, sondern ein langsames Ansteigen beider Moduln. In Übereinstimmung mit den vorherigen Rückschlüssen, kann dies möglicherweise auf Tensid-Salz-Wechselwirkungen innerhalb der Volumenphase, die dazu führen, dass weniger freie Tensidmoleküle zur Ausbildung einer Adsorptionsschicht vorliegen, zurückgeführt werden.

Alternativ wäre es auch möglich, dass erst langsam eine Quervernetzung der Tensidmoleküle entlang der gesamten Fläche erfolgt, da es zuerst zu lokal begrenzten Ausbildungen der Grenzflächenschicht mit einer höheren Dicke kommt. Daher kann zu Beginn der Messung noch keine Energie reversibel in der Grenzflächenschicht gespeichert werden, sodass die viskosen Eigenschaften zunächst dominieren.

Unabhängig vom zeitabhängigen Verlauf der Schermoduln können hohe Plateauwerte im Bereich von $\mu' \approx 2 - 4 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ und $\mu'' \approx 0,15 - 0,35 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ erhalten werden. Dies lässt den Rückschluss zu, dass unabhängig von der Reihenfolge der ablaufenden Prozessen während der Netzbildung oder deren Geschwindigkeit, am Ende ein vergleichbarer Schichtaufbau erhalten wird.

Im Anschluss an die Betrachtung der zeitabhängigen Verläufe der Schermoduln erfolgte die Charakterisierung der Grenzflächenschichten als permanente oder temporäre Netzwerke über die Untersuchung der Frequenzabhängigkeit (**Abb. 27a**) der Schermoduln. Die Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs kann aus der Betrachtung der Schermoduln in Abhängigkeit der Deformation (**Abb. 27b**) erfolgen.

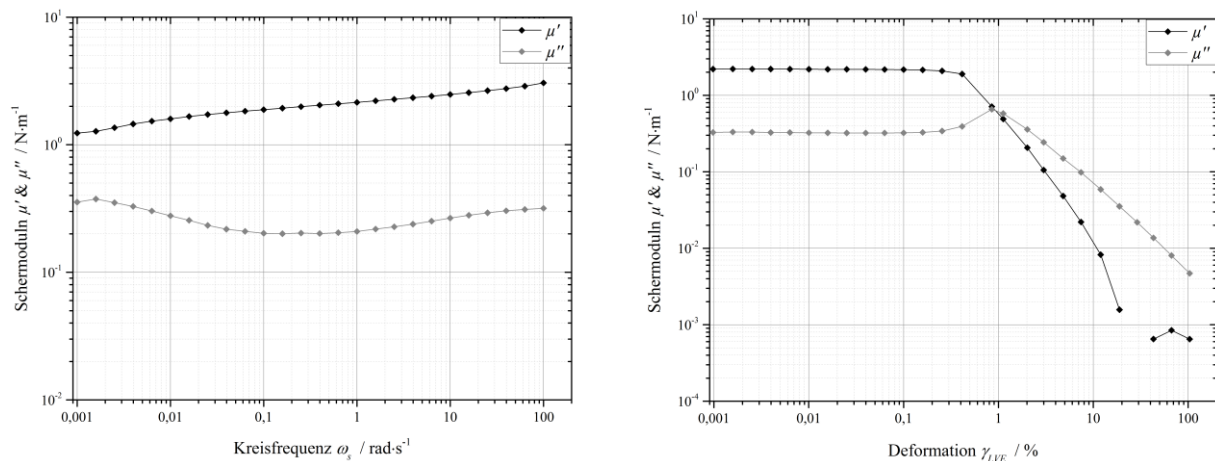


Abb. 27a, b: Gemittelte Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der **(a, links)** Kreisfrequenz und der **(b, rechts)** Scherdeformation; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

Die Ergebnisse des Frequenz-Tests zeigen für die Schermoduln näherungsweise ideale Verläufe eines permanenten Netzwerkes. Die Werte des Speichermoduls sinken im gemessenen Frequenzbereich nur geringfügig ab, während die Werte des Verlustmoduls näherungsweise konstant bleiben.

Da die Schermoduln somit nahezu als frequenzunabhängig betrachtet werden können, handelt es sich um ein permanentes Netzwerk. Die Verknüpfungspunkte zwischen den Tensidmolekülen und den Salzen können als langzeitstabil beschrieben werden, da es offenbar nicht zu selbstständigen Bindungsbrüchen und deren Neubildung kommt. Alternativ wäre denkbar, dass die Zahl der Verknüpfungspunkte so groß ist, dass die Fluktuationen aus Bindungsbrüchen und Neubildungen innerhalb des koagulierten Tensidfilms keinen Einfluss auf die Frequenzabhängigkeit der Schermoduln haben. Dieser Zusammenhang zwischen Vernetzungsdichte und scherrheologischen Eigenschaften ist literaturbekannt.^{91,92} Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich außerhalb des gemessenen Frequenzbereiches ein Schnittpunkt der Schermoduln ergeben würde. In der Literatur sind sowohl temporäre, als auch permanente, Grenzflächensysteme bekannt, deren Verknüpfungspunkte auf physikalischen Wechselwirkungen basieren.^{58,87-89,92,93,96,165}

Aus dem Verlauf der Schermoduln in Abhängigkeit der Deformation (Abb. 27b) kann der linear-viskoelastische Bereich ermittelt werden. Da die Moduln bis zu einer Deformation von 0,15 – 0,25% unabhängig von der Deformation konstant verlaufen, definiert dies den LVE-Bereich.^{89,96} Ein Netzwerk mit einem solchen, als eher gering zu bewertenden, LVE-Bereich kann in Kombination mit den hohen Speichermoduln als hartes, aber sprödes Material interpretiert werden.^{89,104,165,166} Dies würde gut mit der Vorstellung koagulierter Tensidfilme als Netzwerk, auf Basis COULOMB'scher Wechselwirkungen zwischen den ionischen Tensiden und den Salzen, einhergehen. Durch die ionischen Wechselwirkungen kann die Grenzflächenschicht mit einem Salzgitter verglichen werden, das selbst als hart und spröde beschrieben werden kann. Gleichzeitig steht ein solcher Vergleich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur Frequenzabhängigkeit, da ein Kristall permanente ionische Bindungen aufweist. Das System ist in der Lage während der Belastungszyklen hohe Energiemengen reversibel zu speichern und für die Rückdeformation wieder freizugeben. Bei höheren Deformationen brechen die Verknüpfungspunkte jedoch auf und die viskoelastischen Eigenschaften der Systeme gehen verloren. Alternativ zu einer solchen Zerstörung des Netzwerkes bei höheren Deformationen, könnten auch andere Phänomene außerhalb des LVE-Bereiches auftreten. Denkbar wäre die Bildung von Falten in der Grenzflächenschicht, wodurch die, in Folge der mechanischen Belastung während des Experimentes wirkenden, Spannungen abgebaut werden. Bei diesen Überlegungen muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Interpretation der Daten außerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches schwierig ist, da die zu Grunde liegenden theoretischen Modelle ihre Gültigkeit verlieren.

Im Anschluss an den Amplituden-Test, in dessen Verlauf die koagulierten Tensidfilme unter Umständen zerstört wurden, wurde erneut der zeitabhängige Verlauf der Schermoduln (**Abb. 28**) betrachtet. Darüber sollte untersucht werden, in wie weit die Tensid-Salz-Netzwerke die Fähigkeit zur Regeneration besitzen. Da die Verknüpfungspunkte auf physikalischen Wechselwirkungen basieren, sollte dies möglich sein.

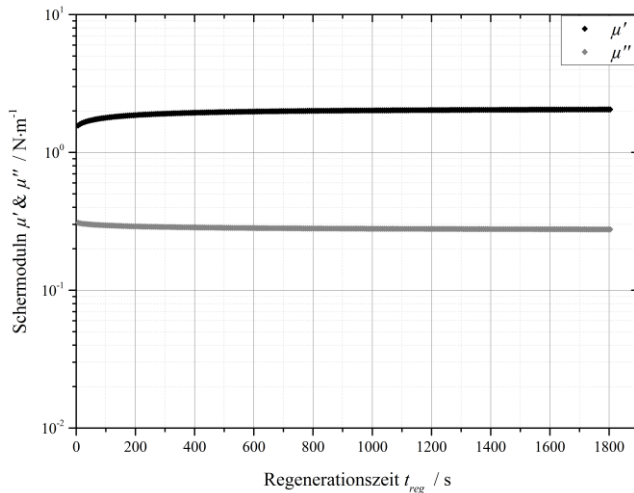


Abb. 28: Gemittelte Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Regenerationszeit;

$$c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}, [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ an der Wasser/Luft-Oberfläche}$$

Bereits unmittelbar zu Beginn der Messung können nahezu die ursprünglichen Werte für die Schermoduln ermittelt werden. Daher ist davon auszugehen, dass in Folge der hohen Deformationsbelastungen, während des zuvor durchgeführten Amplituden-Tests, keine irreversible Zerstörung der Grenzflächenschicht stattfindet. Denkbar wäre ein Aufbrechen des kristallinen Netzwerkes in einzelne Bruchstücke, deren Aufbau dadurch jedoch nicht verändert wird. Sobald die mechanische Belastung endet, können die einzelnen Bruchstücke wieder miteinander verknüpft werden, wodurch der ursprüngliche Zustand des Netzwerkes erhalten wird. Eine vollständige Durchmischung der einzelnen Komponenten scheint nicht stattzufinden. Mit fortschreitender Zeit kann nur noch ein leichter Anstieg des Speichermoduls und eine leichte Abnahme des Verlustmoduls beobachtet werden, bevor näherungsweise die ursprünglichen Schermoduln erhalten werden. Dementsprechend kann angenommen werden, dass der Aufbau des Netzwerkes vor und nach der Untersuchung der Frequenz- und der Deformationsabhängigkeit gleich ist, oder sich zumindest stark ähnelt.

Als nächstes erfolgte die Untersuchung der Netzwerke aus CTAB und Ce^{+IV} sulfat an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche. Nachfolgende **Abb. 29** zeigt die zeitabhängigen Verläufe der Schermoduln. Die Ergebnisse für die Frequenz- und die Deformationsabhängigkeit sind, ebenso wie die in Abhängigkeit der Regenerationszeit, im Anhang in **Abb. A1a-c** dargestellt, da sich die, in diesen Experimenten erhaltenen, Ergebnisse nicht signifikant von denen an der Wasser/Luft-Oberfläche unterscheiden.

Im Gegensatz zu den zeitabhängigen Verläufen der Schermoduln an der Wasser/Luft-Oberfläche, können an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche keine charakteristischen zeitabhängigen Verläufe ermittelt werden, sondern jedes Experiment zeigt scheinbar eine andere Kinetik der Netzwerkbildung. Dies könnte, analog zur Betrachtung der Wasser/Luft-Oberfläche, auf Tensid-Salz-Wechselwirkungen innerhalb der Volumenphase, die eine rasche Ausbildung der koagulierten Tensidfilme behindert haben könnten, zurückzuführen sein. Vermutlich sind jedoch auch präparative Gegebenheiten für die signifikant verzögerten Netzwerkbildungen und teilweise reduzierten Plateauwerte verantwortlich.

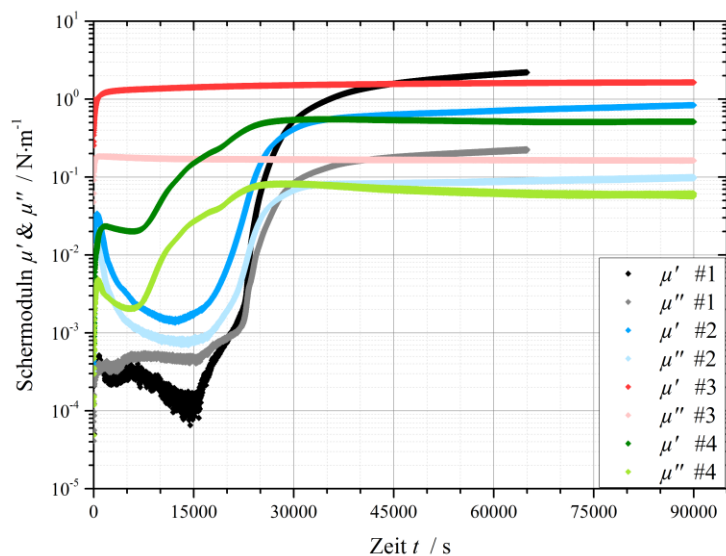


Abb. 29: Verschiedene Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Zeit; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

Die roten Kurven sind sowohl in Bezug auf den zeitlichen Verlauf, als auch in der Höhe der Schermoduln, vergleichbar zu den Untersuchungen an der Wasser/Luft-Oberfläche. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das überschichtete *n*-Dodecan keinen signifikanten Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften des Netzwerkes hat. Dies kann möglicherweise damit erklärt werden, dass die Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen und dem Salz den dominierenden Einfluss auf die scherrheologischen Eigenschaften haben. Die zusätzlichen attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der

Tensidmoleküle und dem aliphatischen *n*-Dodecan beeinflussen die viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächenschicht nur geringfügig.

Die blauen und grünen Kurven zeigen bei Messbeginn schwache Netzwerke. Die Schermoduln sinken dann jedoch zunächst ab und durchlaufen ein Minimum, bevor sie erneut ansteigen. Möglicherweise ist dieser Kurvenverlauf mit einer verspäteten und unsauberen Zugabe des *n*-Dodecans zu erklären. Beim Start der Messungen liegt das System an der Wasser/Luft-Oberfläche vor und ein koagulierter Tensidfilm wird detektiert. Durch die unsaubere Überschichtung der wässrigen Phase mit *n*-Dodecan kommt es zu einer Durchmischung der beiden Phasen im Bereich der Grenzfläche, sodass das Netzwerk in seinem Aufbau gestört wird und die detektierten Schermoduln abnehmen. Alternativ wäre es denkbar, dass das *n*-Dodecan nicht vollständig mit Wasser abgesättigt war. Dadurch könnte es zu einer starken Diffusion von Wasser in die organische Phase kommen, in Folge derer die Grenzflächenschicht irritiert wird.¹¹⁵ Zusammen mit dem Wasser diffundieren möglicherweise auch Tensidmoleküle in die organische Phase, sodass zwischenzeitlich kein geschlossener Adsorptionsfilm an der Grenzfläche vorliegt und kein stabiles Tensid-Salz-Netzwerk gebildet werden kann. Die verringerten Schermoduln am Ende der Messung könnten ebenfalls darüber erklärt werden. Durch die Irritation der Grenzfläche durch die Zugabe des *n*-Dodecans erfolgte der Aufbau des Netzwerkes, nach der Entmischung der beiden Phasen, nicht auf dem gleichen Weg, wie er bei einer idealen Probenpräparation stattgefunden hätte. Dadurch kann es zu lokalen Defekten im Schichtaufbau gekommen sein, die die viskoelastischen Eigenschaften des Netzwerkes abschwächen.

Da der Zeitraum bis zur einsetzenden Netzwerkbildung in den grau-schwarzen Kurvenverläufen mit etwa 5-6 Stunden (20.000 s) sehr lang ist, ist davon auszugehen, dass eine starke Durchmischung zwischen wässriger und organischer Phase stattgefunden hat. In Folge derer musste zuerst eine vollständige Entmischung der Phasen erfolgen, bevor der koagulierte Tensidfilm gebildet werden konnte.

Insgesamt kann aus den zeitlichen Verläufen der Schermoduln an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche geschlussfolgert werden, dass bei sauberer Überschichtung der wässrigen Phase mit *n*-Dodecan, das vollständig mit Wasser abgesättigt ist, viskoelastische Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme, vergleichbar zu denen an der Wasser/Luft-Oberfläche, erhalten werden. Daher kann von einem vergleichbaren endgültigen Aufbau der Grenzflächenschicht ausgegangen werden. Wie bereits erwähnt, zeigen auch die Ergebnisse der Frequenz- und der Deformationsabhängigkeit (Anhang **Abb. A1a-c**) keine signifikanten Unterschiede zwischen den viskoelastischen Eigenschaften an der Wasser/Luft- und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche. Es handelt es sich um ein näherungsweise ideal-permanentes Netzwerk, das sich bis zu Deformationen von 0,2 – 0,3% im linear-viskoelastischen Bereich befindet. Im Gegensatz dazu führt eine unsaubere Probenpräparation zu einer verzögerten Bildung der koagulierten Tensidfilme und teilweise zu geringeren viskoelastischen Eigenschaften.

Abhängigkeit von der CTAB-Konzentration:

Nachdem die grundlegende Charakterisierung der CTAB-Ce(SO₄)₂-Netzwerke durch einen vollständigen Satz scherrheologischer Experimente erfolgt war, wurde die Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von der CTAB-Konzentration untersucht. Nachfolgende **Abb. 30** zeigt die Plateau-Schermoduln, die aus den linear-viskoelastischen Bereichen ermittelt wurden, für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen bei konstanter Ce^{+IV}sulfat-Konzentration, sowohl an der Wasser/Luft-, als auch an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche.

Zunächst soll die Wasser/Luft-Oberfläche betrachtet werden. Für die geringste Konzentration von 1,0 CTAB-Molekülen pro nm² (grau) werden stark reduzierte Moduln ermittelt, wobei auch die Fehlerwerte sehr groß sind. Dies kann auf die geringe Tensidkonzentration zurückgeführt werden, da bei einer maximalen Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül pro nm² davon ausgegangen werden muss, dass keine geschlossene Adsorptionsschicht an der Oberfläche gebildet werden kann. Insbesondere durch die Betrachtung der zeitabhängigen Kurvenverläufe für dieses System (Anhang **Abb. A2a**) kann geschlossen werden, dass, durch die Anlagerung des Salzes an den Kopfgruppen der Tensidmoleküle an der Grenzfläche, kein stabiles Netzwerk erhalten werden kann, da die Grenzflächenkonzentration an CTAB-Molekülen zu gering ist. Zu Beginn der zeitabhängigen Messungen kann zwar die Ausbildung eines Netzwerkes mit hohem Schermoduln beobachtet werden, mit zunehmender Zeit sinken die Moduln jedoch ab. Dies kann möglicherweise darüber erklärt werden, dass die Anlagerung des Salzes mit der Zeit fortschreitet, die Grenzflächenschicht durch die geringe CTAB-Konzentration aber nicht stabil an der Oberfläche der wässrigen Lösung verankert ist. Somit erfolgt ein Absinken des Netzwerkes in die Volumenphase hinein und die viskoelastischen Eigenschaften der Grenzfläche gehen verloren. Gleichzeitig kann vermutet werden, dass die Abstände zwischen den CTAB-Molekülen in der Grenzfläche so groß sind, dass keine direkte Vernetzung zwischen den amphiphilen Molekülen über Sulfat-Anionen als Brücke stattfinden kann, sondern mehrere Ionen zwischen den Kopfgruppen liegen. Interessanterweise kann auch für dieses System eine Regeneration der viskoelastischen Eigenschaften (Anhang **Abb. A2b**) nach einem Amplituden-Test beobachtet werden. Möglicherweise wird die gebildete Grenzflächenschicht durch die mechanische Belastung teilweise zerstört, sodass weniger Salz an den Tensidmolekülen angelagert ist. Dadurch wird ein stabiler koagulierter Tensidfilm erhalten. Da die Experimente zur Untersuchung der Regeneration nur kurze Zeiträume umfassen, kann nicht gesagt werden, ob nach dem erneuten Schichtaufbau auch erneut ein Absinken der Schermoduln einsetzt.

Übereinstimmend mit dieser Betrachtung können bei Verdoppelung der CTAB-Grenzflächenkonzentration auf etwa 2 Moleküle pro nm² signifikanter höhere Schermoduln beobachtet werden. Möglicherweise liegen die amphiphilen Moleküle bei dieser Konzentration in einem, für die Ausbildung einer viskoelastischen Grenzflächenschicht, idealen Abstand zueinander vor, sodass eine optimale Quervernetzung mit den Ionen des Salzes erfolgen kann.

Bei einer weiteren Erhöhung der CTAB-Grenzflächenkonzentration auf 39 (vgl. Abb. 26 – 28) und auf etwa 195 Moleküle pro nm^2 können minimal geringere Plateauwerte der Schermoduln erhalten werden. Einerseits könnte dies bedeuten, dass eine dichter gepackte Adsorptionsschicht gebildet wird, die für die viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächenschicht weniger günstig ist. Denkbar wäre, dass durch die geringeren Tensid-Tensid-Abstände die Quervernetzung der Kopfgruppen über das Salz eingeschränkt wird, beispielsweise durch eine weniger planare Tensid-Salz-Tensid-Anordnung. Andererseits wäre es möglich, dass die Wechselwirkungen zwischen den freien Tensidmolekülen in der Volumenphase und den Ionen des Salzes einen negativen Einfluss auf die Bildung koagulierter Tensidfilme haben. Denkbar wäre, dass sich die freien Tenside „von unten“ an die Grenzflächenschicht anlagern und dadurch die Anlagerung weiterer Ionen, und damit die Ausbildung des Netzwerkes, behindern.

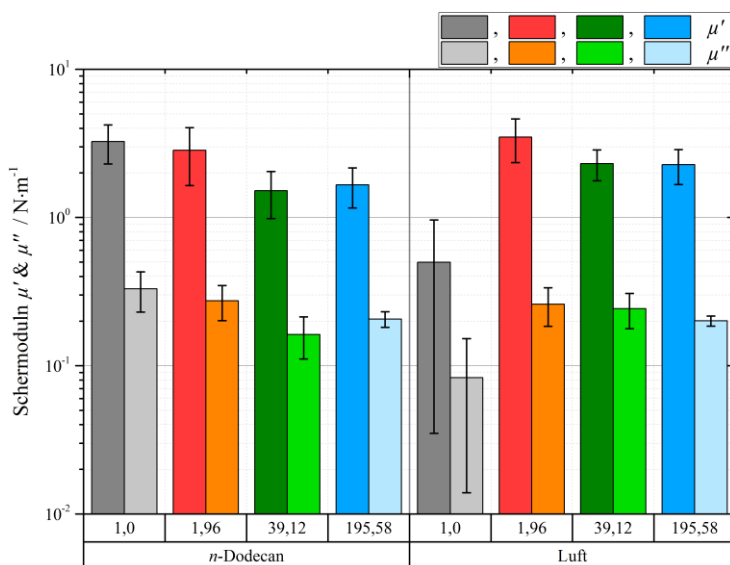


Abb. 30: Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration (in Moleküle· nm^{-2}) und im Vergleich zwischen Wasser/Luft- und Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

Im Gegensatz zu den Ergebnissen an der Wasser/Luft-Oberfläche können für die geringste CTAB-Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül pro nm^2 an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche sehr hohe Schermoduln erhalten werden. Die Übersichtung der wässrigen Phase mit *n*-Dodecan scheint bei dieser geringen CTAB-Konzentration maßgeblich für die Ausbildung des koagulierten Tensidfilms verantwortlich zu sein. Erstens kann dies vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass die Anlagerung der Tensidmoleküle an der flüssig/flüssig-Grenzfläche bevorzugt ist. Zweitens ergeben sich, durch die literaturbekannte Anlagerung des aliphatischen Lösungsmittels zwischen die Alkylketten der amphiphilen Moleküle, attraktive VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen.^{167–170} Dies scheint dazu zu führen, dass eine stabile Adsorptionsschicht aus CTAB-Molekülen erhalten werden kann, die durch die Anlagerung des Salzes nicht instabil wird.

Jedoch muss berücksichtigt werden, dass selbst geringste Verunreinigungen des organischen Lösungsmittels, mit grenzflächenaktiven Substanzen, dazu führen könnten, dass formal eine höhere Konzentration an amphiphilen Molekülen an der Grenzfläche vorliegt, als willentlich zugegeben wurde.

Eine Verdoppelung der CTAB-Konzentration auf 2 Moleküle pro nm^2 hat auf Grund dieser Betrachtung keinen nennenswerten Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächenschicht, da genug CTAB-Moleküle vorhanden sind, um einen stabilen Adsorptionsfilm an der Grenzfläche auszubilden. Im Vergleich zwischen der Wasser/Luft-Oberfläche und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche kann kein signifikanter Unterschied in den Schermoduln ermittelt werden.

Analog zu den Ergebnissen an der Wasser/Luft-Oberfläche, kann bei weiterer Erhöhung der CTAB-Grenzflächenkonzentration auf 39 und 195 Moleküle pro nm^2 eine geringfügige Abnahme der erhaltenen Schermoduln beobachtet werden. Dieser Effekt kann vermutlich ebenfalls auf eine höhere Packungsdichte der amphiphilen Moleküle an der Grenzfläche und mögliche Störungen des Schichtaufbaus durch freie Tensidmoleküle in der Volumenphase zurückgeführt werden.

Um den Einfluss des organischen Lösungsmittels auf die viskoelastischen Eigenschaften der untersuchten Grenzflächenschichten besser beurteilen zu können, wurden auch die Frequenz- und Deformationsabhängigkeiten der ermittelten Schermoduln untersucht. Für die Frequenzabhängigkeit können keine signifikanten Unterschiede ermittelt werden. Sofern ein stabiles Netzwerk erhalten wird, weist dieses näherungsweise permanente Eigenschaften auf. Nachfolgende **Abb. 31** zeigt die, aus der Deformationsabhängigkeit ermittelten, linear-viskoelastischen Bereiche, für die sich im Bereich kleiner Tensidkonzentrationen deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der Grenzfläche ergeben.

Für die geringste Konzentration von 1 Molekül pro nm^2 (grau) wird, in Übereinstimmung mit den Plateau-Schermoduln, an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche ein signifikant höherer LVE-Bereich ermittelt. Somit zeigt sich nicht nur ein maßgeblicher Einfluss der organischen Phase auf die Höhe der Schermoduln, sondern vor allem auch auf die Stabilität des Netzwerkes gegenüber Deformationsbelastungen. Auf molekularer Ebene kann dies möglicherweise damit erklärt werden, dass die attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der CTAB-Moleküle und dem aliphatischen Lösungsmittel verhindern, dass die Tensidmoleküle während der mechanischen Belastung voneinander entfernt werden. Somit kann das Netzwerk auch höheren Deformationen Stand halten, da der koagulierte Tensidfilm nicht nur durch die ionischen Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen und dem Salz stabilisiert wird, sondern auch durch die attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen.

Durch die Verdoppelung der CTAB-Konzentration kann sowohl an der flüssig/Luft-, als auch an der flüssig/flüssig-Grenzfläche eine Vergrößerung des linear-viskoelastischen Bereiches beobachtet werden. Die verbesserte Stabilität der Netzwerke kann vermutlich auf die dichter gepackte Adsorptionsschicht und die dadurch vermehrt auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der Tenside zurückgeführt werden.

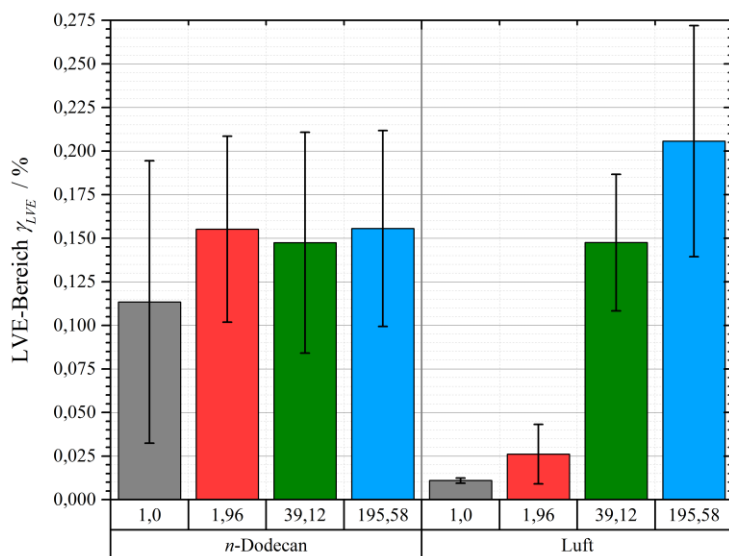


Abb. 31: LVE-Bereiche in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration (in Moleküle·nm⁻²) und im Vergleich zwischen Wasser/Luft- und Wasser/n-Dodecan-Grenzfläche; [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹

Die weitere Erhöhung der CTAB-Konzentration auf 39 Molekülen pro nm² zeigt für die Messungen an der Wasser/Luft-Oberfläche eine überaus signifikante Zunahme des LVE-Bereiches. Dies kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass ausreichend viele amphiphile Moleküle zur Verfügung stehen, um einen maximal dicht gepackten Adsorptionsfilm an der Grenzfläche ausbilden zu können. Somit kommt es zwischen den Alkylketten der Tensidmoleküle zur maximalen Anzahl attraktiver Wechselwirkungen, sodass die zusätzlichen VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen mit dem aliphatischen Lösungsmittel nur noch einen vernachlässigbar geringen Einfluss aufweisen. Daher können für die linear-viskoelastischen Bereiche keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit der Grenzfläche ermittelt werden.

Für die höchste Konzentration von 195 Molekülen pro nm² kann nur an der Wasser/Luft-Oberfläche ein vergrößerter LVE-Bereich ermittelt werden. Da bereits zuvor von einem dicht gepackten Adsorptionsfilm an der Oberfläche ausgegangen wurde, könnte ein möglicher Interpretationsansatz sein, dass die freien Tenside aus der Volumenphase ebenfalls in die Grenzflächenschicht integriert werden. Im Resultat würde sich ein veränderter Schichtaufbau, im Vergleich zu kleineren CTAB-Konzentrationen, ergeben, der für den vergrößerten LVE-Bereich verantwortlich sein könnte.

Ein solcher Effekt wäre jedoch auch in den Ergebnissen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche zu erwarten, kann dort aber nicht festgestellt werden.

Da die zuvor diskutierten Ergebnisse zeigen, dass die untersuchten Systeme an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche stabilere Netzwerke mit größeren linear-viskoelastischen Bereichen ergeben, erfolgte an der flüssig/flüssig-Grenzfläche eine erweiterte Untersuchung in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration. Die zugehörigen Ergebnisse sind im Anhang in **Abb. A3a, b** dargestellt. Wie zuvor erläutert kann bei Erhöhung der CTAB-Grenzflächenkonzentration eine geringfügige Abnahme der Schermoduln beobachtet werden.

Erwartungsgemäß kann bei einer Erhöhung der Tensidkonzentration auf maximal mögliche 978 Moleküle pro nm² eine deutliche Absenkung der scherrheologischen Moduln festgestellt werden. Dieser Effekt ist zusätzlich verstärkt, wenn die CTAB-Konzentration auf Werte von etwa 1956 Molekülen pro nm² erhöht wird. Es werden nicht nur um mehrere Dekaden verringerte Schermoduln, sondern auch auffällige Kurvenverläufe in Abhängigkeit der Zeit (Anhang **Abb. A4**) erhalten. Unmittelbar zu Beginn der Messung kann ein schwaches viskoelastisches Netzwerk detektiert werden, die Werte der Schermoduln fallen dann jedoch stark ab. Im weiteren Verlauf kann ein sich wiederholendes Ansteigen und Absinken der Werte für den Speichermodul beobachtet werden, während der Verlustmodul als konstant anzusehen ist. Dies kann möglicherweise als sich wiederholender Aufbau einer viskoelastischen Grenzflächenschicht interpretiert werden, wobei der Aufbau in jedem Zyklus nur in geringem Ausmaß stattfinden kann, bevor dem Schichtaufbau entgegengerichtete Prozesse einsetzen.

In Übereinstimmung mit den vorherigen Betrachtungen kann davon ausgegangen werden, dass eine Anlagerung weiterer Tenside aus der Volumenphase an die Salze auf der „Unterseite“ der Grenzflächenschicht erfolgt. Auf molekularer Ebene ist ein drei-geteilten Aufbau der resultierenden Schicht vorstellbar, in dem auf die Adsorptionsschicht an der Grenzfläche zunächst die Ionen des Salzes folgen, an die sich erneut CTAB-Moleküle anlagern. Das entstehende Netzwerk weist daher nicht den gleichen strukturellen Aufbau, wie die Netzwerke bei geringeren Tensidkonzentrationen, auf. Gleichzeitig finden durch die erhöhte Tensidkonzentration vermehrt Tensid-Salz-Wechselwirkungen innerhalb der Volumenphase statt, die den, für den Aufbau des Netzwerkes zur Verfügung stehenden, Anteil des Salzes offenbar so stark reduzieren, dass keine Schicht mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften erhalten werden kann. Als Folge dieser Einschränkungen beim Aufbau der Grenzflächenschicht, kann nur ein Netzwerk mit verringerten Schermoduln erhalten werden. Analog zu diesem negativen Einfluss auf die Schermoduln zeigt sich auch eine Verringerung des linear-viskoelastischen Bereiches.

Abhängigkeit von der Ce^{+IV} sulfat-Konzentration

Parallel zur Untersuchung der koagulierten Tensidfilme in Abhängigkeit der CTAB-Konzentration, wurde auch die Abhängigkeit der scherrheologischen Eigenschaften von der Ce^{+IV} sulfat-Konzentration untersucht. Dazu wurde als konstante Tensidkonzentration eine theoretische Grenzflächenkonzentration von 2 Molekülen pro nm^2 gewählt, da bei dieser Konzentration Netzwerke mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften gebildet werden. Die Messungen erfolgten an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche, da die linear-viskoelastischen Bereiche an der flüssig/flüssig-Grenzfläche deutlich ausgeprägter sind.

Nachfolgende **Abb. 32a, b** zeigen die Plateau-Schermoduln und die LVE-Bereiche der Netzwerke in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration. Ausgehend von der standardmäßig verwendeten Salzkonzentration von $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ wurde die Konzentration reduziert, um zusätzlich ermitteln zu können, ob eine minimal erforderliche Salzkonzentration zur Ausbildung viskoelastischer Netzwerke ermittelt werden kann.

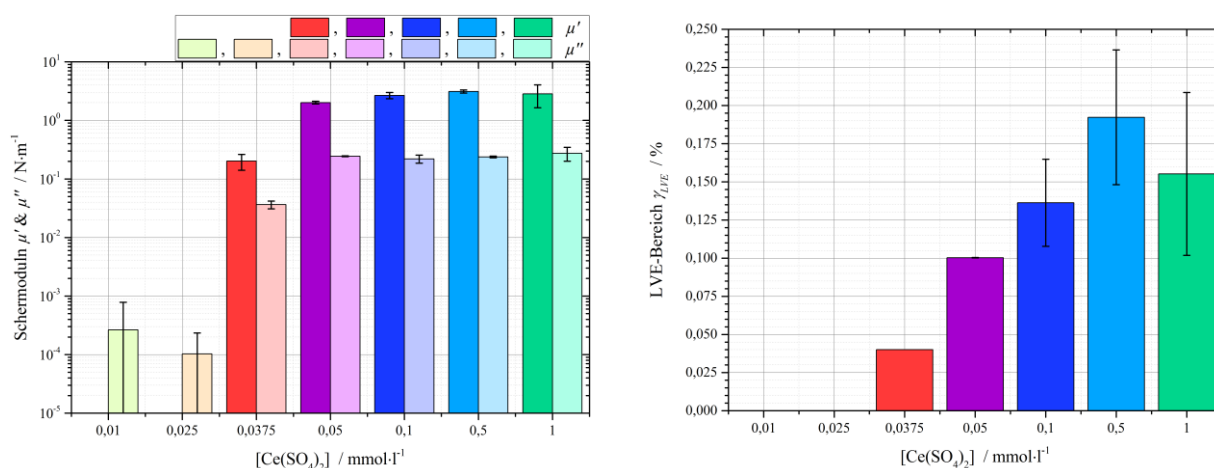


Abb. 32a, b: (a, links) Plateau-Schermoduln und (b, rechts) LVE-Bereiche, jeweils in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

Deutlich zu erkennen ist, dass eine Reduzierung der Salzkonzentration zunächst keinen maßgeblichen Einfluss auf die Höhe der Plateau-Schermoduln zu haben scheint. Die Werte steigen bei einer Halbierung der Salzkonzentration auf $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ zunächst minimal an, bevor dann, durch ein weiteres Absenken der Salzkonzentrationen auf $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, ein leichtes Absinken der Moduln festzustellen ist. Somit kann zwar ein minimaler Trend einer Verringerung der viskoelastischen Eigenschaften bei Verringerung der Salzkonzentration unterhalb von $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ festgestellt werden, jedoch sind die Veränderungen der Werte vernachlässigbar gering. Dies lässt den Rückschluss zu, dass bis zu dieser „Grenzkonzentration“ weder der genaue Aufbau der Grenzflächenschichten verändert wird, noch dass zu wenig Salz für die Bildung eines stabilen Netzwerkes zur Verfügung steht.

Da bei einer weiteren Verringerung der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration auf $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ keine viskoelastischen Netzwerke mehr erhalten werden können, kann davon ausgegangen werden, dass eine Minimalkonzentration an Salz existiert und diese bei der verwendeten Tensidkonzentration von 2 Molekülen pro nm^2 zwischen $0,01$ und $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ liegt. Bei diesen Messungen zeigt sich, dass für eine Konzentration von $0,0375 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ zwar signifikant reduzierte Schermoduln ermittelt werden können, aber gerade noch stabile viskoelastische Grenzflächenfilme erhalten werden. In Übereinstimmung mit den vorherigen Betrachtungen zur CTAB-Konzentrationsabhängigkeit, kann geschlussfolgert werden, dass bei den geringen Salzkonzentrationen nicht genug Salz zur Bildung koagulierter Tensidfilme zur Verfügung steht. Durch die Anlagerung des Salzes an den ionischen Kopfgruppen der Tenside kommt es zu einer Verringerung der effektiven Volumenkonzentration des Salzes. Dies hat zur Folge, dass die Anlagerung des Salzes im koagulierten Tensidfilm zunehmend ungünstiger für das Gesamtsystem wird. Daher wird eine Diffusion der Ionen weg von der Grenzflächenschicht, oder sogar aus dem koagulierten Tensidfilm heraus, bevorzugt. Bei den geringsten untersuchten Salzkonzentrationen scheinen diese Prozesse so früh einzusetzen, dass zu wenig Salz in der Grenzflächenschicht eingelagert werden kann und im Resultat keine viskoelastischen Netzwerke erhalten werden können.

Wenn man die geringste netzwerkbildende $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration von $0,0375 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ in Bezug zur verwendeten CTAB-Konzentration von 2 Molekülen pro nm^2 , was einer Volumenkonzentration von $0,27 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ entspricht, betrachtet, kann geschlussfolgert werden, dass pro CTAB-Molekül etwa 139 Ce^{IV} -Ionen bzw. 278 Sulfat-Ionen zur Verfügung stehen müssen, um ein viskoelastisches Netzwerk zu erhalten. Analog könnten als optimales Verhältnis Werte von 1852 Ce^{IV} -Ionen bzw. 3704 Sulfat-Ionen pro CTAB-Molekül berechnet werden. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Konzentrationsverhältnisse im Bereich der Grenzfläche andere sind, da sich die CTAB-Moleküle bevorzugt an der Grenzfläche aufhalten und die Salze dies nicht tun. Darüber hinaus wird nur ein unbekannter Anteil des Salzes in der Grenzflächenschicht eingebaut.

Die Betrachtung der linear-viskoelastischen Bereiche in Abhängigkeit der Ce^{IV} sulfat-Konzentration (Abb. 32b) bestätigt diese Überlegungen. Durch die Reduzierung der Salzkonzentration auf $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ kann ein signifikanter Anstieg des LVE-Bereiches erhalten werden. Dieser starke Effekt kann möglicherweise auf einen optimalen Schichtaufbau zurückgeführt werden. Denkbar wäre, dass sich nur gerade so viel Salz an den ionischen Kopfgruppen der Tenside in der Adsorptionsschicht anlagert, dass die viskoelastischen Eigenschaften des Netzwerkes maximal werden. Bei einer weiteren Absenkung der verwendeten $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration auf $0,1$ und $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ kann sukzessive auch eine Abnahme des linear-viskoelastischen Bereiches beobachtet werden. Darüber hinaus könnte aus Abb. 32 fälschlicherweise geschlussfolgert werden, dass die linear-viskoelastischen Bereiche eine stärkere Abhängigkeit von der Salzkonzentration aufweisen, dabei handelt es sich jedoch um einen optischen Eindruck auf Grund der Skalierungen der Diagramme.

Relevanz des CTAB - $\text{Ce}^{+IV}(\text{SO}_4)_2$ -Verhältnisses:

Da festgestellt wurde, dass die viskoelastischen Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme abnehmen, wenn bei konstanter Salzkonzentration die Tensidkonzentration erhöht wird oder wenn bei konstanter Tensidkonzentration die Salzkonzentration verringert wird, kann geschlussfolgert werden, dass nicht die absoluten Konzentrationen der beiden Komponenten relevant für die Bildung und die Eigenschaften der Grenzflächenschichten sind, sondern dass primär das Verhältnis zwischen den beiden Komponenten von entscheidender Bedeutung ist. Daher wurde untersucht, ob es möglich ist stabile Netzwerke durch die Anpassung der Konzentrationsverhältnisse zu erzeugen, wenn für die gewählte Tensid- oder Salzkonzentration zuvor keine Bildung viskoelastischer Grenzflächenschichten beobachtet wurde. Nachfolgende **Abb. 33** zeigt die Plateau-Schermoduln an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche in Abhängigkeit der CTAB- und der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentrationen.

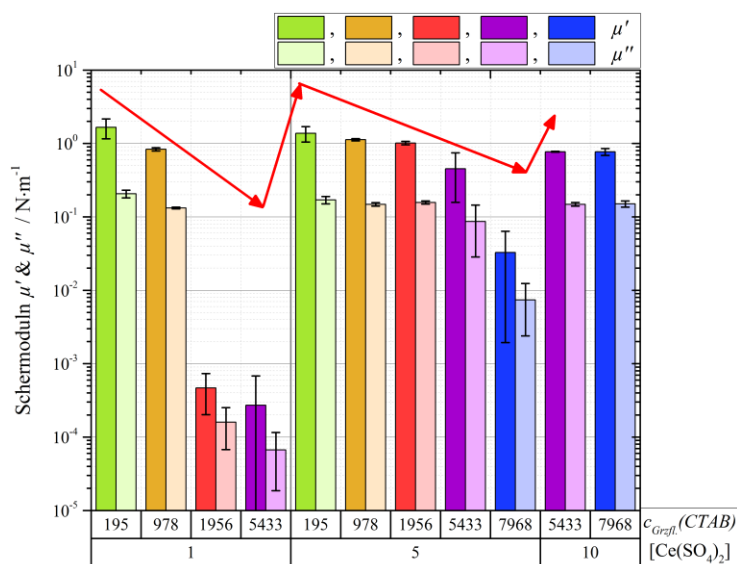


Abb. 33: Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB})$ in Moleküle·nm⁻² und $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ in mmol·l⁻¹ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

Wie bereits zuvor gezeigt, kann bei einer konstanten $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration von 1,0 mmol·l⁻¹ eine Abnahme der Schermoduln beobachtet werden, wenn die CTAB-Grenzflächenkonzentrationen ausgehend von 195 Molekülen pro nm² erhöht wird. Durch die Erhöhung der Salzkonzentration auf 5,0 mmol·l⁻¹ kann der gewünschte Effekt erzielt werden, denn bei einer Tensidkonzentration von etwa 978 Molekülen pro nm² wird ein schwacher Anstieg der Schermoduln festgestellt. Für die Grenzflächenkonzentrationen von 1956 und 5433 Moleküle pro nm² ist dieser Effekt deutlich verstärkt. Die Schermoduln sind bei der höheren Salzkonzentration etwa um eine Dekade höher, als bei der geringen Salzkonzentration, sodass von stabilen koagulierten Tensidfilmen ausgegangen werden kann.

Wurde zuvor davon ausgegangen, dass es durch die Erhöhung der CTAB-Konzentration vermehrt zu Tensid-Salz-Wechselwirkungen innerhalb der Volumenphase kommt und in Folge dessen die Bildung viskoelastischer Netzwerke behindert wird, kann nun davon ausgegangen werden, dass durch die Erhöhung der Salzkonzentration ausreichend viele Ionen frei in der Volumenphase zur Verfügung stehen, sodass die Bildung koagulierter Tensidfilme erfolgen kann.

Wird bei der konstanten Salzkonzentration von $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ wiederum die CTAB-Grenzflächenkonzentration auf $7968 \text{ Moleküle pro nm}^2$ erhöht, kann der gegensätzliche Effekt beobachtet werden. Das Verhältnis zwischen Tensidmolekülen und den Ionen des Salzes scheint erneut aus dem Gleichgewicht zu sein, sodass die viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächenschichten abgesenkt werden. Durch die Erhöhung der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration auf $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ kann die entscheidende Bedeutung des CTAB - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Verhältnisses verifiziert werden. Für die beiden höchsten Grenzflächenkonzentrationen von 5433 und $7968 \text{ CTAB-Molekülen pro nm}^2$ können signifikant erhöhte Speichermoduln ermittelt werden.

Diese Effekte können auch durch die Betrachtung der ermittelten LVE-Bereiche, die im Anhang in **Abb. A5** dargestellt sind, bestätigt werden. Zusätzlich zu den generellen Trends können einzelne Konzentrationsverhältnisse beobachtet werden, die den erläuterten Abhängigkeiten widersprechen, da trotz Erhöhung der CTAB-Konzentration bei konstanter Salzkonzentration kein Absinken der Werte für die LVE-Bereiche festgestellt wird. Möglicherweise handelt es sich dabei jedoch nicht um Ausreißer durch unsauberes experimentelles Arbeiten, sondern um Indizien für ein optimales Tensid - Salz - Verhältnis. Denkbar wäre ein Aufbau der Grenzflächenschicht, der eine Erhöhung der linear-viskoelastischen Bereiche bewirkt, der aber für die Höhe der Schermoduln weniger relevant ist und daher über die Betrachtung der Plateau-Schermoduln nicht detektiert werden kann.

Im Rahmen der scherrheologischen Untersuchung zur Bedeutung des Tensid - Salz-Verhältnisses konnten einige zusätzlich interessante Ergebnisse erhalten werden. Nachfolgende **Abb. 34** zeigt repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für verschiedene Ce^{+IV} sulfat-Konzentrationen bei konstanter CTAB-Konzentration an der Wasser/Luft-Oberfläche. Die zugehörigen Ergebnisse für die Plateau-Schermoduln und die LVE-Bereiche an der Wasser/Luft- und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche sind im Anhang in **Abb. A6a, b** einsehbar. In diesen Ergebnissen lässt sich zunächst kein maßgeblicher Unterschied zwischen den untersuchten Systemen erkennen. Wie bereits zuvor vermutet, könnten die ermittelten LVE-Bereiche Indizien für ein optimales CTAB - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Verhältnis liefern, denn auch in **Abb. A6b** kann ein Maximum des LVE-Bereiches bei der mittleren Salzkonzentration von $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ festgestellt werden.

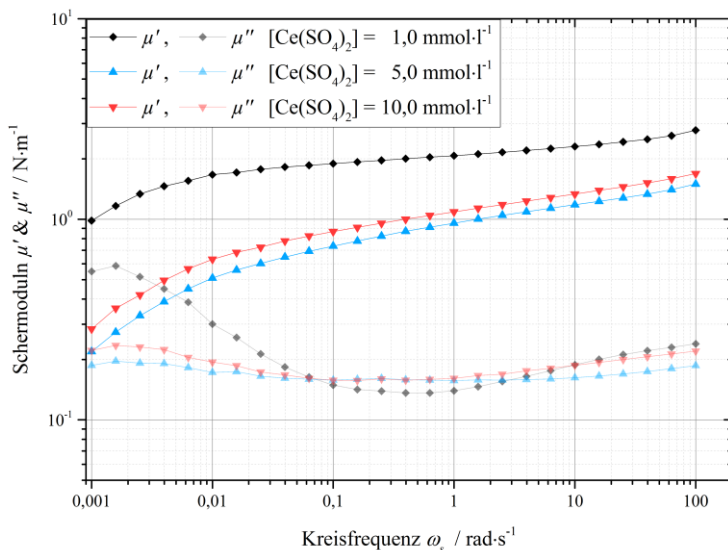


Abb. 34: Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für verschiedene $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentrationen; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

Für die geringste Konzentration von $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ kann bei Kreisfrequenzen oberhalb von $0,1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ nur eine schwache Abhängigkeit der Schermoduln von der Kreisfrequenz festgestellt werden. Werden die Kreisfrequenzen verringert, zeigt sich nur eine schwache Abnahme der Werte für den Speichermodul, aber eine deutliche Zunahme der Werte für den Verlustmodul. Ein solches Verhalten lässt vermuten, dass das untersuchte Netzwerk zumindest teilweise aus temporären Verknüpfungen aufgebaut ist.^{92,97} Da kein Schnittpunkt der Moduln detektiert wird, kann jedoch nicht grundsätzlich von einem temporären Netzwerk gesprochen werden. Es ist kein Verlust der elastischen Eigenschaften durch Fluktuationen der Verknüpfungspunkte festzustellen. Die Zunahme der Werte des Verlustmoduls kann möglicherweise mit der allgemeinen Vorstellung erklärt werden, dass bei langen Zeiträumen zwischen zwei Belastungszyklen generell mehr Energie durch Reibungseffekte verloren geht, als dies bei kürzeren Zeitabständen möglich ist, da mehr Zeit für Fließprozesse zur Verfügung steht.

Für die beiden höheren Salzkonzentrationen von $5,0$ und $10,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ kann beobachtet werden, dass im Bereich sehr kleiner Frequenzen zwischen $0,001$ und $0,1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ nur noch ein sehr geringer Anstieg der Werte des Verlustmoduls festzustellen ist, wohingegen die Werte des Speichermoduls in diesem Bereich deutlich stärker abfallen. Ist der Salzanteil im Gesamtsystem höher, so scheint vorrangig ein Verlust der elastischen Eigenschaften des koagulierten Tensidfilm statt zu finden, wenn ausreichend viel Zeit zwischen zwei Belastungszyklen zur Verfügung steht.

Grundsätzlich muss bei der Interpretation der Ergebnisse jedoch berücksichtigt werden, dass die Zuverlässigkeit der Messwerte des verwendeten Rheometers umso geringer ist, je kleiner die verwendeten Kreisfrequenzen sind. Daher waren Untersuchungen von Frequenzen unterhalb von $0,001 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ nicht möglich.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse sollte die Frequenzabhängigkeit in zukünftige Arbeiten weiter untersucht werden, da die Bildung temporärer Netzwerke in Übereinstimmung mit der theoretischen Vorstellung des Aufbaus koagulierter Tensidfilme auf Basis COULOMB'scher Wechselwirkungen stehen würde.

Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften:

Da in den vorherigen Messungen beobachtet wurde, dass einige CTAB-Ce(SO₄)₂-Systeme möglicherweise die Bildung temporärer Netzwerke bei sehr kleinen Kreisfrequenzen zeigen, wurden verschiedene Systeme in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Dabei wird sich zu Nutze gemacht, dass die eventuell stattfindenden Fluktuationsprozesse innerhalb der koagulierten Tensidfilme bei höheren Temperaturen schneller ablaufen. So kann die Problematik, dass Messungen bei sehr kleinen Kreisfrequenzen experimentell nicht möglich sind, umgangen werden. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die real vorliegenden Temperaturen an der Grenzfläche und somit die effektiv auf die Grenzflächennetzwerke wirkenden Temperaturen nicht exakt ermittelt werden konnten. Die grundlegenden Tendenzen und Abhängigkeiten sollten trotzdem untersucht werden können.^{90,102}

Nachfolgende **Abb. 35a, b** zeigen die ermittelten Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der Temperatur für Systeme aus einer theoretischen CTAB-Grenzflächenkonzentration von 39 Molekülen pro nm² und einer Cer^{+IV}sulfat-Konzentration von 1,0 mmol·l⁻¹ (vgl. Abb. 26 – 28) an der Wasser/Luft- und an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche.

In den Ergebnissen für die Wasser/Luft-Oberfläche (Abb. 35a) kann auf den ersten Blick festgestellt werden, dass die Werte des Speichermoduls bis zu einer Temperatur von 45 °C kontinuierlich absinken. Dieser generelle Zusammenhang zwischen der Höhe der Schermoduln und der Temperatur kann möglicherweise über die Betrachtung der BROWN'schen Molekularbewegung erfolgen. Auf Basis der theoretischen Vorstellung des Aufbaus der koagulierten Tensidfilme kann von einer kristallinen Struktur durch die Anlagerung des Salzes an den Kopfgruppen ausgegangen werden. Bei einer Erhöhung der Temperatur kommt es zu verstärkten Bewegungen der Teilchen innerhalb der Volumenphase, aber auch innerhalb der Grenzflächenschicht. Gleichzeitig kommt es zu verstärkten Schwingungs- und Vibrationsbewegungen der Ionen innerhalb des Netzwerkes. Diese Effekte bewirken möglicherweise eine geringere Elastizität des Netzwerkes, da die Grenzflächenschicht weniger dicht gepackt ist und dadurch, während der mechanischen Belastung, weniger Energie reversibel gespeichert werden kann.

Unerwartet ist die Beobachtung, dass die Schermoduln bei einer Erhöhung der Temperatur von 45 auf 60 °C nicht weiter abnehmen, sondern in diesem Temperaturbereich näherungsweise konstante Schermoduln ermittelt werden. Bei der höchsten Temperatur von 70 °C können wiederum signifikant geringere viskoelastische Eigenschaften detektiert werden, was dem zuvor beschriebenen Zusammenhang zwischen Temperatur und viskoelastischen Eigenschaften entspricht.

Am Ende der temperaturabhängigen Messungen erfolgte eine Abkühlung der Systeme auf die ursprüngliche Temperatur von 20 °C. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Zeit zum Abkühlen möglicherweise zu kurz gewesen ist, können näherungsweise die anfänglichen Schermoduln erhalten werden. Dies lässt den Rückschluss zu, dass keine permanenten Veränderungen innerhalb der Grenzflächenschicht erfolgten, sondern die Temperaturerhöhung lediglich temporäre Einflüsse auf die koagulierten Tensidfilme hat. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit der Interpretation, dass der Einfluss der Temperatur auf die viskoelastischen Eigenschaften vorrangig auf die erhöhten BROWN'schen Molekularbewegungen zurückzuführen ist.

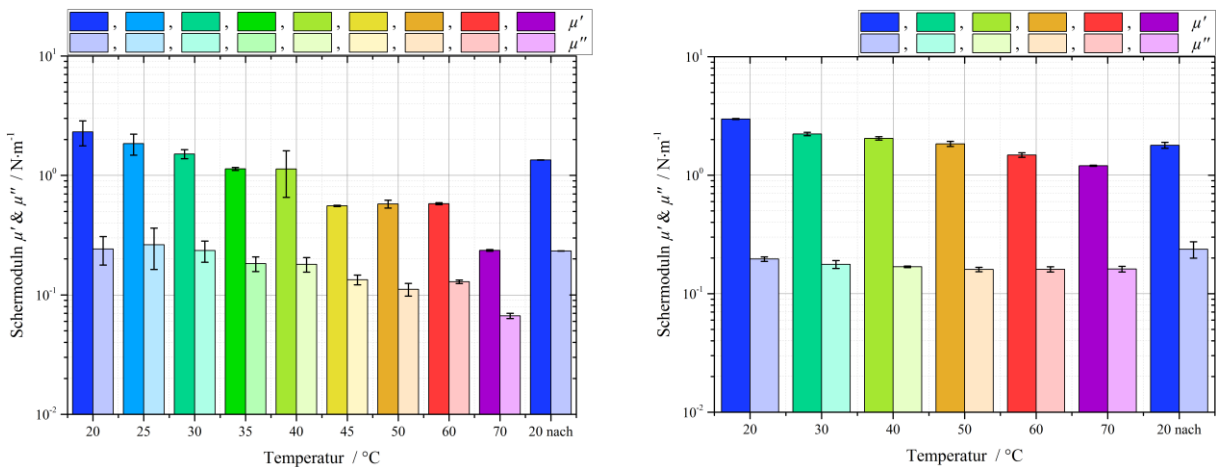


Abb. 35a, b: Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der Temperatur; $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$,
 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$; an der **(a, links)** Wasser/Luft-Oberfläche und
(b, rechts) Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

Die an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche gemessenen Plateau-Schermoduln (Abb. 35b) zeigen auf den ersten Blick eine vergleichbare Tendenz. Auffällig ist jedoch, dass die Werte selbst bei einer Erhöhung der Temperatur auf 70 °C nur minimal absinken. Demnach ist der Einfluss der Temperatur auf die Schermoduln durch die Übersichtung der wässrigen Phase mit *n*-Dodecan signifikant geringer. Daher kann geschlossen werden, dass die zuvor angenommene Erhöhung der BROWN'schen Molekularbewegung und der Vibrations- und Schwingungsbewegungen durch die erhöhte Temperatur nicht maßgeblich für die Absenkung der viskoelastischen Eigenschaften verantwortlich sein können, da diese Effekte auch an der

Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche zu beobachten sein müssten. Alternativ wäre denkbar, dass diese negativen Effekte durch die attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der Tensidmoleküle und dem aliphatischen Lösungsmittel negiert werden. Analog zur Wasser/Luft-Oberfläche, kann auch an der flüssig/flüssig-Grenzfläche eine Wiederherstellung der ursprünglichen Schermoduln bei Abkühlung des Systems auf die Anfangstemperatur von 20 °C beobachtet werden.

Die zugehörigen Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses der Temperatur auf die LVE-Bereiche der betrachteten Netzwerke sind im Anhang in **Abb. A7b** und **Abb. A8b** dargestellt. Unter Berücksichtigung der Fehlerwerte kann kein signifikanter Einfluss der Temperatur festgestellt werden. Möglicherweise kann auf molekularer Ebene daraus geschlossen werden, dass die Stärke der ionischen Bindungen in der Grenzflächenschicht nicht das entscheidende Maß für die Größe des linear-viskoelastischen Bereiches ist. Dieser Rückschluss steht in guter Übereinstimmung mit der bisherigen Vermutung, dass vorrangig die Stärke der attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der Tensidmoleküle bzw. zwischen den Alkylketten der Tensidmoleküle und dem aliphatischen Lösungsmittel von entscheidender Bedeutung für die Höhe der LVE-Bereiche sind.

Bei der Betrachtung der, nachfolgend in **Abb. 36a, b** dargestellten, Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz können besonders interessante Einflüsse der Temperatur beobachtet werden. Während die Plateau-Schermoduln an der Wasser/Luft-Oberfläche (Abb. 35a) im Temperaturbereich von 45 bis 60 °C konstant verlaufen, zeigt sich in diesem Temperaturbereich eine drastische Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von der Kreisfrequenz. Daher sind in Abb. 36a zur besseren Übersicht nur die Kurvenverläufe für die Temperaturen von 40, 45, 50 und 60 °C dargestellt. Ein Gesamtüberblick über alle experimentell untersuchten Temperaturen ist im Anhang in **Abb. A7a** dargestellt.

Bei einer Temperatur von 40 °C zeigt sich in den Kurvenverläufen zwar eine konstante Abnahme des Speichermoduls, innerhalb des untersuchten Frequenzbereiches kann jedoch kein Schnittpunkt zwischen den Schermoduln beobachtet werden. Somit kann von einem größeren Anteil temporärer Verknüpfungspunkte innerhalb des Netzwerkes ausgegangen werden, jedoch liegt stets ein permanentes Netzwerk vor. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 45 °C, bei der die Plateau-Schermoduln signifikant verringert sind, kann eine deutlich stärkere Abhängigkeit des Speichermoduls von der Kreisfrequenz bei Werten kleiner als 0,1 rad·s⁻¹ festgestellt werden. Je kleiner die Frequenz, desto stärker ist die Abnahme des Speichermoduls, sodass die elastischen Eigenschaften bei der kleinsten Frequenz von 0,01 rad·s⁻¹ nur noch minimal überwiegen.

Wird die Temperatur um weitere 5 °C auf 50 °C erhöht, so ist dieser Effekt auf Frequenzen unterhalb von 0,3 rad·s⁻¹ erweitert und bei einer Frequenz von 0,01 rad·s⁻¹ werden für den Speicher- und den Verlustmodul gleiche Werte ermittelt. Unter der Annahme, dass die Kurvenverläufe in den Bereich kleinerer Frequenzen extrapoliert werden können, kann vermutet werden, dass es sich um ein temporäres Netzwerk mit einer Lebensdauer der Verknüpfungspunkte von etwa 628 Sekunden handelt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur um 5 °C auf 60 °C, kann diese Betrachtung verifiziert werden, da ein temporäres Netzwerk mit einem Schnittpunkt der Schermoduln bei einer Kreisfrequenz von etwa 0,0251 rad·s⁻¹, und somit mit einer Lebensdauer der Verknüpfungspunkte von etwa 250 s, vorliegt.

Im Kontext der konstanten Plateau-Schermoduln im Temperaturbereich von 45 – 60 °C kann die Temperaturabhängigkeit der Kurvenverläufe möglicherweise so interpretiert werden, dass ab einer Temperatur von 45 °C keine weitere Erhöhung der Schwingungs- und Vibrationsbewegungen erfolgt, sondern die zusätzliche thermische Energie dafür sorgt, dass die Verknüpfungspunkte an einigen Stellen vollständig aufbrechen und sich an anderer Stelle neu bilden können. Mit steigender Temperatur wird diese Fluktuation aus Bindungsbrüchen und Neuknüpfungen verstärkt, der Zustand des restlichen Netzwerkes verändert sich jedoch nicht maßgeblich, sodass die ermittelten Plateau-Schermoduln konstant bleiben.

Wird zusätzlich der frequenzabhängige Verlauf bei einer Temperatur von 70 °C (Abb. A7a im Anhang) berücksichtigt, muss diese Interpretation jedoch mit Vorsicht erfolgen, denn durch die Erhöhung der Temperatur von 60 auf 70 °C kann keine Verschiebung des Schnittpunktes zu größeren Frequenzen beobachtet werden, sondern es erfolgt eine Absenkung der Schermoduln bei gleichbleibender Lebensdauer der Verknüpfungspunkte. Dies lässt entweder den Rückschluss zu, dass in dem Temperaturbereich von 45 – 60 °C spezielle Veränderungen innerhalb des Schichtaufbaus stattfinden, oder dass andere temperaturabhängige Phänomene für die Veränderungen der viskoelastischen Eigenschaften verantwortlich sind.

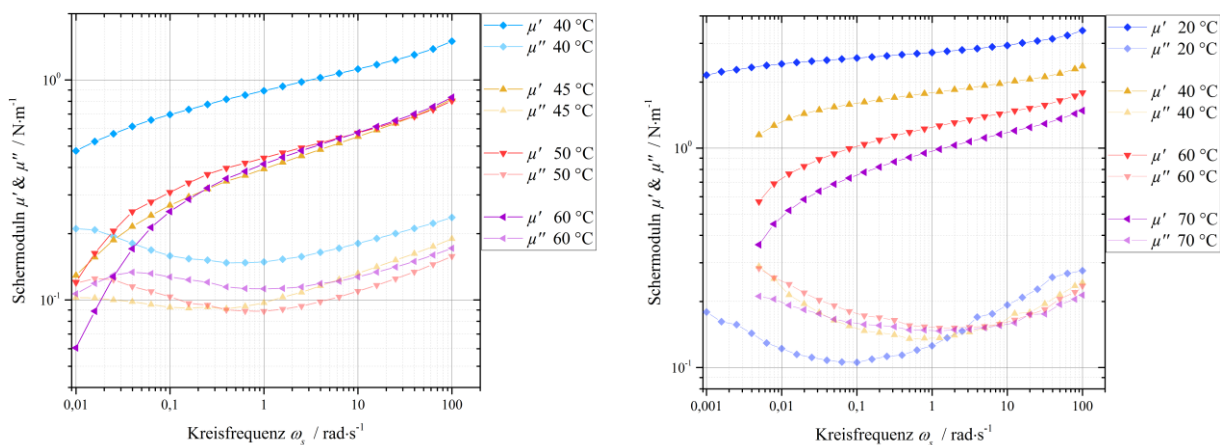


Abb. 36a, b: Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für verschiedene Temperaturen; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ an der (a, links) Wasser/Luft-Oberfläche und (b, rechts) Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

Da auf Basis der temperaturabhängigen Untersuchungen an der Wasser/Luft-Oberfläche nicht eindeutig gesagt werden kann, welche temperaturabhängigen Effekte für die Beeinflussung der viskoelastischen Eigenschaften verantwortlich sind, wurden die gleichen Messungen auch an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche durchgeführt (Abb. 36b für ausgewählte Temperaturen). Eine Gesamtübersicht über alle betrachteten Temperaturen ist im Anhang in **Abb. A8a** dargestellt.

Wird die Temperatur von 20 auf 40 °C erhöht, zeigt sich zwar, dass die koagulierten Tensidfilme Anteile temporärer Verknüpfungen, jedoch dominieren die elastischen Eigenschaften auch bei einer sehr kleinen Frequenz von 0,005 rad·s⁻¹ deutlich. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 60 °C, bei der an der Wasser/Luft-Oberfläche ein temporäres Netzwerk detektiert wird, zeigt sich an der flüssig/flüssig-Grenzfläche ein permanentes Netzwerk. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 70 °C wird dieser Einfluss der Temperatur erwartungsgemäß verstärkt beobachtet, jedoch kann im untersuchten Temperaturbereich kein temporäres Netzwerk detektiert werden.

Insgesamt kann demnach auch in den Verläufen der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ein geringerer Einfluss der Temperatur auf die koagulierten Tensidfilme an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche festgestellt werden. Vermutlich werden die koagulierten Tensidfilme auch bei höheren Temperaturen durch die attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der CTAB-Moleküle und dem aliphatischen Kohlenwasserstoff *n*-Dodecan stabilisiert, sodass ein Aufbrechen der Grenzflächenschicht verhindert wird und die festen Grenzflächenschichten stets Eigenschaften permanenter Netzwerke aufweisen. Darüber hinaus muss davon ausgegangen werden, dass die Erhöhung der Temperatur innerhalb des gesamten Probenvolumens bei Messungen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche deutlich längere Zeit brauchte, da das Probenvolumen durch die Übersichtung mit *n*-Dodecan um 50% erhöht wurde. Darüber hinaus sollte in zukünftigen Arbeiten insbesondere bei den höchsten untersuchten Temperaturen untersucht werden, in wie weit das Verdampfen der wässrigen Phase, das an der Wasser/Luft-Oberfläche deutlich einfacher stattfinden kann, einen Einfluss auf die ermittelten viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächenschicht hat.

Zur Diskussion des Einflusses der Einwirkzeit der Temperatur sind im Anhang in **Abb. A9a, b** die Plateau-Schermoduln und die frequenzabhängigen Verläufe in Abhängigkeit der Temperatur für ein weiteres System an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche dargestellt. Dabei wurde die Temperatur in Schritten von 5 °C erhöht und eine längere Einwirkzeit ermöglicht. Da auch die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der Tensidmoleküle und dem aliphatischen *n*-Dodecan als Effekt zur Stabilisierung der Netzwerke gegenüber höheren Temperaturen vermutet wird, wurde die geringe CTAB-Konzentration von 1,96 Molekülen pro nm² betrachtet.

Für die Plateau-Schermoduln kann, analog zur höheren CTAB-Konzentration, nur eine geringe Abnahme der Schermoduln mit steigender Temperatur und die Wiederherstellung der ursprünglichen Schermoduln bei Abkühlung des Systems beobachtet werden. Die frequenzabhängigen Kurvenverläufe zeigen zwar den erwarteten Trend, dass mit steigender Temperatur eine Abnahme der Speichermoduln erfolgt, analog zur Betrachtung der höheren Grenzflächenkonzentration kann jedoch auch durch eine Temperaturerhöhung auf 50 °C kein temporäres Netzwerk detektiert werden. Als primären Faktor für die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit an der Wasser/Luft- und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche lässt sich weiterhin die Stabilisierung der koagulierten Tensidfilme durch die attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen vermuten, da dieser Effekt auch bei der geringen Tensidkonzentration von etwa 2 Molekülen pro nm² dominiert.

Gleichzeitig muss jedoch berücksichtigt werden, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur Temperaturen bis maximal 70 °C untersucht werden konnten. Möglicherweise würden Messungen bei höheren Temperaturen auch an der flüssig/flüssig-Grenzfläche temporäre Netzwerke zeigen. Dies würde bedeuten, dass die stabilisierenden VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen ebenfalls überwunden würden und ein Aufbrechen der Grenzflächenschicht möglich wäre.

Einfluss der organischen Phase:

In den bisherigen Ergebnissen konnten an verschiedenen Stellen signifikante Unterschiede zwischen den Messungen an der Wasser/Luft- und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche ermittelt werden. Daher wurde explizit der Einfluss der homologen Reihe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe *n*-Octan, *n*-Decan und *n*-Dodecan, sowie der Einfluss der aromatischen Lösungsmittel Toluol und *p*-Xylen auf die viskoelastischen Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme untersucht. Wie in Kap. 4 beschrieben, wurden alle organischen Lösungsmittel mit vollentsalztem Wasser abgesättigt, um die Diffusion von Wasser in die organische Phase, zu minimieren.¹¹⁵ Im Rahmen meiner Masterarbeit konnte festgestellt werden, dass diese Diffusionsprozesse einen starken Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme und insbesondere auf die Kinetik der Netzwerkbildung haben.¹⁷¹

Nachfolgende **Abb. 37a, b** zeigen die ermittelten Plateau-Schermoduln und die linear-viskoelastischen Bereiche. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die bereits diskutierten Ergebnisse zur Wasser/Luft-Oberfläche und zur Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche in den Abbildungen erneut dargestellt.

Für die homologe Reihe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe kann, unter Berücksichtigung der Fehlerwerte, keine signifikante Veränderung der ermittelten Schermoduln mit steigender Kettenlänge festgestellt werden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der bisherigen Vermutung, dass vorrangig die Wechselwirkungen zwischen den ionischen Kopfgruppen und

den Ionen des Salzes für die Höhe der Schermoduln verantwortlich sind. In Folge dessen zeigt sich unabhängig von der Stärke der attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der CTAB-Moleküle und den aliphatischen Lösungsmitteln keine maßgebliche Beeinflussung der Schermoduln.

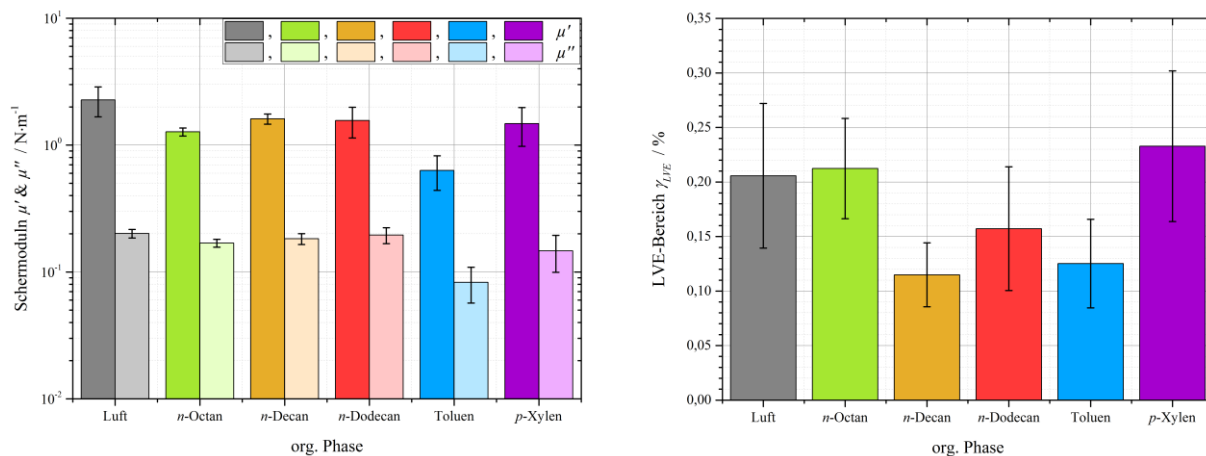


Abb. 37a, b: (a, links) Plateau-Schermoduln und (b, rechts) LVE-Bereiche, jeweils in Abhängigkeit der organischen Phase; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

Bei Betrachtung der ermittelten linear-viskoelastischen Bereiche (Abb. 37b) kann entgegen der Erwartung, dass die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen für die Größe der LVE-Bereiche von entscheidender Bedeutung sind, kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Kettenlänge des aliphatischen Lösungsmittels und der Größe des linear-viskoelastischen Bereiches festgestellt werden. Tatsächlich zeigen die Messungen unter Verwendung von n-Octan, das die kürzeste Kette der untersuchten Kohlenwasserstoffe besitzt, den größten LVE-Bereich. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Unterschiede zwischen den ermittelten LVE-Bereichen als gering zu bewerten sind und die Fehlerwerte vergleichsweise groß sind.

Entgegen der bisherigen Interpretation, könnte auf Basis dieser Ergebnisse vermutet werden, dass die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der CTAB-Moleküle und den aliphatischen Lösungsmitteln keinen Einfluss auf die Stabilität der Netzwerke gegenüber Deformationsbelastungen haben. Dieser Effekt wird insbesondere bei geringen CTAB-Konzentrationen (vgl. Abb. 31) beobachtet. In Summe könnte rückgeschlossen werden, dass die Stabilisierung der Tenside durch die attraktiven Wechselwirkungen mit dem aliphatischen Lösungsmittel nur dann eine maßgebliche Rolle spielt, wenn kein dicht gepackter Adsorptionsfilm aus Tensidmolekülen vorliegt. Sobald die Stabilisierung durch Tensid-Tensid-Wechselwirkungen ausreichend groß ist, sind die zusätzlichen Wechselwirkungen mit der organischen Phase offenbar vernachlässigbar.

Unter Verwendung von *p*-Xylen können vergleichbare Ergebnisse zu den Untersuchungen an der Wasser/Luft- und den flüssig/flüssig-Grenzflächen, unter Verwendung aliphatischer Lösungsmittel, erhalten werden. Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen mit Toluol als organische Phase deutlich geringere Schermoduln. Im Rahmen meiner Masterarbeit wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet, das vorrangig auf die höhere Löslichkeit von Wasser in Toluol zurückgeführt wurde.¹⁷¹ Durch die Sättigung mit vollentsalztem Wasser sollte dieser Einfluss negiert werden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen jedoch weiterhin eine starke Abweichung der Ergebnisse unter Verwendung von Toluol. Die physikalisch-chemischen Effekte, die für die geringeren Schermoduln verantwortlich sind, konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden und sollten daher in zukünftigen Arbeiten genauer untersucht werden.

Dichteanpassung der organischen Phase als Voruntersuchung zur Verwendung koagulierter Tensidfilme als Mikrokapselhüllen:

Als Voruntersuchungen, um die koagulierten Tensidfilme auf ihre Eignung als Mikrokapselhüllen zu untersuchen, wurden scherrheologische Messungen, in denen die Dichte der organischen Phase durch die Zugabe weiterer Substanzen auf die Dichte von Wasser erhöht wurde, durchgeführt. In der Literatur sind verschiedene Methoden, die auch in unserer Arbeitsgruppe für Kolloid- und Grenzflächenchemie angewendet werden, zur Untersuchung von Mikrokapseln bekannt. Mehrere dieser physikalisch-chemischen Methoden erfordern eine „schwebende“ Mikrokapsel, sodass die Dichte der inneren Phase gleich der Dichte der äußeren Phase sein muss.^{59–61,154,172} Da zur Bildung koagulierter Tensidfilme eine wässrige Phase erforderlich ist, muss eine Anpassung der Dichte der organischen Phase erfolgen. Dazu wurden zwei verschiedene Systeme verwendet. Entweder wurden die organischen Lösungsmittel *n*-Dodecan und 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) miteinander gemischt, oder die, als E-Nummer 444 bekannte, Substanz Saccharoseacetatisobutyrat (SAIB) wurde in *p*-Xylol gelöst.

Die, im Anhang in **Abb. A10a, b** gezeigten, Ergebnisse zu den ermittelten Plateau-Schermoduln und den LVE-Bereichen sind bereits während meiner Masterarbeit entstanden, sollen hier aber aus Gründen der Vollständigkeit ebenfalls aufgegriffen werden.¹⁷¹

Durch die Zugabe des 1,2,4-Trichlorbenzols (TCB) zum *n*-Dodecan sinken die Werte des Speichermoduls um eine Dekade ab und auch für den LVE-Bereich kann ein negativer Einfluss beobachtet werden. Die wechselseitige Löslichkeit von Wasser und TCB kann als Ursache für diese Ergebnisse ausgeschlossen werden, da sie, im Vergleich zu den bereits untersuchten aromatischen Lösungsmitteln *p*-Xylol und Toluol, deutlich geringer ist. In den zeitabhängigen Verläufen der Schermoduln (Anhang **Abb. A11a**) kann zunächst die Bildung eines stabilen Netzwerkes, ohne signifikante Unterschiede zu den Messungen an der reinen Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche (vgl. Abb. 29), festgestellt werden. Jedoch setzt mit fortschreitender Zeit ein starkes Absinken der Schermoduln auf geringere Plateau-Werte ein.

Dies lässt den Rückschluss zu, dass zunächst ein „regulärer“ koagulierter Tensidfilm gebildet wird, der, auf Grund des zusätzlich vorhandenen Trichlorbenzols, im Nachhinein irritiert wird. Denkbar wäre, dass im Verlauf der Zeit eine teilweise Entmischung des *n*-Dodecan und des Trichlorbenzols erfolgt. Dadurch würde sich an der flüssig/flüssig-Grenzfläche Trichlorbenzol sammeln, das auf Grund seiner höheren Dichte auf die Grenzflächenschicht drückt und diese beeinflusst oder ab einer gewissen kritischen Menge sogar durch die wässrige Phase nach unten absinken könnte. Eine solch physikalische Beeinflussung würde möglicherweise auch die geringeren LVE-Bereiche erklären, da es bei größeren Auslenkungen der Messgeometrie leichter zu einem Kontaktverlust kommen könnte.

Unter Verwendung der organischen Phase aus *p*-Xylol und Saccharoseacetatisobutyrat (SAIB) können, insbesondere unter Berücksichtigung des zeitabhängigen Verlaufes (siehe Anhang **Abb. A11b**), andere Effekte als Ursache für die geringeren Schermoduln in Betracht gezogen werden. Zunächst kann die Bildung eines „regulären“ koagulierten Tensidfilms beobachtet werden, bevor ein starkes und kontinuierliches Absinken der Moduln einsetzt. Die abnehmenden Schermoduln können möglicherweise über die Wasserlöslichkeit und die chemische Struktur des Saccharoseacetatisobutyrat erklärt werden. Durch die Diffusion der SAIB-Moleküle in die wässrige Phase, erfolgt eine Irritation der koagulierten Tensidfilme und eine Einschränkung der Netzwerkbildung. Zusätzlich weist SAIB eine leicht amphiphile Struktur auf, die vermuten lässt, dass es zur Anlagerung der SAIB-Moleküle an der flüssig/flüssig-Grenzfläche kommt und in Folge dessen eine Verdrängung der koagulierten Tensidfilme von der Grenzfläche stattfindet. Dies könnte erklären, warum die ermittelten LVE-Bereiche am Ende der zeitabhängigen Messungen deutlich größer sind, als die des Vergleichssystems.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die untersuchten organischen Phasen mit einer Dichte von näherungsweise $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ nicht geeignet sind, um die koagulierten Tensidfilme als Mikrokapselhüllen zu verwenden, da eine negative Beeinflussung der viskoelastischen Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme zu beobachten ist. Daher müssen nutzbare Additive zur Erhöhung der Dichte der organischen Phase in zukünftigen Arbeiten ermittelt werden.

Einfluss des pH-Wertes:

Die, im Anhang in **Abb. A12** dargestellten, Ergebnisse scherrheologischer Messungen zur Betrachtung des Einflusses des pH-Wertes auf die viskoelastischen Eigenschaften koagulierter Tensidfilme wurden bereits im Rahmen meiner Masterarbeit ermittelt, sollen aber aus Gründen der Vollständigkeit an dieser Stelle erneut diskutiert werden.¹⁷¹

Bereits auf den ersten Blick kann festgestellt werden, dass die ermittelten Schermoduln sowohl durch eine Absenkung, als auch durch eine Erhöhung, des pH-Wertes, verringert sind. Interessanterweise zeigt sich für die eingestellten pH-Werte eine vergleichbare Beeinflussung

der viskoelastischen Eigenschaften. Bei Betrachtung der LVE-Bereiche kann durch die Veränderung der pH-Werte jeweils eine Vergrößerung der LVE-Bereiche ermittelt werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit (vgl. Abb. 35 und Abb. A7b) und zur Untersuchung des Einflusses von Additiven zur Dichteanpassung der organischen Phase (vgl. Abb. A10a, b) kann die Vergrößerung der LVE-Bereiche bei gleichzeitiger Reduzierung der Schermoduln möglicherweise auf den grundlegenden Zusammenhang zwischen diesen Parametern gemäß Theorie der Kautschukelastizität zurückgeführt werden.

Auf molekularer Ebene könnten zahlreiche physikalisch-chemische Phänomene für die Beeinflussung der viskoelastischen Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme, durch die Zugabe von H_2SO_4 (aq.) oder NaOH (aq.), verantwortlich sein. Durch die Zugabe der Natriumhydroxid-Lösung wird die wässrige Phase basischer, sodass mehr Hydroxid-Ionen vorliegen. Im Resultat ist zu erwarten, dass die, für die Netzbildung erforderlichen, Ladungen der kationischen Kopfgruppen der Tenside und der vierwertigen Cer-Kationen abgeschirmt werden. Dies führt erwartungsgemäß dazu, dass die Bildung der koagulierten Tensidfilme eingeschränkt wird und daher verringerte Schermoduln detektiert werden. Dieser Erklärung widerspricht jedoch die Beobachtung, dass auch durch die Zugabe der Schwefelsäure eine Abnahme der Schermoduln beobachtet wird. Da mehr H_3O^+ -Ionen vorhanden sind, sollten sowohl mehr CTAB-Moleküle mit einer kationischen Kopfgruppe, als auch mehr Ce^{4+} Ionen, vorliegen, da beide Kationen weniger durch Hydroxid-Ionen abgefangen werden.¹⁷³ Obwohl dadurch mehr netzbildende Ionen vorliegen, kann eine Verringerung der Schermoduln festgestellt werden. Ein möglicher Erklärungsansatz für diese Beobachtung wäre, dass durch die gleichzeitige Zugabe der Sulfat-Anionen kein Gleichgewicht mehr zwischen den einzelnen Ionensorten vorliegt. Dies könnte einen negativen Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften haben.¹⁷⁴

Dementsprechend wäre auch die Absenkung der Schermoduln bei Erhöhung des pH-Wertes weniger über die Betrachtung der Ladungszustände der einzelnen Ionensorten, als viel mehr über die Betrachtung der Ionenstärke der gesamten Lösung und über die Betrachtung des Gleichgewichtes zwischen den einzelnen Ionensorten, erklärt werden. Auf Grund der maßgeblichen Bedeutung des pH-Wertes und der Ionenstärke für wässrige Lösungen sollten zukünftige Arbeiten einen besonderen Fokus auf dieses Thema legen.

Kap. 5.1.1.2. Ergebnisse der Untersuchungen am Langmuir-Trog

Auf Basis der vorherigen scherrheologischen Ergebnisse erfolgte die Untersuchung des Hauptsystems aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Ce^{+IV} sulfat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) mit Hilfe eines LANGMUIR-Trogs. Dabei wurden verschiedene physikalisch-chemische Methoden miteinander kombiniert, sodass eine möglichst umfassende Betrachtung der Systeme erfolgen konnte, da in der Literatur bekannt ist, dass gelöste Ionen in der wässrigen Subphase einen starken Einfluss auf klassische Π, A -Isothermen haben.^{18,108,175} Die theoretischen Grundlagen zu den Einzelmethoden können in den entsprechenden Abschnitten in Kap. 3 nachgelesen werden und die Details zur experimentellen Durchführung sind in den zugehörigen Abschnitten in Kap. 4 erläutert.

Zunächst werden die erhaltenen Ergebnisse für einen vollständigen Durchgang aller nacheinander ablaufenden Experimente für das CTAB- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -System, für das auch die grundlegende scherrheologische Charakterisierung erfolgte (vgl. Abb. 26 – 28), diskutiert. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse in Abhängigkeit der CTAB-Konzentrationen betrachtet und es wird auf besondere Ergebnisse unter Verwendung der CTAB- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Systeme eingegangen.

Im Anhang in **Abb. A13** können die gemittelten Verläufe des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials für die Messung der reinen Ce^{+IV} sulfat-Lösung ohne Tensid-Zugabe eingesehen werden. Erwartungsgemäß zeigt sich für den Oberflächendruck keine signifikante Veränderung der Werte im Verlauf der Messung. Die geringfügige Abnahme des Oberflächendrucks mit fortschreitender Zeit kann sowohl auf den literaturbekannten Effekt, dass Salze die Oberflächenspannung von Wasser minimal erhöhen, als auch auf die Akkumulation getrockneten Salzes an der Oberseite des verwendeten WILHELMY-Plättchens aus Filterpapier, zurückgeführt werden. Für das Oberflächenpotential kann eine exponentielle Abnahme der Werte beobachtet werden. Messungen, in denen zunächst ein reiner CTAB-Adsorptionsfilm betrachtet wurde, zeigten in guter Übereinstimmung zu diesen Beobachtungen ebenfalls ein Absinken des Oberflächenpotentials durch die nachträgliche Zugabe des Salzes.

Nachfolgende **Abb. 38a** zeigt die gemittelten Verläufe des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials und **Abb. 38b** zeigt einen repräsentativen Verlauf der Schichtdicke, jeweils in Abhängigkeit der Zeit während der Netzwerkbildung.

Unmittelbar zu Beginn der Messungen befindet sich der größte Anteil der zugegebenen Tensidlösung in Folge der Probenpräparation in der Nähe der Oberfläche, sodass eine hohe effektive CTAB-Grenzflächenkonzentration vorliegt. Dies resultiert in einer geringen Oberflächenspannung der wässrigen Lösung und dementsprechend in einem hohen Oberflächendruck. Durch die Verteilung der CTAB-Moleküle innerhalb des Probenvolumens und auf der Trogoberfläche sinkt die effektive Grenzflächenkonzentration an Tensidmolekülen,

sodass die Oberflächenspannung der Lösung steigt und ein Absinken des Oberflächendrucks beobachtet werden kann. Die optischen Aufnahmen, die mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie gemacht wurden und in nachfolgender **Abb. 39** dargestellt sind, bestätigen diese Interpretation des Kurvenverlaufs im Anfangsbereich der Messung. Während unmittelbar zu Beginn größere Aggregate beobachtet werden, scheinen sich diese anschließend aufzulösen, sodass einzelne kleine Aggregate vorhanden sind. In Folge dessen ist in diesem Bereich nur eine unzuverlässige Bestimmung der Schichtdicke möglich.

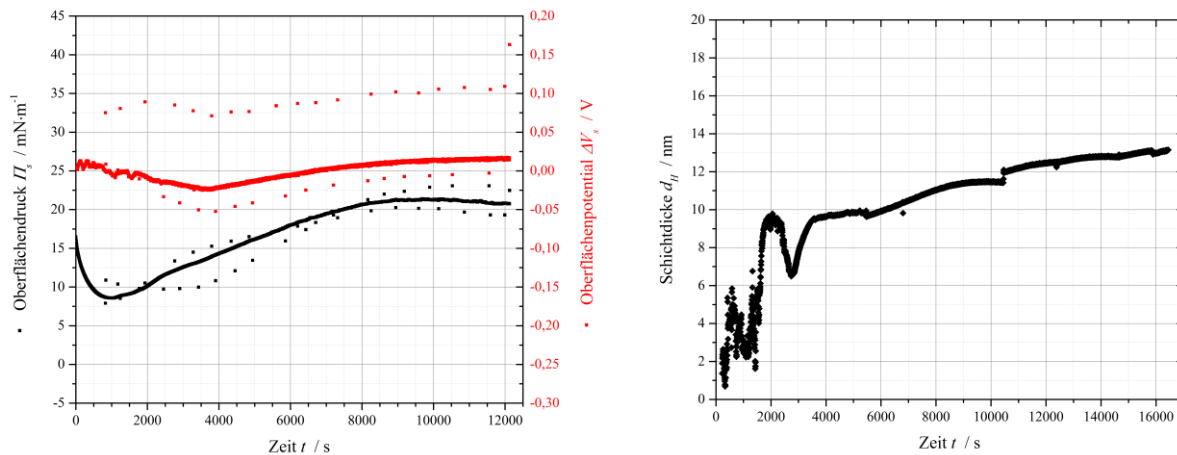


Abb. 38a, b: (a, links) Gemittelte Verläufe des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials und (b, rechts) Repräsentativer Verlauf der Schichtdicke, jeweils in Abhängigkeit der Zeit; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

Im weiteren Verlauf der Messung kann ein Anstieg des Oberflächendrucks festgestellt werden. Dieser kann auf die Bildung der viskoelastischen Grenzflächenschicht zurückgeführt werden, in Folge derer eine zunehmend höhere effektive Grenzflächenkonzentration an CTAB-Molekülen vorliegt und daher ein steigender Wert des Oberflächendrucks ermittelt wird. In den BREWSTER-Winkel-mikroskopischen Aufnahmen kann die Bildung der koagulierten Tensidfilme auf zwei Arten beobachtet werden. Erstens können durch Zusammenlagerung der kleinen Aggregate erneut größere Aggregate erhalten werden und zweitens kann allgemein eine Helligkeitszunahme der betrachteten Schicht festgestellt werden. Da zur Bestimmung der Schichtdicke eine Mittelung der Helligkeit über den gesamten betrachteten Bildausschnitt erfolgt, werden in Abhängigkeit der Anzahl und der Helligkeit der vorhandenen Aggregate (vgl. Abb. 39, $t = 20 \text{ min}$) Helligkeitswerte ermittelt, die stark schwanken, sodass zunächst noch variierende Schichtdicken im Bereich von $d_H \approx 7 - 10 \text{ nm}$ berechnet werden. Mit fortschreitender Zeit steigt die Helligkeit der Schicht durch die Netzbildung stark an. Unter der Annahme, dass sich der Brechungsindex der Schicht im Verlauf der Messung nicht ändert, kann die Helligkeitszunahme ausschließlich auf einen Anstieg der Schichtdicke zurückgeführt werden.

Die Bildung der koagulierten Tensidfilme erfolgt scheinbar nicht durch die Ausbildung einzelner Aggregate mit hoher Schichtdicke, die sich anschließend zusammenlagern, sondern die Netzwerkbildung scheint in horizontaler Ebene homogen zu verlaufen (vgl. Abb. 39, $t \geq 57$ min). Daher kann, nach Durchlaufen des Minimums in den Messungen des Oberflächendrucks, ein Anstieg der Schichtdicke parallel zum Anstieg des Oberflächendrucks festgestellt werden. Am Ende der zeitabhängigen Messungen können Werte für die Schichtdicke von etwa $d_H \approx 13$ nm ermittelt werden.

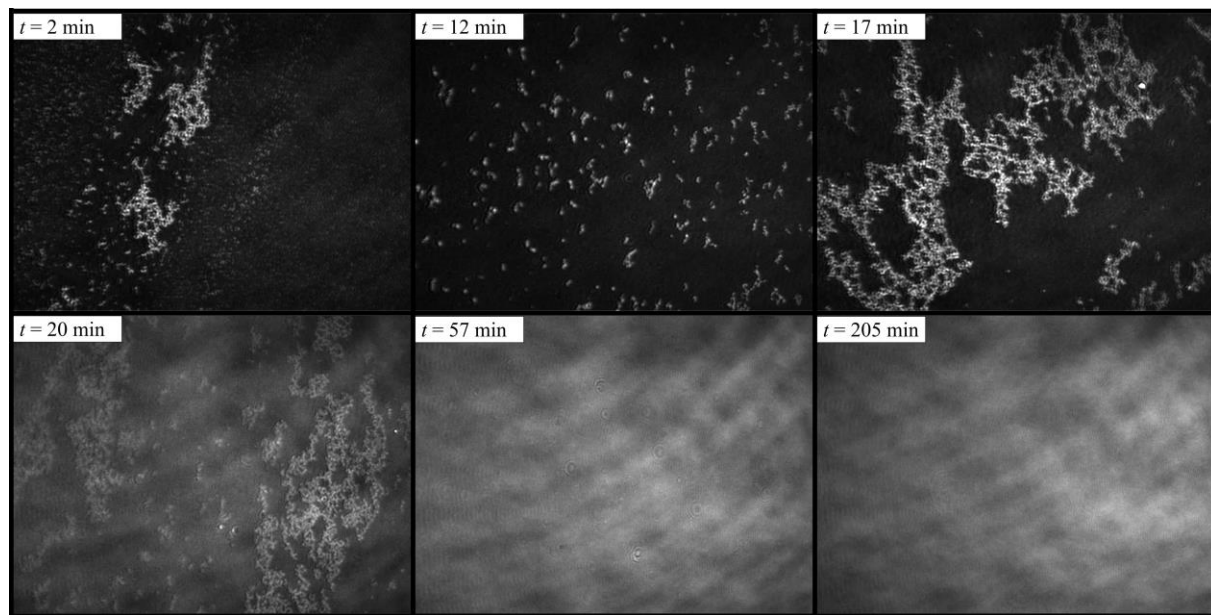


Abb. 39: Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Netzwerkbildung;

$$c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}, [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}; \text{LxB jedes Bildes: } 700 \times 420 \text{ } \mu\text{m}$$

Auffällig ist, dass im Verlauf der Messungen (Abb. 38a) keine Annäherung des Oberflächendrucks an einen Plateauwert erfolgt, sondern nach Durchlaufen eines Maximums eine leichte, aber kontinuierliche Abnahme der Werte des Oberflächendrucks einsetzt. Auf molekularer Ebene würde dies bedeuten, dass die CTAB-Moleküle von der Oberfläche desorbieren und daher die Oberflächenspannung der wässrigen Lösung steigt. Auf Grund der gebildeten viskoelastischen Grenzflächenschicht kann ein solcher Prozess als unwahrscheinlich erachtet werden. Insbesondere unter Berücksichtigung der kontinuierlichen Zunahme der ermittelten Schichtdicke und der zu beobachtenden Schicht in den Aufnahmen des BREWSTER-Winkel-Mikroskops, lässt sich vermuten, dass rein mechanische Einflüsse des koagulierten Tensidfilms auf das WILHELMY-Plättchen für das Absinken des Oberflächendrucks verantwortlich sein müssen. Denkbar wäre beispielsweise, dass durch das ansteigende Gewicht der koagulierten Tensidfilme eine höhere Gewichtskraft auf die WILHELMY-Waage einwirkt, sodass über die Software eine höhere Oberflächenspannung und damit ein geringerer Oberflächendruck berechnet wird.

Ebenfalls auffällig ist, dass über den gesamten Zeitraum der Messung (Abb. 38a) hinweg keine signifikante Veränderung des Oberflächenpotentials detektiert werden kann. Zu Beginn der Messungen wird näherungsweise ein Wert von 0 mV ermittelt, der darauf zurückgeführt werden kann, dass die Kombination aus einem absinken Oberflächenpotential durch die Salz-Zugabe und einem ansteigenden Oberflächenpotential durch die CTAB-Zugabe, das in Referenzmessungen beobachtet werden konnte, sich gegenseitig negieren. In guter Übereinstimmung zum Verlauf des Oberflächendrucks, kann im Anschluss daran eine geringfügige Abnahme, gefolgt von einem Anstieg, beobachtet werden. Die Tatsache, dass nur sehr geringfügige Veränderungen des Oberflächenpotentials detektiert werden, kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass bereits zu Beginn der Messungen ein vergleichsweise dicht gepackter Adsorptionsfilm der ionischen Amphiphile auf der wässrigen Ce^{+IV} sulfat-Lösung vorliegt und die Alkylketten der Tenside näherungsweise senkrecht angeordnet sind.

Nachdem die Netzwerkbildung in Abhängigkeit der Zeit beobachtet wurde, erfolgte die Kompression der koagulierten Tensidfilme durch das Zusammenfahren der beweglichen Barrieren des LANGMUIR-Trogs. Darüber sollten Ergebnisse vergleichbar zu regulären Π , A -Isothermen erhalten werden und zusätzliche Informationen über die untersuchten CTAB- Ce^{+IV} sulfat-Netzwerke gewonnen werden. Nachfolgende **Abb. 40a** zeigt die erhaltenen Verläufe des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials und **Abb. 40b** zeigt die ermittelte Schichtdicke in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Trogoberfläche. Die optischen Aufnahmen per Brewster-Winkel-Mikroskopie sind in **Abb. 41** dargestellt und die berechneten Kompressionsmoduln in Abhängigkeit der Fläche sind in **Abb. 42** gezeigt.

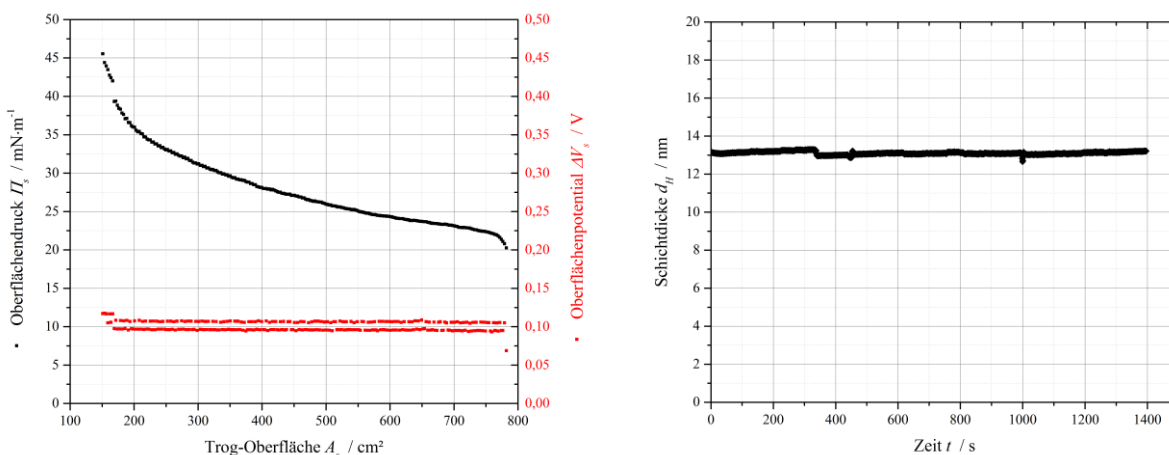


Abb. 40a, b: (a, links) Gemittelte Verläufe des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit der Fläche und (b, rechts) Repräsentativer Verlauf der Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Kompression; $c_{Grzfl}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

Unmittelbar zu Beginn der Messung kann ein kurzer starker Anstieg des Oberflächendrucks beobachtet werden. Dies spricht dafür, dass eine signifikante Erhöhung der effektiven Grenzflächenkonzentration an CTAB-Molekülen bewirkt wird. Im weiteren Verlauf der Messung kann zwar weiterhin eine kontinuierliche Zunahme des Oberflächendrucks beobachtet werden, jedoch ist die Abhängigkeit von der zur Verfügung stehenden Oberfläche in diesem Bereich deutlich geringer. Offenbar findet im gesamten Verlauf des Experimentes eine Kompression der Tenside in der Adsorptions- bzw. Grenzflächenschicht statt, es scheint sich aber um zwei grundsätzlich unterschiedliche Phänomene des Kompressionsverhaltens innerhalb der Messung zu handeln.

Im gesamten Zeitraum der Messung findet keine Veränderung des Oberflächenpotentials statt. Da insbesondere die Ausrichtung der Alkylketten einen starken Einfluss auf das Oberflächenpotential hat, kann davon ausgegangen werden, dass die grundsätzliche Anordnung der Tenside in der Grenzflächenschicht unabhängig von der Fläche nicht verändert wird.

Auch für die ermittelten Schichtdicken kann keine Veränderung festgestellt werden. Unabhängig von der zur Verfügung stehenden Fläche wird eine Schichtdicke von $d_H \approx 13$ nm ermittelt. Dies lässt den Rückschluss zu, dass es im betrachteten Bildausschnitt der Trogoberfläche weder zu einem Kollaps der Grenzflächenschicht und einer Überlagerung mehrerer Schichten, noch zu einem kontinuierlichen Zusammenschieben der Schicht unter Vergrößerung der Schichtdicke kommt. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den erhaltenen Aufnahmen der Oberfläche mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie. Wie in **Abb. 41** deutlich zu sehen ist, gleichen sich die Aufnahmen, obwohl sie bei maximaler und minimaler Trogoberfläche entstanden sind.

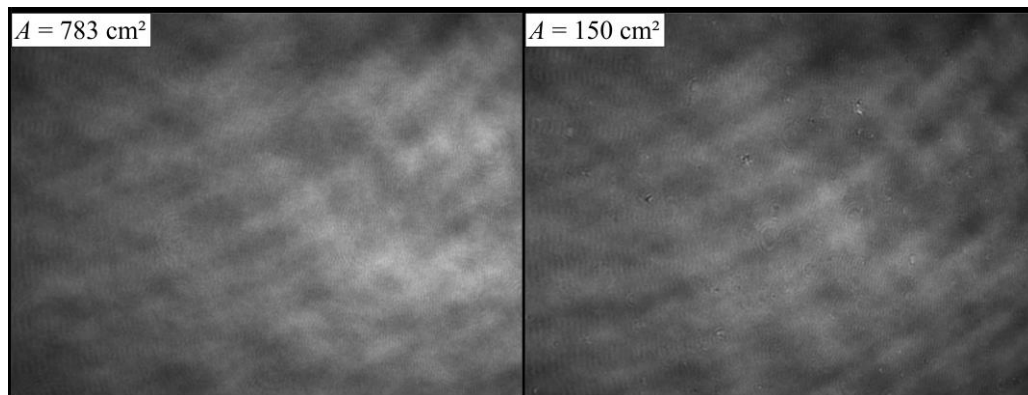


Abb. 41: Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Kompression;

$$c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}, [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}; \text{LxB jedes Bildes: } 700 \times 420 \text{ } \mu\text{m}$$

Die erhaltenen Ergebnisse lassen verschiedene Rückschlüsse zu. Da in keinem der durchgeführten Experimente optische Veränderungen beobachtet wurden und sich auch in den Messungen des Oberflächenpotentials keine Veränderungen zeigen, können Veränderungen

außerhalb des betrachteten Bereiches vermutlich ausgeschlossen werden. Allerdings lassen sich für den Oberflächendruck zwei Bereiche erkennen, in denen durch die Kompression unterschiedliche Beeinflussungen der koagulierten Tensidfilme stattfinden. Denkbar wäre, dass nur zu Beginn der Messungen eine Kompression der gesamten Grenzflächenschichten erfolgt, sodass sich ein starker Einfluss auf die Oberflächenspannung und damit auf den Oberflächendruck zeigt. Im Anschluss daran könnte es zu einer irreversiblen Veränderung in der Struktur der Grenzflächenschicht kommen, sodass nur noch ein geringer Einfluss der Kompression auf den Oberflächendruck zu beobachten ist.

Diese Überlegung wird durch die berechneten Kompressionsmoduln (**Abb. 42**) gestützt. Zu Beginn der Messungen werden hohe Werte von bis zu $K_{2D} \approx 140 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt, die mit zunehmender Kompression der Trogoberfläche jedoch stark absinken. Ab einer Fläche von etwa 750 cm^2 kann nur noch eine Punktwolke um $0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ erhalten werden. Dies lässt, in Übereinstimmung mit der Literatur,¹¹⁰ ebenfalls den Rückschluss zu, dass nur zu Beginn eine Kompression der viskoelastischen Grenzflächenschicht erfolgt und daher nur in diesem Bereich sinnvolle Kompressionsmoduln bestimmt werden können.

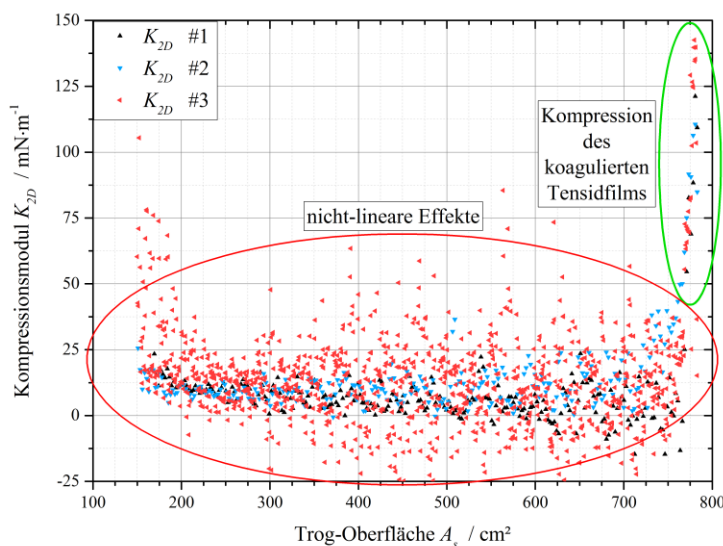


Abb. 42: Kompressionsmoduln in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression;

$$c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}, [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$$

Zusätzlich gestützt wird diese Interpretation durch die experimentelle Beobachtung, dass in einigen Experimenten vor der beweglichen Barriere des LANGMUIR-Trogs ein schmaler Streifen, der subjektiv als komprimierte Schicht beschrieben werden kann (siehe Anhang **Abb. A14**), beobachtet wurde. Möglicherweise erfolgt demnach keine homogene Kompression der koagulierten Tensidfilme, sondern nur eine lokal begrenzte Komprimierung unmittelbar vor den beweglichen Barrieren und dementsprechend nur eine geringe Beeinflussung der restlichen Oberfläche.

Im Anschluss an die Experimente zur Untersuchung des Verhaltens während der Kompression, wurden die beweglichen Barrieren des LANGMUIR-Trogs auseinander, in Richtung ihrer Ursprungsposition, gefahren, sodass das Verhalten der koagulierten Tensidfilme während der Expansion betrachtet werden konnte. Nachfolgende **Abb. 43a, b** zeigen die zugehörigen Ergebnisse für den Oberflächendruck und das Oberflächenpotential und für die ermittelten Schichtdicken. Die zugehörigen Aufnahmen des BREWSTER-Winkel-Mikroskops sind in **Abb. 44** dargestellt, wobei diese Abbildung auch einen Vergleich zwischen den Schichtdicken heller und dunkler Bereiche in den mikroskopischen Aufnahmen zeigt.

Innerhalb weniger Sekunden, und damit innerhalb einer Flächenvergrößerung von wenigen cm^2 , sinken die ermittelten Werte des Oberflächendrucks (Abb. 43a) stark ab. Somit könnte davon ausgegangen werden, dass sich die Tensidmoleküle in der Adsorptionsschicht stark voneinander entfernen und die effektive CTAB-Grenzflächenkonzentration stark abnimmt. Werden jedoch die optischen Aufnahmen der Schicht (Abb. 44) und die gemessenen Schichtdicken (Abb. 43b) berücksichtigt, so muss die Abnahme des Oberflächendrucks anders interpretiert werden. Offenbar scheint es nicht zu einer homogenen Verteilung der CTAB-Moleküle durch gleichmäßige Entfernung voneinander zu kommen, sondern die zuvor komprimierte Grenzflächenschicht zerbricht in einzelne „Schollen“. Offenbar wird so eine gemittelt niedrigere CTAB-Grenzflächenkonzentration auf der Trogoberfläche erhalten, sodass ein niedrigerer Oberflächendruck ermittelt wird. Alternativ wäre es möglich, dass exakt um das WILHELMY-Plättchen herum keine Bruchstücke vorhanden sind und in Folge dessen ein niedrigerer Oberflächendruck bestimmt wird. Dies ist auf Grund der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aber als unwahrscheinlich anzunehmen.

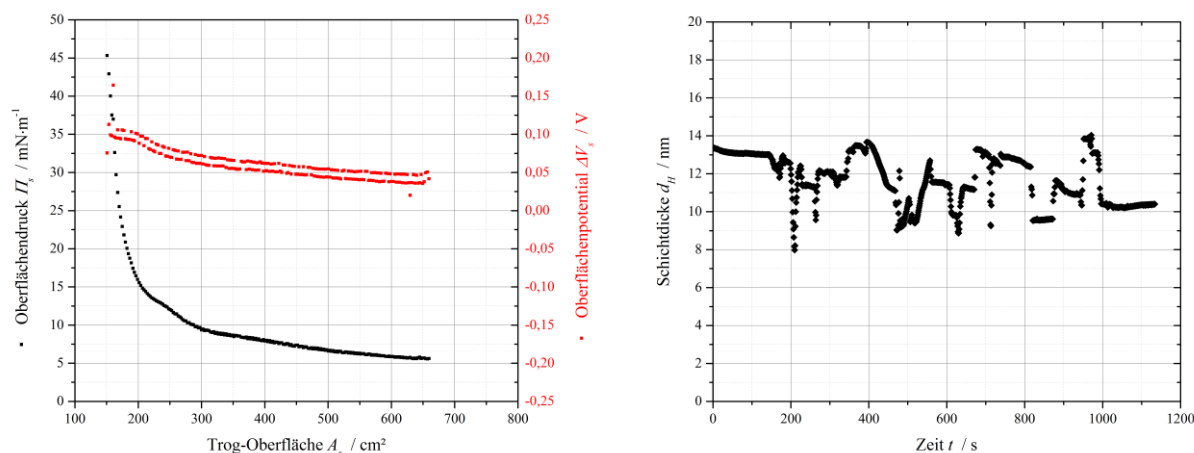


Abb. 43a, b: (a, links) Gemittelte Verläufe des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit der Fläche und (b, rechts) Repräsentativer Verlauf der Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Expansion; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

Im weiteren Verlauf der Messungen kann eine kontinuierliche, aber geringere Abnahme des Oberflächendrucks beobachtet werden. Im Vergleich zu den Werten vor der Kompression fällt auf, dass durch den Kompressions-Expansions-Zyklus ein geringerer Oberflächendruck erhalten wird, was für eine geringere CTAB-Oberflächenkonzentration sprechen würde. In Kombination mit den Ergebnissen auf Basis der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie kann daraus geschlossen werden, dass mehr CTAB-Moleküle in den Bruchstücken der komprimierten Grenzflächenschicht gebunden sind, als freie Moleküle zur erneuten Ausbildung einer Adsorptionsschicht zur Verfügung stehen. Eine vollständige Regeneration der koagulierten Tensidfilme, wie in den scherrheologischen Experimenten (vgl. Abb. 28) beobachtet, kann vermutlich nicht beobachtet werden, da in den Experimenten am LANGMUIR-Trog während der Kompressionsexperimente irreversible Veränderungen stattgefunden haben.

Für das Oberflächenpotential wird ein vergleichbarer Verlauf erhalten. In Übereinstimmung mit den vorherigen Ergebnissen sind die Veränderungen des Oberflächenpotentials deutlich schwächer ausgeprägt. Darüber hinaus muss insbesondere berücksichtigt werden, dass die Bestimmung des Oberflächenpotentials mit Hilfe eines Schwingplattenkondensators erfolgte, sodass, über eine Fläche von etwa 1 cm^2 , gemittelte Ergebnisse erhalten wurden und das Aufbrechen des koagulierten Tensidfilms daher nicht wiedergespiegelt werden kann.

Die ermittelten Schichtdicken liegen unabhängig von der Trogoberfläche im Bereich von $d_H \approx 8 - 14 \text{ nm}$. Je nachdem wie groß der Anteil, der von den Bruchstücken belegt wird, am betrachteten Bildausschnitt ist, wird entweder die Dicke des Netzwerkes ($\approx 13,5 \text{ nm}$) erhalten oder eine gemittelt niedrigere Helligkeit wird detektiert und in Folge dessen eine geringere Schichtdicke berechnet.

Bei genauer Betrachtung der BREWSTER-Winkel-mikroskopischen Aufnahmen (**Abb. 44**) fällt auf, dass die hell erscheinende Grenzflächenschicht zunächst nur in senkrechter Bildrichtung, und damit in Richtung der vorherigen Kompressionsbelastung, aufbricht. Die Bildung der Risse kann während der experimentellen Durchführung teilweise „live“ nachverfolgt werden.

Mit fortschreitender Expansion werden jedoch auch Risse in den dunkleren Bereichen beobachtet. Dies lässt den Rückschluss zu, dass es sich bei den dunkleren Bereichen nicht um die wässrige Lösung handelt, sondern die Schicht offenbar aus mehreren Ebenen aufgebaut ist. Bereits bei der Diskussion der scherrheologischen Ergebnisse wurde die Vermutung geäußert, dass bei höheren CTAB-Grenzflächenkonzentrationen eine Anlagerung freier amphiphiler Moleküle aus der Volumenphase „von unten“ an die Grenzflächenschicht stattfindet. Die mikroskopischen Aufnahmen bestätigen diese Vermutungen. Denkbar wäre, dass die helle Schicht die gesamte Grenzflächenschicht beinhaltet und die dunklen Bereiche nur die untere(n) Ebene(n) des koagulierten Tensidfilms umfassen. In Übereinstimmung mit den zeitabhängigen Ergebnissen und den Ergebnissen während der Kompression, kann für die Bereiche hoher Helligkeit eine Schichtdicke von etwa $d_H \approx 13,5 \text{ nm}$ ermittelt werden. Im Gegensatz dazu weisen die dunkleren Bereiche nur eine Schichtdicke von etwa $d_H \approx 9,5 \text{ nm}$ auf.

Erst mit fortgeschrittener Expansion werden horizontale Risse in der Grenzflächenschicht beobachtet. Es kann jedoch nicht geklärt werden, ob ebenfalls nur einzelne Ebenen aufreißen oder ob der gesamte koagulierte Tensidfilm auseinander bricht. Subjektiv betrachtet erscheinen auch die Risse in den dunkleren Bereichen nicht vollständig schwarz, sodass möglicherweise von einer weiteren „Bruchebene“ ausgegangen werden kann.

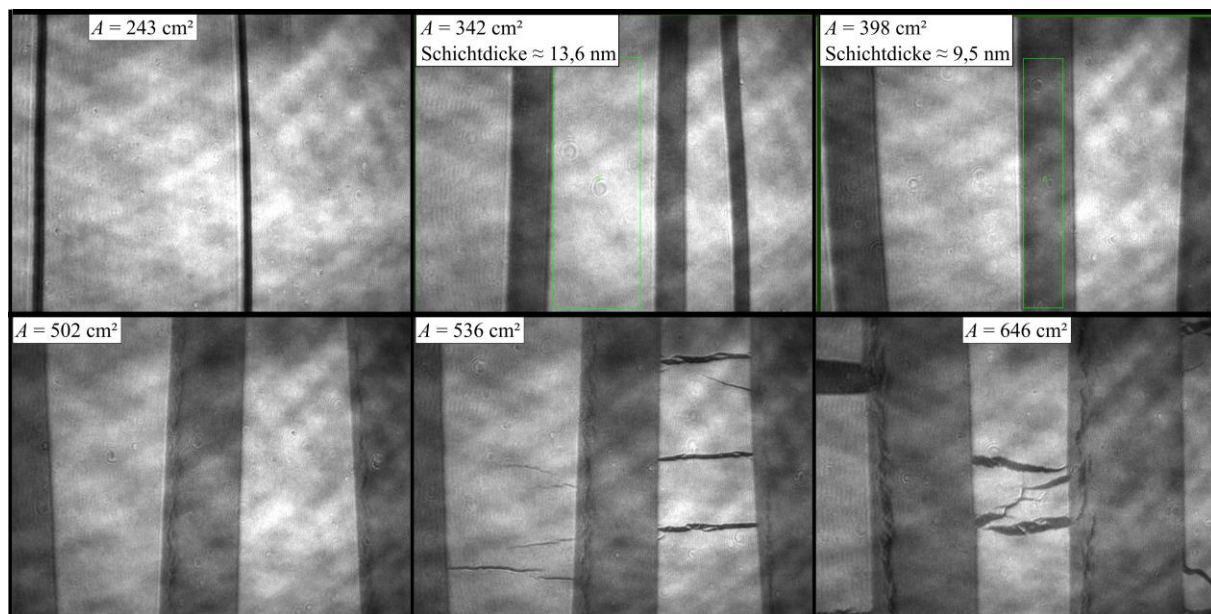


Abb. 44: Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Expansion inkl. Vergleich der Schichtdicken heller und dunkler Bereiche; $c_{Grfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: $700\times 420 \mu\text{m}$

Werden die berechneten Schichtdicken miteinander verglichen, fällt auf, dass zwischen der Gesamtschichtdicke und der Schichtdicke der dunkleren Bereiche eine Differenz von etwa $4,1 \text{ nm}$ besteht. Nach subjektiver Einschätzung besitzen auch die Risse in den dunklen Bereichen eine zu große Helligkeit, als dass es sich um die wässrige Subphase handelt. Werden diese Beobachtungen kombiniert, so könnte davon ausgegangen werden, dass die dunkleren Bereiche aus mindestens zwei weiteren Ebenen der Grenzflächenschicht bestehen. In Kombination mit der Vorstellung einer Anlagerung freier Tenside „von unten“ an die Grenzflächenschicht, kann möglicherweise von einem sich wiederholenden Schichtaufbau aus „Salz-Tensid-Salz“-Einheiten ausgegangen werden. Zusammen mit der Tensid-Adsorptionsschicht an der Oberfläche würde sich eine „Tensid-Salz-Tensid-Salz-...“-Abfolge ergeben. Unter der Annahme, dass es sich bei der Tensid-Schicht zwischen zwei Salzsichten um eine lamellare Phase, mit einer Struktur vergleichbar zu einer Lipid-Doppelschicht handelt, könnte auf Basis der ermittelten Schichtdicken, und unter Annahme einer Tensidlänge von etwa $21,5 \text{ \AA}$, eine „Tensid_{Adsorptionsfilm}-Salz-Tensid_{Doppelschicht}-Salz-...“-Abfolge abgeschätzt werden.

Abhängigkeit von der CTAB-Grenzflächenkonzentration:

Zusätzlich zur grundlegenden Charakterisierung der koagulierten Tensidfilme erfolgte über die verschiedenen Experimente am LANGMUIR-Trog eine Untersuchung in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration.

Nachfolgende **Abb. 45a, b** zeigen die gemittelten Kurvenverläufe des Oberflächendrucks und die dazugehörigen Schichtdicken, jeweils in Abhängigkeit von der CTAB-Grenzflächenkonzentration. Bereits auf den ersten Blick fällt auf, dass für die ermittelten Schichtdicken vergleichbare Kurvenverläufe erhalten werden, wohingegen sich die Verläufe des Oberflächendrucks mit zunehmender CTAB-Konzentration verändern.

Für die geringste CTAB-Grenzflächenkonzentration von etwa 2 Molekülen pro nm^2 (gelb) kann im gesamten Verlauf der Messungen nur ein minimaler Anstieg des Oberflächendrucks festgestellt werden. Dies kann auf die geringe Konzentration amphiphiler Moleküle zurückgeführt werden, die nur einen geringen Einfluss auf die Oberflächenspannung der wässrigen Lösung hat.

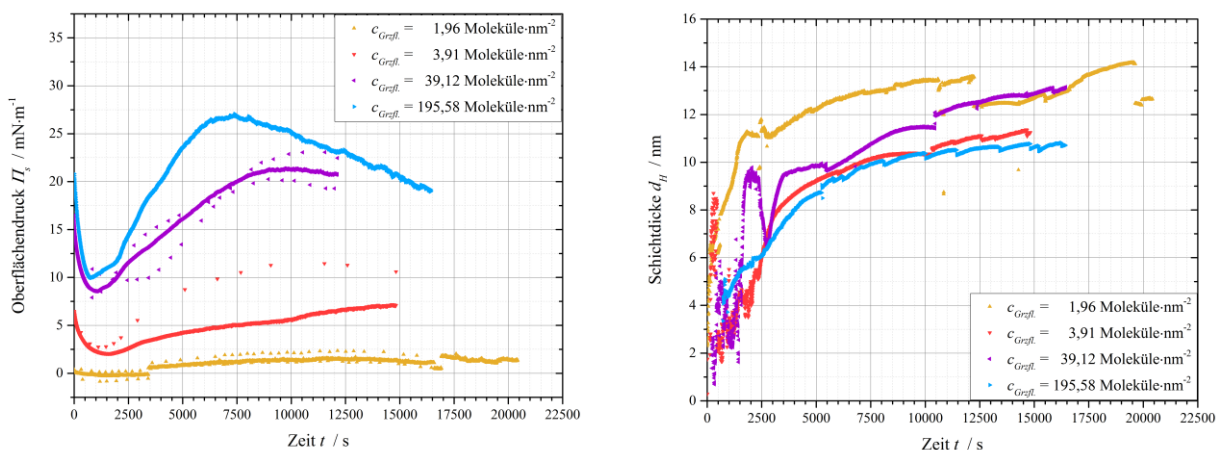


Abb. 45a, b: (a, links) Gemittelte Kurvenverläufe des Oberflächendrucks und (b, rechts) Schichtdicken, jeweils in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen;

$$[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Im Gegensatz dazu zeigt bereits die nächst höhere Grenzflächenkonzentration von etwa 4 CTAB-Molekülen pro nm^2 (rot) näherungsweise den bereits zuvor beobachteten und diskutierten Kurvenverlauf (vgl. Abb. 38a und Abb. 45, violett). Auffällig ist, dass kein Maximum des Oberflächendrucks durchlaufen wird und keine Abnahme der Werte mit fortschreitender Zeit einsetzt. Möglicherweise kann daraus geschlossen werden, dass das Netzwerk unter Verwendung dieser geringeren CTAB-Grenzflächenkonzentration weniger stark ausgeprägt ist, sodass kein mechanischer Einfluss des koagulierten Tensidfilms auf die WILHELMY-Waage festgestellt werden kann.

Die erhaltenen Aufnahmen mit Hilfe des BREWSTER-Winkel-Mikroskops gleichen den zuvor diskutierten Aufnahmen für die nächst höheren CTAB-Grenzflächenkonzentration (vgl. Abb. 39). Auch der Verlauf für die höchste Grenzflächenkonzentration von etwa 196 CTAB-Molekülen pro nm^2 (blau) zeigt die gleichen Kurvenabschnitte, sodass eine Analoge Interpretation erfolgen kann.

Durch eine Betrachtung der Steigungen in den Kurvenabschnitten in Abhängigkeit der Tensidkonzentration kann die zuvor geäußerte Vermutung bestätigt werden, dass die Netzwerkbildung bei einer höheren CTAB-Konzentration stärker ausgeprägt ist, da auch die Steigungen, proportional zur Konzentration amphiphiler Moleküle, stärker ausgeprägt sind. Der gleiche Zusammenhang kann für die ermittelten Absolutwerte des Oberflächendrucks festgestellt werden, denn mit steigender Grenzflächenkonzentration sind die Kurvenverläufe zu höheren Werten des Oberflächendrucks verschoben.

Die ermittelten Schichtdicken (Abb. 45b) zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der verwendeten CTAB-Grenzflächenkonzentration. Im ersten Abschnitt der zeitabhängigen Messungen kann nur eine unzuverlässige Bestimmung der Schichtdicke erfolgen, da zunächst nur Aggregate unterschiedlicher Größe und Helligkeit vorliegen. Anschließend steigt die Dicke der koagulierten Tensidfilme an, sodass am Ende der Messungen Werte im Bereich von $d_H \approx 10,5 - 14 \text{ nm}$ ermittelt werden. Offenbar kann weder zwischen den Absolutwerten der Schichtdicke, noch in den zeitlichen Verläufen, eine Korrelation zur Tensidkonzentration erfolgen.

Diese Ergebnisse lassen verschiedene Rückschlüsse zu. Einerseits bestätigen die vergleichbaren Kurvenverläufe und Absolutwerte der Schichtdicke die Vermutung, dass unabhängig von der Tensidkonzentration die gleichen Prozesse zur Bildung der koagulierten Tensidfilme ablaufen. Andererseits müssten bei gleicher Schichtdicke auch für die beiden geringen Tensidkonzentrationen mechanische Beeinflussungen der WILHELMY-Waage in den Verläufen des Oberflächendrucks detektiert werden (Abb. 45a, gelb und rot), da bei vergleichbaren Schichtdicken auch vergleichbare experimentelle Einflüsse feststellbar sein müssten. Da dies nicht der Fall ist, könnte geschlossen werden, dass die Beeinflussung des Oberflächendrucks durch eine Erhöhung der Packungsdichte bewirkt wird, die wiederum keinen Einfluss auf die ermittelte Schichtdicke hat.

Ebenfalls auffällig ist die Tatsache, dass die Schichtdicke unter Verwendung der geringsten Tensidkonzentration (Abb. 45b, gelb) genau so groß ist, wie unter Verwendung der höheren Tensidkonzentrationen. Auf Basis der bisherigen Interpretation wäre erwartet worden, dass bei höheren Tensidkonzentrationen größere Schichtdicken ermittelt werden, da es zu einer Anlagerung der freien Tenside aus der Volumenphase „von unten“ an die Grenzflächenschicht kommt.

Somit könnte geschlussfolgert werden, dass auch bei der geringsten Tensid-Konzentration eine solche Anlagerung stattfindet, obwohl die CTAB-Konzentration für diesen Prozess zu gering sein sollte. Eine mögliche Bestätigung für diesen Rückschluss liefern die, nachfolgend in **Abb. 46** dargestellten, Aufnahmen des BREWSTER-Winkel-Mikroskops.

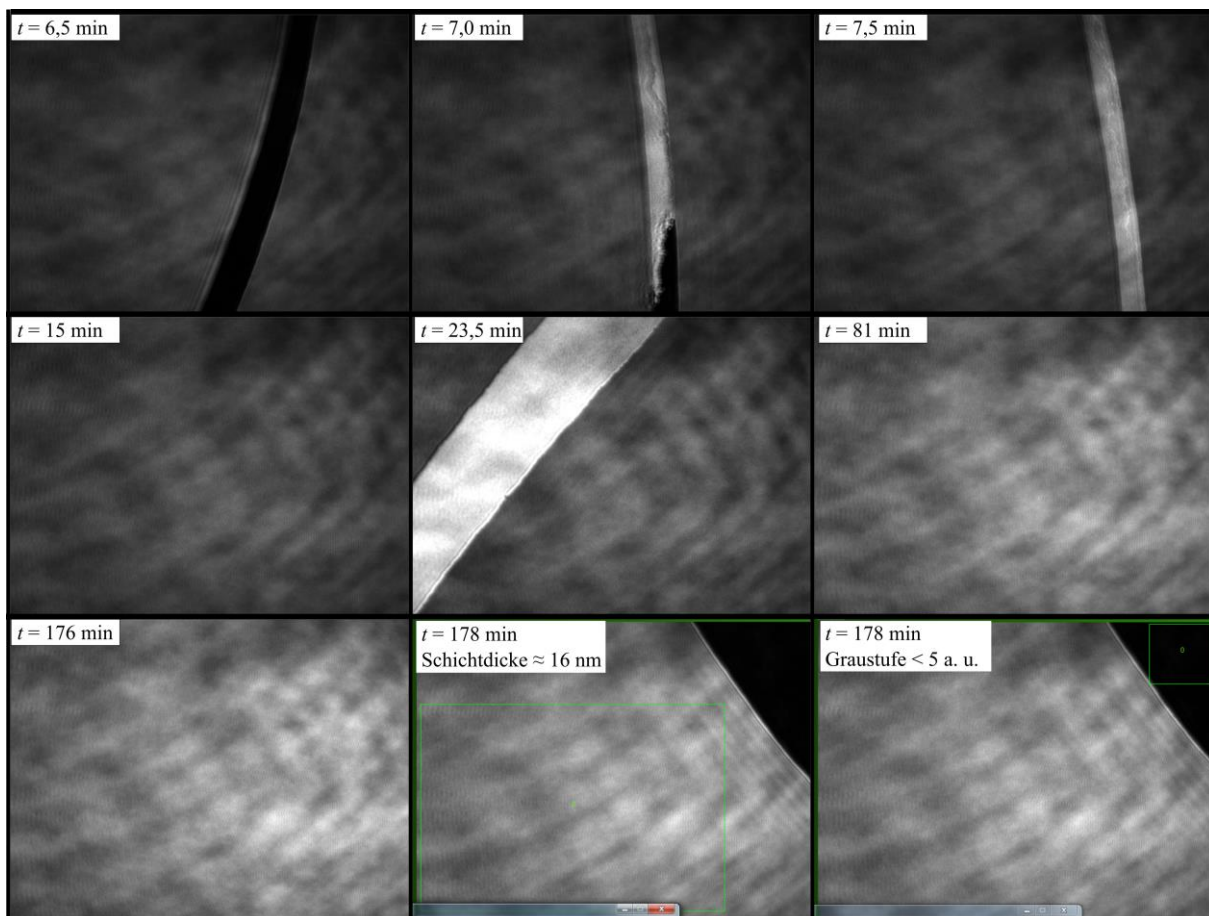


Abb. 46: Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Netzwerkbildung inkl.

Vergleich der Schichtdicken heller und dunkler Bereiche; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 1,96 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$,

$[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: $700 \times 420 \mu\text{m}$

Bereits zu Beginn der Messungen ist eine teilweise geschlossene, homogene Schicht sichtbar. Auffällig ist, dass die Lücken in der Schicht mit fortschreitender Zeit nicht so aufgefüllt werden, dass sich eine homogene Grenzflächenschicht ergibt, sondern dass in den zuvor „leeren“ Bereichen Schichten mit einer signifikant höheren Helligkeit beobachtet werden können. Da die Helligkeit dieser „Füllstücke“ nicht kontinuierlich mit der Zeit ansteigt, scheint es sich um „vorgefertigte“ Aggregate zu handeln, die an die freien Stellen in der Grenzflächenschicht diffundieren. Ein möglicher Erklärungsansatz für dieses Verhalten wäre, dass sich durch Tensid-Salz-Wechselwirkungen innerhalb der Volumenphase Aggregate bilden, die auf Grund der amphiphilen Eigenschaften der Tensidmoleküle an die Oberfläche diffundieren.

Messungen der Schichtdicke (siehe Anhang **Abb. A16**) dieser hellen Bereiche bestätigen die Vermutung, dass es sich um Bereiche mit einer höheren Schichtdicke handelt. Mit fortschreitender Zeit der Netzworfbildung kann sowohl für die ursprüngliche Schicht, als auch für die aufgefüllten Zwischenbereiche, ein Anstieg der Helligkeit beobachtet werden.

Als zweite Auffälligkeit kann in den mikroskopischen Aufnahmen für die geringste Tensidkonzentration festgestellt werden, dass auch am Ende der zeitabhängigen Messungen keine geschlossene Grenzflächenschicht auf der gesamten Trogoberfläche vorliegt. Messungen der Schichtdicke in den sehr dunkel erscheinenden Bereichen (Abb. 46, $t = 178$ min) zeigen, dass die wässrige Lösung als Untergrund sichtbar ist.

Insgesamt liegen also drei verschiedene Bereiche der Grenzflächenschicht vor. Zusätzlich zum erwarteten koagulierten Tensidfilm, der eine mittlere Schichtdicke von etwa $d_H \approx 16$ nm aufweist, existieren Bereiche mit einer höheren Schichtdicke (siehe Anhang Abb. A16, $d_H, \text{Grenzflächenschicht} \approx 12$ nm im Vergleich zu $d_H, \text{„Füllstücke“} \approx 18$ nm) und Bereiche, in denen die Subphase sichtbar ist. Dies könnte ein möglicher Erklärungsansatz für die Beobachtung sein, dass die ermittelten Schichtdicken unabhängig von der verwendeten Tensidkonzentration sind. Auch bei der geringsten Tensidkonzentration von 2 Molekülen pro nm^2 erfolgt offenbar eine Anlagerung der Tensidmoleküle „von unten“ an die Grenzflächenschicht und keine gleichmäßige Verteilung entlang der Oberfläche, sodass keine geschlossene Schicht erhalten wird.

Zusätzlich zur konzentrationsabhängigen Betrachtung der Netzworfbildung, erfolgte am LANGMUIR-Trog eine konzentrationsabhängige Untersuchung des Verhaltens während der Kompression. Nachfolgende **Abb. 47a, b** zeigen die Verläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche und die ermittelten Schichtdicken in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Kompression. Für die zweitniedrigste Tensidkonzentration von etwa 4 Molekülen pro nm^2 wurden keine Daten zur Schichtdicke bestimmt.

Bereits auf den ersten Blick kann festgestellt werden, dass keine signifikante Veränderung der ermittelten Schichtdicken im Verlauf der Messung auftreten. Unabhängig von der CTAB-Konzentration finden keine Veränderungen der koagulierten Tensidfilme während der Kompression statt. Lediglich eine Zunahme der Packungsdichte wäre vorstellbar, da diese zwar einen Einfluss auf den Oberflächendruck, aber nicht auf die ermittelte Schichtdicke haben könnte.

Für die flächenabhängigen Verläufe des Oberflächendrucks können zwischen den verschiedenen CTAB-Grenzflächenkonzentrationen nur geringe Unterschiede festgestellt werden. Für die beiden mittleren Konzentrationen (rot und violett) können vergleichbare Verläufe erhalten werden, die, wie bereits diskutiert (vgl. Abb. 40), interpretiert werden können.

Für die Messung der höchsten CTAB-Grenzflächenkonzentration von 196 Molekülen pro nm^2 (Abb. 47, blau) kann ein dreistufiger Anstieg des Oberflächendrucks festgestellt werden. Denkbar wäre, dass es sich bei dem kleinen, aber starken, Anstieg im Anfangsbereich um den Bereich einer realen Kompression des koagulierten Tensidfilms handelt. Da vermutet wird, dass nur innerhalb dieses Abschnittes eine Kompression innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches erfolgt, ist eine Interpretation des weiteren Kurvenverlaufs schwierig. Denkbar wäre, dass es auf Grund der hohen Tensidkonzentration zunächst zu einer Erhöhung der Packungsdichte kommt und im Anschluss daran nicht-lineare Phänomene stattfinden.

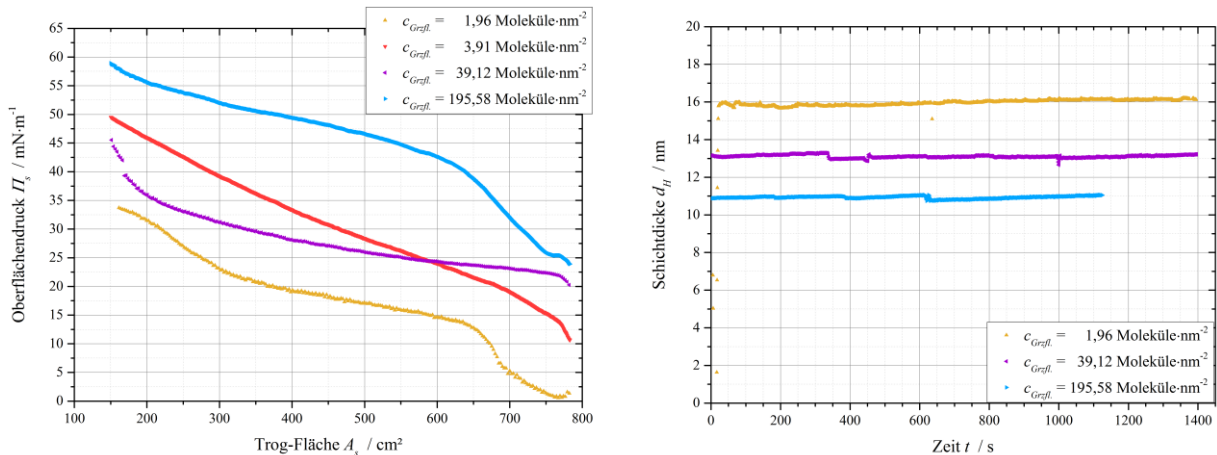


Abb. 47a, b: (a, links) Gemittelte Kurvenverläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche und (b, rechts) Schichtdicken in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Kompression für verschiedene CTAB- Grenzflächenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

Für die geringste Tensidkonzentration von 2 Molekülen pro nm^2 (gelb) kann insbesondere im Bereich großer Trogfläche ein abweichendes Verhalten beobachtet werden. Die Werte des Oberflächendrucks sinken zu Beginn der Messung minimal ab, oder sind zumindest konstant. Dies kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass während der Netzwerkbildung kein vollständig geschlossener Grenzflächenfilm erhalten wird, sondern „leere“ Bereiche existieren. Wird die Trogoberfläche verringert, werden die einzelnen „Schollen“ zunächst zusammengeschoben, sodass die Lücken geschlossen werden. Daher kann in diesem Bereich keine Veränderung des Oberflächendrucks ermittelt werden. Anschließend kann, vergleichbar zu den Verläufen der anderen Tensidkonzentrationen, ein starker Anstieg des Oberflächendrucks beobachtet werden, bevor mit weiterer Kompression ein kontinuierlicher Anstieg des Oberflächendrucks folgt. In Übereinstimmung mit den vorherigen Betrachtungen, können für die geringe CTAB-Grenzflächenkonzentration Ursachen für diesen Verlauf des Oberflächendrucks ermittelt werden.

Nachfolgende **Abb. 48** zeigt die Aufnahmen des BREWSTER-Winkel-Mikroskops während der Kompression. Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen senkrechten „Linien“. Während es sich bei den hellen Linien um die, bereits in den zeitabhängigen Messungen diskutierten, „aufgefüllten“ Bereiche handelt, handelt es sich bei den dunkler wirkenden Linien um Veränderungen, die während der Kompressionsexperimente auftreten. Während der Experimente konnte beobachtet werden, dass diese Linien vergleichbar zu einem Reißverschluss, der geöffnet oder geschlossen wird, entstehen. Subjektiv betrachtet könnte es sich dabei um Falten handeln, die entstehen, um die, während der Kompression aufgebauten, Spannungen abzubauen. Im Resultat erfolgt auch bei der geringen CTAB-Grenzflächenkonzentration nur im Anfangsbereich eine reale Kompression, bevor es im Anschluss zur beobachteten Faltenbildung und damit zu nicht-linearen Effekten kommt.

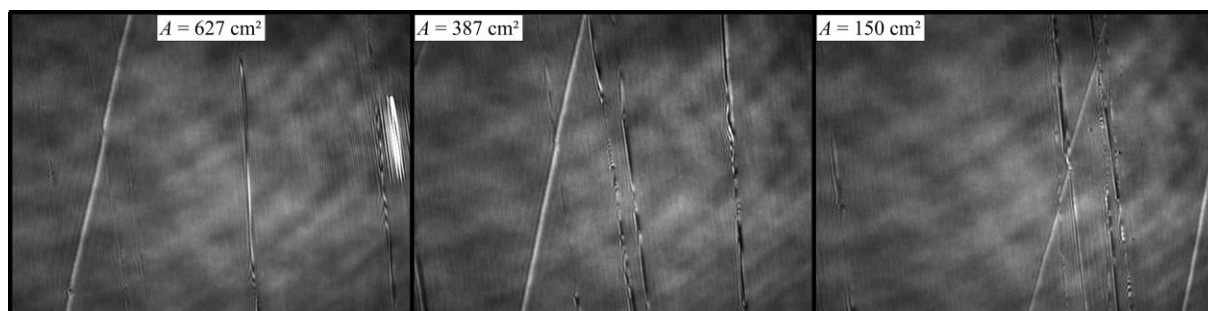


Abb. 48: Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Kompression;

$c_{Grzfl.}(CTAB) = 1,96$ Moleküle·nm⁻², $[Ce(SO_4)_2] = 1,0$ mmol·l⁻¹; LxB jedes Bildes: 700x420 µm

Die ermittelten Kompressionsmoduln, die in nachfolgender **Abb. 49** dargestellt sind, können analog zu den Verläufen des Oberflächendrucks während der Kompression interpretiert werden.

Für die geringste CTAB-Grenzflächenkonzentration von 2 Molekülen pro nm² (gelb) werden zu Beginn Werte im Bereich von $K_{2D} \approx 0 - 150$ mN·m⁻¹ ermittelt werden, da zunächst die einzelnen „Schollen“ der Grenzflächenschicht zusammengeschoben werden. Anschließend werden sehr hohe Werte des Kompressionsmoduls von bis zu $K_{2D} \approx 375$ mN·m⁻¹ erhalten, die auf eine reale Kompression des koagulierten Tensidfilms zurückgeführt werden. Danach sinken die ermittelten Werte stark ab, da die Bildung der Falten zum Abbau der Kompressionsspannungen einsetzt. Für die beiden mittleren Tensidkonzentrationen von 4 (rot) und 39 (violett) CTAB-Molekülen pro nm² können vergleichbare Werte von bis zu $K_{2D} \approx 225$ mN·m⁻¹ ermittelt werden und unter Verwendung der höchsten CTAB-Grenzflächenkonzentration von 196 Molekülen pro nm² (blau) werden Werte des Kompressionsmoduls von bis zu $K_{2D} \approx 175$ mN·m⁻¹ berechnet.

Für die realen Kompressionsmoduln im Anfangsbereich kann somit der gleiche Zusammenhang zur Tensidkonzentration, wie für die ermittelten Schermoduln (vgl. Abb. 30), festgestellt werden.

Die geringste CTAB-Grenzflächenkonzentration weist sowohl die höchsten Schermoduln, als auch die höchsten Kompressionsmoduln, auf und mit steigender Tensidkonzentration werden zunehmend geringere Werte erhalten.

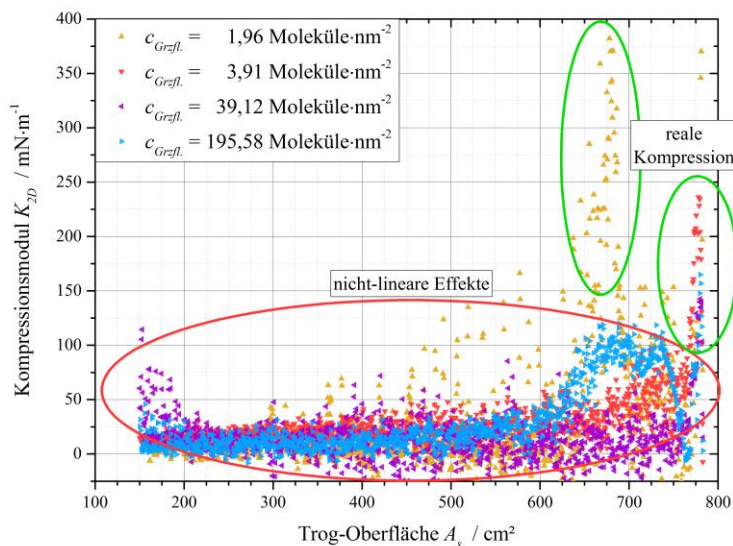


Abb. 49: Kompressionsmoduln in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

Die Tatsache, dass in den Kompressionsexperimenten bereits bei kleinen Flächenverringeringen ein starkes Absinken der Kompressionsmoduln beobachtet werden kann, lässt sich möglicherweise mit den geringen Werten für die linear-viskoelastischen Bereiche der koagulierten Tensidfilme (vgl. Abb. 31) korrelieren. Möglicherweise handelt es sich dementsprechend bei den nicht-linearen Phänomenen der Faltenbildung und einer lokal begrenzten, hohen Kompression, um die gleichen Phänomene, die auch in der Scherrheologie außerhalb der linear-viskoelastischen Bereiche auftreten.

Im Anschluss an die Kompressionsexperimente erfolgte auch eine Untersuchung der koagulierten Tensidfilme in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration während der Expansion. Nachfolgende **Abb. 50a, b** zeigen die gemittelten Kurvenverläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche und die währenddessen ermittelten Schichtdicken. Bereits auf den ersten Blick kann festgestellt werden, dass unabhängig von der Tensidkonzentration vergleichbare Kurvenverläufe erhalten werden.

Ausgehend von den unterschiedlichen Anfangswerten des Oberflächendrucks, die auf die unterschiedlichen Grenzflächenkonzentrationen zurückzuführen sind, kann in allen Messungen

ein starkes Absinken des Oberflächendrucks mit einsetzender Vergrößerung der Trogoberfläche beobachtet werden. Da auch für die geringste Tensidkonzentration, für die während der vorherigen Kompression die Bildung von Falten beobachtet wurde, eine Abnahme des Oberflächendrucks festgestellt wird, kann ausgeschlossen werden, dass lediglich eine Glättung der Falten stattfindet.

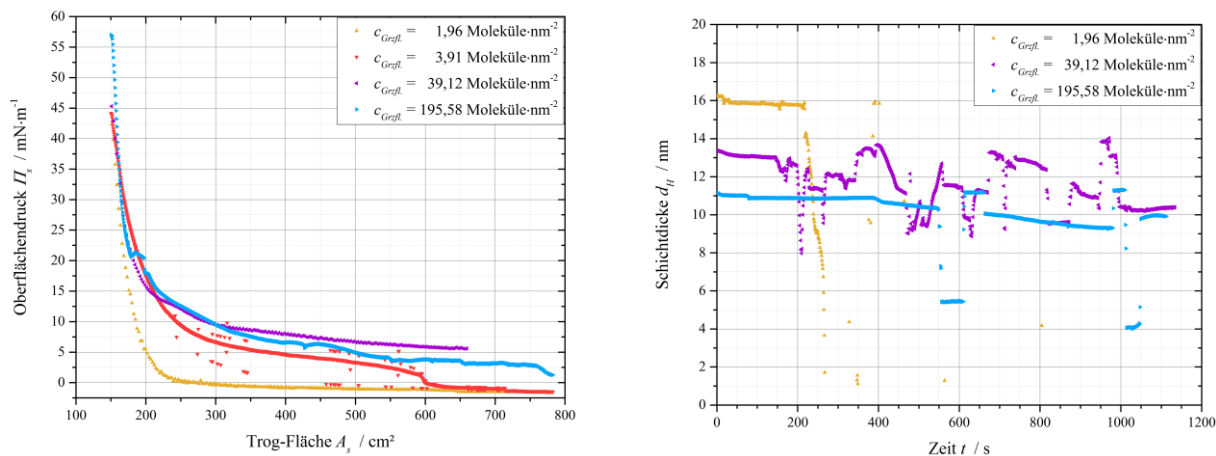


Abb. 50a, b: (a, links) Gemittelte Kurvenverläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche und (b, rechts) Schichtdicken in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Expansion für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

Für die beiden geringen Tensidkonzentrationen (gelb und rot) werden am Ende der Expansion Oberflächendrücke um $0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt, da auf Grund der geringen Tensidkonzentrationen bereits nach der Netzwerkbildung nur geringe Oberflächendrücke ermittelt werden. Für beide Tensidkonzentrationen kann ein Aufbrechen des koagulierten Tensidfilms in drei Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung festgestellt werden (vgl. Abb. 51 und Anhang **Abb. A17**). Grundsätzlich kann zwischen der unveränderten Grenzflächenschicht, den Kanten der entstehenden Bruchstücke und den Bereichen zwischen den Bruchstücken unterschieden werden. An den Kanten der Bruchstücke fällt auf, dass die Helligkeit dort geringer ist, sodass von einer geringeren Schichtdicke ausgegangen werden kann. Im Vergleich dazu erscheinen die Bereiche zwischen den Bruchstücken schwarz. Daher wird vermutet, dass dort die wässrige Subphase sichtbar ist.

Für die beiden hohen CTAB-Grenzflächenkonzentrationen (violett und blau) tritt erwartungsgemäß kein Absinken des Oberflächendrucks auf Werte von $0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ein. Für diese Systeme kann ebenfalls ein Aufbrechen der Grenzflächenschicht in Bereiche unterschiedlicher Helligkeit beobachtet werden, wobei Messungen der Schichtdicke in diesen Bereichen zeigten, dass Grenzflächenschichten unterschiedlicher Schichtdicken erhalten werden (vgl. Abb. 44 und Anhang **Abb. A18**) und keine Lücken auf der Oberfläche entstehen, in denen die wässrige Subphase sichtbar ist.

In den Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie kann unter Verwendung der geringsten CTAB-Grenzflächenkonzentration (**Abb. 51**) beobachtet werden, dass zu keinem Zeitpunkt der Expansion eine Entspannung der gebildeten Falten in der Grenzflächenschicht erfolgt. Stattdessen kann ein Aufbrechen der Grenzflächenschicht festgestellt werden. Die Bruchstellen treten sowohl in den Bereichen, in denen zuvor Falten gebildet wurden, als auch in den Bereichen, in denen während der Netzwerkbildung dickere Schichten entstanden sind, auf.

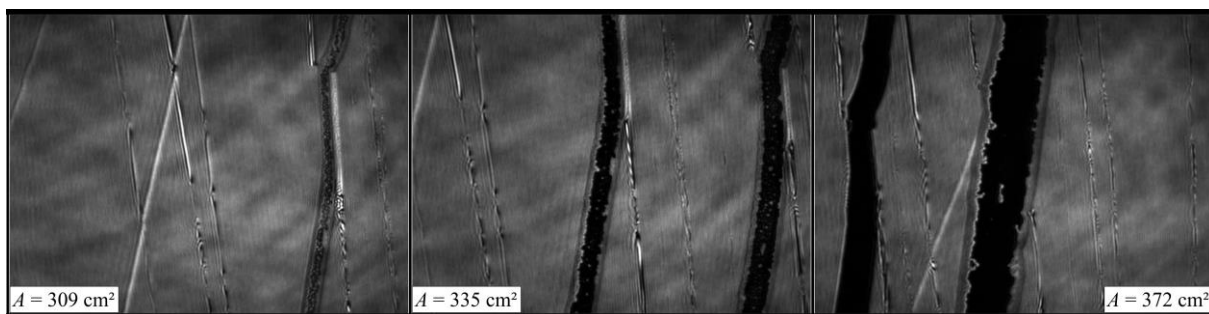


Abb. 51: Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Expansion;

$$c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 1,96 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}, [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}; \text{LxB jedes Bildes: } 700 \times 420 \text{ } \mu\text{m}$$

Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei den Falten, die während der Kompressionsexperimente gebildet werden, um irreversible Veränderungen handelt. Denkbar wäre, dass die Grenzflächenschicht so stark eingeknickt wird, dass die entstehenden Innenseiten, die zuvor die Oberfläche der Grenzflächenschicht waren, miteinander in Wechselwirkung treten können. In Folge dessen kann während der Expansion kein Abbau der Faltenstrukturen erfolgen. Alternativ wäre es möglich, dass es sich nicht um eingedrückte Falten in Richtung der Subphase handelt, sondern dass diese aus der Oberfläche herausragen. Analog könnten in diesem Fall die entstehenden Innenseiten, die zuvor die Unterseite der Grenzflächenschicht waren, ebenfalls in Wechselwirkungen miteinander treten, sodass kein Abbau der Strukturen während der Expansion erfolgen kann.

Aus den bisherigen Ergebnissen konnte rückgeschlossen werden, dass sowohl während der Kompressions-, als auch während der Expansionsexperimente, irreversible Veränderungen in den koagulierten Tensidfilmen auftreten. Daher sollte, wie in Kap. 4.3. beschrieben, auch untersucht werden, ob andere Ergebnisse erhalten werden, wenn die Netzwerkbildung bei einer kleineren Trogoberfläche erfolgt und zuerst ein Expansionsexperiment durchgeführt wird, bevor die Oberfläche im Anschluss daran komprimiert wird. Nachfolgende **Abb. 52a, b** zeigen die gemittelten Kurvenverläufe des Oberflächendrucks für die niedrigste und die höchste CTAB-Grenzflächenkonzentrationen für ein Expansionsexperiment ohne vorherige Kompression (**Abb. 52a**) und für das darauffolgende Kompressionsexperiment nach vorheriger Expansion (**Abb. 52b**).

Da für die geringste Tensidkonzentration während der Netzwerkbildung kein geschlossener koagulierter Tensidfilm erhalten wird, ist während der Expansion (gelb) erwartungsgemäß nur eine geringfügige Abnahme des Oberflächendrucks auf Werte von $0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ festzustellen.

Für die höchste Tensidkonzentration (blau) zeigt sich unmittelbar zu Beginn der Messung eine geringfügige Abnahme des Oberflächendrucks mit vergleichsweise starker Steigung. Im weiteren Verlauf sind keine weiteren signifikanten Änderungen der Werte zu beobachten. Da in diesem Experiment kein Absinken des Oberflächendrucks auf sehr geringe Werte festzustellen ist, muss dieses starke Absinken in den vorherigen Expansionsexperimenten (vgl. Abb. 50a, b) auf die jeweils davor durchgeführte Kompression zurückzuführen sein, in Folge derer die CTAB-Moleküle stärker in der Grenzflächenschicht eingebunden waren.

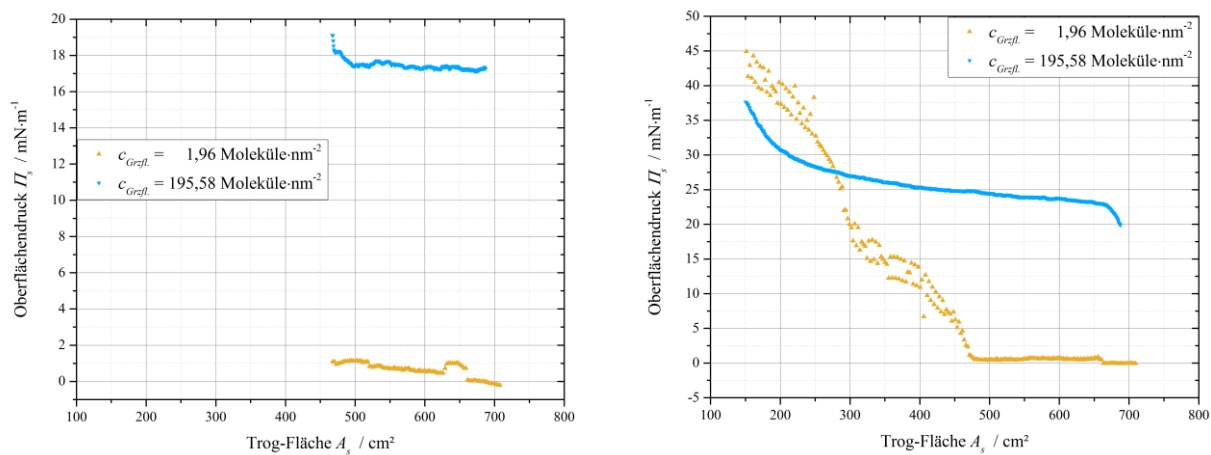


Abb. 52a, b: Gemittelte Kurvenverläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche (**a, links**) während der Expansion (vor nachfolgender Kompression) und (**b, rechts**) während der Kompression (nach vorheriger Expansion), jeweils für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

Auffällig ist, dass für die höchste Tensidkonzentration weder in den Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie (siehe Anhang **Abb. A20a**), noch in den daraus ermittelten Schichtdicken (siehe Anhang **Abb. A20b**), ein Aufbrechen der Schicht während der Expansion zu erkennen ist. In Kombination mit dem näherungsweise konstanten Oberflächendruck, kann rückgeschlossen werden, dass es möglicherweise zur Diffusion freier Tenside oder von Tensid-Salz-Aggregaten aus der Volumenphase heraus, an die, während der Expansion frei werdende, Trogoberfläche kommt. In den vorherigen Expansionsexperimenten (nach vorheriger Kompression) konnten diese Prozesse nicht beobachtet werden, da eine solche nachträgliche Netzwerkbildung bereits während der jeweils davor durchgeführten Kompressionsexperimente erfolgt war. Während dieser Kompressionsexperimente wurde die Trogoberfläche außerhalb der beweglichen Barrieren frei.

In den Ergebnissen der Kompressionsexperimente nach vorheriger Expansion (Abb. 52b) lassen sich ebenfalls signifikante Unterschiede in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration feststellen. Für die geringe Tensidkonzentration (gelb) kann zunächst keine Veränderung des Oberflächendrucks beobachtet werden, da am Ende der Netzwerkbildung nur eine teilweise geschlossene Grenzflächenschicht vorliegt und während der Kompression zunächst die Lücken zwischen den „Schollen“ geschlossen werden müssen. Ungefähr bei einer Fläche von $A_s \approx 470 \text{ cm}^2$, bei der die Netzwerkbildung stattgefunden hatte, setzt ein starker Anstieg der Werte ein. In diesem Bereich kann, analog zu den vorherigen Kompressionsexperimenten (vgl. Abb. 48), die Bildung von Falten (siehe Anhang **Abb. A19**) festgestellt werden.

Für die höchste Tensidkonzentration (blau) können für die Kompressionsexperimente nach vorheriger Expansion vergleichbare Ergebnisse zu den vorherigen Kompressionsexperimenten (vgl. Abb. 47a) erhalten werden. Weder in den Aufnahmen des BREWSTER-Winkel-Mikroskops (siehe Anhang **Abb. A21a**), noch in den ermittelten Schichtdicken (siehe Anhang **Abb. A21b**), können Veränderungen während der Kompression festgestellt werden. Die Interpretation der Ergebnisse der unterschiedlichen Kompressionsexperimente kann daher analog zueinander erfolgen. Darüber hinaus kann auf Grund dieser Übereinstimmung auch die Vermutung bestätigt werden, dass während der Expansion ohne vorherige Kompression eine nachträgliche Netzwerkbildung einsetzt. Durch diese nachträgliche Netzwerkbildung, an der frei werdenden Trogoberfläche zwischen den beweglichen Barrieren, werden vergleichbare Ausgangssituationen für die unterschiedlichen Kompressionsexperimente erhalten, in Folge derer entsprechend auch vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

Kap. 5.1.1.3. Ergebnisse der Röntgenreflektometrie zur Untersuchung des

Schichtaufbaus

Zur Analyse des vertikalen Schichtaufbaus wurde die Methode der Röntgenreflektometrie verwendet. Die experimentelle Ausarbeitung der Ergebnisse erfolgte teilweise im Rahmen der Bachelorarbeit von VINH NINH DOAN im Arbeitskreis für Experimentelle Physik I an der Technischen Universität Dortmund. Die Auswertung aller gemessenen Reflektivitätsintensitäten, auf Basis der in Kap. 3.7. erläuterten theoretischen Grundlagen, wurde in Kooperation mit Herrn Dr. M. PAULUS, DELTA/Experimentelle Physik I, an der Technischen Universität Dortmund durchgeführt.

Schichtaufbau an der Wasser/Luft-Grenzfläche in Abhängigkeit von der CTAB-Grenzflächenkonzentration:

Nachfolgende **Abb. 53a, b** zeigen die berechneten Elektronendichteprofile in Abhängigkeit der CTAB-Konzentration, jeweils nach einem Zeitraum der Netzwerkbildung von etwa 22 Stunden. Darauf folgend wird für ausgewählte Tensidkonzentrationen auf die zeitabhängigen Veränderungen der Elektronendichteprofile eingegangen. In **Abb. 53a** sind die Elektronendichteprofile mit den, auf die Subphase normierten, Elektronendichten dargestellt, wohingegen in **Abb. 53b** eine nachträgliche Addition von beliebigen Werten auf der Ordinate erfolgte, um eine bessere Erkennbarkeit und Vergleichbarkeit der Kurvenverläufe zu ermöglichen. Die experimentell gemessenen Reflektivitäten und die durchgeführten Datenanpassungen sind im Anhang in **Abb. A22** ersichtlich.

Bei Betrachtung der Elektronendichteprofile fällt auf, dass für die drei CTAB-Konzentrationen von etwa 2 (gelb), 39 (rot) und 196 (violett) Molekülen pro nm² übereinstimmend maximale relative Elektronendichten im Bereich von $(\rho/\rho_{bulk}) \approx 2,2 - 2,3$ ermittelt werden.

Im Gegensatz dazu zeigt die höchste Konzentration von 978 CTAB-Molekülen pro nm² (blau) nur eine maximale relative Elektronendichte von $(\rho/\rho_{bulk}) \approx 1,2$. Da die Elektronendichte vorrangig durch die Packungsdichte der untersuchten Schicht und die Elektronendichte der Komponenten beeinflusst wird, kann für die höchste CTAB-Konzentration rückgeschlossen werden, dass nur wenig Salz an den Kopfgruppen der Tenside angelagert ist, oder dass gar kein Anlagerungsprozess stattgefunden hat und die Elektronendichte nur die Kopfgruppen der CTAB-Moleküle repräsentiert. Das erhaltene Elektronendichteprofil gleicht dem eines reinen Adsorptionsfilms amphiphiler Moleküle.¹³⁷

Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den scherrheologischen Ergebnissen in Abhängigkeit der CTAB-Konzentration (vgl. **Abb. 33**). Dort konnten für die hohe Grenzflächenkonzentration von 978 Molekülen pro nm² geringere Schermoduln beobachtet werden. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Experimente der Scherrheologie und der Röntgenreflektometrie zwar bei gleicher Grenzflächenkonzentration, aber nicht bei gleicher Volumenkonzentration ($c_{Vol., Scherrheologie} = 135 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $c_{Vol., Röntgenreflektometrie} = 612 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) durchgeführt wurden. Würden die Volumenkonzentrationen verglichen, so müssten die scherrheologischen Ergebnisse für eine Grenzflächenkonzentration von etwa 4400 CTAB-Molekülen pro nm² betrachtet werden. Eine Extrapolation auf diese Konzentration zeigt, dass keine Grenzflächenschichten mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften gebildet würden. In Übereinstimmung damit, kann keine Schicht mit hoher relativer Elektronendichte detektiert werden. Daher kann die ermittelte relative Elektronendichte (**Abb. 53**, blau) vorrangig auf die Kopfgruppen der Tenside und die Bildung eines Adsorptionsfilms zurückgeführt werden. Diese Interpretation kann über die ermittelte Schichtdicke im Bereich von $d_H \approx 20 - 25 \text{ \AA}$ bestätigt werden, da dieser Wert gut mit der zu erwartenden Länge eines CTAB-Moleküls von etwa 21,5 Å übereinstimmt.

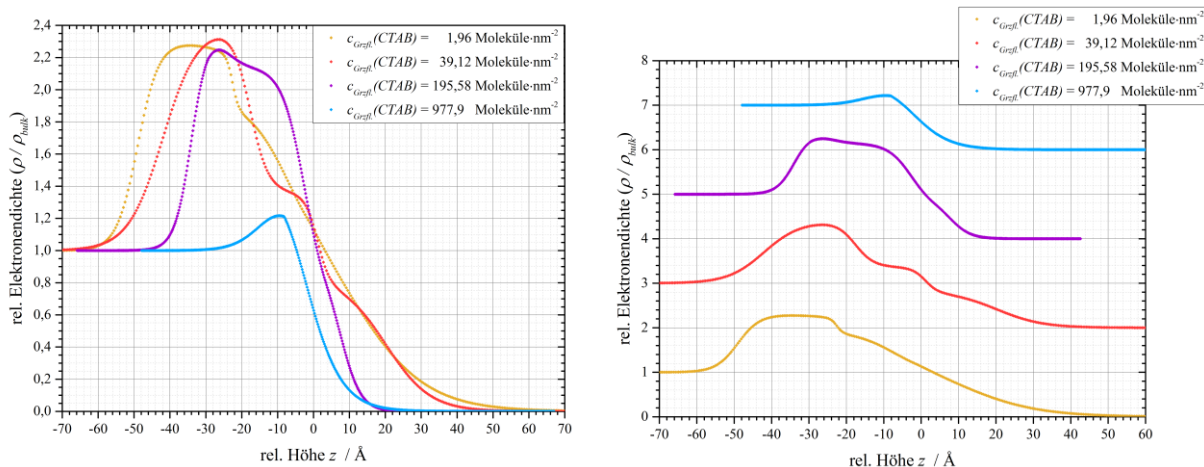


Abb. 53a, b: Berechnete Elektronendichteprofile für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen nach etwa 22 Stunden (**a, links**) im direkten Vergleich und (**b, rechts**) mit vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

Für die geringste Tensidkonzentration (Abb. 54, gelb) wird eine hohe relative Elektronendichte und eine Schichtdicke von etwa $d_H \approx 7 \text{ nm}$ ermittelt. Die hohe Elektronendichte lässt vermuten, dass eine starke Anlagerung des Ce^{+IV} sulfats stattgefunden hat. Darüber hinaus ist von einer hohen Packungsdichte, möglicherweise vergleichbar zu einem Kristallgitter, auszugehen. Der Verlauf des Elektronendichteprofiles zeigt eine „Schulter“ bei z -Werten von etwa $z \approx -20 \text{ \AA}$, sodass die Schicht in zwei Abschnitte mit unterschiedlicher Schichtdicke und unterschiedlicher Elektronendichte unterteilt werden kann. Der Abschnitt bei kleineren z -Werten, also tiefer unterhalb der Wasser/Luft-Oberfläche, zeigt näherungsweise ein Plateau der relativen Elektronendichte, bevor in Richtung der Volumenphase ein Absinken der Werte erfolgt. Die Abnahme der Elektronendichte beschreibt den Übergang zwischen der Grenzflächenschicht und der Volumenphase, wohingegen das Plateau bei maximaler Elektronendichte vermutlich auf den Bereich der Grenzflächenschicht, in dem vorrangig die Ce^{4+} - und SO_4^{2-} -Ionen miteinander wechselwirken, zurückgeführt werden kann. Der Abschnitt bei höheren z -Werten repräsentiert die Adsorptionsschicht aus CTAB-Molekülen. Die, im Vergleich zum reinen Tensid-Adsorptionsfilm (Abb. 53, blau) höhere, Elektronendichte kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass bei der Methode der Röntgenreflektometrie lateral über den Messbereich gemittelt wird. Befinden sich die Tenside, in Bezug zur Oberfläche, nicht auf der gleichen Höhe, könnte die höhere Elektronendichte dadurch zu Stande kommen, dass teilweise schon Ce^{+IV} sulfat angelagert ist und daher eine gemittelte Elektronendichte, aus der des Salzes und der des Tensids, erhalten wird.

Für die nächst höhere CTAB-Grenzflächenkonzentration von 39 Molekülen pro nm^2 (Abb. 53, rot) können vergleichbare Werte für die maximale relative Elektronendichte und, mit $d_H \approx 7 \text{ nm}$, auch für die Schichtdicke ermittelt werden, jedoch kann der Verlauf des Elektronendichteprofiles in drei Abschnitte unterteilt werden.

Dabei ist eine Zuordnung dieser Abschnitte zu den Bestandteilen der Grenzflächenschicht möglich. Der erste Abschnitt im Bereich positiver z -Werte kann den Alkylketten der CTAB-Moleküle zugeordnet werden. Diese weisen, mit Werten von $(\rho/\rho_{bulk}) \approx 0,7$, eine höhere Elektronendichte als die Umgebungsluft, aber eine geringere Elektronendichte als die wässrige Phase, auf. Der mittlere Abschnitt repräsentiert den Bereich der Kopfgruppen der Tensidmoleküle. Die Tatsache, dass die ermittelte Elektronendichte in diesem Abschnitt, mit Werten von $(\rho/\rho_{bulk}) \approx 1,35$, geringer ist, als bei der Untersuchung der vorherigen CTAB-Konzentration (gelb), spricht für einen besseren Ordnungszustand der Schicht. Dadurch wird lateral nicht über Bereiche gemittelt, in denen teilweise eine Anlagerung des Ce^{+IV} sulfats erfolgte. Der dritte Abschnitt bei der höchsten relativen Elektronendichte stellt den Bereich unterhalb der Adsorptionsschicht dar, in dem sich die Ionen des Salzes zusammenlagern.

Für die zweithöchste CTAB-Grenzflächenkonzentration von 196 Molekülen pro nm^2 (Abb. 53, violett) kann gesagt werden, dass der Ordnungszustand des Systems so gering ist, dass nicht zwischen den einzelnen Bereichen der Grenzflächenschicht unterschieden werden kann. Da die Maximalwerte der Elektronendichte in Abhängigkeit der Tensidkonzentration vergleichbar sind, kann angenommen werden, dass der Aufbau der Grenzflächenschicht im „kristallinen“ Bereich, in dem vorrangig die Ionen des Ce^{+IV} sulfats zusammengelagert vorliegen, ebenfalls vergleichbar ist. Allerdings ist der koagulierte Tensidfilm unter Verwendung dieser Tensidkonzentration, mit Werten von $d_H \approx 4,5$ nm, deutlich dünner. Möglicherweise kann dies, in Übereinstimmung mit der bisherigen Betrachtungsweise, darauf zurückgeführt werden, dass auf Grund der höheren Tensidkonzentration weniger freies Salz zur Anlagerung in der Grenzflächenschicht zur Verfügung steht. Diese Interpretation kann über die scherrheologischen Ergebnisse (Abb. 33) verifiziert werden. Wird das unterschiedliche Volumen-Oberfläche-Verhältnis zwischen den Methoden berücksichtigt, so muss das erhaltene Elektronendichteprofil bei einer Grenzflächenkonzentration von 196 Molekülen pro nm^2 mit den scherrheologischen Ergebnissen bei einer Grenzflächenkonzentration von etwa 880 CTAB-Molekülen pro nm^2 verglichen werden. Durch eine Extrapolation der scherrheologischen Ergebnisse kann festgestellt werden, dass geringere Schermoduln beobachtet würden, sodass sich die geringere Schichtdicke gut mit den viskoelastischen Eigenschaften korrelieren lässt.

Auf Grund der Unterschiede in den Grenzflächen- und Volumenkonzentrationen wäre es für zukünftige Arbeiten von besonderem Interesse die Elektronendichteprofile für sehr geringe CTAB-Grenzflächenkonzentrationen, die dann mit den geringsten Grenzflächenkonzentrationen in der Scherrheologie vergleichbar wären, zu bestimmen. Dafür müsste jedoch auch die Salzkonzentration reduziert werden, da die scherrheologischen Ergebnisse gezeigt haben, dass insbesondere das Verhältnis zwischen Tensid- und Salzkonzentration entscheidend für die Bildung koagulierter Tensidfilme ist.

Zeitliche Betrachtung des Aufbaus der Grenzflächenschichten:

Da die erhaltenen Elektronendichteprofile nach etwa 22 Stunden deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration zeigten, sind nachfolgend für ausgewählte Tensidkonzentrationen die Elektronendichteprofile in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Bei Betrachtung der zeitabhängigen Elektronendichteprofile muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Messung einer Reflektivität etwa 45 min dauerte, sodass, insbesondere während der jeweils ersten Messungen, vermutlich über verschiedene Zustände der Grenzflächenschicht gemittelt wurde.

Nachfolgende **Abb. 54a** zeigt die berechneten Elektronendichteprofile bei der geringsten Grenzflächenkonzentration von etwa 2 Molekülen pro nm². Die experimentell gemessenen Reflektivitäten und die durchgeführten Datenanpassungen sind im Anhang in **Abb. A23a** ersichtlich. Wie zu erwarten, lässt sich für die erste Messung nach 55 min (Abb. 54a, gelb) die geringste maximale relative Elektronendichte und die geringste Schichtdicke von etwa $d_H \approx 4,2$ nm ermitteln, da vermutlich während der ersten Messung vorrangig ein reiner Adsorptionsfilm vorgelegen hat. Auffällig ist, dass die maximale relative Elektronendichte nach 205 min (Abb. 54a, rot) minimal höher ist als die Werte nach 265 min (Abb. 54a, violett). Da sich die Schichtdicken mit jeweils etwa $d_H \approx 7,5$ nm jedoch nicht voneinander unterscheiden, liegen die geringfügigen Unterschiede möglicherweise im Rahmen experimenteller Schwankungen.

Eine zeitliche Veränderung der Elektronendichteprofile kann vorrangig im Bereich um $z \approx -20$ Å beobachtet werden. Für die Messung nach 205 min kann nur eine schwache Unterteilung des Elektronendichteprofiles in zwei Abschnitte festgestellt werden, die mit fortschreitender Zeit stärker ausgeprägt wird, da die Elektronendichte im zweiten Abschnitt kleinerer z -Werte kontinuierlich ansteigt. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass mit fortschreitender Zeit keine signifikante Veränderung des Schichtaufbaus in den Bereichen nahe der Oberfläche stattfindet, sondern nur eine fortschreitende Anlagerung des Cer^{+IV}sulfats unter Ausbildung einer möglicherweise kristallinen Struktur erfolgt. Da die Schichtdicke währenddessen nahezu konstant bleibt, kann vorrangig von einer Erhöhung der Packungsdichte ausgegangen werden.

In den, in **Abb. 54b** dargestellten, Elektronendichteprofilen bei höherer Tensidkonzentration kann bereits aus der ersten Messung nach 45 min (Abb. 54b, gelb) ein Elektronendichteprofil mit einer Ausdehnung von $d_H \approx 7,5$ nm erhalten werden, das, wie bereits diskutiert, in die Bereiche des koagulierten Tensidfilms unterteilt werden kann. Die experimentell gemessenen Reflektivitäten und die durchgeführten Datenanpassungen sind im Anhang in **Abb. A23b** ersichtlich. Im weiteren zeitlichen Verlauf können keine Abweichungen von diesem dreigeteilten Aufbau des Elektronendichteprofiles festgestellt werden. Somit kann gefolgert werden, dass der ursprünglich hohe Ordnungszustand des Systems mit fortschreitender Zeit nicht verloren geht.

Besonders auffällig ist, dass die Werte für die relative Elektronendichte mit der Zeit abnehmen. Erwartet worden wäre ein Anstieg der Elektronendichte durch die fortschreitende Anlagerung des Salzes. Da sich der vertikale Aufbau der Schicht im Verlauf der Zeit nicht ändert und die Elektronendichte in den drei Abschnitten gleichmäßig stark abnimmt, kann vermutet werden, dass zunächst hohe Packungsdichten vorliegen und im Verlauf der Zeit eine weniger dichte Packung, die möglicherweise thermodynamisch oder entropisch bevorzugt sein könnte, eingenommen wird. Eine alternative Überlegung wäre, dass nach der Probenpräparation hohe Konzentrationen der einzelnen Komponenten in der Nähe der Grenzfläche vorgelegen haben und im Anschluss, durch eine Homogenisierung der Schicht entlang der Gesamtoberfläche, eine Abnahme der Packungsdichte und daher eine Abnahme der Elektronendichte erfolgte.

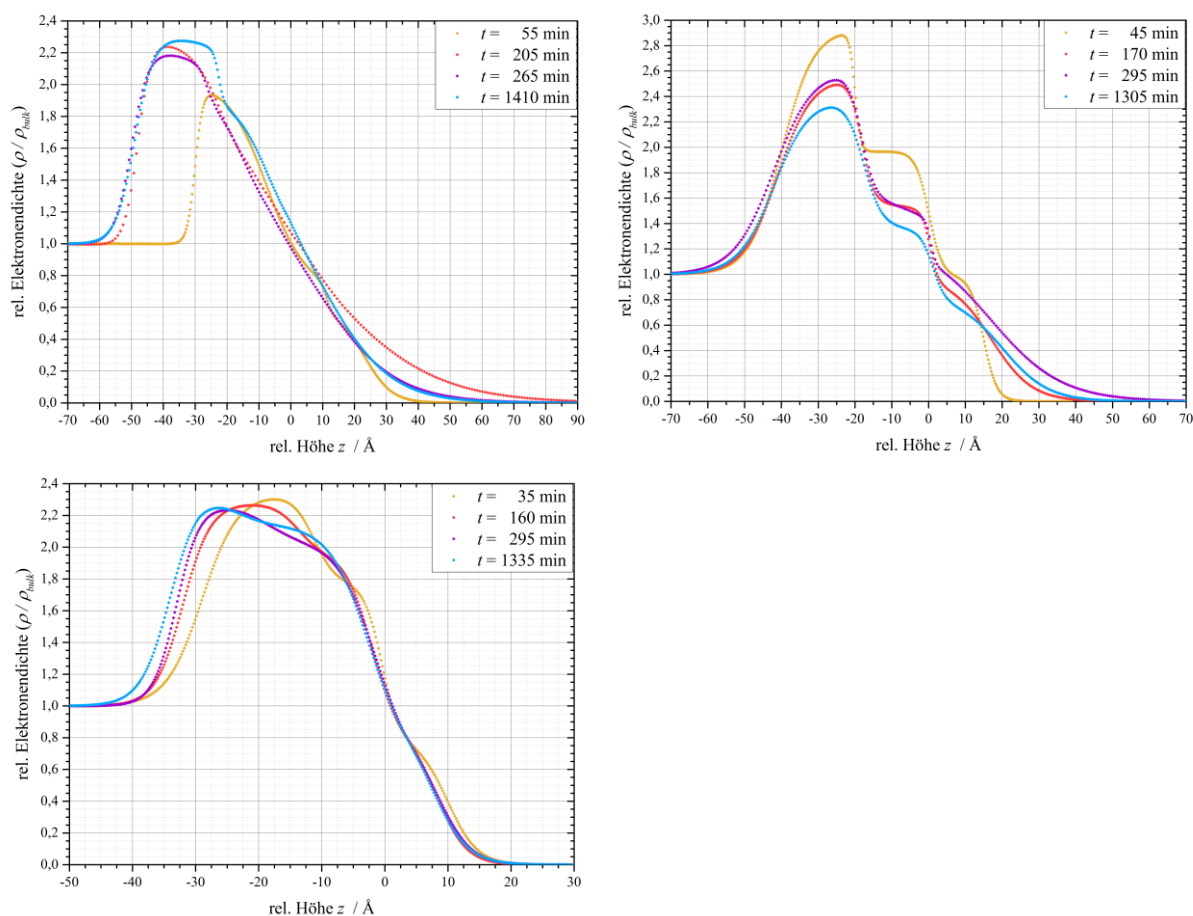


Abb. 54a-c: Berechnete Elektronendichteprofile nach verschiedene Zeiten im direkten Vergleich;

(a, o. li.) $c_{Grzfl.}(CTAB) = 1,96 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, (b, o. re.) $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$ und

(c, u. li.) $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,6 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

Bei Betrachtung der Elektronendichteprofile, die in vorheriger **Abb. 54c** dargestellt sind, kann mit fortschreitender Zeit eine kontinuierliche Veränderung beobachtet werden. Die experimentell gemessenen Reflektivitäten und die durchgeführten Datenanpassungen sind im

Anhang in **Abb. A23c** ersichtlich. Das Elektronendichteprofil nach etwa 35 min (Abb. 54c, gelb) lässt sich, analog zur vorherigen Diskussion, in die drei Abschnitte des koagulierten Tensidfilms unterteilen. Die Grenzflächenschicht ist zu diesem frühen Zeitpunkt der Netzwerkbildung nur etwa $d_H \approx 4,5$ nm dick, wovon nur etwa 2,5 nm dem Bereich hoher Ionenkonzentration unterhalb der Adsorptionsschicht zugeordnet werden können. Dies bestätigt die bisher abgeschätzte Länge der Tensidmoleküle von etwa 2 nm und damit auch die gute Interpretierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse. Mit fortschreitender Zeit verändert sich das Elektronendichteprofil in allen Abschnitten. Während die Ausprägung der Alkylketten deutlich verringert wird, steigt die Elektronendichte im Bereich der Kopfgruppen an. Gleichzeitig sinkt jedoch die maximale relative Elektronendichte und es findet eine Verschiebung des Maximums zu kleineren z -Werten statt. Diese Veränderung des Elektronendichteprofiles können vermutlich auf eine fortschreitende Anlagerung des Salzes an den Kopfgruppen und eine Erhöhung der Packungsdichte in dem Bereich des koagulierten Tensidfilms, der vorrangig durch Zusammenlagerung der Ionen des Salzes gebildet wird, zurückgeführt werden.

Aus den zeitabhängigen Veränderungen der Elektronendichteprofile können verschiedene Rückschlüsse gezogen werden. Es zeigt sich, dass sich der Ordnungszustand der Systeme mit fortschreitender Zeit nicht signifikant ändert. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Aufnahmen des BREWSTER-Winkel-Mikroskops. Dort konnte ebenfalls beobachtet werden, dass Bereiche unterschiedlicher Helligkeiten nicht ausgeglichen wurden, sondern im Verlauf der Messungen erhalten blieben und eine gleichmäßige Zunahme der Schichtdicke in allen Bereichen stattfand (vgl. Abb. 46). Darüber hinaus kann geschlussfolgert werden, dass bereits zu Beginn der Messungen eine Anlagerung von Ionen an den Kopfgruppen der Tensidmoleküle erfolgt. Gleichzeitig kann beobachtet werden, dass unter Umständen zu Beginn der Messungen höhere Packungsdichten vorliegen, als nach längeren Zeiträumen (vgl. Abb. 54b und Anhang **Abb. 26a, b**). Dies kann vermutlich auf, nicht weiter aufgeklärte, Effekte zurückgeführt werden, die zwar zu einer geringeren Packungsdichte in der Grenzflächenschicht, aber zu einem thermodynamisch oder entropisch günstigeren Zustand des Gesamtsystems führen.

Schichtaufbau an der Wasser/Luft-Oberfläche in Abhängigkeit von der Ce^{+IV} sulfat-Konzentration:

Zusätzlich zur Betrachtung des Schichtaufbaus für verschiedene CTAB-Konzentrationen, erfolgte die Untersuchung in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration bei konstanter Tensidkonzentration von 196 CTAB-Molekülen pro nm^2 . Nachfolgende **Abb. 55a, b** zeigen die ermittelten Elektronendichteprofile an der Wasser/Luft-Oberfläche nach etwa 23 Stunden. Die experimentell gemessenen Reflektivitäten und die durchgeführten Datenanpassungen sind im Anhang in **Abb. A24** ersichtlich.

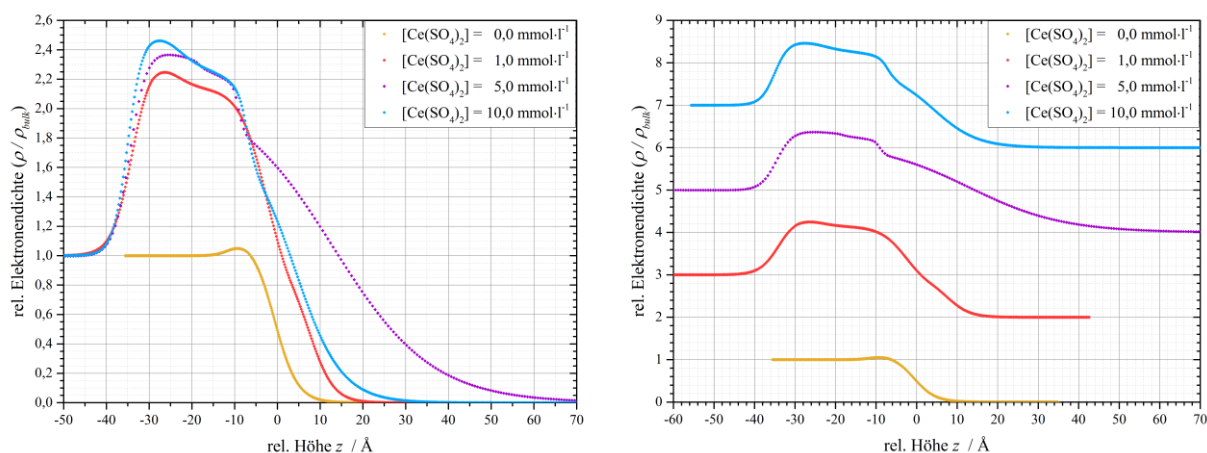


Abb. 55a, b: Berechnete Elektronendichteprofile für verschiedene $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentrationen nach etwa 23 Stunden (**a, links**) im direkten Vergleich und (**b, rechts**) mit vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit; $c_{\text{Grzfl}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

Für die Messung eines reinen CTAB-Adsorptionsfilms (Abb. 55a, gelb) kann erwartungsgemäß nur eine geringfügige Erhöhung der Elektronendichte auf Werte von etwa $(\rho/\rho_{\text{bulk}}) \approx 1,05$ unmittelbar an der Oberfläche ermittelt werden. Dieser geringe Wert für die relative Elektronendichte bestätigt die vorherigen Vermutungen, dass die „Schultern“ in den Elektronendichteprofilen (vgl. Diskussionen Abb. 53 und Abb. 54) bei höheren relativen Elektronendichten nicht nur die Kopfgruppen der Tensidmoleküle repräsentieren, sondern dort bereits eine Anlagerung des Ce^{IV} sulfats stattgefunden hat.

Ebenfalls erwartungsgemäß können mit für die geringste Salzkonzentration von $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ (rot) die geringsten Werte für die relative Elektronendichte erhalten werden und es kann beobachtet werden, dass die Elektronendichten mit steigender Salzkonzentration ansteigen. Offenbar ergeben sich durch die höheren Ionenkonzentrationen dichtere Packungen in der Grenzflächenschicht. Darüber hinaus sind die Maximalwerte der Elektronendichte, im Bereich des möglicherweise kristallinen $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Gitters, leicht erhöht und der Übergang zwischen der Grenzflächenschicht und der darunter liegenden Volumenphase ist stärker ausgeprägt.

Auffällig ist, dass bei einer Salzkonzentration von $5,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ein stark verbreiteter Anstieg im Bereich positiver z -Werte beobachtet werden kann. Da dies jedoch der Bereich ist, der vorrangig durch die Oberflächenrauigkeit und die Alkylketten beeinflusst wird, lässt sich die Verbreiterung nicht auf einen Einfluss der erhöhten Salzkonzentration zurückführen, sondern es handelt sich möglicherweise um eine experimentelle Schwankung.

Insgesamt zeigen die Elektronendichteprofile in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration, dass die Salzkonzentration zwar einen geringfügigen Einfluss auf die maximalen relativen Elektronendichten hat, sich durch die Erhöhung der Ce^{IV} sulfat-Menge ansonsten aber keine weiteren Veränderungen im Aufbau der koagulierten Tensidfilme ergeben.

Schichtaufbau an der flüssig/fest-Grenzfläche:

Neben der Untersuchung der Wasser/Luft-Oberfläche, erfolgte auch eine Bestimmung von Elektronendichteprofilen an der flüssig/fest-Grenzfläche. Dazu wurden Messungen an den Synchrotron-Strahlungsquellen DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) und ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) durchgeführt. Als feste Phase diente jeweils ein Silizium-Wafer, der naturgemäß mit einer dünnen SiO₂-Schicht überzogen ist. Zur Betrachtung der hydrophilen Festkörperoberfläche wurde ein solcher Wafer direkt verwendet. Um eine hydrophobe Festkörperoberfläche zu erhalten, wurde der Wafer mit einer Octadecyltrichlorsilan (OTS)-Monolage beschichtet.

Aus den Untersuchungen der Grenzfläche zwischen einem hydrophilen Festkörper und der wässrigen Lösung konnten die, im Anhang in **Abb. A27b** dargestellten, experimentellen Reflektivitäten erhalten werden, aus denen das, im Anhang in **Abb. A27a** dargestellte, Elektronendichteprofil berechnet wurde. Bereits auf den ersten Blick lässt sich erkennen, dass kein Adsorptionsfilm und auch kein koagulierter Tensidfilm an der fest_{hydrophil}/flüssig-Grenzfläche gebildet werden. Das Elektronendichteprofil zeigt nur den Wafer, der aus Si und einer SiO₂-Schicht, mit einer Dicke von etwa 5 Å, besteht. Darüber hinaus kann lediglich ein starkes Absinken der relativen Elektronendichte beobachtet werden, das auf den Übergang zwischen Festkörper und wässriger Phase zurückzuführen ist. Somit kann rückgeschlossen werden, dass weder eine Anlagerung der CTAB-Moleküle, noch eine Anlagerung des gelösten Cer^{+IV}sulfats am hydrophilen Wafer stattfinden.

Für die Untersuchungen der Grenzfläche zwischen einem hydrophobem Festkörper und einer wässrigen Lösung können die, nachfolgend in **Abb. 56a, b** dargestellten, Elektronendichteprofile erhalten werden. Die experimentell gemessenen Reflektivitäten und die durchgeführten Datenanpassungen sind im Anhang in **Abb. A28** ersichtlich.

Bereits für die Messung des reinen, mit Octadecyltrichlorsilan (OTS) beschichteten, Wafers (schwarz) kann ein, im Vergleich zur fest_{hydrophil}/flüssig-Grenzfläche, signifikant anderes Elektronendichteprofil erhalten werden. Der Bereich hoher relativer Elektronendichten kann dem Si-Wafer und der darauf befindlichen SiO₂-Schicht zugeordnet werden. Die Abnahme der relativen Elektronendichte ist auf Grund der OTS-Schicht auf eine Breite von etwa 20 Å ausgedehnt. Anschließend wird ein Minimum der Elektronendichte durchlaufen, das in der Literatur als „hydrophobe Lücke“ („*hydrophobic gap*“) bezeichnet wird.^{176–179} Auf Grund der Hydrophobizität der OTS-Alkylketten befinden sich in unmittelbarer Nähe zu den endständigen Methyl-Gruppen weniger Wassermoleküle, sodass die Elektronendichte in diesem Bereich geringer ist, als in der wässrigen Volumenphase. Nach Durchlaufen dieses Minimums kann im Elektronendichteprofil der Anstieg auf die Elektronendichte des Wassers festgestellt werden.

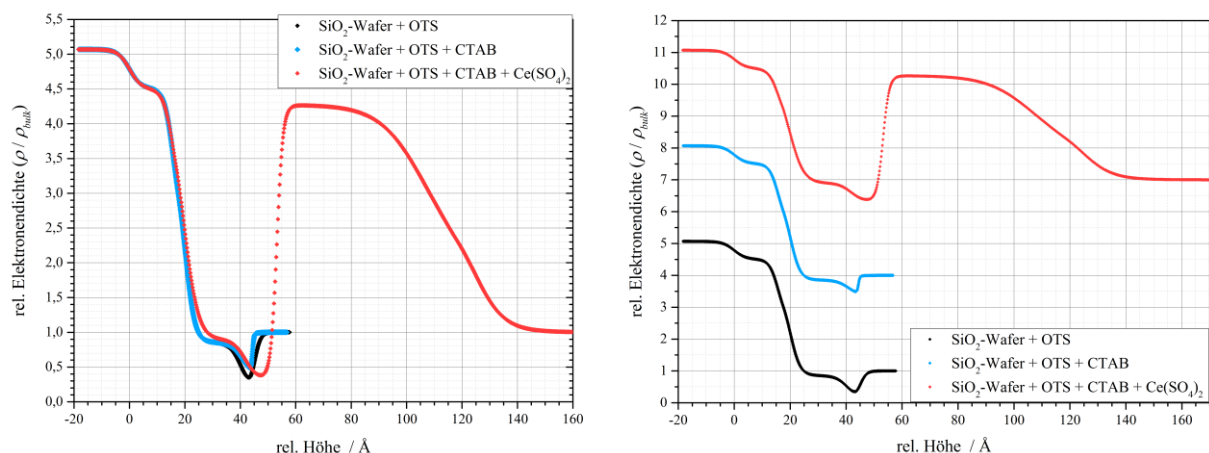


Abb. 56a, b: Berechnete Elektronendichteprofile (**a, links**) im direkten Vergleich und (**b, rechts**) mit vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit; $[Ce(SO_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$,

$$c_{\text{Grenzfl.}=Wafer}(CTAB) = 38 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}, c_{\text{Grenzfl.}=Wafer+Wasser/Luft-Oberfläche}(CTAB) = 12,2 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2};$$

Grenzfläche zwischen wässriger Lösung und, mit OTS beschichtetem, **hydrophobem** Wafer

Durch die Zugabe der CTAB-Moleküle zur wässrigen Phase (blau) können nur geringfügige Veränderungen in dem Bereich des Elektronendichteprofiles, der die OTS-Schicht und die hydrophobe Lücke beschreibt, beobachtet werden. Diese können vermutlich auf Schwankungen während der Anpassung des theoretischen Schichtaufbaus an die experimentellen Daten zurückgeführt werden. Eine Anlagerung der CTAB-Moleküle an die OTS-Schicht ist dementsprechend nicht zu erkennen. Auf Grund des Herstellungsprozesses der OTS-Beschichtung sollte auch kein Eindringen der CTAB-Moleküle zwischen die Alkylketten der OTS-Moleküle möglich sein. Da weiterhin eine hydrophobe Lücke zu beobachten ist, kann es nur zu einer Annäherung der Alkylketten der OTS-Moleküle und denen der CTAB-Moleküle gekommen sein, zwischen denen weiterhin ein Bereich mit geringerer Konzentration an Wasser-Molekülen vorliegt.

Wird zusätzlich Ce^{+IV} sulfat zur wässrigen Phase hinzugegeben (Abb. 56, rot) kann die Ausbildung einer Grenzflächenschicht mit hoher relativer Elektronendichte beobachtet werden. Die Verschiebung des Elektronendichteprofiles im Bereich der OTS-Schicht zu größeren z -Werten kann vermutlich auf experimentelle Schwankungen während der Auswertung zurückgeführt werden. Nach Durchlaufen des Minimums kann ein starker Anstieg der relativen Elektronendichte festgestellt werden. Dieser muss auf eine Anlagerung des Ce^{+IV} sulfats an die CTAB-Moleküle zurückgeführt werden, sodass von einer Anlagerung der CTAB-Moleküle an den Alkylketten der OTS-Beschichtung ausgegangen werden muss. Im Bereich großer z -Werte kann der Übergang zwischen dem Bereich des koagulierten Tensidfilms, in dem vorrangig die Ionen des Salzes zusammengelagert sind, und der wässrigen Volumenphase festgestellt werden.

Mit Werten von etwa 5,5 nm kann näherungsweise die gleiche Schichtdicke, wie in den vorherigen Untersuchungen der Wasser/Luft-Oberfläche, ermittelt werden.

Insgesamt kann gesagt werden, dass durch eine Hydrophobierung der Festkörperoberfläche, z.B. durch eine Beschichtung mit Octadecyltrichlorsilan, eine Anlagerung der CTAB-Moleküle an ebendieser Schicht erfolgen kann, sodass koagulierte Tensidfilme erhalten werden, die vergleichbar zu denen an der Wasser/Luft-Oberfläche sind.

Kap. 5.1.1.4. Ergebnisse tensiometrischer Messungen nach WILHELMY und DU NOÛY Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Ce^{+IV} sulfat-Konzentration

Zur weiteren Untersuchung der koagulierten Tensidfilme an der ebenen Grenzfläche wurden mittels Vertikalplattenmethode nach WILHELMY tensiometrische Messungen in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration durchgeführt. Darüber sollte im Speziellen auch untersucht werden, ob auf Basis der Ergebnisse eine Einschätzung möglich ist, ob koagulierte Tensidfilme gebildet werden. Dies wäre für die Untersuchung weiterer Tensid-Salz-Systeme von großem Vorteil.

Nachfolgende **Abb. 57a** zeigt die Werte der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration. Unter Berücksichtigung der zeitabhängigen Verläufe, die auszugswise in **Abb. 57b** dargestellt sind, muss gesagt werden, dass Abb. 57a entweder die erhaltenen Plateau-Werte oder, falls vorhanden, die Werte der Minima zeigt.

Für die reine CTAB-Lösung kann eine Oberflächenspannung von $\sigma_{st} = 70,4 \pm 0,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt werden. Da somit nur eine vernachlässigbar geringe Abweichung von der Oberflächenspannung einer reinen Wasser/Luft-Oberfläche vorliegt, kann grundsätzlich gesagt werden, dass die CTAB-Moleküle auf Grund ihrer Wasserlöslichkeit keinen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenspannung haben, sofern kein Salz zugegeben wird.¹⁸⁰

Bei Zugabe des Ce^{+IV} sulfats zeigt sich für sehr kleine Salzkonzentrationen nur eine geringfügige Absenkung der Oberflächenspannung, bevor ab einer Konzentration von $0,25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ eine signifikante Abnahme auf Werte im Bereich von $\sigma_{st} \approx 45 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ festzustellen ist. Mit zunehmender Salzkonzentration kann eine verstärkte Abnahme der Oberflächenspannungswerte ermittelt werden. Dieser Zusammenhang kann allgemein darüber erklärt werden, dass die zusätzlichen Ionen die Polarität der wässrigen Lösung erhöhen und sich die amphiphilen Moleküle bevorzugt an der Oberfläche anlagern. Darüber hinaus verringern die zusätzlichen Ionen die Abstoßung der ionischen Kopfgruppen innerhalb des Adsorptionsfilms, sodass höhere Packungsdichten zu erwarten sind.¹¹⁴ Auffällig ist jedoch, dass sich kein kontinuierlicher Zusammenhang zwischen Salzkonzentration und Oberflächenspannung ergibt, sondern offenbar weitere Phänomene auftreten, die zur sprunghaften Abnahme der Oberflächenspannungswerte in Abhängigkeit der Salzkonzentration führen.

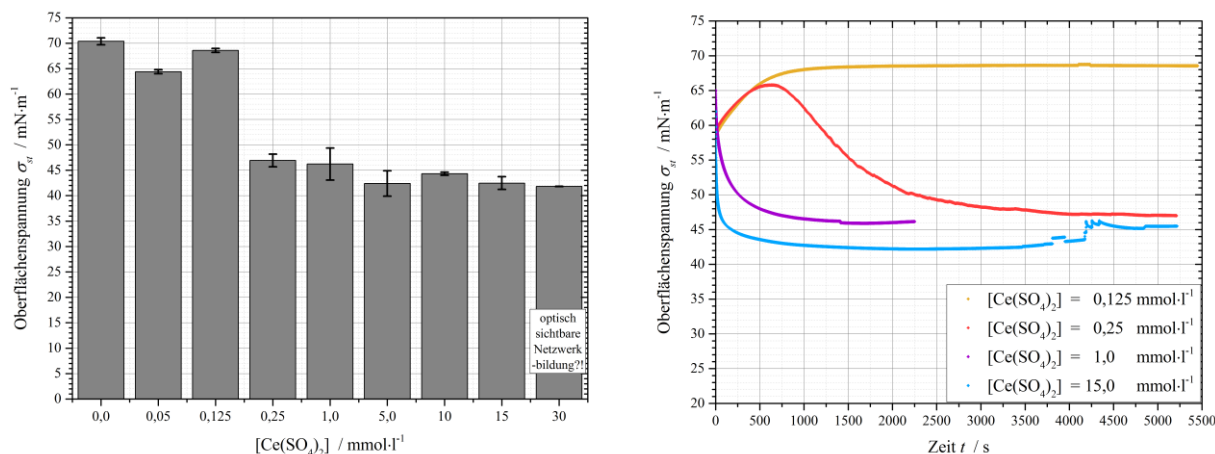


Abb. 57a, b: (a, links) Oberflächenspannungswerte und (b, rechts) Gemittelte Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, jeweils für verschiedene $Ce(SO_4)_2$ -Konzentrationen;

$$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2} \text{ an der Wasser/Luft-Oberfläche}$$

Zur Interpretation der Ergebnisse müssen insbesondere auch die zeitabhängigen Verläufe der Oberflächenspannung, die in Abb. 57b für ausgewählte Salzkonzentrationen, die jeweils einen Konzentrationsbereich repräsentieren, dargestellt sind, berücksichtigt werden. Für die sehr kleinen $Ce(SO_4)_2$ -Konzentrationen (gelb) können bei Messbeginn geringere Oberflächenspannungswerte ermittelt werden und mit fortschreitender Zeit findet ein Anstieg auf die endgültigen Plateauwerte statt. Dies kann möglicherweise auf die Probenpräparation zurückgeführt werden, in Folge derer sich zunächst ein Großteil der CTAB-Moleküle in der Nähe der Wasseroberfläche befindet. Mit fortschreitender Zeit diffundieren die Tensidmoleküle in die Volumenphase hinein, eine homogene Verteilung innerhalb des gesamten Probenvolumens erfolgt und die effektive CTAB-Grenzflächenkonzentration sinkt, sodass die Oberflächenspannung steigt.

Für die Konzentration von $0,25 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ $Ce(SO_4)_2$ (rot) zeigt sich im Bereich kleiner Zeiten ($t < 500 \text{ s}$) ebenfalls ein Anstieg der Oberflächenspannungswerte, bevor dann jedoch eine exponentielle Abnahme zu beobachten ist. Scheinbar ist die Salzkonzentration hoch genug, sodass, nach der anfänglichen Verteilung der Tensidmoleküle innerhalb des Probenvolumens, eine verstärkte Anlagerung der CTAB-Moleküle an der Oberfläche bewirkt wird.

Wird die Ce^{+IV} sulfat-Konzentration weiter erhöht (violett), können die erwarteten Verläufe für Oberflächenspannungsmessungen wässriger Tensid-Lösungen erhalten werden. Offenbar sind die Salzkonzentrationen so groß, dass ein stabiler Adsorptionsfilm amphiphiler Moleküle an der Oberfläche gebildet wird und dieser erhalten bleibt. Bei der Interpretation der Kurvenverläufe muss auch berücksichtigt werden, dass die scherrheologischen Untersuchungen bei diesen Salzkonzentrationen (vgl. Abb. 30) ausgeprägte viskoelastische Eigenschaften der Grenzflächenfilme zeigen.

Eine Beeinflussung der tensiometrischen Messungen durch die viskoelastischen Grenzflächenschichten zeigt sich insbesondere bei weiter erhöhten Salzkonzentrationen (blau). Nach der exponentiellen Abnahme der Oberflächenspannungswerte wird ein Minimum durchlaufen, bevor ein erneuter Anstieg beobachtet werden kann. Analog zur Betrachtung der Ergebnisse aus den Experimenten am LANGMUIR-Trog (vgl. Abb. 38a und Abb. 45a), kann dieser Anstieg möglicherweise auf rein mechanische Wechselwirkungen zwischen den koagulierten Tensidfilmen und der WILHELMY-Platte zurückgeführt werden.

Diese Vermutungen können zumindest teilweise auch durch experimentelle Beobachtungen gestützt werden. Bei sehr hohen Salzkonzentrationen waren auf der Oberfläche eine dünne „Haut“ oder reflektierende „Schollen“ erkennbar. Die „Haut“ war nicht immer mit bloßem Auge sichtbar, vielmehr ließ das Verhalten der Wasseroberfläche bei mechanischer Irritation eine solche Grenzflächenschicht vermuten. Bei den reflektierenden „Schollen“ handelte es sich möglicherweise um Bruchstücke der koagulierten Tensidfilme, die durch das Herausziehen der WILHELMY-Platte aus der Oberfläche entstanden sind. Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den mikroskopischen Aufnahmen während der (Expansions-)experimente am LANGMUIR-Trog (vgl. Abb. 44 und Abb. 51).

Insgesamt lässt sich rückschließen, dass die Bildung koagulierter Tensidfilme möglicherweise daran erkannt werden kann, dass eine signifikante Reduzierung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Salzkonzentration vorliegt, oder dass sich in den zeitabhängigen Kurvenverläufen nach Durchlaufen eines Minimums ein erneuter Anstieg feststellen lässt. Eine Verifizierung dieser Annahmen kann unter Verwendung von Ce^{+IV} sulfat durch die Betrachtung der Ergebnisse bei einer geringeren CTAB-Grenzflächenkonzentration (siehe Anhang **Abb. A29a, b**) erfolgen.

Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der CTAB-Konzentration (*cmc*):

Zusätzlich zur Betrachtung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Salzkonzentration, erfolgte eine Untersuchung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration. Darüber ist auch eine teilweise Betrachtung der Volumenphase möglich, da die erhaltenen Ergebnisse zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (*critical micelle concentration, cmc*) verwendet werden können, wenn der Konzentrationsbereich groß genug gewählt wird.

Nachfolgende **Abb. 58** zeigt die Oberflächenspannungswerte in Abhängigkeit der CTAB-Volumenkonzentration ohne Zugabe von Salz (blau) und bei einer konstanten Ce^{+IV} sulfat-Konzentration von $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (rot). Eine Übersicht über die entsprechenden CTAB-Grenzflächenkonzentrationen ist im Anhang in **Tab. A3** ersichtlich.

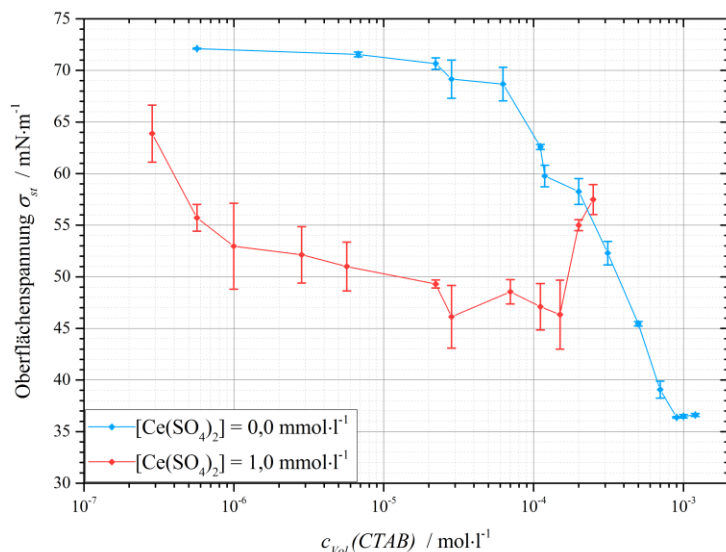


Abb. 58: Oberflächenspannung in Abhängigkeit der CTAB-Volumenkonzentration zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (*cmc*) per WILHELMY-Plattenmethode; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

Für die reine CTAB-Lösung (blau) ergibt sich der zu erwartende Verlauf zur Bestimmung der *cmc* eines Tensids. Bei sehr geringen Tensidkonzentrationen kann auf Grund der Wasserlöslichkeit der CTAB-Moleküle keine signifikante Beeinflussung der Oberflächenspannung festgestellt werden. Mit zunehmender Konzentration sinkt die Oberflächenspannung ab, bevor ein Plateau mit Werten von etwa $\sigma_{st} \approx 36,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ erreicht wird. Durch die steigende Tensidkonzentration findet zunehmend eine Anlagerung der Moleküle an der Oberfläche statt, sodass die effektive Grenzflächenkonzentration steigt. Der Plateaubereich kennzeichnet die Tensidkonzentration, ab der keine Anlagerung weiterer Moleküle in der Adsorptionsschicht stattfinden kann, da ein dicht gepackter Film aus CTAB-Molekülen die Oberfläche vollständig belegt und es zur Bildung von Mizellen innerhalb der Volumenphase kommt. Aus dem erhaltenen Kurvenverlauf kann die kritische Mizellbildungskonzentration von CTAB zu etwa $cmc(CTAB) \approx 0,9 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ bestimmt werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit Literaturwerten überein.^{174,181–184}

Werden die gleichen Messungen unter Zugabe von Ce^{+IV} sulfat durchgeführt (rot), ergibt sich ein vollständig anderer Kurvenverlauf, der auch von literaturbekannten Verläufen für Lösungen aus ionischen Tensiden und Salzen abweicht.^{174,180,182} Darüber hinaus ist auffällig, dass sich unter Salz-Zugabe bei geringen Tensidkonzentrationen eine stärkere Beeinflussung der Oberflächenspannungswerte zeigt, wohingegen die Abnahme der Oberflächenspannungswerte für die reine Tensid-Lösung umso stärker ist, je mehr sich die Tensidkonzentration der kritischen Mizellbildungskonzentration annähert.

Bereits bei sehr kleinen Tensidkonzentrationen können durch die Salz-Zugabe signifikant herabgesetzte Oberflächenspannungswerte erhalten werden. Dies kann einerseits darauf zurückgeführt werden, dass die Ionen des Salzes die Anlagerung der amphiphilen Moleküle an der Oberfläche verstärken und andererseits muss berücksichtigt werden, dass bei diesen Tensid- und Salzkonzentrationen die Bildung viskoelastischer Grenzflächenschichten (vgl. Abb. 30) festgestellt werden kann. Somit können die gemessenen Oberflächenspannungswerte nicht ausschließlich auf Adsorptionsfilme amphiphiler Moleküle zurückgeführt werden. Auch die koagulierten Tensidfilme haben vermutlich einen Einfluss auf die WILHELMY-Platte und damit auf die ermittelten Werte.

Mit zunehmender CTAB-Volumenkonzentration kann eine weitere Absenkung der Oberflächenspannungswerte festgestellt werden. Dies lässt vermuten, dass die effektive Grenzflächenkonzentration an Tensidmolekülen zunimmt. Daher kann rückgeschlossen werden, dass die Packungsdichte der CTAB-Moleküle in den koagulierten Tensidfilmen zunimmt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den scherrheologischen Ergebnissen in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration an der Wasser/Luft-Oberfläche (vgl. Abb. 30).

Unter Berücksichtigung der Fehlerbalken im CTAB-Konzentrationsbereich von etwa $c_{Vol.}(CTAB) \approx 20 - 150 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ näherungsweise ein Plateaubereich mit Oberflächenspannungen von etwa $\sigma_{st} \approx 46 - 48,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ festgestellt werden. Denkbar wäre, dass in diesem Konzentrationsbereich die effektive CTAB-Grenzflächenkonzentration im koagulierten Tensidfilm maximal ist. In zukünftigen Arbeiten sollten in diesem Konzentrationsbereich scherrheologische Messungen an der Wasser/Luft-Oberfläche durchgeführt werden, um einen möglichen Zusammenhang zwischen maximaler CTAB-Grenzflächenkonzentration und viskoelastischen Eigenschaften untersuchen zu können. Alternative Erklärungsansätze könnten die Bildung von pre-mizellaren Aggregaten oder Strukturveränderungen innerhalb des Probensystems sein.^{21,185} In der Literatur sind Zwischenplateaus in konzentrationsabhängigen Messungen der Oberflächenspannung insbesondere für Systeme aus Tensiden und Polymeren bekannt, aus denen die Bestimmung einer kritischen Aggregationskonzentration erfolgen kann.^{15,40,141,186} Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes wurden Messungen der dynamischen Lichtstreuung zur Betrachtung der Volumenphase durchgeführt, deren Ergebnisse in Kap. 5.1.3. dargestellt sind.

Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration kann ein signifikanter Anstieg der ermittelten Oberflächenspannungswerte festgestellt werden. Experimentell konnte beobachtet werden, dass unter Verwendung hoher Tensidkonzentration ein weißer Niederschlag ausfiel (vgl. Anhang **Abb. A31**). In Übereinstimmung mit den Diskussionen der scherrheologischen Ergebnisse, in denen ein Absinken der Schermoduln beobachtet werden konnte, wenn sehr hohe CTAB-Konzentrationen verwendet wurden (vgl. Abb. 33), handelt es sich möglicherweise um Tensid-Salz-Aggregate, die sich innerhalb der Volumenphase bilden und unlöslich sind. Ein solcher Prozess würde in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Sedimentations- und Flokkulationsprozessen stehen.³⁵

Alternativ könnte es sich um Teile der koagulierten Tensidfilme handeln, die sich von der Wasser/Luft-Oberfläche abgelöst haben. Ein solcher Prozess könnte in guter Übereinstimmung mit den, als konstant ermittelten, Schichtdicken in den Experimenten am LANGMUIR-Trog stehen (vgl. Abb. 45b).

Analog zu den Ergebnissen für die Bestimmung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration, können auch in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration Auffälligkeiten in den zeitabhängigen Kurvenverläufen beobachtet werden. Nachfolgende **Abb. 59** zeigt die gemittelten Kurvenverläufe für ausgewählte Tensidkonzentrationen. Eine Übersicht der Verläufe aller Konzentrationen ist im Anhang in **Abb. A30** dargestellt.

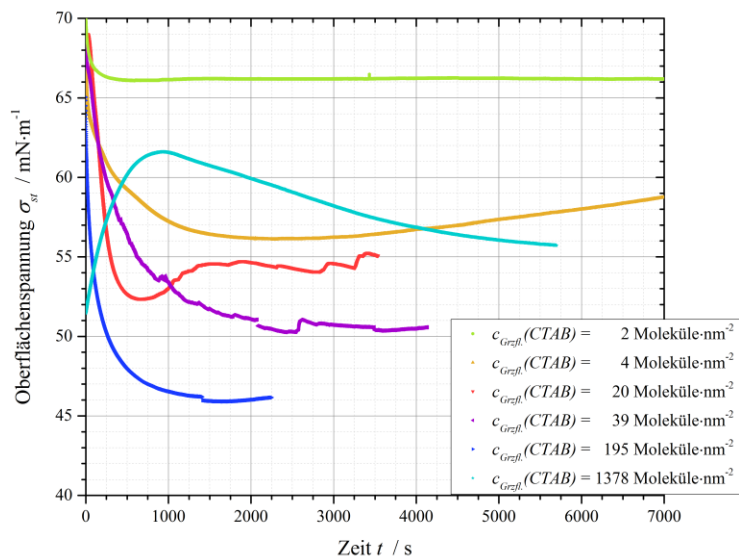


Abb. 59: Gemittelte Kurvenverläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit für ausgewählte CTAB-Grenzflächenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

Für die geringste Konzentration von 2 CTAB-Molekülen pro nm^2 (hell grün) kann ein typischer Verlauf für eine Oberflächenspannungsmessung einer wässrigen Tensid-Lösung beobachtet werden. Dies ist bemerkenswert, da in den scherrheologischen Messungen bereits für diese geringe Tensidkonzentration die Bildung viskoelastischer Grenzflächenfilme (vgl. Abb. 30) beobachtet wurde. Bereits für die nächst höhere Tensidkonzentration von 4 Molekülen pro nm^2 (gelb) kann, analog zur vorherigen Diskussion, ein Durchlaufen eines Minimums und ein erneuter Anstieg im Anschluss daran, beobachtet werden. Auch für die weiteren CTAB-Grenzflächenkonzentrationen (rot, violett und dunkel blau), unter deren Verwendung koagulierte Tensidfilme mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften erhalten wurden, können vergleichbare zeitliche Verläufe der Oberflächenspannung ermittelt werden.

Zwar nehmen die Absolutwerte der Minima mit steigender Tensidkonzentration ab, in den zeitlichen Verläufen können jedoch keine Zusammenhänge zur steigenden CTAB-Grenzflächenkonzentration festgestellt werden.

Für die höchsten Tensidkonzentrationen (türkis) können signifikant andere zeitabhängige Verläufe der Oberflächenspannung erhalten werden. Auffällig ist die Ähnlichkeit zu den Kurvenverläufen für die geringen Salzkonzentrationen (vgl. Abb. 57b, rot). Da dort rückgeschlossen wurde, dass die Salzkonzentration zu gering ist, um koagulierte Tensidfilme zu bilden, kann nun möglicherweise geschlossen werden, dass die Tensidkonzentrationen so hoch sind, sodass ebenfalls keine Bildung koagulierter Tensidfilme stattfinden kann. Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den scherrheologischen Ergebnissen in Abhängigkeit der Tensid- und Salzkonzentrationen, in denen ebenfalls festgestellt wurde, dass das Verhältnis zwischen Tensid- und Salzkonzentrationen für die Bildung koagulierter Tensidfilme entscheidend ist (vgl. Abb. 33).

Auch die experimentellen Beobachtungen während der tensiometrischen Messungen stehen in guter Übereinstimmung mit den gezogenen Rückschlüssen. Unter Verwendung der hohen Tensidkonzentrationen konnte das Ausfallen eines weißen, subjektiv als „flockig“ zu beschreibenden, Niederschlags (vgl. Anhang Abb. A31) beobachtet werden. Durch das Ausfallen von Tensid-Salz-Aggregaten als weißer Niederschlag, sinkt die effektive CTAB-Grenzflächenkonzentration und eine höhere Oberflächenspannung wird ermittelt.

Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der organischen Phase:

Parallel zur tensiometrischen Untersuchung der Wasser/Luft-Oberfläche wurden mit Hilfe der Ringmethode nach DU NOÛY auch Experimente an der flüssig/flüssig-Grenzfläche durchgeführt. Da an der Wasser/Luft-Oberfläche eine gute Korrelation zwischen den Ergebnissen der tensiometrischen Messungen und den Ergebnissen der anderen physikalisch-chemischen Methoden festgestellt werden konnte, sollten ähnliche Rückschlüsse aus den tensiometrischen Messungen an der flüssig/flüssig-Grenzfläche möglich sein. Darüber sollte insbesondere der Einfluss verschiedener organischer Lösungsmittel auf die koagulierten Tensidfilme weiter untersucht werden.

Nachfolgende **Abb. 60** zeigt die ermittelten Grenzflächenspannungswerte in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung an der Wasser/*n*-Dodecan- und der Wasser/Toluen-Grenzfläche. Erwartungsgemäß zeigen die reinen flüssig/flüssig-Grenzflächen (grau) die höchsten Werte der Grenzflächenspannung, wobei die Wasser/Toluen-Grenzfläche eine deutlich geringere Grenzflächenspannung aufweist, was in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten steht.^{115,184,187}

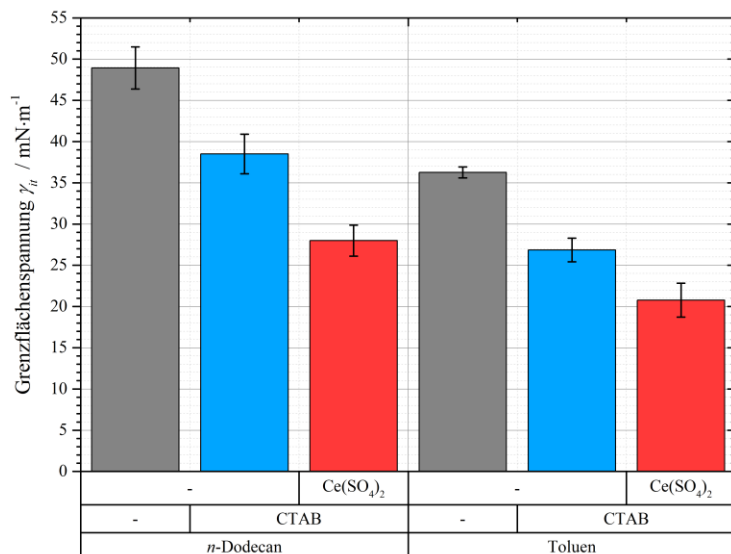


Abb. 60: Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung per DU NOÛY-Ringmethode;

$$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}, [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ an der flüssig/flüssig-Grenzfläche}$$

Im Gegensatz zu den Messungen an der Wasser/Luft-Oberfläche findet durch die Zugabe der CTAB-Moleküle (blau) eine signifikante Abnahme der Grenzflächenspannungswerte statt. Offenbar ist die Anlagerung der amphiphilen Moleküle an der flüssig/flüssig-Grenzfläche deutlich bevorzugt.¹⁷⁰ Durch die Zugabe des Cer^{+IV}sulfats zu den Tensid-Lösungen (rot) kann eine zusätzliche Absenkung der Grenzflächenspannungswerte beobachtet werden. Einerseits ist die Anlagerung der Tensidmoleküle an der Grenzfläche in Folge der erhöhten Polarität der wässrigen Phase zusätzlich verstärkt und andererseits konnte auch in den Messungen an der Wasser/Luft-Oberfläche per WILHELMY-Methode festgestellt werden, dass die Bildung der koagulierten Tensidfilme zu einer Verringerung der Oberflächenspannung führt, sodass dieser Effekt vermutlich auch an der flüssig/flüssig-Grenzfläche beobachtet werden kann.

Um trotz der unterschiedlichen Ausgangswerte für die Grenzflächenspannungen eine Vergleichbarkeit zwischen den Einflüssen eines Adsorptionsfilms und eines koagulierten Tensidfilms in Abhängigkeit der organischen Phase zu ermöglichen, wurden die prozentualen Veränderungen berechnet. Für die Wasser/n-Dodecan-Grenzfläche wird durch die CTAB-Zugabe eine Abnahme der Grenzflächenspannung um etwa 21,5% beobachtet, während die Abnahme an der Wasser/Toluene-Grenzfläche etwa 25% beträgt. Durch die Zugabe des Cer^{+IV}sulfats können Abnahmen von circa 27,3 und 22,2% berechnet werden. Unter Berücksichtigung der experimentellen Schwankungen kann somit kein Einfluss der organischen Phase auf die Veränderungen der Grenzflächenspannungswerte ermittelt werden. Daher kann auch keine Korrelation mit den unterschiedlichen viskoelastischen Eigenschaften in Abhängigkeit der organischen Phase (vgl. Abb. 37) erfolgen.

Für die Interpretation der Ergebnisse per Ringmethode nach DU NOÜY müssen insbesondere auch die zeitlichen Verläufe der Grenzflächenspannungswerte (siehe Anhang **Abb. A32a, b**) und die experimentellen Beobachtungen (siehe Anhang **Abb. A33**) berücksichtigt werden.

In den zeitlichen Verläufen zeigt sich, dass nur innerhalb eines Zeitraums von etwa 100 s zuverlässige Grenzflächenspannungswerte erhalten werden, bevor die flüssig/flüssig-Lamelle von der Messgeometrie abbricht, sodass ein abruptes Absinken der ermittelten Werte auf $0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ beobachtet wird. Im Anschluss daran können zwar erneut Grenzflächenspannungswerte ermittelt werden, dabei handelt es sich jedoch nicht um sinnvolle Werte aus der kalibrierten Messung der flüssig/flüssig-Grenzfläche, sondern um falsche Werte der flüssig/Luft-Oberfläche und damit um Messartefakte. Auf Grund dieser experimentellen Gegebenheiten können in Abb. 60 nur Anfangswerte betrachtet werden. Ein Vergleich endgültiger Plateauwerte in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung ist nicht möglich, sodass auch die fehlende Korrelation zu den scherrheologischen Ergebnissen möglicherweise dadurch zu erklären ist. Der frühe Abriss der flüssig/flüssig-Lamelle von der Messgeometrie kann über die experimentellen Beobachtungen erklärt werden. Bereits nach kurzer Zeit konnte festgestellt werden, dass ein koagulierter Tensidfilm gebildet wird, der als dünne „Haut“ an der flüssig/flüssig-Grenzfläche sichtbar war. Diese löste sich während der Messzyklen beim Anheben des DU NOÜY-Rings ab. Nach Ende der Messungen blieb ein deutlich sichtbarer Rückstand der koagulierten Tensidfilme an der flüssig/flüssig-Grenzfläche zurück.

Kap. 5.1.2. Untersuchungen an der gekrümmten Grenzfläche

Neben den Untersuchungen der koagulierten Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Ce^{+IV} sulfat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) an der ebenen Grenzfläche, wurden auch physikalisch-chemische Methoden zur Betrachtung der gekrümmten Grenzfläche angewendet. Dies ermöglicht erstens eine umfassendere Charakterisierung der Eigenschaften koagulierter Tensidfilme und zweitens können darüber erste Informationen über die Eignung koagulierter Tensidfilme zur Herstellung von Mikrokapseln gewonnen werden.

Kap. 5.1.2.1. Ergebnisse zur Analyse der Kapseldeformation nach BARTHÈS-BIESEL

Zur experimentellen Untersuchung der koagulierten Tensidfilme an der gekrümmten Grenzfläche wurde unter anderem die Methode des rotierenden Tropfens (*spinning drop tensiometry*) verwendet. Zusätzlich zur Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten und der optischen Betrachtung des Tropfens, kann eine Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften der Grenzfläche erfolgen. Zur Bestimmung der Elastizitätsmoduln fester Grenzflächenschichten, und dementsprechend auch zur Untersuchung von Mikrokapseln, kann die Methode nach BARTHÈS-BIESEL verwendet werden.

Dazu wird die Rotationsgeschwindigkeit, und damit die Zentrifugalkraft, stufenweise erhöht, sodass die Deformation der Kapsel in Abhängigkeit der Zentrifugalkraft erhalten wird. Gemäß der, in Kap. 3.9.2. beschriebenen, theoretischen Grundlagen kann daraus die Bestimmung des Elastizitätsmoduls erfolgen. Die nachfolgenden Ergebnisse sind teilweise bereits im Rahmen meiner Masterarbeit entstanden, wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch um neue Experimente erweitert und darüber hinaus kann nun ein Vergleich der ermittelten Parameter mit den Ergebnissen anderer physikalisch-chemischer Methoden erfolgen.¹⁷¹

Nachfolgende **Abb. 61** zeigt die Deformation eines Tropfens aus *n*-Dodecan in Abhängigkeit der Zentrifugalkraft unter Verwendung verschiedener wässriger Lösungen. Da die Tropfen aus *n*-Dodecan per Hand innerhalb der wässrigen Phase erzeugt wurden, war eine Herstellung von Kapseln mit einer reproduzierbaren Größe nicht möglich, sodass die Messungen nicht in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration durchgeführt werden konnten. Die gewählten Volumenkonzentrationen orientierten sich an den Volumenkonzentrationen der scherrheologischen Untersuchungen und an den zu erwartenden Kapseloberflächen. Somit war eine Abschätzung der CTAB-Grenzflächenkonzentration im Nachhinein möglich und es konnte ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer physikalisch-chemischer Methoden erfolgen.

Für die Referenzmessung eines Tropfens aus *n*-Dodecan in vollentsalztem Wasser (grau) kann erwartungsgemäß eine kontinuierliche Zunahme der Deformation mit steigender Zentrifugalkraft festgestellt werden. Die Grenzflächenspannung zwischen *n*-Dodecan und Wasser ist die einzige Kraft, die eine Aufrechterhaltung der idealen Tropfenkontur bewirkt. Der erhaltene Kurvenverlauf korreliert mit den optischen Aufnahmen der Tropfengestalt, die im Anhang in **Abb. A34a** dargestellt sind. Augenscheinlich wird bei kleinen Rotationsgeschwindigkeiten eine vertikal gestreckte Tropfenkontur erhalten. Dabei handelt es sich jedoch um eine optische Verzerrung durch die Krümmung der Kapillare, denn eigentlich handelt es sich um einen Tropfen mit einer ideal-sphärischen Gestalt. Mit steigender Rotationsgeschwindigkeit nimmt die Verformung des Tropfens zu, wobei keine Auffälligkeiten beobachtet werden.

Für eine Ce^{+IV} sulfat-Lösung (grün) kann nur eine minimal verstärkte Abhängigkeit der Tropfendeformation von der Zentrifugalkraft festgestellt werden. Diese Beobachtung ist unerwartet, da für Salze nur eine mögliche Erhöhung der Oberflächenspannung in der Literatur bekannt ist und demnach ein schwächerer Einfluss der Zentrifugalkraft zu erwarten gewesen wäre.¹⁸⁸⁻¹⁹¹ Möglicherweise kann der geringe Einfluss auf eventuell im *n*-Dodecan vorhandene Verunreinigungen, die durch die höhere Polarität der wässrigen Phase verstärkt an die Grenzfläche diffundieren, oder auf experimentelle Schwankungen zurückgeführt werden. Die hohe Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der wässrigen Ce^{+IV} sulfat-Lösung und der Referenzmessung zeigt sich auch in den optischen Aufnahmen, die im Anhang in **Abb. A34b** dargestellt sind.

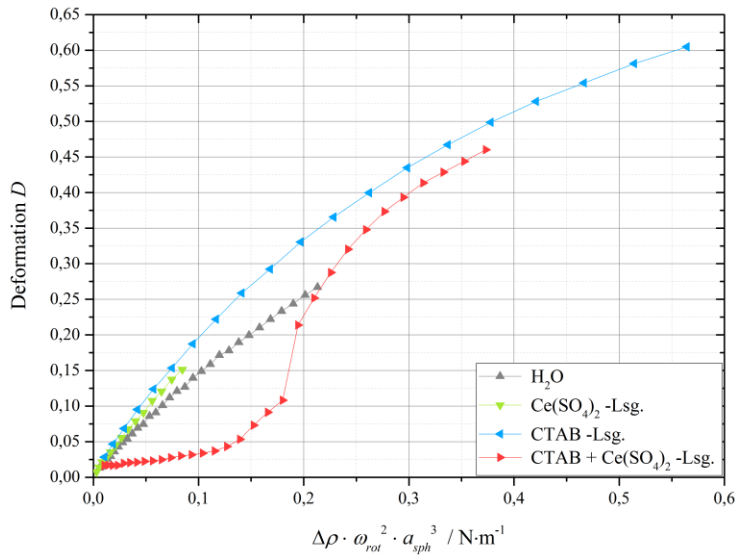


Abb. 61: Kapseldeformation in Abhängigkeit der Zentrifugalbelastung zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach BARTHÈS-BIESEL für verschiedene Systemzusammensetzungen; $c_{vol.}(CTAB) = 0,54 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen aus *n*-Dodecan in wässrigen Lösungen

Für die reine Tensid-Lösung (blau) kann erwartungsgemäß eine stärkere Abhängigkeit der Tropfendeformation von der Zentrifugalkraft ermittelt werden. Da die Grenzflächenspannung zwischen *n*-Dodecan und wässriger Phase durch die amphiphilen Moleküle herabgesetzt ist, erfolgt eine stärkere Deformation des *n*-Dodecan-Tropfens. Darüber hinaus lassen sich keine weiteren Effekte durch die CTAB-Moleküle in der wässrigen Phase feststellen.

Werden sowohl amphiphile CTAB-Moleküle, als auch Ce^{IV} sulfat, zur wässrigen Phase gegeben (rot), wird ein vollständig anderer Kurvenverlauf für die Deformation in Abhängigkeit der Zentrifugalkraft erhalten. Dieser kann in drei Abschnitte unterteilt werden, wobei die einzelnen Abschnitte gut mit den optischen Aufnahmen der Kapsel, die in nachfolgender **Abb. 62** dargestellt sind, korrelieren und daher gemeinsam mit diesen diskutiert werden.

Im ersten Abschnitt kann eine lineare Abhängigkeit zwischen Deformation und Zentrifugalkraft mit einer sehr geringen Steigung ermittelt werden. Auf Grund des koagulierten Tensidfilms mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften wird bei Rotationsgeschwindigkeiten unterhalb von etwa $5000 \text{ Umdrehungen}\cdot\text{min}^{-1}$ keine signifikante Verformung der Kapsel beobachtet. Gemäß der theoretischen Grundlagen können aus diesem linearen Anfangsbereich die Elastizitätsmoduln der viskoelastischen Grenzflächenschichten ermittelt werden. In Analogie zur Scherrheologie könnte man die stufenweise Erhöhung der Zentrifugalkraft vergleichbar zu einem Amplituden-Test (vgl. Abb. 27b) interpretieren. Dementsprechend wäre dieser erste Kurvenabschnitt der linear-viskoelastische Bereich.

Mit zunehmender Zentrifugalkraft setzt im Bereich von circa 5000 – 6250 Umdrehungen·min⁻¹ eine asymmetrische Verformung der Kapsel ein. Im Kurvenverlauf ist dies der zweite Abschnitt bei x -Werten von etwa 0,125 – 0,18 N·m⁻¹, in dem zwar weiterhin eine lineare Abhängigkeit zwischen Deformation und Zentrifugalkraft vorliegt, deren Steigung jedoch signifikant höher als zuvor ist. Offenbar reicht die Elastizität der Grenzflächenschicht nicht mehr aus, um der von außen wirkenden Zentrifugalkraft entgegen zu wirken. Ob es sich bei den auftretenden Veränderungen in der Kapselkontur um irreversible Veränderungen handelt oder nicht, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Denkbar wäre ein Aufbrechen einzelner Verknüpfungspunkte oder die Bildung lokal begrenzter Risse, wie sie in den Aufnahmen mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Expansionsexperimente am LANGMUIR-Trog (vgl. Abb. 44, erste Bilder) beobachtet werden konnten. In Analogie zum Amplituden-Test der Scherrheologie könnte dieser Kurvenabschnitt dem Bereich unmittelbar nach dem LVE-Bereich, in dem die Schermoduln zu sinken beginnen, die elastischen Eigenschaften aber noch dominierend sind, zugeordnet werden.

Ab einer Rotationsgeschwindigkeit von etwa 6500 Umdrehungen·min⁻¹ kann eine abrupte Veränderung der Kapseldeformation festgestellt werden. Die zuvor asymmetrisch verformte, aber sphärische Kapsel wird stark deformiert und weist eine längliche Kontur auf. Im Verlauf der Deformation in Abhängigkeit der Zentrifugalkraft kann diese abrupte Änderung der Kapselkontur als Sprung im Bereich der x -Werte von 0,18 – 0,19 N·m⁻¹ festgestellt werden. Vermutlich treten in diesem Bereich durchgängige Risse im koagulierten Tensidfilm auf und es kommt zu einem Aufbrechen der festen Schicht, vergleichbar zu den Untersuchungen am LANGMUIR-TROG (vgl. Abb. 44, spätere Bilder).

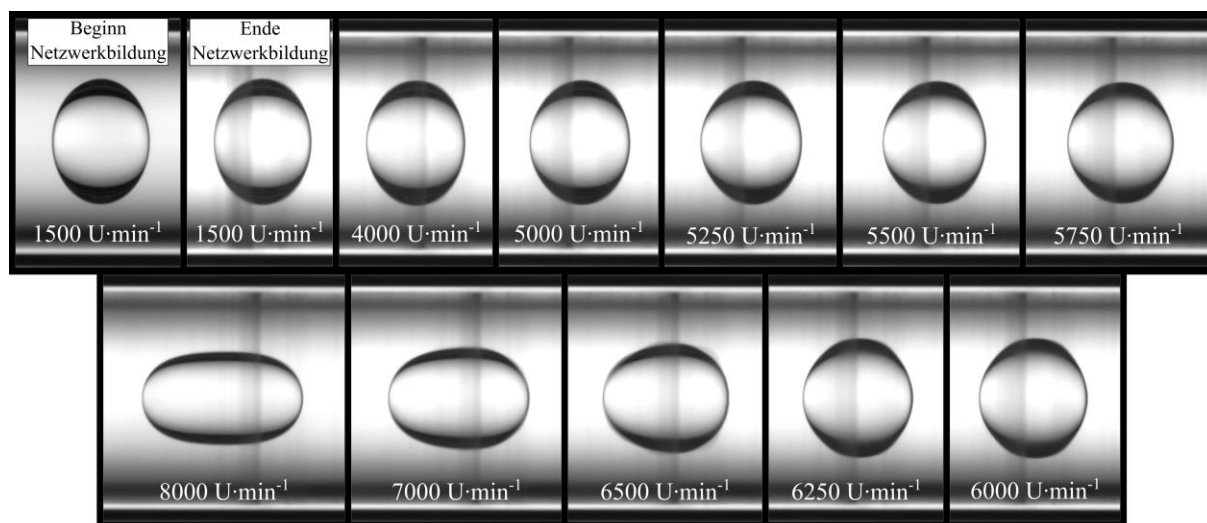


Abb. 62: Optische Betrachtung der Kapseldeformation in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit;
 $c_{Vol.(CTAB)} = 0,54 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen aus n -Dodecan in wässriger Lösung

Anschließend findet im weiteren Verlauf eine kontinuierliche Verformung der Kapsel durch die zunehmende Zentrifugalbelastung statt. Der Zusammenhang zwischen Deformation und Zentrifugalkraft ist vergleichbar zu dem eines reinen Flüssigkeitstropfens (vgl. Abb. 61, rot und blau bei x -Werten ab etwa $0,28 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$). In Analogie zum Amplituden-Test der Scherrheologie handelt es sich bei diesem Kurvenabschnitt um den Bereich, in dem ein Schnittpunkt der elastischen und viskosen Schermoduln zu beobachten ist, sodass die viskosen Eigenschaften dominieren und nur noch Flüssigkeitseigenschaften ermittelt werden können.

Darüber hinaus kann in den optischen Aufnahmen der Kapsel festgestellt werden, dass während der Netzbildung offenbar Feststoff in der Kapillare ausfällt. Dieser wird durch die Zentrifugalkraft an die Außenwand der Kapillare gedrückt und ist auf allen Aufnahmen als senkrecht verlaufende „Schliere“ zu beobachten. Möglicherweise handelt es sich dabei um Bruchstücke des koagulierten Tensidfilms, die durch die Zentrifugalkraft von der Grenzfläche abgetragen werden. Alternativ wäre es auf Grund der Konzentrationsverhältnisse zwischen Tensid- und Salz-Komponente denkbar, dass sich innerhalb der Volumenphase Tensid-Salz-Aggregate mit hohem Salz-Anteil bilden, die unlöslich sind und daher als Niederschlag ausfallen. Ein solcher Prozess wird auch als Ursache für die absinkenden Schermoduln in scherrheologischen Untersuchungen unter Verwendung sehr geringer Tensidkonzentrationen (vgl. Anhang Abb. A2a) vermutet.

Interessante Beobachtungen können auch bei Betrachtung der Kapselkontur nach Ende des Experimentes, wie in nachfolgender **Abb. 63** dargestellt, gemacht werden. Ohne Zentrifugalkraft lagert sich die Kapsel in Folge der geringeren Dichte des n -Dodecans an der Oberseite der Kapillare an. In der Kapselkontur können zwei Hinweise auf plastische Verformungen festgestellt werden, da ein reiner Flüssigkeitstropfen nach Ende der Zentrifugalbelastung eine ideal-sphärische Tropfenkontur annehmen würde.

Die Kapsel zeigt keine senkrechte Streckung, die im Fall einer sphärischen Kontur durch die optische Verzerrung durch die Kapillarkrümmung zu erwarten wäre. Daher kann von einer Restdeformation entlang der Rotationsachse ausgegangen werden. Darüber hinaus kann eine asymmetrische Verformung der Kapsel festgestellt werden. Somit kann rückgeschlossen werden, dass es zu irreversiblen Veränderungen im koagulierten Tensidfilm gekommen sein muss, da nur Veränderungen in der festen Grenzflächenschicht zu einer plastischen Deformation der Kapsel führen.

Ein möglicher Erklärungsansatz wären Veränderungen des strukturellen Aufbaus der koagulierten Tensidfilme im Verlauf des Experimentes. Solche strukturellen Veränderungen konnten in den Expansionsexperimenten am LANGMUIR-Trog jedoch nicht beobachtet werden, sodass sie als Ursache für eine plastische Kapseldeformation ausgeschlossen werden.

Durch die Dehnung der Kapsel nimmt im Verlauf des Experimentes die Grenzfläche zu. Daher wäre alternativ denkbar, dass eine nachträgliche Netzwerkbildung in den Bereichen, die erst durch das Aufbrechen des ursprünglichen koagulierten Tensidfilms frei werden, erfolgt. Somit würde während des gesamten Experimentes eine feste Grenzflächenschicht an der gesamten flüssig/flüssig-Grenzfläche vorliegen. In Folge dessen würde der koagulierte Tensidfilm nach Ende der Zentrifugalbelastung komprimiert und eine plastische Deformation wäre zu beobachten. Gegen eine nachträgliche Netzwerkbildung spricht jedoch, dass sich die Kapsel bei hohen Rotationsgeschwindigkeit wie ein reiner Flüssigkeitstropfen verhält. Daher muss zusammengefasst werden, dass auf Basis der vorliegenden Ergebnisse keine physikalisch-chemische Ursache für die plastische Verformung der Kapsel nach Ende der Zentrifugalbelastung ermittelt werden kann.

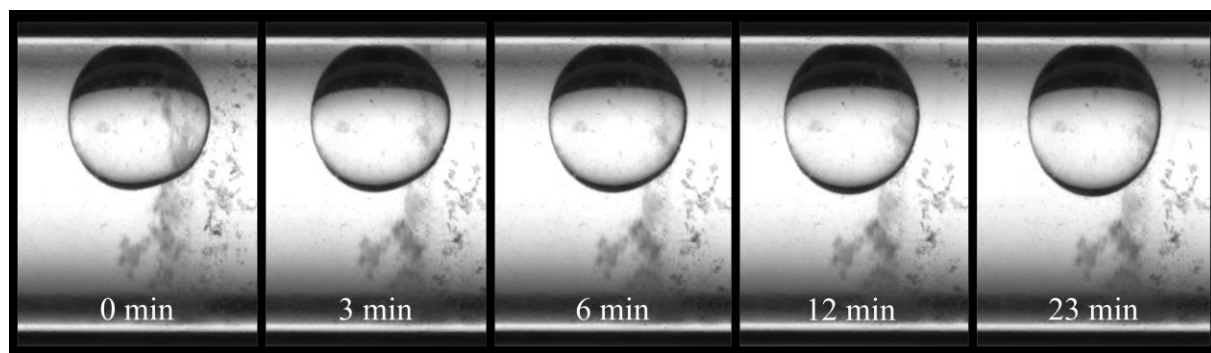


Abb. 63: Optische Betrachtung der Relaxation der Kapseldeformation in Abhängigkeit der Zeit nach dem Experiment zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach BARTHÈS-BIESEL; $c_{vol.}(CTAB) = 0,54 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen aus *n*-Dodecan in wässriger Lösung

Mit fortschreitender Zeit nach Ende der Zentrifugalbelastung kann eine Relaxation der Kapselkontur festgestellt werden. Dabei scheinen die Längsdeformation entlang der Rotationsachse und die Asymmetrie der Kapselkontur in gleichem Maß abzunehmen. Daher kann von einem einheitlichen Relaxationsprozess für die, zuvor als plastisch beschriebenen, Verformungsarten ausgegangen werden. Die Grenzflächenspannung des Systems, die als einzige Kraft die Rückkehr der deformierten Kapsel in eine sphärische Kugelform bewirkt, sollte auf Grund der festen Grenzflächenschicht keinen Einfluss auf die Kapselgestalt haben. Da dies jedoch der Fall zu sein scheint, muss angenommen werden, dass auch der koagulierte Tensidfilm die Rückkehr der Kapsel in ihre sphärische Ursprungsgestalt bewirkt. Alternativ könnte die Grenzflächenspannung die Rückkehr in die sphärische Ursprungsgestalt bewirken, wenn der koagulierte Tensidfilm während des Experiments irreversibel zerstört wurde. Dann wäre jedoch keine plastische Verformung zu beobachten. Möglicherweise ist der koagulierte Tensidfilm eine treibende Kraft zur Relaxation der Kapselkontur, da die Netzwerkbildung ebenfalls bei einer sphärischen Kugelform stattgefunden hat und der, in dieser Form gebildete, koagulierte Tensidfilm in einem idealen Zustand vorlag.

Vorstellbar wäre dann, dass die Rückkehr der Kapsel in ihre ursprüngliche Gestalt vom Gesamtsystem thermodynamisch oder entropisch bevorzugt ist. Dies würde jedoch auch bedeuten, dass innerhalb der festen Grenzflächenschicht keine irreversiblen Veränderungen stattgefunden haben, da die Rückkehr in die ursprüngliche Kugelgestalt dann nicht bevorzugt wäre.

Abhängigkeit des Kapseldeformationsverhaltens von der CTAB-Konzentration:

Analog zu den Untersuchungen an der ebenen Grenzfläche, erfolgte unter Verwendung der Methode des rotierenden Tropfens eine Untersuchung des Kapseldeformationsverhaltens in Abhängigkeit der CTAB-Volumenkonzentration, deren Ergebnisse in nachfolgender **Abb. 64** dargestellt sind. Darüber soll insbesondere für die darauffolgend diskutierten Elastizitätsmoduln ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden ermöglicht werden. Die einzelnen Kurven für die verschiedenen Konzentrationen sind im Anhang in **Abb. A35a, b**, jeweils im Vergleich zu den entsprechenden Referenzmessungen, darstellt.

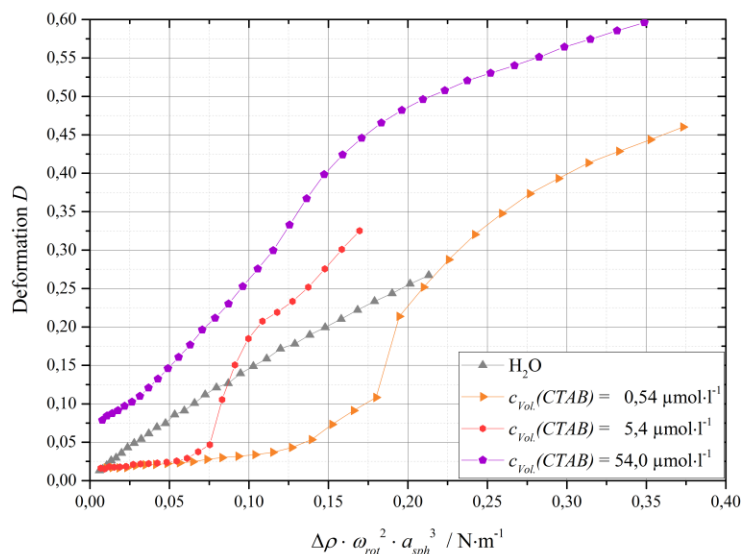


Abb. 64: Kapseldeformation in Abhängigkeit der Zentrifugalbelastung zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach BARTHÈS-BIESEL für verschiedene CTAB-Volumenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen aus *n*-Dodecan in wässriger Lösung

Auf den ersten Blick kann festgestellt werden, dass in Abhängigkeit der CTAB-Volumenkonzentration signifikant unterschiedliche Kurvenverläufe erhalten werden. Der Kurvenverlauf für die geringste Volumenkonzentration von $0,54 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (orange) wurde bereits zuvor diskutiert. Wird die Volumenkonzentration auf $5,4 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (rot) erhöht, kann zwar

ein vergleichbarer Kurvenverlauf erhalten werden, jedoch sind die Abschnitte auf der Abszisse zu kleineren Werten verschoben. Im Bereich kleiner Zentrifugalbelastungen kann ein linearer Zusammenhang beobachtet werden, dessen Steigung vergleichbar zu der der geringeren CTAB-Konzentration ist, sodass die ermittelten Elastizitätsmoduln vergleichbar sein müssen. Die Tatsache, dass der Abschnitt, in dem ein linearer Zusammenhang besteht, deutlich kleiner ausfällt, lässt den Rückschluss zu, dass die Stabilität der koagulierten Tensidfilme gegenüber der Zentrifugalbelastung stark von der CTAB-Konzentration abhängt. Dies ist besonders interessant, da in den scherrheologischen Untersuchungen festgestellt wurde, dass die Größe des linear-viskoelastischen Bereiches an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche näherungsweise unabhängig von der CTAB-Grenzflächenkonzentration ist (vgl. Abb. 31). Gemäß theoretischer Grundlagen sind die viskoelastischen Eigenschaften jedoch stark von der Art der Belastung abhängig. Im weiteren Kurvenverlauf kann zunächst eine leicht verstärkte Abhängigkeit der Deformation von der Zentrifugalbelastung ermittelt werden, bevor ein abrupter Deformationsanstieg erfolgt und die Kapsel im Anschluss daran nur noch Flüssigkeitseigenschaften aufweist.

Für die höchste CTAB-Volumenkonzentration von $54,0 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (violett) kann bereits während der Netzwerkbildung eine Deformation des Tropfens beobachtet werden, sodass die gebildete Kapsel eine Vordeformation aufweist. Insbesondere unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse für eine reine Tensid-Lösung bei gleicher Tensidkonzentration (vgl. Anhang **Abb. A35b**, blau und **Abb. A36a**) kann diese Beobachtung auf die signifikant herabgesetzte Grenzflächenspannung in Folge der höheren Tensidkonzentration zurückgeführt werden. Da die Steigung der Kurve bereits im Anfangsbereich sehr groß ist, kann davon ausgegangen werden, dass kein koagulierter Tensidfilm mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften vorliegt. Diese Vermutung lässt sich über die optischen Betrachtungen der Kapsel (vgl. Anhang **Abb. A36b**) verifizieren. Die Gestalt der Kapsel verändert sich so, als würde es sich um einen reinen Flüssigkeitstropfen handeln.

Die Ergebnisse in Abhängigkeit der Tensid-Volumenkonzentration lassen sich gut mit den scherrheologischen Ergebnissen (vgl. Abb. 30 und Abb. 33) korrelieren, wenn auf Basis der experimentell ermittelten Grenzflächen die CTAB-Grenzflächenkonzentrationen berechnet werden. Für die Experimente unter Verwendung der geringsten Volumenkonzentration von $0,54 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ können Grenzflächenkonzentrationen von $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) \approx 17 \pm 4 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ berechnet werden. Für diese Grenzflächenkonzentration können durch Interpolation der scherrheologischen Ergebnisse hohe Schermoduln abgeschätzt werden. Dies stimmt gut mit der stark ausgeprägten linearen Abhängigkeit zwischen Kapseldeformation und Zentrifugalkraft überein. Für die mittlere Tensidkonzentration von $5,4 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ können Grenzflächenkonzentrationen von $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) \approx 345 \pm 161 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ berechnet werden. Auf Basis der scherrheologischen Ergebnisse können für diese Grenzflächenkonzentration

reduzierte Schermoduln abgeschätzt werden. Dies stimmt gut mit der Beobachtung überein, dass die lineare Abhängigkeit zwischen Kapseldeformation und Zentrifugalkraft nur im Bereich kleiner Zentrifugalkräfte vorliegt. Für die höchste Tensid-Volumenkonzentration von $54,0 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ können Grenzflächenkonzentrationen von $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) \approx 2129 \pm 812 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ berechnet werden. In den scherrheologischen Experimenten konnten bereits für eine Grenzflächenkonzentration von 1955 CTAB-Molekülen $\cdot\text{nm}^{-2}$ nur geringe Schermoduln beobachtet werden, sodass darüber bestätigt werden kann, dass unter Verwendung der höchsten Tensid-Volumenkonzentration keine Kapsel mit einer viskoelastischen Grenzflächenschicht gebildet wird.

Zur Bestimmung der Elastizitätsmoduln der viskoelastischen Grenzflächenschichten wird nach BARTHÈS-BIESEL im linearen Anfangsbereich bei kleinen Zentrifugalbelastungen eine lineare Regression durchgeführt. Nachfolgende **Tab. 2** zeigt die berechneten Elastizitätsmoduln für die verschiedenen CTAB-Konzentrationen. Dabei müssen insbesondere die verschiedenen Möglichkeiten zur Berechnung der Elastizitätsmoduln berücksichtigt werden sodass zuvor in **Tab. 1** die berechneten POISSON-Zahlen und die weiteren, für die Berechnungen verwendeten, Parameter aus den Ergebnissen anderer physikalisch-chemischer Methoden dargestellt sind.

Zum Parameter der POISSON-Zahl kann gesagt werden, dass sie Werte zwischen -1 und +1 annehmen kann und ihr Wert das Verhalten der Probe während einer Dehnungsbelastung beschreibt.^{86,94,155,192,193} Als konstante POISSON-Zahlen zur Berechnung der Elastizitätsmoduln wurden die in der Literatur vielfach verwendeten Werte von 0,5 und 1 genutzt, da eine POISSON-Zahl von +0,5 bei dreidimensionalen Körpern einem volumeninkompressiblen Material zugeordnet werden kann und eine POISSON-Zahl von +1 bei zweidimensionalen Materialien eine flächeninkompressible Membran beschreibt. Unter Berücksichtigung der bisher gewonnen Erkenntnisse über die Bildung der koagulierten Tensidfilme, durch die Anlagerung des Cer^{+IV} sulfats an den Kopfgruppen der CTAB-Moleküle, möglicherweise in Form eines kristallinen Gitters, müsste einer dieser beiden Grenzfälle für die POISSON-Zahl das Verhalten der vorrangig kristallinen Netzwerke beschreiben, je nachdem ob die viskoelastische Grenzflächenschicht bereits das Verhalten eines dreidimensionalen Körpers zeigt, oder noch als zweidimensionale Membran beschrieben werden kann.

Bei Betrachtung der experimentell ermittelten POISSON-Zahlen, auf Basis der Ergebnisse aus der Scherrheologie und den Experimenten am LANGMUIR-Trog nach Gleichung (60) oder auf Basis einer iterativen Berechnung über Gleichung (58), fällt auf, dass, unabhängig von der CTAB-Grenzflächenkonzentration und der verwendeten Berechnungsmethode, negative Werte für die POISSON-Zahl erhalten werden. Solche negativen Werte können nur für zweidimensionale Materialien auftreten, sodass unmittelbar geschlussfolgert werden könnte, dass es sich bei den koagulierten Tensidfilmen um zweidimensionale Materialien handelt.

Darüber hinaus können negative POISSON-Zahlen so interpretiert werden, dass die zugehörigen Materialien, analog zu einem zerknüllten Blatt Papier, betrachtet werden können. Erfolgt eine Dehnungsbelastung, findet eine Glättung der Knickfalten statt, sodass eine Ausdehnung des Materials nicht nur in Richtung der Dehnungsbelastung stattfindet, sondern auch quer dazu beobachtet werden kann.

Tab. 1: Berechnete POISSON-Zahlen und zur Berechnung der Elastizitätsmoduln verwendete Parameter anderer physikalisch-chemischer Methoden

$c_{Grzfl.}(CTAB)$ / Moleküle·nm ⁻²	μ' / N·m ⁻¹	K_{2D} / N·m ⁻¹	POISSON-Zahl ν_{2D}	
			aus μ' & K_{2D}	iterativ über E_s
-	-	-	-	-
17 ± 4	1,5 ± 0,5	0,14	- 0,83	- 0,61 ± 0,10
345 ± 161	1,6 ± 0,5	0,16	- 0,82	- 0,52 ± 0,16

Bei Betrachtung der berechneten Elastizitätsmoduln fallen zwei unterschiedliche Aspekte auf. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass für die höhere CTAB-Konzentration leicht erhöhte Werte ermittelt werden. Da dieser Zusammenhang jedoch nur schwach ausgeprägt ist und auch die ermittelten Fehlerwerte für die höhere CTAB-Konzentration größer sind, ist eine Interpretation der Unterschiede in den Moduln auf molekularer Ebene sehr schwierig. Um solche Rückschlüsse ziehen zu können, wäre es für zukünftige Arbeiten interessant die geringsten CTAB-Grenzflächenkonzentrationen im Bereich von 2 Molekülen pro nm² oder weniger zu untersuchen, um eine entsprechende Korrelation mit den Ergebnissen der anderen physikalisch-chemischen Methoden für diese Tensidkonzentrationen zu ermöglichen.

Tab. 2: Berechnete Elastizitätsmoduln auf Basis der Experimente nach BARTHÈS-BIESEL und auf Basis der formellen Zusammenhänge mit den Ergebnissen anderer physikalisch-chemischer Methoden

$c_{Grzfl.}(CTAB)$ / Moleküle·nm ⁻²	Elastizitätsmodul E_s in Abhängigkeit der Berechnungsmethode / N·m ⁻¹					
	$\nu_{2D} = 0,5$	$\nu_{2D} = 1,0$	ν_{2D} aus μ' & K_{2D}	ν_{2D} iterativ	aus μ' mit $\nu_{2D} = 0,5$	aus μ' mit $\nu_{2D} = 1,0$
-						
17 ± 4	1,48 ± 0,34	1,61 ± 0,38	1,12 ± 0,26	1,19 ± 0,30	4,54	6,06
345 ± 161	1,94 ± 0,56	2,12 ± 0,61	1,47 ± 0,42	1,60 ± 0,52	4,98	6,64

Für die Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit der Berechnungsmethode kann festgestellt werden, dass für die Berechnungen über Gleichung (59), auf Basis der Schermoduln und bei gleichzeitiger Annahme einer konstanten POISSON-Zahl, deutlich erhöhte Werte im Bereich von $4,5 - 6,6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt werden. Dies kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass experimentelle Ergebnisse und theoretische Annahmen gleichzeitig verwendet werden und diese möglicherweise nicht übereinstimmen. Werden nur theoretische Annahmen getroffen, also POISSON-Zahlen zur Beschreibung idealisierter Grenzfälle zur Berechnung über Gleichung (56) verwendet, oder werden nur experimentelle Ergebnisse miteinander kombiniert, so können sehr gut übereinstimmende Werte im Bereich von $1,12 - 1,61 \text{ Nm}^{-1}$ für die geringe Tensidkonzentration von etwa 17 CTAB-Molekülen pro nm^2 und Werte im Bereich von $1,47 - 2,12 \text{ Nm}^{-1}$ bei einer CTAB-Grenzflächenkonzentration von etwa 345 Molekülen pro nm^2 ermittelt werden.

Insgesamt kann eine gegenseitige Verifizierung der Berechnungsmethoden festgestellt werden und es zeigt sich, dass auch an der gekrümmten Grenzfläche koagulierte Tensidfilme mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften gebildet werden.

Kap. 5.1.2.2. Ergebnisse zur Konturen- und Faltenanalyse entleerter Kapseln

(*pendant capsule elastometry*)

Grundlegende Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse:

Als zweite Methode zur Untersuchung der gekrümmten Grenzfläche wurde die Methode der Konturen- und Faltenanalyse entleerter Kapseln (*pendant capsule elastometry*) verwendet. Dabei handelt es sich um ein Verfahren zur Konturenanalyse einer Kapsel, die an einer dünnen Kanüle hängt. Somit können auch durch die Verwendung eines *pendant drop*-Tensiometers die viskoelastischen Eigenschaften fester Grenzflächenfilme bestimmt werden. Zusätzlich zur Analyse der Kapselkontur während des Entzugs des inneren Flüssigkeitsvolumens, kann auch eine Betrachtung, möglicherweise gebildeter, Falten erfolgen, um zusätzliche Informationen über die untersuchten Systeme zu gewinnen. Darüber hinaus es ist möglich auf Basis der gebildeten Falten die Dicke der festen Grenzflächenschicht abzuschätzen.

Da es sich bei der Methode der *pendant capsule elastometry* zur Konturen- und Faltenanalyse entleerter Kapseln um eine neuartige physikalisch-chemische Methode zur Bestimmung viskoelastischer Eigenschaften von festen Grenzflächenfilmen handelt, erfolgte zunächst eine Verifizierung der durchgeführten Analysen über Ergebnisse, die bereits im Rahmen meiner Masterarbeit entstanden sind.¹⁷¹ Im Anhang in **Abb. A37a, b** sind beispielhafte Ergebnisse für die ermittelten Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen einer Kapsel, mit einer Hülle aus einem Netzwerk aus Cetyltrimethylammoniumbromid und Ce^{+IV} sulfat, dargestellt.

Im Rahmen meiner Masterarbeit erfolgte die Auswertung der, von mir experimentell erhaltenen, mikroskopischen Aufnahmen durch Herrn Dr. J. HEGEMANN vom Arbeitskreis für Theoretische Physik I von Herrn Prof. J. KIERFELD, an der Technischen Universität Dortmund. Wie in den dargestellten Ergebnissen in Abb. A37a, b ersichtlich ist, konnten die damals erhaltenen Ergebnisse nun, durch eigenständig durchgeführte Analysen, reproduziert werden.

Dabei ist aufgefallen, dass insbesondere die Auswahl des Referenzbildes, das die Kapsel nach der Ausbildung des koagulierten Tensidfilms in einem spannungsfreien Zustand zeigen soll, einen großen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Interessanterweise lässt sich dieser Zustand auf zwei unterschiedliche Arten bestimmen. Einerseits kann in den Ergebnisdaten der Konturenanalyse festgestellt werden, dass der Fehlerwert unter Annahme eines Flüssigkeitstropfens (YOUNG-LAPLACE-Modell) während der Netzwerkbildung größer wird, wohingegen der Fehlerwert unter Annahme einer elastischen Kapselmembran (HOOKE-Modell) kleiner wird.¹⁴⁸ Daher kann angenommen werden, dass am Schnittpunkt der Fehlerwerte der Übergang eines flüssigen Tropfens zu einer festen Kapsel stattfindet. Andererseits zeigt auch der zeitabhängige Verlauf Elastizitätsmoduls, beispielhaft in nachfolgender **Abb. 65a** dargestellt, einen möglichen Übergang zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer Kapsel. Der Verlauf der ermittelten Werte kann sehr gut mit den optischen Beobachtungen, die in **Abb. 65b** dargestellt sind, korreliert werden.

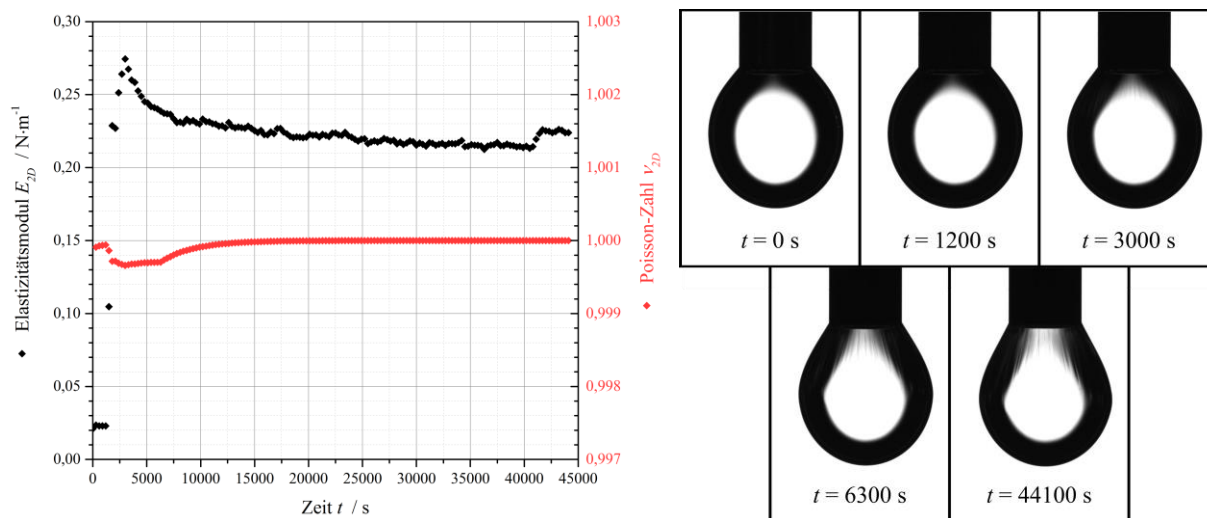


Abb. 65a, b: (a, links) Ermittelte Elastizitätsmodul und POISSON-Zahlen und (b, rechts) Mikroskopische Aufnahmen, jeweils in Abhängigkeit der Zeit während der Netzwerkbildung;
 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{\text{Grfl.}}(\text{CTAB}) = 3,52 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$,
 Tropfen der wässrigen Lösung in n -Dodecan

Zu Beginn der Netzworfbildung werden sehr geringe Elastizitätsmoduln erhalten, da die Grenzfläche flüssigkeitsähnliche Eigenschaften aufweist. Im Bereich von 1200 – 3000 s scheint der primäre Übergang von einem Flüssigkeitstropfen mit einem Adsorptionsfilm amphiphiler Moleküle zu einer Kapsel mit fester Hülle stattzufinden. Die ermittelten Elastizitätsmoduln steigen stark an und die gebildete Kapselmembran ist in den mikroskopischen Aufnahmen sichtbar, da in der Nähe der Kanüle bereits Falten gebildet werden. Dies würde dafür sprechen, dass die entstehenden Spannungen auf der Kapseloberfläche so groß sind, dass der Widerstand der viskoelastischen Grenzflächenschicht nicht ausreicht, um einer Faltenbildung entgegen zu wirken. Im Resultat kann während der Netzworfbildung eine gefaltete Grenzfläche erhalten werden.

Im weiteren Verlauf der Netzworfbildung kann eine geringfügige exponentielle Abnahme der ermittelten Elastizitätsmoduln unter Annäherung an einen Plateauwert festgestellt werden. In den mikroskopischen Aufnahmen kann währenddessen eine zunehmende Veränderung der Tropfenkontur, insbesondere im Bereich des „Tropfenhalses“, und eine deutliche Ausprägung der Falten festgestellt werden. Dementsprechend kann von einem Zusammenhang zwischen den sinkenden Elastizitätsmoduln und der Bildung von Falten ausgegangen werden.

Für die POISSON-Zahlen können zwar vergleichbare Abschnitte im zeitlichen Verlauf der Netzworfbildung erahnt werden, allerdings wird die POISSON-Zahl durchgehend zu näherungsweise $\nu_{2D} \approx 1$ bestimmt, sodass keine signifikanten Veränderungen auftreten.

Analog zu den vorherigen Untersuchungen mit Hilfe der Methode des rotierenden Tropfens (vgl. vorherige Tab. 2), wurde der Einfluss der POISSON-Zahl auf die erhaltenen Elastizitätsmoduln untersucht. Nachfolgende **Abb. 66a** zeigt die erhaltenen Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit des relativen Volumens während des Volumenentzugs für verschiedene POISSON-Zahlen. Die zugehörigen mikroskopischen Aufnahmen sind in **Abb. 66b** dargestellt.

Wird die POISSON-Zahl durch die Analyse frei bestimmt, werden Elastizitätsmoduln im Bereich von $E_{2D} \approx 0,4 - 0,2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ erhalten, wobei in Übereinstimmung mit der Literatur eine Abnahme der ermittelten Moduln mit sinkendem relativem Volumen zu beobachten ist.^{148,149} Wird eine idealisierte POISSON-Zahl von $\nu_{2D} = 0,5$ angenommen, werden signifikant höhere Moduln von etwa $E_{2D} \approx 2,45 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt. Diese Werte sind sehr gut mit den ermittelten Elastizitätsmoduln nach BARTHÈS-BIESEL vergleichbar. Jedoch kann während des Analyseverfahrens festgestellt werden, dass bei einer idealisierten POISSON-Zahl von $\nu_{2D} = 0,5$ auch falsche Kapselkonturen (vgl. Anhang **Abb. A38**) erkannt werden. Dies kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass eine theoretische Annahme mit experimentellen Beobachtungen kombiniert wird, obwohl diese nicht zusammen passen.

Da auf Basis der formellen Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen verschiedener physikalisch-chemischer Methoden negative POISSON-Zahlen (vgl. vorherige Tab. 1) für die koagulierten Tensidfilme ermittelt wurden, wurde auch versucht die Konturen der hängenden Kapseln bei einer festen POISSON-Zahl von $\nu_{2D} = -0,5$ zu analysieren. Dabei können jedoch nur sehr wenige korrekte Beschreibungen der Kapselkonturen erhalten werden, die wenig sinnvolle Werte ergeben, da ein relatives Volumen größer als eins erhalten wird und die zugehörigen Werte für die Elastizitätsmoduln näherungsweise $E_{2D} \approx 0 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ betragen.

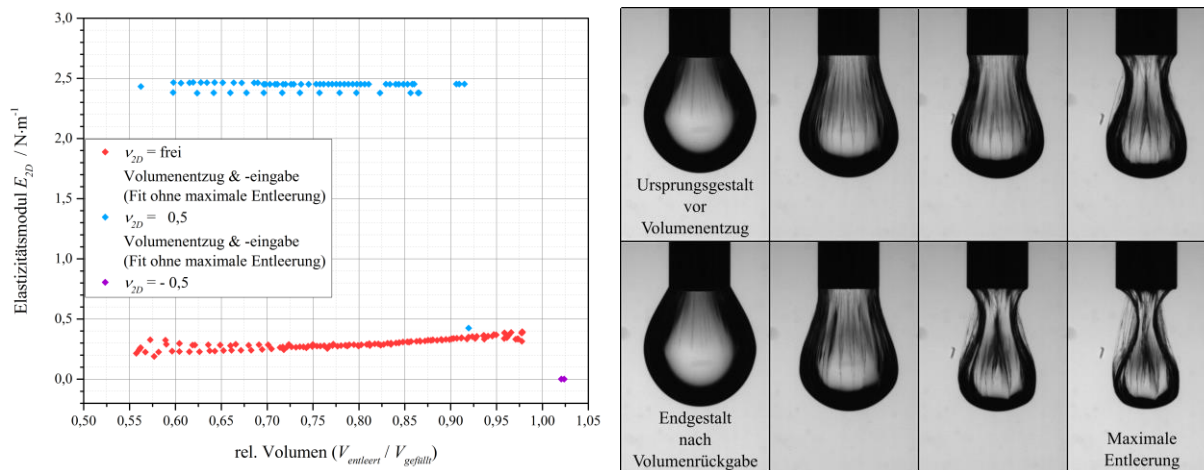


Abb. 66a, b: (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit des relativen Volumens für verschiedene POISSON-Zahlen und (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen des Tropfens, jeweils während des 3. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus ($\Delta V = \pm 12,5 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{\text{Grzf.}}(\text{CTAB}) = 3,52 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$; Tropfen der wässrigen Lösung in *n*-Dodecan

Bei Betrachtung der mikroskopischen Aufnahmen kann festgestellt werden, dass bei kleineren Restvolumina in den Außenbereichen der Kapsel die leere Kapselhülle, also der reine koagulierte Tensidfilm, zu sehen ist. Eine Analyse der Tropfenkontur in diesem Bereich des Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus ist nicht möglich. Wird nach der maximalen Entleerung das innere Flüssigkeitsvolumen zurück in die Kapsel gegeben, kann eine Rückkehr in den Ausgangszustand beobachtet werden. Trotz der ausgeprägten Bildung von Falten und der Vermutung, dass es stellenweise zum Kontakt zwischen einzelnen Bereichen der festen Grenzflächenschicht kommt, da kein Flüssigkeitsvolumen mehr zwischen diesen Abschnitten vorliegt, scheint es nicht zu irreversiblen Veränderungen im koagulierten Tensidfilm zu kommen.

Untersuchungen an der gekrümmten Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche:

Nachfolgend sind ausgewählte Ergebnisse zu den Untersuchungen der koagulierten Tensidfilme über die Methode der *pendant capsule elastometry* dargestellt. In **Abb. 67a** sind die ermittelten Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens während eines beispielhaften Volumenentnahme/-rückgabe-Zyklus dargestellt. Die zugehörigen mikroskopischen Aufnahmen sind in **Abb. 67b** ersichtlich.

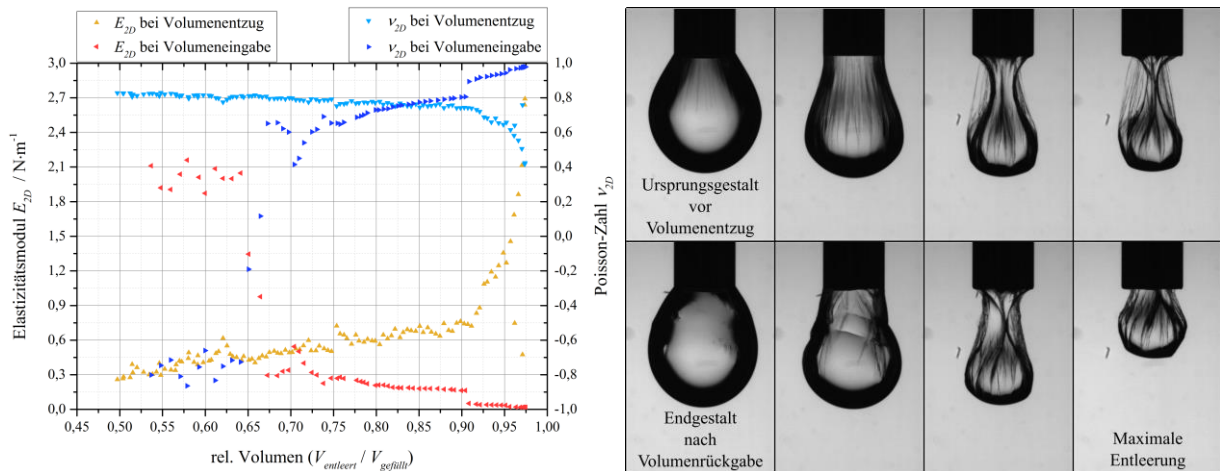


Abb. 67a, b: (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens

und (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen des Tropfens, jeweils während des

4. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus ($\Delta V = \pm 15 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{\text{Grfl.}}(\text{CTAB}) = 3,52 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$; Tropfen der wässrigen Lösung in *n*-Dodecan

Zu Beginn der Messung können hohe Elastizitätsmoduln von bis zu $E_{2D} \approx 2,7 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt werden, bevor die ermittelten Werte mit zunehmender Entnahme des inneren Flüssigkeitsvolumens stark absinken. Dieser Verlauf der Elastizitätsmoduln steht in guter Übereinstimmung mit den Verläufen der Kompressionsmoduln während der Kompressionsexperimente am LANGMUIR-Trog (vgl. Abb. 42). Entsprechend kann analog interpretiert werden, dass es nur zu Beginn der Messung zu einer realen Kompression des koagulierten Tensidfilms kommt und nur in diesem Bereich physikalisch-chemisch sinnvolle Elastizitätsmoduln erhalten werden. Interessanterweise können in diesem Anfangsbereich POISSON-Zahlen von $\nu_{2D} \approx 0,4$ ermittelt werden. Im weiteren Verlauf kommt es vermutlich vorrangig zur Bildung von Falten, sodass die Elastizitätsmoduln sinken und die POISSON-Zahlen ansteigen.

Da die Kapsel während des Experimentes sehr stark entleert wurde, können in den mikroskopischen Aufnahmen irreversible Veränderungen beobachtet werden. Diese sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Kapselhülle durch den fast vollständigen Entzug des inneren Flüssigkeitsvolumens in die Kanüle eingezogen wurde.

Bei Rückgabe der Flüssigkeit in die Kapsel kann beobachtet werden, dass einzelne Falten nicht geglättet werden, sondern subjektiv als „verklebt“ beschrieben werden können. Im Resultat sind deutliche Unterschiede zwischen der Ursprungsgestalt vor dem Volumenentzug und der resultierenden Kapselgestalt, nach Durchlaufen des Volumenentzug/-rückgabe-Zyklus, zu erkennen. In Kombination mit vorheriger Abb. 66b kann geschlussfolgert werden, dass dort stets ein Rest an wässriger Phase zwischen den Falten vorgelegen hat und deswegen keine irreversiblen Veränderungen zu beobachten waren.

Die irreversiblen Veränderungen zeigen sich auch in den ermittelten Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen. Nach Durchlaufen der maximalen Entleerung werden vereinzelt hohe Elastizitätsmoduln und negative POISSON-Zahlen erhalten, wobei diese Werte vermutlich auf die anormale Kontur der entleerten Kapsel zurückzuführen sind. Gegen Ende der Volumenrückgabe können nur sehr geringe Werte für den Elastizitätsmodul um $E_{2D} \approx 0,05 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ und POISSON-Zahlen im Bereich von $\nu_{2D} \approx 0,95$ erhalten werden. Wird berücksichtigt, dass die Endgestalt der Kapsel eher einem Flüssigkeitstropfen, als der Kapsel vor der Entleerung gleicht, kann auf Basis dieser Werte möglicherweise davon ausgegangen werden, dass der koagulierte Tensidfilm durch die hohe Deformation stellenweise aufgebrochen ist und somit keine vollständig geschlossene Kapsel mehr vorliegt.

Nachfolgende **Abb. 68a** zeigt die ermittelten Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens für eine andere Kapsel bei vergleichbarer CTAB-Grenzflächenkonzentration für einen Volumenentzugs/-rückgabe-Zyklus, in dem nur ein geringes Volumen entzogen wurde. Die zugehörigen Ergebnisse für die Betrachtung der Netzwerkbildung sind im Anhang in **Abb. A39a** dargestellt. Dort können Elastizitätsmoduln im Bereich von $E_{2D} \approx 2,0 - 3,5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ und POISSON-Zahlen um $\nu_{2D} \approx 0,92$ ermittelt werden. Für die Schichtdicke können Werte im Bereich von $d_s \approx 30 - 190 \text{ nm}$ ermittelt werden. Da die *pendant capsule elastometry* die einzige verwendete Methode ist, mit der eine Bestimmung der Schichtdicke an der flüssig/flüssig-Grenzfläche möglich ist, kann kein Vergleich mit den Ergebnissen anderer physikalisch-chemischer Methoden erfolgen. Unter Berücksichtigung der ermittelten Schichtdicken an der ebenen Wasser/Luft-Oberfläche scheinen die Werte jedoch etwa Faktor 10 zu groß zu sein.

Die ermittelten POISSON-Zahlen liegen, unabhängig von den entzogenen Volumina und davon, ob die Volumenentnahme oder die Volumenrückgabe betrachtet wird, im Bereich zwischen $0,94 < \nu_{2D} < 1$. Die Werte verändern sich nicht signifikant im Verlauf des Experiments, weichen aber deutlich von den, in vorheriger Abb. 67a dargestellten, Werten ab.

Im Anfangsbereich werden hohe Elastizitätsmoduln von $E_{2D} \approx 2,6 - 4,3 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt, bevor ein geringfügiges Absinken der Werte zu beobachten ist. Auffällig ist auf, dass auch bei den geringsten relativen Volumina vergleichsweise hohe Elastizitätsmoduln ermittelt werden.

Während der Volumenrückgabe erfolgt keine vollständige Rückkehr zu den ursprünglichen Elastizitätsmoduln, sodass geschlussfolgert werden kann, dass es offenbar bereits durch die Entnahme geringer Flüssigkeitsmengen zu irreversiblen Veränderungen in der Kapselhülle kommt, obwohl selbst in den mikroskopischen Aufnahmen für den späteren 4. Volumenentnahme/-rückgabe-Zyklus (**Abb. 68b**) mit bloßem Auge keine Veränderungen festzustellen sind.

Für die Schichtdicke können Werte in der Größenordnung von $d_s \approx 200 - 600$ nm ermittelt werden. Auch diese Werte scheinen etwa Faktor 10 zu groß zu sein.

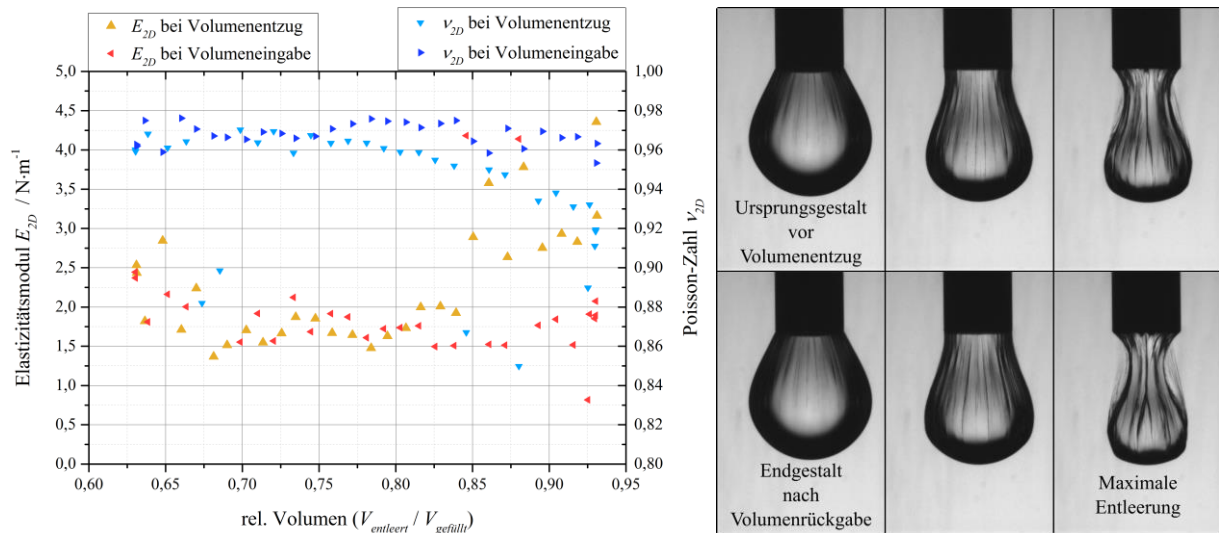


Abb. 68a, b: (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens

während des 2.- ($\Delta V = \pm 5 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$) und (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen während

des 4. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus ($\Delta V = \pm 10 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$);

$c_{Grfl.}(CTAB) = 3,91$ Moleküle $\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0$ mmol $\cdot\text{l}^{-1}$;

Tropfen der wässrigen Lösung in *n*-Dodecan

Insgesamt könnte aus den bisherigen Ergebnissen der *pendant capsule elastometry* rückgeschlossen werden, dass zwei unterschiedliche Arten irreversibler Veränderungen in den koagulierten Tensidfilmen auftreten. Denkbar wäre, dass es bereits beim Entzug geringer Flüssigkeitsvolumina zu mikroskopischen Veränderungen kommt, sodass veränderte Elastizitätsmoduln ermittelt werden, obwohl in den mikroskopischen Aufnahmen keine Veränderungen sichtbar sind. Werden große Mengen des inneren Flüssigkeitsvolumens entnommen, kommt es zu makroskopischen Veränderungen in der Kapselhülle durch Kontakt zwischen den Falten. In Folge dessen kommt es möglicherweise zu einem Aufbrechen der Kapselhülle und es können nur noch Eigenschaften eines Flüssigkeitstropfens ermittelt werden.

Aus den Ergebnissen anderer physikalisch-chemischer Methoden wurde geschlussfolgert, dass die freien Tensidmoleküle in der Volumenphase bei höheren Tensidkonzentrationen eine Rolle für die viskoelastischen Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme spielen. Daher sollte untersucht werden, ob solche Effekte auch an der gekrümmten Grenzfläche auftreten.

Im Anhang ist in **Abb. A39b** ein beispielhafter Verlauf der Elastizitätsmoduln und der POISSON-Zahlen während der Netzbildung, unter Verwendung einer höheren CTAB-Konzentration, dargestellt. Auffällig ist, dass dort negative POISSON-Zahlen im Bereich von $\nu_{2D} \approx -0,8 - -1$ ermittelt werden. Für die Schichtdicke werden Werte im Bereich von $d_s \approx 30-150$ nm bestimmt, die zwar, im Vergleich zu den Ergebnissen an der ebenen Wasser/Luft-Oberfläche, zu hoch erscheinen, jedoch nicht so stark davon abweichen, wie die ermittelten Schichtdicken bei geringerer CTAB-Grenzflächenkonzentration. Werden die Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen während der Volumenentzugs-/rückgabe-Zyklen, die nachfolgend in **Abb. 69a, b** dargestellt sind, betrachtet, fallen ebenfalls signifikante Unterschiede zu den Ergebnissen bei geringerer CTAB-Grenzflächenkonzentration auf. Im Bereich hoher relativer Volumina werden hohe Elastizitätsmoduln von etwa $E_{2D} \approx 3,5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt. Auffällig ist, dass in diesem Bereich negative POISSON-Zahlen zwischen $\nu_{2D} \approx -0,6$ und $\nu_{2D} \approx -1$ ermittelt werden. Somit können für die höhere CTAB-Grenzflächenkonzentration sowohl während der Netzbildung, als auch im Bereich geringer entnommener Volumina, Ergebnisse ermittelt werden, die sehr gut mit denen der Methode des rotierenden Tropfens (vgl. Tab. 1 und Tab. 2) vergleichbar sind. Für die Schichtdicke können innerhalb des Anfangsbereiches Werte von $d_s \approx 90 - 240$ nm ermittelt werden, sodass auch die Werte unter Verwendung der höheren Tensidkonzentration etwa um Faktor 10 zu groß erscheinen.

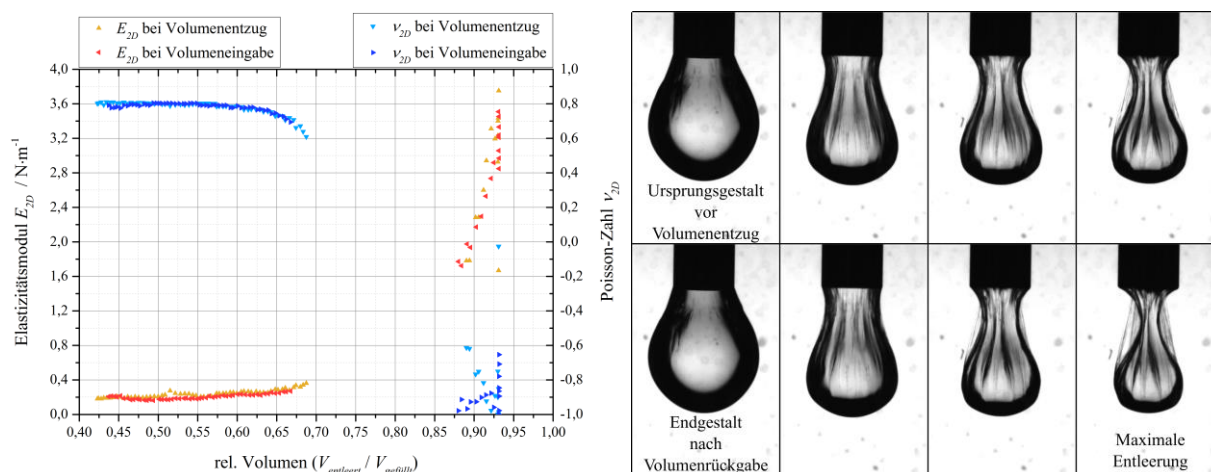


Abb. 69a, b: (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens während des 1.- ($\Delta V = \pm 10 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$) und (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen während des 4. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus ($\Delta V = \pm 12,5 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 35,2 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, Tropfen der wässrigen Lösung in *n*-Dodecan

Die Tatsache, dass im Bereich mittlerer relativer Volumina keine korrekte Analyse der Kapselkonturen durchgeführt werden kann, kann möglicherweise so interpretiert werden, dass zu Beginn der Volumenentnahme eine Kompression des koagulierten Tensidfilms innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches erfolgt. Mit zunehmender Deformation durch den fortschreitenden Volumenentzug wird ein Übergangsbereich erreicht, in dem Falten zum Abbau der auftretenden Spannungen gebildet werden und der, analog zur Scherrheologie, als Verlassen des linear-viskoelastischen Bereiches interpretiert werden kann. Im Bereich geringer relativer Volumina ist die Deformation der Kapselhülle so groß, dass die Eigenschaften eines flüssigen Tropfens ermittelt werden. Insgesamt können die Kurvenverläufe somit in guter Übereinstimmung zu den Amplituden-Tests der Scherrheologie und den Kompressionsexperimente am LANGMUIR-Trog interpretiert werden.

Darüber hinaus kann aus dem Verlauf des Volumenentnahme/-rückgabe-Zyklus geschlussfolgert werden, dass trotz des hohen Volumenentzugs, offenbar eine vollständig reversible Deformation der Kapsel stattfindet. Die ermittelten POISSON-Zahlen und Elastizitätsmoduln sind am Ende des Experimentes die gleichen, wie vor dem Volumenentzug. Möglicherweise kommt es durch die höhere Tensidkonzentration zu stabilisierenden Effekten durch die Anlagerung zusätzlicher Tensidmoleküle innerhalb des koagulierten Tensidfilms. Alternativ wäre denkbar, dass es, als Reaktion auf die irreversiblen Veränderungen „erster Art“, die für die geringen Tensidkonzentrationen vermutet werden, zu einer Art „Reparatur“-Effekt durch die zusätzlichen freien Tensidmoleküle in der Volumenphase kommt.

Untersuchungen an der gekrümmten Wasser/Luft-Oberfläche:

Ein besonderer Vorteil der Methode der *pendant capsule elastometry* ist die Möglichkeit die gekrümmte Wasser/Luft-Grenzfläche untersuchen zu können. Nachfolgend sind ausgewählte Ergebnisse für die Untersuchungen einer, in der Umgebungsatmosphäre hängenden, Kapsel dargestellt.

In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche kann die Bildung des koagulierten Tensidfilms sowohl über die mikroskopischen Aufnahmen (**Abb. 70b**), als auch über die ermittelten Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen (**Abb. 70a**), nachvollzogen werden. Auffällig ist, dass zu Beginn vergleichsweise hohe Elastizitätsmoduln im Bereich von $E_s \approx 1,5 - 2,0 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt werden und mit fortschreitender Netzbildung ein Absinken der Werte unter Annäherung an einen Plateauwert von etwa $E_s \approx 0,6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ zu beobachten ist. Die Elastizitätsmoduln sind, im Vergleich zu den Ergebnissen an der flüssig/flüssig-Grenzfläche bei gleicher CTAB-Grenzflächenkonzentration, deutlich geringer.

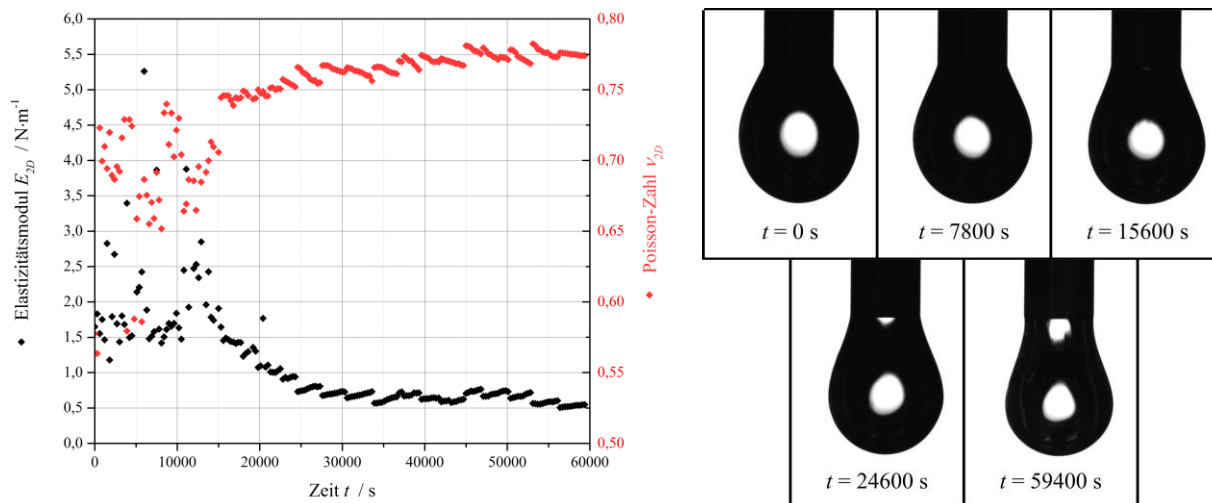


Abb. 70a, b: (a, links) Ermittelte Elastizitätsmodul und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit der Zeit und
 (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen, jeweils während der Netzwerkbildung;
 $c_{Grzfl.}(CTAB) = 35,2 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$; Tropfen der wässrigen Lösung in **Luft**

In den mikroskopischen Aufnahmen sind zunächst keine Veränderungen der Tropfenkontur festzustellen. Auf Grund der experimentellen Gegebenheiten können auch keine Aussagen darüber getroffen werden, ob bereits während der Netzwerkbildung Falten gebildet werden. Ab dem Zeitpunkt, ab dem die ermittelten Elastizitätsmoduln sinken und von einer festen Grenzflächenschicht als Kapselhülle ausgegangen wird, können auch signifikante Veränderungen der Kapselgestalt beobachtet werden (vgl. Abb. 70b, $t = 15600 \text{ s}$). Möglicherweise können die geringeren Elastizitätsmoduln über die auftretende Längsdehnung der Kapsel in senkrechter Richtung erklärt werden. Darüber hinaus erscheint die erhaltene Kapselkontur in den mikroskopischen Aufnahmen nicht achsensymmetrisch, dies kann jedoch auf Lichtreflektionen auf der Oberfläche zurückgeführt werden, denn die durchgeführten Analysen der Kapselkonturen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Kapselkontur.

Für die Schichtdicke können Werte im Bereich von $d_s \approx 4 - 45 \text{ nm}$ erhalten werden. Diese stimmen sehr gut mit den Schichtdicken, die unter Verwendung anderer physikalisch-chemischer Methoden (vgl. Kap. 5.1.1.2. und Kap. 5.1.1.3.) an der ebenen Wasser/Luft-Oberfläche ermittelt wurden, überein. Auf Basis dieser Erkenntnis könnte rückgeschlossen werden, dass die zuvor ermittelten Schichtdicken an den gekrümmten flüssig/flüssig-Grenzflächen möglicherweise doch nicht um Faktor 10 zu groß sind, sondern reale Werte für die Schichtdicke an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche liefern.

Im Verlauf der durchgeführten Volumenentnahme/-rückgabe-Zyklen können sowohl in den ermittelten Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen (nachfolgende **Abb. 71a**), als auch in den mikroskopischen Aufnahmen (**Abb. 71b**), deutliche Unterschiede zu den Experimenten an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche festgestellt werden.

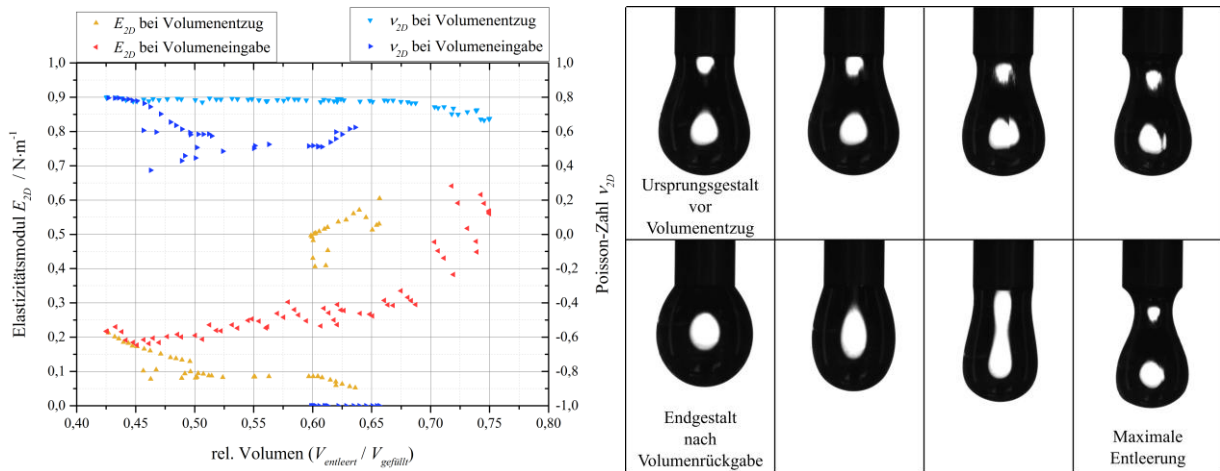


Abb. 71a, b: (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens

(b, rechts) mikroskopische Aufnahmen, jeweils während des **1. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus**

($\Delta V = \pm 5 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $c_{Grzfl.}(CTAB) = 35,22 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$;

Tropfen der wässrigen Lösung in Luft

Erwartungsgemäß werden zu Beginn des Volumenentzugs höhere Elastizitätsmoduln von $E_s \approx 0,55 - 0,6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt, bevor ein Absinken der Moduln mit fortschreitendem Volumenentzug festzustellen ist. In den mikroskopischen Aufnahmen der Kapselgestalt sind ebenfalls Veränderungen zu erkennen, wobei die Bildung der Falten nur in den Bereichen mit hellen Lichtreflektionen auf der Kapseloberfläche zu erahnen ist. Die ermittelten Schichtdicken liegen während des Volumenentzugs im Bereich von $d_s \approx 3 - 28 \text{ nm}$, sodass eine gute Übereinstimmung mit den, an der ebenen Wasser/Luft-Oberfläche ermittelten, Werten vorliegt.

Bei Rückgabe des inneren Flüssigkeitsvolumens können vollständig andere Kapselkonturen beobachtet werden. Darüber hinaus gleicht die resultierende Endgestalt der Kapsel eher einem Flüssigkeitstropfen, als der Kapsel vor dem Volumenentnahme/-rückgabe-Zyklus, sodass auch abweichende Elastizitätsmoduln ermittelt werden. Auffällig ist, dass die Werte mit fortschreitender Volumenrückgabe ansteigen. Auf Basis der Kapselgestalt könnte davon ausgegangen werden, dass der koagulierte Tensidfilm durch den Volumenentzug irreversibel zerstört wurde und nur noch ein reiner Flüssigkeitstropfen vorliegt. Die ansteigenden Elastizitätsmoduln würden dann zwar physikalisch-chemisch keinen Sinn ergeben, aber auch während der Netzbildung konnten für den anfänglichen Flüssigkeitstropfen höhere Elastizitätsmoduln, als für die spätere Kapsel, ermittelt werden.

Werden mit der gleichen Kapsel weitere Volumenentnahme/-rückgabe-Zyklen durchgeführt, können für den 4. Zyklus die nachfolgend in **Abb. 72a, b** dargestellten Ergebnisse erhalten werden. Da bei hohen relativen Volumina näherungsweise die ursprünglichen Elastizitätsmoduln von etwa $E_s \approx 0,5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ erhalten werden, kann geschlossen werden, dass in den vorherigen Zyklen keine irreversiblen Veränderungen des koagulierten Tensidfilms stattgefunden haben. Auffällig ist, dass sich die Gestalt der Kapsel zunächst scheinbar in Richtung der Ursprungsgestalt aus dem ersten Zyklus (vgl. vorherige Abb. 71b) entwickelt.

Ebenfalls auffällig ist, dass die ermittelten POISSON-Zahlen im Bereich konstanter Elastizitätsmoduln ebenfalls konstant bei Werten von $\nu_{2D} \approx -1$ liegen. Somit können zwar die Werte reproduziert werden, die bei gleicher Tensidkonzentration zuvor an der flüssig/flüssig-Grenzfläche (vgl. Abb. 69a) und über die Methode nach BARTHÈS-BIESEL (vgl. Tab. 1) erhalten wurden, dafür liegen die Werte nun, im Vergleich zum ersten Volumenentnahme/-rückgabe-Zyklus (vgl. Abb. 71a) dieser Kapsel, auf der vollständig anderen Seite des Wertespektrums für die POISSON-Zahl.

Ebenfalls auffällig sind die ermittelten Schichtdicken, die im Bereich von $d_s \approx 13 - 324 \text{ nm}$ liegen und somit signifikant größer als die Werte des ersten Volumenentnahme/-rückgabe-Zyklus sind. Dementsprechend liegt auch eine schlechtere Übereinstimmung zu den ermittelten Schichtdicken an der ebenen Wasser/Luft-Oberfläche vor.

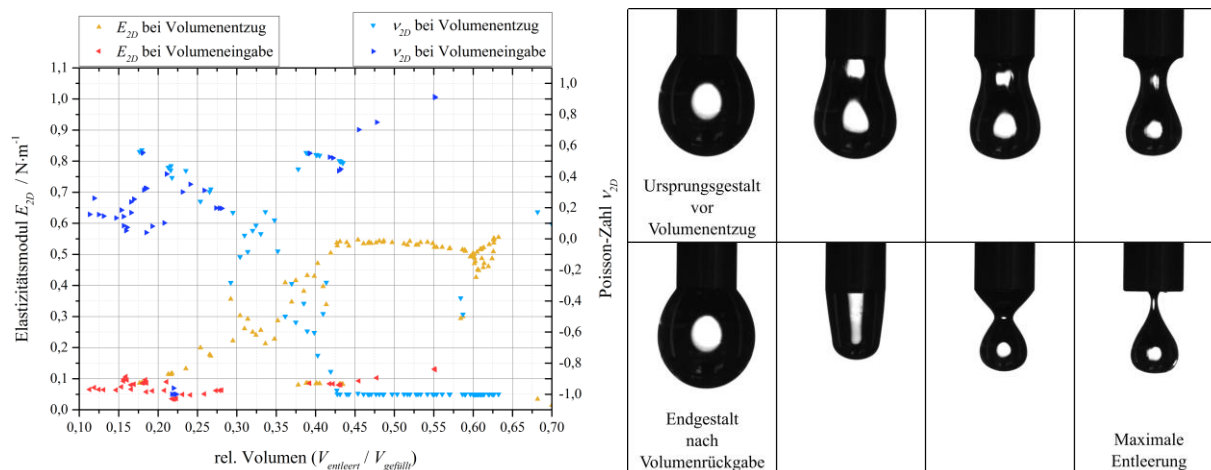


Abb. 72a, b: (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen, jeweils während des 4. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus ($\Delta V = \pm 10 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $c_{Grzfl.}(CTAB) = 35,2 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$;
 Tropfen der wässrigen Lösung in Luft

Bei Betrachtung der mikroskopischen Aufnahmen kann festgestellt werden, dass sich, insbesondere im Bereich maximaler Entleerung, signifikante Unterschiede zum Verhalten der Kapselhülle an der flüssig/flüssig-Grenzfläche ergeben.

Es kann vermutet werden, dass sich ein dünner „Kanal“ in der Kapselmitte bildet, durch den die wässrige Phase abgezogen wird. Diese Annahme kann darüber gestützt werden, dass nur das untere Kapselende außerhalb der Kanüle verbleibt. Der Rest der Kapsel wird scheinbar ins Innere der Kanüle eingezogen, sodass augenscheinlich eine immer kleiner werdende Kapsel erhalten wird, die nur über den dünnen „Kanal“ mit der Kanüle verbunden ist

Bei Rückgabe des inneren Flüssigkeitsvolumens kann festgestellt werden, dass es, analog zum Verhalten an der flüssig/flüssig-Grenzfläche, offenbar zu einem „Verkleben“ des koagulierten Tensidfilms während der maximalen Entleerung gekommen ist, denn das zurückgegebene Flüssigkeitsvolumen sammelt sich zunächst oberhalb der Kapsel. Mit zunehmendem Druck durch die Volumentrückgabe wird der „dünne Kanal“ offenbar wieder durchlässig und die Kapsel wird mit Flüssigkeit gefüllt. Am Ende des Experimentes wird eine Kapselgestalt erhalten, die dem Ursprungszustand dieses Volumenentnahme-/rückgabe-Zyklus gleicht und somit ebenfalls wie ein Flüssigkeitstropfen aussieht.

Kap. 5.1.3. Untersuchungen der Volumenphase

In den Untersuchungen an den ebenen und gekrümmten Grenzflächen wurden verschiedene Effekte beobachtet, die möglicherweise auf Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen und den Ionen des Salzes, auf Diffusionseffekte oder auf das Vorhandensein freier Tensidmoleküle innerhalb der Volumenphase zurückgeführt werden können. Zur Aufklärung solcher Prozesse erfolgte eine experimentelle Untersuchung der Volumenphase. Die verwendeten physikalisch-chemischen Methoden liefern, mit Ausnahme der Methode der dynamischen Lichtstreuung, keine direkten Informationen über die Vorgänge unterhalb der Wasser/Luft- bzw. der flüssig/flüssig-Grenzfläche. Daher mussten indirekt Rückschlüsse auf eventuell ablaufende Prozesse innerhalb der Volumenphase gezogen werden.

Untersuchung möglicher Verteilungseffekte der CTAB-Moleküle in der wässrigen und/oder organischen Phase:

In den scherrheologischen Messungen wurde festgestellt, dass insbesondere das Verhältnis zwischen Tensid- und Salzkonzentration für die Bildung koagulierter Tensidfilme entscheidend ist. Darüber hinaus kann vermutet werden, dass Tensid-Salz-Aggregate als Feststoff ausfallen, wenn eine der beiden Komponenten in deutlichem Überschuss vorliegt. Daher wurden aus scherrheologischen Messungen Proben der unteren wässrigen Phase und der oberen *n*-Dodecan-Phase entnommen und mit Hilfe der Methode des hängenden Tropfens auf ihre Ober- bzw. Grenzflächenspannung untersucht.

Nachfolgende **Abb. 73a** zeigt fotografische Aufnahmen der entnommenen Proben der CTAB- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Systeme. Die ermittelten Werte der Ober- und Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Probe und in Abhängigkeit davon, ob in der zugehörigen scherrheologischen Messung viskoelastische Eigenschaften detektiert wurden, sind in **Abb. 73b, c** dargestellt.

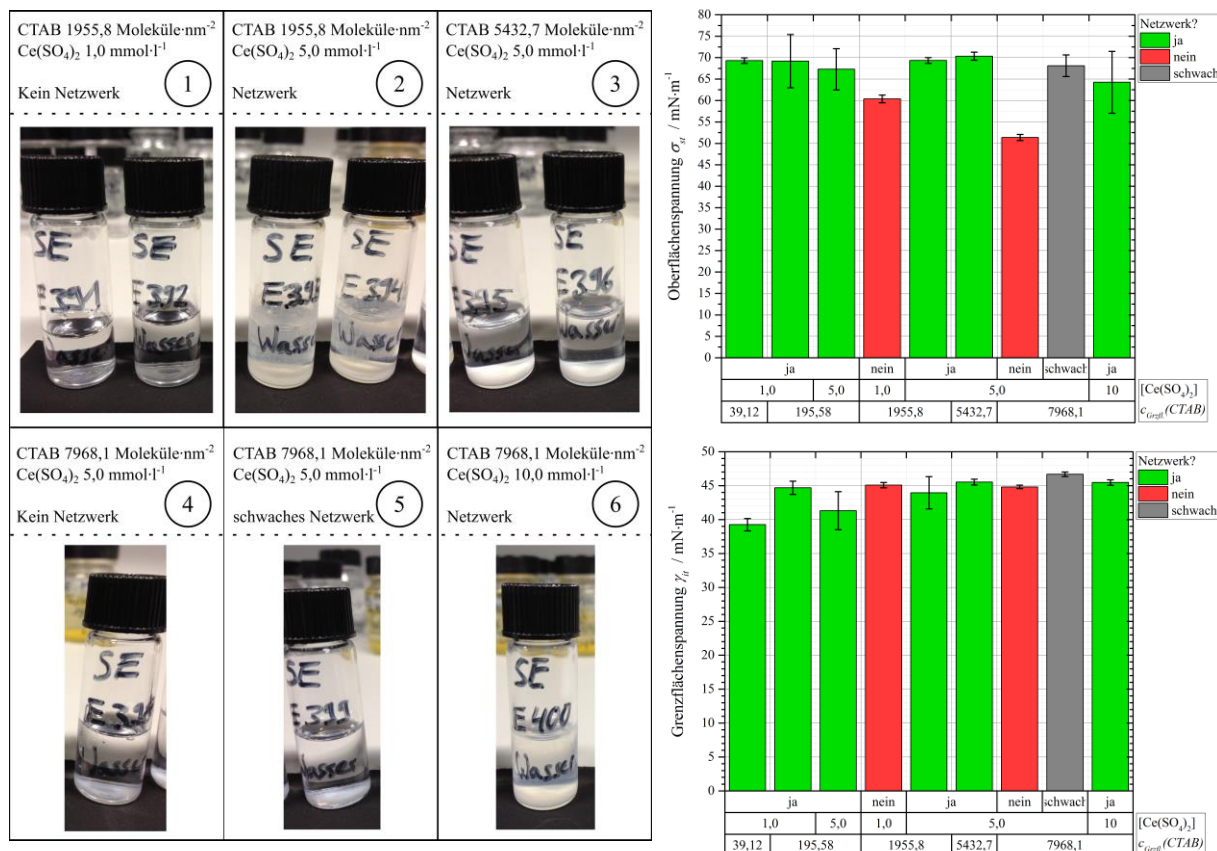


Abb. 73a-c: Proben aus scherrheologischen Messungen; **(a, links)** Fotografische Aufnahmen, **(b, o. re.)** ermittelte Oberflächenspannungen der Proben der wässrigen Phase und **(c, u. re.)** ermittelte Grenzflächenspannungen der Proben der organischen Phase; Analyse mittels Methode des hängenden Tropfens; $c_{Grfl.}(CTAB)$ in Moleküle·nm⁻², $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ in mmol·l⁻¹

Unter Berücksichtigung der Fehlerwerte kann festgestellt werden, dass für alle Proben der wässrigen Phase, für die die Bildung eines viskoelastischen Netzwerkes beobachtet (**Abb. 73b, grün**), Werte um 69 mN·m⁻¹ ermittelt werden. Somit kann rückgeschlossen werden, dass die Menge freier Tensidmoleküle innerhalb der Volumenphase gering gewesen ist. Andernfalls wären die amphiphilen Moleküle durch die Probenentnahme aufgenommen worden und, insbesondere durch die gleichzeitige Anwesenheit des Ce^{+IV} sulfats, wären herabgesetzte Oberflächenspannungswerte gemessen worden. Daher kann gleichzeitig angenommen werden, dass die Tensidmoleküle entweder im koagulierten Tensidfilm eingebunden sind, oder als Tensid-Salz-Aggregate ausgefallen sein müssen.

In guter Übereinstimmung dazu, kann in den fotografischen Aufnahmen (**Abb. 73a**; Bilder 2, 3 und 6) festgestellt werden, dass in den Proben, für die eine Netzwerkbildung beobachtet wurde, entweder ein weißer Niederschlag, oder eine deutliche Trübung der wässrigen Probe, zu sehen ist. Daher wird vermutet, dass es durch die starken Wechselwirkungen zwischen den CTAB-Molekülen und den Ionen des Salzes zu einer Aggregation und in Folge dessen zu einem ausfallen als unlöslicher Niederschlag kommt. Da gleichzeitig die Bildung koagulierter Tensidfilme beobachtet wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem Niederschlag nicht auch um Bruchstücke der Grenzflächenschichten handeln könnte.

Im Gegensatz dazu sind die Oberflächenspannungswerte für die Proben, für die keine Bildung viskoelastischer Grenzflächenschichten festgestellt wurde (**Abb. 73b, rot**) deutlich geringer. In Übereinstimmung mit der vorherigen Betrachtungsweise kann dies auf freie CTAB-Moleküle in der Volumenphase zurückgeführt werden.

Bei Betrachtung der Ergebnisse zu den Proben der organischen Phase (**Abb. 73c**) können, mit Ausnahme der 1. und 3. Probe und unter Berücksichtigung der Fehlerwerte, festgestellt werden, für alle Proben Grenzflächenspannungswerte im Bereich von $44 - 46 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt werden. Die Grenzflächenspannungswerte liegen somit nur geringfügig unter denen der reinen Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche (vgl. Abb. 60). Somit kann geschlussfolgert werden, dass kein signifikanter Übergang der CTAB-Moleküle aus der wässrigen Phase in die organische Phase stattfindet. Ein solcher Prozess kann daher als Ursache dafür, dass keine koagulierten Tensidfilme gebildet werden, ausgeschlossen werden. Die geringfügig reduzierten Grenzflächenspannungswerte können möglicherweise auf Verunreinigungen der Proben zurückgeführt werden, die im Verlauf der Präparation der scherrheologischen Messungen, während der Probenentnahme oder während der Präparation der tensiometrischen Messungen in die Proben gelangt sein können.

Die fotografischen Aufnahmen der Proben der organischen Phase zeigten stets klare Lösungen und sind daher nicht dargestellt.

Neben Ce^{+IV} sulfat wurde eine Vielzahl weiterer Salze in Kombination mit Cetyltrimethylammoniumbromid untersucht. Die Ergebnisse zu diesen Systemen werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit dargestellt und diskutiert. Auf Grund der thematischen Zugehörigkeit zur Untersuchung der Volumenphase sind in nachfolgenden **Abb. 74a, b** die Ober- und Grenzflächenspannungswerte ausgewählter Proben, die aus den scherrheologischen Messungen unter Verwendung verschiedener Salze entnommen wurden, dargestellt. Darüber sollte untersucht werden, ob in Abhängigkeit des Salzes Prozesse in der Volumenphase dafür entscheidend sind, ob koagulierte Tensidfilme gebildet werden, oder ob nicht.

Unter Berücksichtigung der Fehlerwerte können für alle Proben der wässrigen Phase, für die keine Bildung koagulierter Tensidfilme beobachtet wurde (**Abb. 74a, rot**), vergleichbare Oberflächenspannungswerte um $51 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt werden. Aus diesen signifikant reduzierten Werten der Oberflächenspannung kann rückgeschlossen werden, dass ein Großteil der Tensidmoleküle in den scherrheologischen Messungen frei in der Volumenphase vorgelegen haben muss. Offenbar ist es weder zur Bildung koagulierter Tensidfilme, noch zur Bildung von Tensid-Salz-Aggregaten und einem Ausfallen dieser als Niederschlag, gekommen.

Für die Oberflächenspannungen der wässrigen Proben, für die die Bildung viskoelastischer Grenzflächenschichten festgestellt wurde (**Abb. 74a, grün**), können tendenziell zwei Wertebereiche ermittelt werden. Entweder werden geringe Werte von etwa $51 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ oder weniger, oder hohe Werte oberhalb von $65 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt. Einerseits zeigt sich somit, dass die zuvor erhaltenen Ergebnisse für die CTAB- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Systeme (vgl. Abb. 73b) nicht auf alle untersuchten Tensid-Salz-Systeme zutreffen. Andererseits kann geschlussfolgert werden, dass geringe Oberflächenspannungswerte für die wässrigen Proben nicht auf die Bildung viskoelastischer Grenzflächenschichten rückschließen lassen. Darüber hinaus fällt insbesondere im Vergleich von Messungen gleicher Systeme, z.B. unter Verwendung von $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ oder MnSO_4 , auf, dass keine Unterschiede in Abhängigkeit der scherrheologischen Ergebnisse festgestellt werden können.

Zusammenfassend muss daher festgestellt werden, dass eine Untersuchung der Oberflächenspannungen nicht ausreicht, um abschätzen zu können, ob das untersuchte Tensid-Salz-System koagulierte Tensidfilme mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften bildet, oder ob nicht.

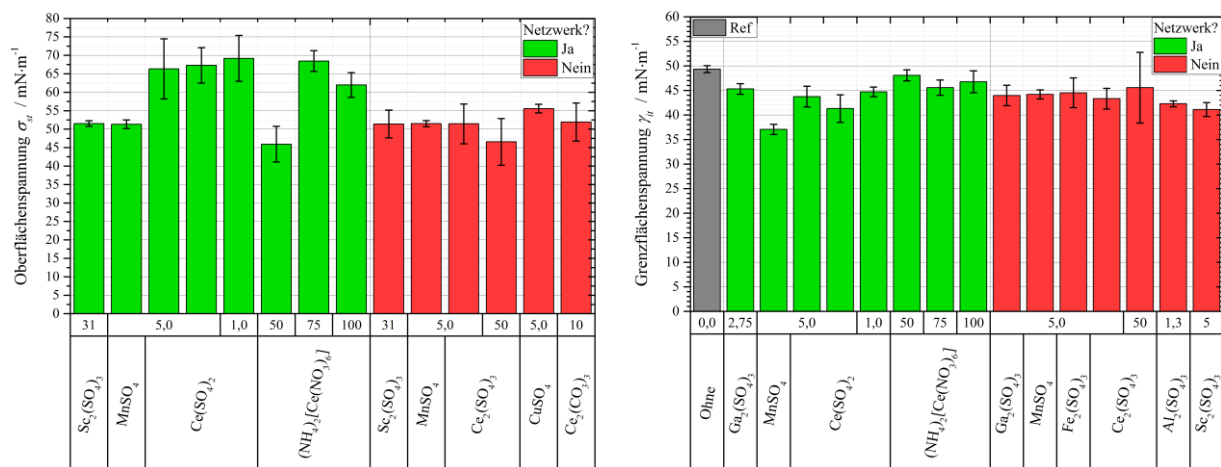


Abb. 74a, b: Proben aus scherrheologischen Messungen; **(a, links)** Ermittelte Oberflächenspannungen der Proben der wässrigen Phase und **(b, rechts)** ermittelte Grenzflächenspannungen der Proben der organischen Phase; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Salz}]$ in $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Analyse mittels Methode des hängenden Tropfens

Analog zu den Ergebnissen der CTAB-Cer^{+IV}sulfat-Systeme (Abb. 74b), können auf Basis der Grenzflächenspannungswerte für die Proben der organischen Phasen keine Aussagen über die Tendenz zur Bildung koagulierter Tensidfilme getroffen werden. Darüber hinaus kann eine geringfügige Diffusion der CTAB-Moleküle, aus der wässrigen Phase in die organische Phase, weder verifiziert, noch ausgeschlossen werden, da die verringerten Grenzflächenspannungswerte möglicherweise auf Verunreinigungen der Proben in Folge der Vielzahl der Arbeitsschritte zurückzuführen sind.

Untersuchung der Volumenphase auf Partikel und Tensid-Salz-Aggregate über die Analyse der dynamischen Lichtstreuung:

Zusätzlich zur indirekten Betrachtung der Volumenphase über Messungen der Ober- und Grenzflächenspannungen, erfolgte eine direkte Untersuchung der Volumenphase über Messungen der dynamischen Lichtstreuung. Über die Analyse der dynamischen Lichtstreuungsintensität sollten die, auf Basis der Ergebnisse der anderen physikalisch-chemischen Methoden vermuteten, Aggregationsprozesse durch Wechselwirkungen zwischen den CTAB-Molekülen und dem Cer^{+IV}sulfat untersucht werden. Teilweise sind die Messungen, die zu den dargestellten Ergebnissen führten, bereits im Rahmen meiner Masterarbeit durchgeführt worden. Aus Gründen der Vollständigkeit und auf Basis der Gesamtheit der erhaltenen Ergebnisse sollen die Daten an dieser Stelle erneut diskutiert werden.¹⁷¹

Nachfolgende **Abb. 75a, b** zeigen die ermittelten hydrodynamischen Durchmesser und Polydispersitätsindizes in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung. Die gewählten Volumenkonzentrationen orientierten sich an den scherrheologischen Messungen. Dargestellt sind nur Ergebnisse aus Messungen, die die Qualitätskriterien der zugehörigen Analysesoftware erfüllten. Für viele der untersuchten Systeme wurden die Qualitätskriterien auf Grund von Sedimentationsprozessen oder wegen geringer Streuintensitäten nicht erfüllt. Interessanterweise können daraus bereits erste Rückschlüsse auf die Volumenphase gezogen werden. Falls in der Probe Sedimentationsprozesse detektiert werden, kann möglicherweise von der Bildung von Tensid-Salz-Aggregaten, die als Niederschlag ausfallen, ausgegangen werden. Eine zu geringe Streuintensität könnte wiederum so interpretiert werden, dass überhaupt keine Tensid-Salz-Aggregate in der Volumenphase gebildet werden.

Für die Messungen bei geringer Tensidkonzentration von $5,4 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ werden durch Zugabe des Cer^{+IV}sulfats Partikelgrößen von etwa 210 – 220 nm ermittelt. Denkbar wäre, dass es sich dabei um Tensid-Salz-Aggregate handelt. Interessanterweise zeigen sowohl die beiden Messungen der geringen Tensidkonzentration, als auch die Messung der hohen Tensidkonzentration bei hoher Salzkonzentration, solche Partikelgrößen. Somit könnte geschlussfolgert werden, dass es sich bei den ermittelten Werten um 200 nm um die thermodynamisch oder entropisch bevorzugte Größe der Tensid-Salz-Aggregate handelt.

Unter Berücksichtigung dieser Betrachtungsweise, könnten die hohen Durchmesser für die Messung der hohen Tensidkonzentration, bei gleichzeitig geringer Salzkonzentration, so interpretiert werden, dass es durch den Überschuss amphiphiler Moleküle zur Bildung von Aggregaten mit einer anderen Struktur, oder zu einer Zusammenlagerung von kleineren Aggregaten, kommt.

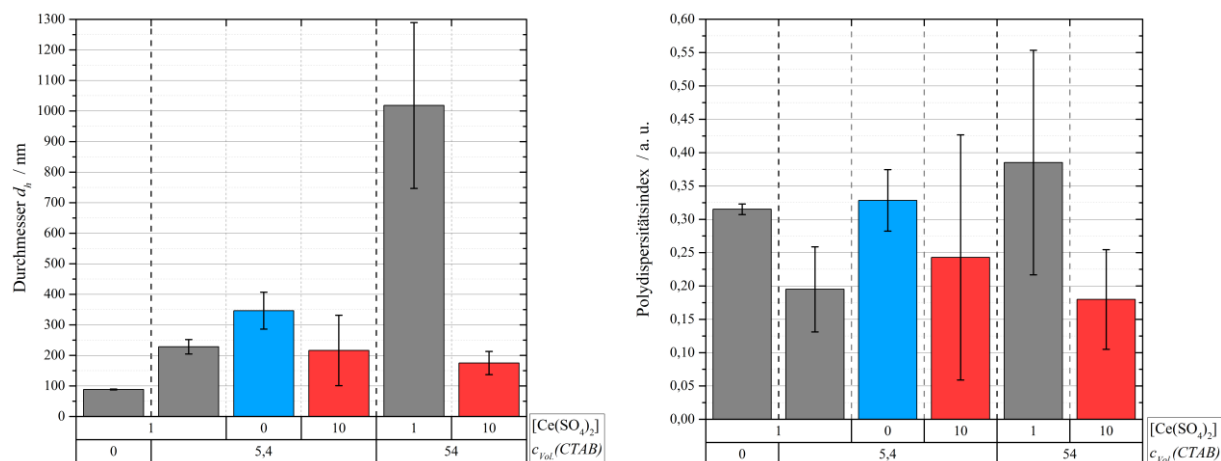


Abb. 75a, b: (a, links) Ermittelte hydrodynamische Durchmesser und (b, rechts) Polydispersitätsindizes in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung; $c_{Vol}(CTAB)$ in $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $[Ce(SO_4)_2]$ in $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

Bei Betrachtung der ermittelten hydrodynamischen Durchmesser fällt jedoch auch auf, dass sowohl für die Messung der reinen CTAB-Lösung, als auch für die reine $Ce(SO_4)_2$ -Lösung, Werte von 350 nm bzw. 90 nm ermittelt werden. Für die Salzlösung könnte dies möglicherweise so erklärt werden, dass einzelne Salzkristalle nicht vollständig gelöst waren oder geringe Mengen an Verunreinigungen in Form unlöslicher Salze in der Lösung vorlagen. Für die Tensidlösung ist eine Interpretation der Ergebnisse schwierig. Da die Konzentration der Lösung mit $5,4 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ deutlich unterhalb der experimentell ermittelten kritischen Mizellbildungskonzentration von etwa $0,9 - 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ liegt (vgl. Abb. 58), kann die Bildung von Mizellen ausgeschlossen werden.

In Untersuchungen mittels Methode der dynamischen Lichtstreuung in Abhängigkeit des pH-Wertes der wässrigen Lösung können Ergebnisse erhalten werden, die tendenziell gut mit den erhaltenen scherrheologischen Ergebnissen in Abhängigkeit des pH-Wertes (vgl. Abb. A12a, b) korreliert werden können. Auf Grund der schwierigen Interpretation der ermittelten Durchmesser sind diese Daten jedoch nur im Anhang in **Abb. A40a, b** dargestellt.

Die Volumenphasen der Tensid-Salz-Systeme sollten in zukünftigen Arbeiten jedoch genauer untersucht werden.

Kap. 5.2. Koagulierte Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid

(CTAB) und Ammoniumcer^{+IV}nitrat ((NH₄)₂[Ce(NO₃)₆])

Parallel zur umfassenden Charakterisierung der koagulierten Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid und Cer^{+IV}sulfat, erfolgte eine eingehende experimentelle Betrachtung unter Verwendung eines anderen kommerziell erhältlichen Cer^{+IV}-Salzes, dem Ammoniumcer^{+IV}nitrat. Dadurch sollte erstens untersucht werden, ob Cer^{+IV}sulfat eine besondere Rolle zur Bildung koagulierter Tensidfilme einnimmt, und zweitens wird ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der physikalisch-chemischen Untersuchungen in Abhängigkeit der Gegenionen möglich. Ein signifikanter Teil der experimentellen Ausarbeitung dieses Kapitels erfolgte im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn B. KRUSE.¹⁹⁴

Tensiometrische Messungen nach WILHELMY in Abhängigkeit der Salzkonzentration:

In den tensiometrischen Messungen unter Verwendung von Cer^{+IV}sulfat (vgl. Abb. 57) wurde ein möglicher Zusammenhang zwischen der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Salzkonzentration und der Bildung koagulierter Tensidfilme festgestellt. Daher erfolgte unter Verwendung des Ammoniumcer^{+IV}nitrat zuerst eine konzentrationsabhängige Untersuchung mittels WILHELMY-Plattenmethode. Nachfolgende **Abb. 76a** zeigt die ermittelten Oberflächenspannungswerte, bei denen es sich entweder um die Plateauwerte oder, falls vorhanden, um die Werte der Minima handelt. In **Abb. 76b** sind die zeitabhängigen Verläufe für ausgewählte Salzkonzentrationen dargestellt.

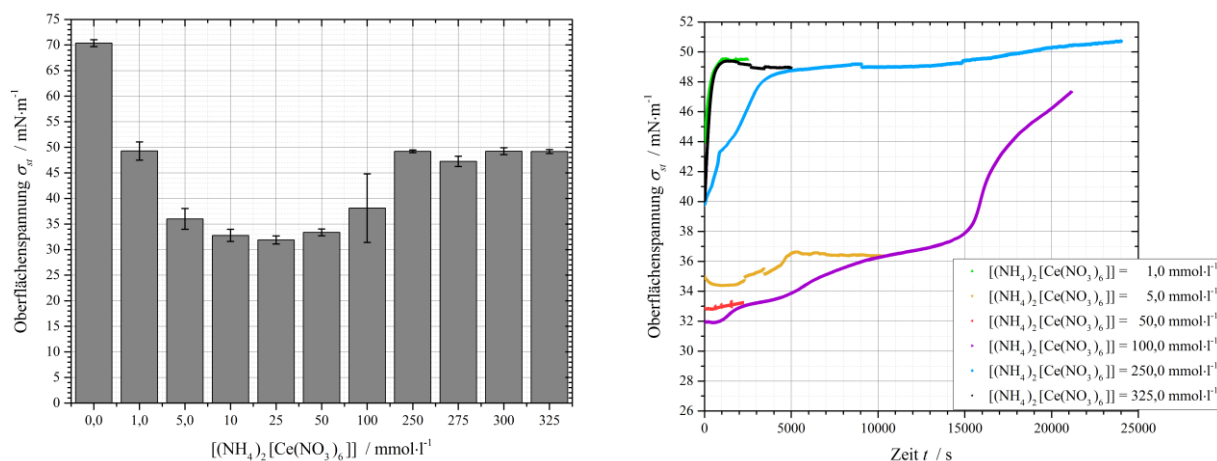


Abb. 76a, b: (a, links) Oberflächenspannung und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, jeweils in Abhängigkeit der $[(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]]$ -Konzentration;

$$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle·nm}^{-2} \text{ an der Wasser/Luft-Oberfläche}$$

Mit steigender Konzentration des Ammoniumcer^{+IV}nitrats sinken die Oberflächenspannungswerte zunehmend ab. Auffällig ist, dass bei einer Konzentration von $25,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ein Minimum der konzentrationsabhängigen Oberflächenspannung durchlaufen wird, da bei weiterer Erhöhung der Salzkonzentration die Oberflächenspannung wieder ansteigt. Ab einer Konzentration von etwa $250 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ wird ein Plateaubereich erreicht. Möglicherweise könnte dies so interpretiert werden, dass bei einer Konzentration von $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ die maximale Packungsdichte der CTAB-Moleküle in der Adsorptionsschicht an der Oberfläche erreicht wird. Der Anstieg der Oberflächenspannung bei weiterer Konzentrationserhöhung könnte darauf zurückzuführen sein, dass auf Grund verstärkter Tensid-Salz-Wechselwirkungen in der Volumenphase weniger Tensidmoleküle an die Oberfläche diffundieren. Eine alternative Ursache für eine geringere Packungsdichte könnte eine verstärkte Anlagerung des Salzes an den Tensidmolekülen der Adsorptionsschicht sein.

Unter Berücksichtigung der zeitabhängigen Kurvenverläufe (Abb. 76b) kann darüber hinaus von der Bildung koagulierter Tensidfilme ausgegangen werden. Für die geringste Salzkonzentration (grün) wird ein unauffälliger Verlauf erhalten, da der Anstieg der Oberflächenspannung zu Beginn auf die Probenpräparation und die darauffolgende Verteilung der CTAB-Moleküle innerhalb des Probenvolumens zurückgeführt wird. Im Gegensatz dazu zeigt bereits die nächst höhere Salzkonzentration (gelb) eine deutlich geringere Oberflächenspannung und einen „unsauberen“ Kurvenverlauf.

Für die Messungen bei einer Konzentration von $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (violett) können besonders auffällige zeitabhängige Verläufe ermittelt werden. Möglicherweise kann der starke Anstieg der Werte, ab Zeiten von etwa 15.000 s , auf die Bildung eines koagulierten zurückgeführt werden. Ebenfalls ab dieser Konzentration können in den Experimenten mit bloßem Auge weiße „Schlieren“ und ein flockiger weißer Niederschlag (siehe Anhang **Abb. A41**) beobachtet werden. Mit steigender Ammoniumcer^{+IV}nitrat-Konzentration kann eine verstärkte Bildung dieses Niederschlags festgestellt werden, sodass darüber erklärbar sein könnte, warum die zeitabhängigen Kurvenverläufe bei sehr hohen Salzkonzentrationen (blau, schwarz) denen der niedrigsten Konzentration (gelb) gleichen. Auffällig ist, dass dieser weiße Feststoff nicht absinkt, sondern als „schwebend“ zu beschreiben ist. Vermutlich steht dieser Niederschlag auch in Zusammenhang mit dem Plateaubereich der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Salzkonzentration. Denkbar wäre, dass die erhöhte Salzkonzentration keinen effektiven Einfluss auf die koagulierten Tensidfilme hat, sondern dass, durch verstärkte Tensid-Salz-Wechselwirkungen innerhalb der Volumenphase, vermehrt Tensid-Salz-Aggregate gebildet werden und diese als weißer Feststoff ausflocken.

Viskoelastische Eigenschaften aus scherrheologischen Messungen:

Auf Basis der tensiometrischen Messungen kann die Bildung koagulierter Tensidfilme bei $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ -Konzentrationen oberhalb von $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ vermutet werden, sodass die scherrheologische Untersuchungen in diesem Konzentrationsbereich erfolgten. Nachfolgende **Abb. 77** zeigt die ermittelten Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der Salzkonzentration an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Schermoduln lässt sich gut mit dem Verlauf der Oberflächenspannungswerte in Abhängigkeit der Salzkonzentration korrelieren. Für die geringste Konzentration von $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ werden keine viskoelastischen Grenzflächenschichten erhalten. Beginnend bei einer Konzentration von $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, werden zunächst geringe Moduln detektiert, bevor mit steigender Salzkonzentration höhere Schermoduln ermittelt werden. Somit wird die Vermutung, dass der Anstieg der Oberflächenspannungswerte mit steigender Salzkonzentration auf die Bildung koagulierter Tensidfilme zurückzuführen ist, bestätigt.

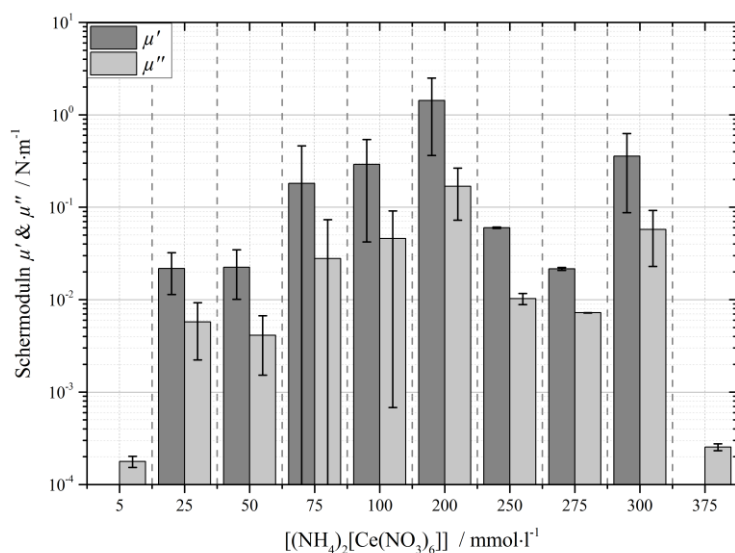


Abb. 77: Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ -Konzentration;

$$c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2} \text{ an der Wasser}/n\text{-Dodecan-Grenzfläche}$$

Bei einer Konzentration von etwa $200 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ können die höchsten Schermoduln ermittelt werden. Denkbar wäre, dass bei dieser Konzentration auch der Plateaubereich in der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannungswerte beginnt. Bei Salzkonzentrationen oberhalb von $300 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ können keine Grenzflächenschichten mit vorrangig elastischen Eigenschaften mehr beobachtet werden. Vermutlich liegt bei diesen Konzentrationen so viel Salz in der wässrigen Phase vor, dass auf Grund der Wechselwirkungen mit den Tensidmolekülen nicht mehr genug freie CTAB-Moleküle zur Anlagerung an der Oberfläche zur Verfügung stehen.

Unter Berücksichtigung der linear-viskoelastischen Bereiche, die im Anhang in **Abb. A42a** dargestellt sind, kann ein Zusammenhang zwischen den viskoelastischen Eigenschaften und der Kristallinität der koagulierten Tensidfilme festgestellt werden. Im Bereich geringer Salzkonzentrationen sind die LVE-Bereiche größer, sodass von einem weniger kristallinen Netzwerk ausgegangen werden kann und in Folge dessen geringere Schermoduln erhalten werden. Bei einer Konzentration von $200 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, für die die höchsten Schermoduln erhalten werden, wird nur ein sehr kleiner LVE-Bereich ermittelt. Insgesamt kann daraus geschlussfolgert werden, dass die Höhe des Kristallinitätsgrads der koagulierten Tensidfilme für die viskoelastischen Eigenschaften von maßgeblicher Bedeutung ist.

Darüber hinaus werden unter Verwendung von Ammoniumcer^{+IV}nitrat deutlich größere Fehlerwerte für die scherrheologischen Ergebnisse ermittelt. Möglicherweise kann diese Beobachtung auf zwei Faktoren zurückgeführt werden. Einerseits konnten insbesondere für die Konzentrationen in den „Grenzbereichen“ der netzwerkbildenden Konzentrationen stark variierende Werte für die Schermoduln ermittelt werden (siehe Anhang **Abb. A43b**). Zweitens konnten teilweise erst nach sehr langen Zeiten der Netzbildung Plateauwerte für die viskoelastischen Parameter ermittelt werden (siehe Anhang **Abb. A43a**). Vermutlich lassen sich auch die niedrigeren Schermoduln bei Salzkonzentrationen von 250 und 275 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ auf diese Beobachtungen zurückführen.

Zusätzlich zur Betrachtung der viskoelastischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Ammoniumcer^{+IV}nitrat-Konzentration, erfolgte für ausgewählte Salzkonzentrationen auch ein Vergleich zwischen der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche und der Wasser/Luft-Oberfläche. Dies war insbesondere für die darauffolgenden Untersuchungen mittels Röntgenreflektometrie und für die Messungen am LANGMUIR-Trog von Interesse, da diese Methoden nur an der Wasser/Luft-Oberfläche genutzt werden können. Nachfolgende **Abb. 78** zeigt die Plateau-Schermoduln für den Vergleich der Grenzfläche.

Auffällig ist, dass an der flüssig/flüssig-Grenzfläche grundsätzlich höhere Werte erhalten werden und dass für die geringe Konzentration von $50 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche keine elastischen Eigenschaften ermittelt werden. Dies ist insbesondere im Vergleich zu den Ergebnissen unter Verwendung von Cer^{+IV}sulfat auffällig, denn dort konnten an der Wasser/Luft-Oberfläche vergleichbare oder sogar leicht höhere Schermoduln als an der flüssig/flüssig-Grenzfläche ermittelt werden (vgl. Abb. 30).

Für die Abhängigkeit der Schermoduln von der Salzkonzentration wird an der Wasser/Luft-Oberfläche der gleiche Zusammenhang wie an der flüssig/flüssig-Grenzfläche ermittelt. Wie bereits für die Ergebnisse unter Verwendung von Cer^{+IV}sulfat diskutiert, kann dies vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass die Übersichtung der wässrigen Phase mit dem

organischen Lösungsmittel keinen signifikanten Einfluss auf die koagulierten Tensidfilme hat, wenn die CTAB-Konzentration ausreichend hoch ist. Warum unter Verwendung von Ammoniumcer^{IV}nitrat trotz dessen an der flüssig/flüssig-Grenzfläche etwa um Faktor 10 höhere Schermoduln ermittelt werden, kann auf Basis der vorliegenden Daten nicht eindeutig aufgeklärt werden. Da an der Wasser/Luft-Oberfläche höhere Werte für die LVE-Bereiche ermittelt werden (siehe Anhang Abb. A42), könnte rückgeschlossen werden, dass der Kristallinitätsgrad der koagulierten Tensidfilme an der flüssig/flüssig-Grenzfläche höher ist und in Folge dessen auch die Plateau-Schermoduln höher sind. Diese Vermutung sollte im Rahmen zukünftiger Arbeiten mit geeigneten physikalisch-chemischen Methoden untersucht werden.

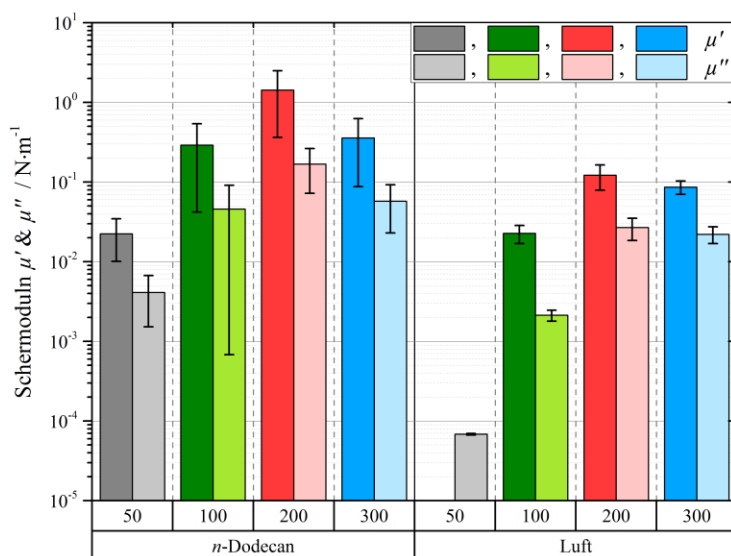


Abb. 78: Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der Grenzfläche für verschiedene $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]]$ -Konzentrationen (in $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$); $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

In den Ergebnissen der scherrheologischen Messungen in Abhängigkeit der Kreisfrequenz (siehe Anhang **Abb. A44a** und **Abb. A45a**) können als geringfügige Auffälligkeit nur die Werte der Schermoduln bei Kreisfrequenzen unterhalb von etwa $0,05 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ und oberhalb von etwa $20 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ genannt werden. In diesen Bereichen kann zwar eine Annäherung der Speicher- und Verlustmoduln beobachtet werden, jedoch kann sowohl in den Messungen an der flüssig/flüssig-Grenzfläche, als auch in den Messungen an der Wasser/Luft-Oberfläche, in den untersuchten Frequenzbereichen von permanent verknüpften Netzwerken gesprochen werden. Aus den Experimenten bei variierender Scherdeformation (siehe Anhang **Abb. A44b** und **Abb. A45b**) können für beide Grenzflächen gut interpretierbare Verläufe der Schermoduln erhalten werden, aus denen eine exakte Bestimmung der LVE-Bereiche erfolgen kann.

Untersuchung des Schichtaufbaus an der Wasser/Luft-Grenzfläche per Röntgenreflektometrie:

Um eventuelle Unterschiede im Aufbau der koagulierten Tensidfilme in Abhängigkeit des verwendeten Salzes aufklären zu können, wurde die Methode der Röntgenreflektometrie genutzt. Dazu wurden die drei Ammoniumcer^{+IV}nitrat-Konzentrationen von 5, 50 und 100 mmol·l⁻¹ untersucht. Somit wurde jeweils ein System betrachtet, für das die Bildung eines koagulierten Tensidfilms garantiert bzw. garantiert nicht erfolgt und zusätzlich wurde ein System im Grenzbereich der Konzentrationsabhängigkeit betrachtet. Aus diesen Messungen konnten die, nachfolgend in **Abb. 79a, b** und **Abb. 80** dargestellten, Elektronendichteprofile an der Wasser/Luft-Grenzfläche berechnet werden. Die experimentellen Reflektivitätsdaten sind im Anhang in **Abb. A46a-c** dargestellt. Die Auswertung aller gemessenen Reflektivitätsintensitäten wurde in Kooperation mit Herrn Dr. M. PAULUS, DELTA/Experimentelle Physik I, an der Technischen Universität Dortmund durchgeführt.

In Übereinstimmung mit der Interpretation der tensiometrischen Messungen und den scherrheologischen Ergebnissen wird für die geringste Konzentration von 5,0 mmol·l⁻¹ (Abb. 79a) ein Elektronendichteprofil ermittelt, das nur eine erhöhte Oberflächenrauigkeit von etwa 5 Å zeigt. Zwar kann von einer Adsorptionsschicht amphiphiler Moleküle ausgegangen werden, diese lässt sich in Folge der geringen Elektronendichte der CTAB-Moleküle jedoch auch nach etwa 22 Stunden nicht eindeutig vermessen.

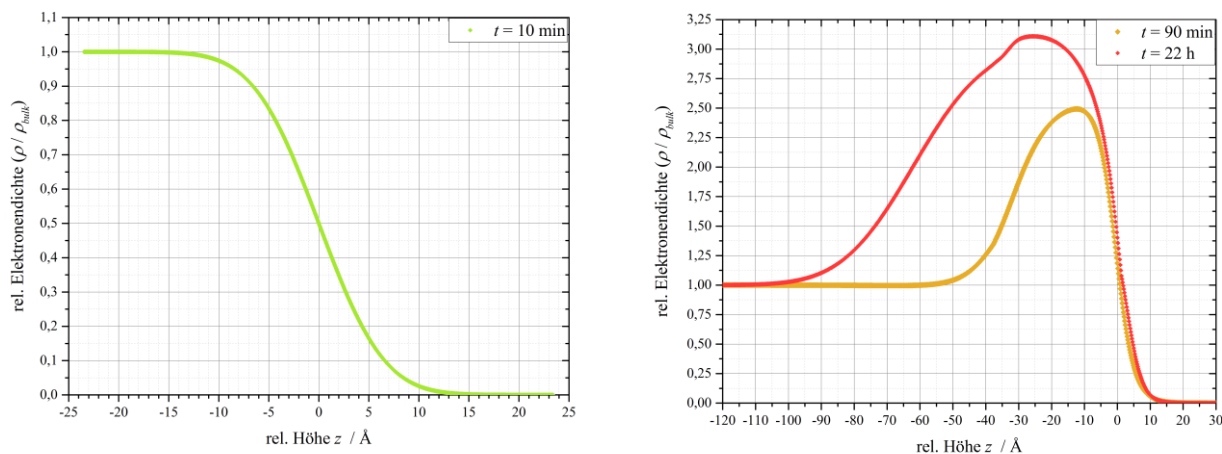


Abb. 79a, b: Berechnete Elektronendichteprofile an der Wasser/Luft-Oberfläche;

(a, links) $c_{Grzfl.}(CTAB) = 176 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 5,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und

(b, rechts) $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 100 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

Für die höchste Konzentration von 100 mmol·l⁻¹ (Abb. 79b) kann die Ausbildung einer Grenzflächenschicht mit hohen Elektronendichten und einer starken Zeitabhängigkeit beobachtet werden.

Während der ersten Reflektivitätsmessung nach etwa 10 min änderte sich die Schicht so stark, dass auf Basis der gemessenen Reflektivitätsdaten (siehe Anhang **Abb. A46b**, grün) kein Elektronendichteprofil ermittelt werden kann. Zwar können in den Reflektivitätsdaten BRAGG-Reflexe, die für einen periodischen Aufbau der Grenzflächenschicht sprechend würden, identifiziert werden, diese verschwinden jedoch mit fortschreitender Zeit der Netzwerkbildung. Nach 90 min (gelb) befindet sich der koagulierte Tensidfilm in einem ausreichend stabilen Zustand, sodass ein Elektronendichteprofil erhalten werden kann, das die Ausbildung einer Schicht mit hoher Elektronendichte und einer Dicke von etwa 6 nm zeigt. Somit werden für die relative Elektronendichte und die Schichtdicke vergleichbare Ergebnisse zu den Messungen unter Verwendung von Ce^{+IV} sulfat (vgl. Kap. 5.1.1.3.) erhalten. Mit fortschreitender Zeit steigt die Schichtdicke auf Werte von etwa $d_H \approx 10$ nm an. Aus der hohen relativen Elektronendichte könnte geschlossen werden, dass es unter Verwendung von Ammonium Ce^{+IV} nitrat zu einer verstärkten Anlagerung des Salzes kommt und, durch Zusammenlagerung der Ionen des Salzes, möglicherweise ein kristalliner Bereich mit einer höheren Packungsdichte gebildet wird. Da auch die Schichtdicke signifikant höher ist, könnte zusätzlich auch ein vermehrter Einbau von CTAB-Molekülen in den koagulierten Tensidfilm vermutet werden.

Ergebnisse von besonderem Interesse konnten unter Verwendung der mittleren Ammonium Ce^{+IV} nitrat-Konzentration von $50 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ erhalten werden. Nachfolgende **Abb. 80** zeigt die ermittelten Elektronendichteprofile für verschiedene Zeiten der Netzwerkbildung. Die experimentellen Reflektivitätsdaten sind im Anhang in **Abb. A46c** dargestellt.

Bereits nach etwa 10 min (grün) kann ein Elektronendichteprofil ermittelt werden, das einen periodischen Aufbau des koagulierten Tensidfilms senkrecht zur Oberfläche zeigt. Mit fortschreitender Zeit können nur geringfügige Verschiebungen der Minima und Maxima entlang der relativen Höhe festgestellt werden. Parallel dazu kann innerhalb der ersten 120 min ein Anstieg der Elektronendichte festgestellt werden, der, analog zur Interpretation der bisherigen Elektronendichteprofile, auf eine höhere Packungsdichte zurückgeführt wird. Offenbar wird die höhere Packungsdichte jedoch nicht durch eine fortschreitende Anlagerung des Salzes oder der CTAB-Molekülen bewirkt, da sich der vertikale Schichtaufbau nicht ändert. Stattdessen kommt es möglicherweise zu einer Diffusion der Komponenten seitlich in die Grenzflächenschicht. Denkbar wäre auch, dass es durch die Bildung des koagulierten Tensidfilms auf der gesamten Oberfläche zu einer seitlichen Kompression kommt, sodass die Packungsdichte erhöht wird.

Nach etwa 22 Stunden (rot) werden Elektronendichten erhalten, die vergleichbar zu den anderen Elektronendichteprofilen der koagulierten Tensidfilme sind. Im Gegensatz zu diesen wird jedoch eine signifikant erhöhte Schichtdicke von etwa $d_H \approx 27$ nm ermittelt. Betrachtet man die einzelnen Abschnitte des Elektronendichteprofiles, kann eine gute Korrelation mit einer Grenzflächenschicht erfolgen, die abwechselnd aus Bereichen vorrangig aus Ammonium Ce^{+IV} nitrat und einer Doppelschicht aus CTAB-Molekülen aufgebaut ist.

Die Abstände zwischen den Minima bzw. Maxima liegen jeweils im Bereich von 50 – 70 Å, was sehr gut mit den Maßen einer Doppelschicht übereinstimmt. Die variierenden relativen Elektronendichten der Minima können möglicherweise auf die laterale Mittelung bei der Methode der Röntgenreflektometrie zurückgeführt werden. Dementsprechend könnte in den Bereichen, in denen die Minima sehr niedrige Elektronendichten aufweisen, ein breiterer Bereich aus einer CTAB-Doppelschicht vorgelegen haben. In den Bereichen, in denen die Minima höhere Elektronendichten aufweisen, könnte es zu einer Mittelung über einen Bereich aus CTAB-Doppelschicht und Ammoniumcer^{+IV}nitrat gekommen sein.

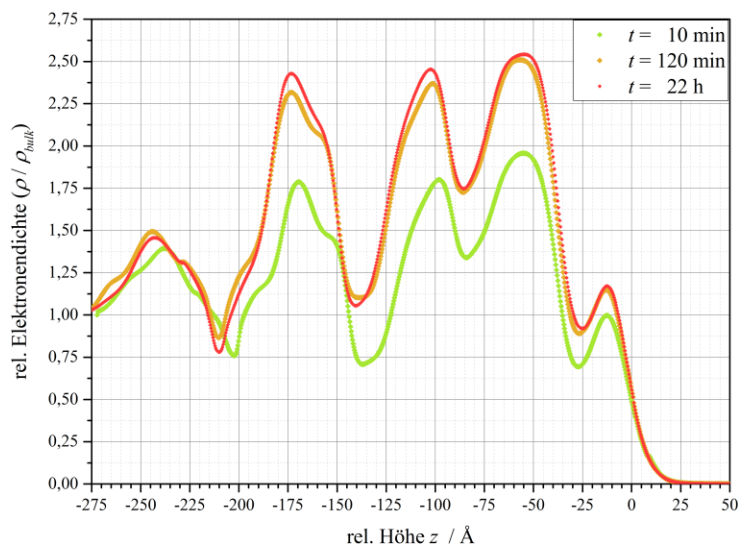


Abb. 80: Berechnete Elektronendichteprofile an der Wasser/Luft-Oberfläche für verschiedene Zeiten der Netzwerkbildung; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 192 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 50 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

Grundsätzlich kann nicht gesagt werden kann, ob es sich bei diesem Elektronendichteprofil um ein charakteristisches Profil für die mittlere Salzkonzentration von $50 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ handelt, oder ob ein solcher Schichtaufbau auch unter Verwendung höherer Konzentrationen vorliegt. Auf Basis der Reflektivitätsdaten für die höchste Konzentration nach etwa 10 min (vgl. Anhang Abb. A46b, grün) wäre dies zu vermuten. Da bei der Röntgenreflektometrie lateral über einen Flächenausschnitt gemittelt wird, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Information über den periodischen Aufbau der Schicht durch die Flächenmittelung verloren geht, da der Ordnungszustand des koagulierten Tensidfilms zu gering ist.

Untersuchungen am LANGMUIR-Trog:

Parallel zu den Untersuchungen des vertikalen Schichtaufbaus über die Methode der Röntgenreflektometrie, erfolgte eine Betrachtung der koagulierten Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid und Ammoniumcer^{+IV} nitrat über Experimente am LANGMUIR-Trog. Erneut wurden die drei Konzentrationen von 5, 50 und 100 mmol·l⁻¹ untersucht, sodass mögliche Zusammenhänge zwischen dem Aufbau der Grenzflächenschichten und deren viskoelastischen Eigenschaften aufgeklärt werden können. Analog zu den vorherigen Untersuchungen unter Verwendung von Cer^{+IV} sulfat, wurde zunächst die Netzwerkbildung in Abhängigkeit der Zeit betrachtet. Anschließend erfolgten zunächst Kompressions- und im Anschluss daran Expansionsexperimente.

Nachfolgende **Abb. 81a** zeigt den Oberflächendruck in Abhängigkeit der Zeit und **Abb.81b** die währenddessen ermittelten Schichtdicken auf Basis der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie.

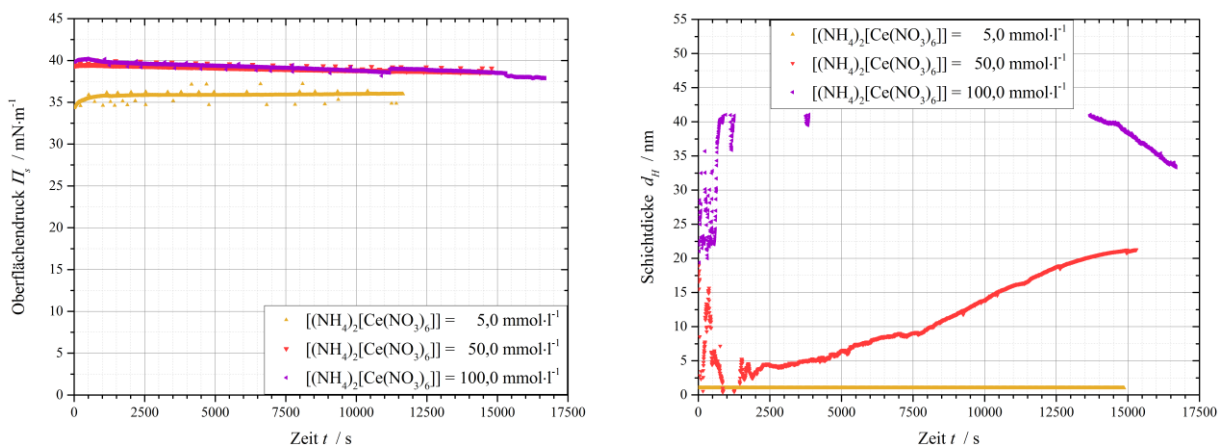


Abb. 81a, b: (a, links) Gemittelte Verläufe des Oberflächendrucks und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schichtdicke, jeweils in Abhängigkeit der Zeit und für verschiedene

$[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]]$ -Konzentrationen; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

Für die geringste Konzentration von 5,0 mmol·l⁻¹ (Abb. 81, jeweils gelb), für die keine Bildung einer viskoelastischen Grenzflächenschicht festgestellt wurde, kann nur unmittelbar zu Beginn der Messung ein leichter Anstieg festgestellt werden. Im weiteren Verlauf können die Werte als konstant angesehen werden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Aufnahmen mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie, die im Anhang in **Abb. A48a** dargestellt sind. Dort kann nur die Bildung von einzelnen Aggregaten unterschiedlicher Struktur und unterschiedlicher Helligkeit festgestellt werden. Zwar findet teilweise eine Zusammenlagerung der Aggregate statt, jedoch wird zu keinem Zeitpunkt eine geschlossene Schicht erhalten und auch am Ende der Messung sind Bereiche der Trogoberfläche ohne Aggregate sichtbar. Dementsprechend können für diese Salzkonzentration auch keine sinnvollen Schichtdicken bestimmt werden.

Für die beiden höheren Konzentrationen von 50 (Abb. 81a, rot) und 100 mmol·l⁻¹ (Abb. 81a, violett) können näherungsweise die gleichen zeitabhängigen Verläufe des Oberflächendrucks einer minimalen kontinuierlichen Abnahme ermittelt werden. Die grundsätzlich höheren Werte gegenüber der geringeren Salzkonzentration stehen in guter Übereinstimmung mit den tensiometrischen Ergebnissen. Auffällig ist, dass die Kurvenverläufe vollständig anders aussehen, als die Verläufe unter Verwendung von Cer^{+IV}sulfat (vgl. Abb. 45a, blau). Eine mögliche Ursache könnte die deutlich höhere Ionenkonzentration in der Lösung sein.

Im Gegensatz zu den vergleichbaren Verläufen des Oberflächendrucks, können für die ermittelten Schichtdicken deutlich unterschiedliche Daten in Abhängigkeit der Ammoniumcer^{+IV}nitrat-Konzentration erhalten werden. Für die mittlere Konzentration von 50 mmol·l⁻¹ (Abb. 81b, rot) kann eine gute Korrelation mit den mikroskopischen Aufnahmen, die im Anhang in **Abb. A49a** dargestellt sind, erfolgen. Zunächst werden einzelne Aggregate beobachtet, sodass die ermittelte Schichtdicke gering ist und stark schwankt. Mit fortschreitender Zeit finden eine Zusammenlagerung der Aggregate und eine gleichzeitige Helligkeitszunahme statt, sodass ein kontinuierlicher Anstieg der Schichtdicke ermittelt wird. Am Ende der Messung liegt eine nicht vollständig geschlossene Schicht, die als „faserig“ beschrieben werden kann, mit einer ermittelten Schichtdicke von etwa $d_H \approx 21$ nm, vor. Wird berücksichtigt, dass die Bestimmung der Schichtdicke durch Mittelung der Helligkeit im betrachteten Bereich erfolgt, ist davon auszugehen, dass die Schichtdicke eigentlich höher ist. Somit liegt eine gute Übereinstimmung mit den, auf Basis der Röntgenreflektometrie ermittelten, Schichtdicken vor. Dabei muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass es sich bei der Schichtdickenbestimmung über das BREWSTER-Winkel-Mikroskop vorrangig um eine Methode zur Abschätzung der Schichtdicke und zum relativen Vergleich zwischen Bereichen unterschiedlicher Helligkeit und zwischen verschiedenen Systemen handelt, da die Ergebnisse auch auf Parametern basieren, die vom Anwender vorgegeben werden.

Für die höchste Konzentration von 100 mmol·l⁻¹ (Abb. 81b, violett) können, analog zur mittleren Konzentration, zunächst Aggregate unterschiedlicher Helligkeit und Struktur beobachtet werden (vgl. Anhang Abb. A52a). Die Helligkeit der Aggregate ist jedoch so hoch, dass bereits zu Beginn Schichtdicken von etwa $d_H \approx 22$ nm ermittelt werden. Mit fortschreitender Zeit finden ein Helligkeitsanstieg der Aggregate und eine Zusammenlagerung unter Ausbildung einer geschlossenen Schicht statt. Die Schichtdicke steigt daher ebenfalls an, bis die mittlere Helligkeit oberhalb des zuvor kalibrierten Bereiches lag und daher keine Schichtdickenbestimmung mehr erfolgen konnte. Die maximal ermittelten Werte im Bereich von 40 nm sind daher schwierig zu interpretieren, da es sich nicht unbedingt um die maximalen Werte in Abhängigkeit der Zeit, sondern primär um die, durch die Kalibrierung maximal möglichen, Werte handelte.

Im Anschluss an die zeitabhängige Betrachtung der Netzwerkbildung, erfolgte die Untersuchung der koagulierten Tensidfilme über Kompressions- und Expansionsexperimente. Für die Systeme unter Verwendung von Ce^{+IV} sulfat, konnten aus diesen Experimenten wertvolle Informationen über den Aufbau und die viskoelastischen Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme gewonnen werden. Nachfolgende **Abb. 82a** zeigt die, unter Verwendung von Ammoniumcer $^{+IV}$ nitrat ermittelten, Oberflächendrucke in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression und **Abb. 82b** die während der Expansion ermittelten Werte. Die jeweils ermittelten Schichtdicken sind im Anhang in **Abb. A47a, b** ersichtlich.

Für die geringste Konzentration von $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (Abb. 82, gelb) können, in Übereinstimmung mit den mikroskopischen Aufnahmen (siehe Anhang **Abb. A48b**), weder während der Kompression, noch während der darauffolgenden Expansion, signifikante Veränderungen des Oberflächendrucks festgestellt werden. Dies ist vermutlich auf die Wasserlöslichkeit der CTAB-Moleküle zurückzuführen, die durch die geringe Salzkonzentration nicht eingeschränkt wird. Auch nach Ende der Kompression werden nur einzelne Aggregate unterschiedlicher Form und Helligkeit beobachtet. Eine geschlossene Grenzflächenschicht wird zu keinem Zeitpunkt erhalten. Erwartungsgemäß können daher auch während der Expansion keine signifikanten Veränderungen in den mikroskopischen Aufnahmen beobachtet werden.

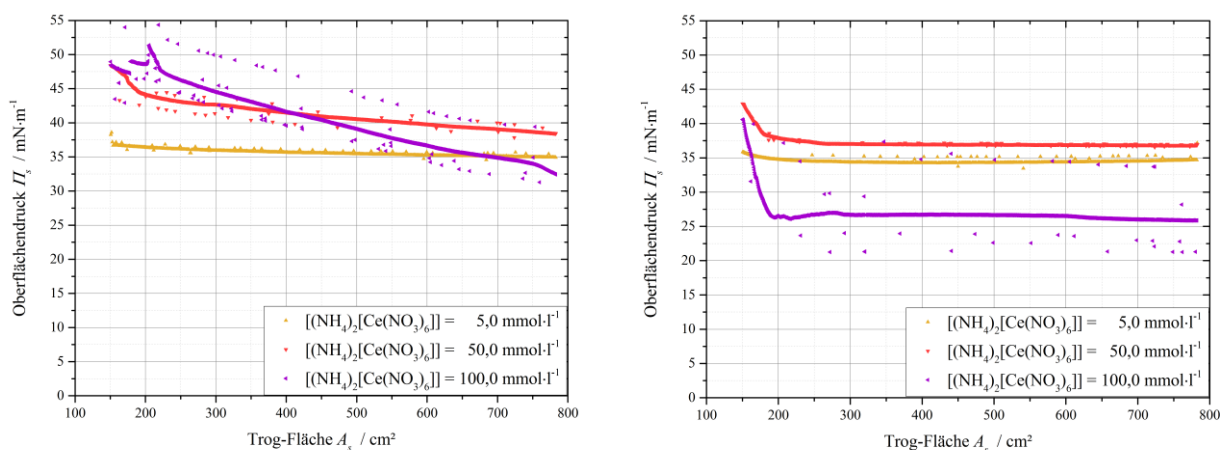


Abb. 82a, b: Gemittelte Verläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche während der
(a, links) Kompression und (b, rechts) Expansion, jeweils für verschiedene
 $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]]$ -Konzentrationen; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

Für die mittlere Ammoniumcer $^{+IV}$ nitrat-Konzentration von $50 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (Abb. 82a, rot) kann mit abnehmender Fläche eine kontinuierliche Zunahme des Oberflächendrucks festgestellt werden. Auffällig ist, dass die Kurve gegen Ende der Kompression eine höhere Steigung annimmt. Dieser Verlauf des Oberflächendrucks korreliert sehr gut mit den mikroskopischen Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie (siehe Anhang **Abb. A49b**) und ist Ursache für die berechneten Kompressionsmoduln (siehe Anhang **Abb. A51a**).

Da nach der Netzwerkbildung keine vollständig geschlossene Schicht vorliegt, erfolgt durch die Reduzierung der verfügbaren Trogoberfläche eine Kompression der „faserigen“ Aggregate. Erst bei geringen Trogflächen liegt eine geschlossene Schicht vor, sodass höhere Kompressionsmoduln ermittelt werden. Da die Kompressionsmoduln nur kurzzeitig auf Werte von etwa $K_{2D} \approx 100 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ansteigen und danach wieder absinken, kommt es offenbar auch in diesem System nicht zu einer homogenen Kompression der viskoelastischen Grenzflächenschicht, sondern zu nicht-linearen Effekten.

Analog zu den Ergebnissen unter Verwendung von Ce^{+IV} sulfat, wird während der darauffolgenden Expansion (Abb. 82b, rot) eine starke Abnahme des Oberflächendrucks, gefolgt von einer Annäherung an einen Plateauwert ermittelt. Auffällig ist, dass, im Gegensatz zu den Untersuchungen unter Verwendung von Ce^{+IV} sulfat, dieser Plateauwert näherungsweise der gleiche Wert wie vor der Kompression ist. Denkbar wäre, dass nur ein geringer Anteil der Tensidmoleküle in der komprimierten Grenzflächenschicht gebunden wurde, da nur in einem kleinen Flächenbereich eine geschlossene feste Grenzflächenschicht komprimiert worden war. In Folge dessen würden während der Expansion ausreichend viele CTAB-Moleküle zur Anlagerung an der frei werdenden Trogoberfläche zur Verfügung stehen, sodass die ursprünglichen Werte des Oberflächendrucks erhalten werden. In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen unter Verwendung von Ce^{+IV} sulfat stehen die mikroskopischen Aufnahmen über die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie, die im Anhang in **Abb. A50a** dargestellt sind. Dort ist ein Aufbrechen der festen Grenzflächenschicht in einzelne „Schollen“ zu beobachten. Helligkeitsanalysen der Bruchstücke und der leer wirkenden Bereiche dazwischen (vgl. Anhang **Abb. 50b**) zeigen, dass durch das Auseinanderreißen der Grenzflächenschicht offenbar die unteren Schichtebenen sichtbar werden. Diese Beobachtungen lassen sich sehr gut mit den Ergebnissen eines periodischen Schichtaufbaus per Röntgenreflektometrie (vgl. Abb. 80) korrelieren. Für die Bruchstücke konnten keine verlässlichen Schichtdicken bestimmt werden, da die Helligkeit außerhalb des zuvor kalibrierten Bereiches lag. Von besonderem Interesse ist die experimentelle Beobachtung, dass die Bruchstücke der koagulierten Tensidfilme unter Verwendung hoher Ammoniumcer^{+IV}nitrat-Konzentrationen mit bloßem Auge sichtbar sind (siehe Anhang **Abb. A53a**).

Analog zu den zeitabhängigen Ergebnissen, werden für die höchste Konzentration von $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (Abb. 82, violett) auch in den Kompressions- und Expansionsexperimenten Ergebnisse erhalten, die sehr gut vergleichbar zu denen unter Verwendung von Ce^{+IV} sulfat sind und daher analog interpretiert werden können. Während des Kompressionsexperiments findet nur unmittelbar zu Beginn eine reale Kompression des koagulierten Tensidfilms statt, sodass hohe Kompressionsmoduln von bis zu $K_{2D} \approx 115 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt werden (siehe Anhang **Abb. A51b**). Im Anschluss daran findet eine kontinuierliche Zunahme des Oberflächendrucks mit abnehmender Fläche statt, da nicht-lineare Effekte auftreten. Diese Interpretation kann über die mikroskopischen Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie (siehe Anhang **Abb. A52b**) bestätigt werden.

Zunächst werden keinerlei Veränderungen der geschlossenen Schicht festgestellt. Erst bei sehr kleinen Trogoberflächen wirkt die Grenzflächenschicht so, als wäre sie kollabiert und als wären einzelne Bereiche übereinander geschoben. Möglicherweise wurde auch eine Vielzahl kleiner Falten gebildet, die für das auffällige Erscheinungsbild sorgen. Eine verlässliche Bestimmung der Schichtdicke konnte nicht erfolgen, da die Helligkeit der Schicht außerhalb des zuvor kalibrierten Bereiches lag (siehe Anhang **Abb. A47a**, violett).

Auch während der Expansion können unter Verwendung der hohen Ammoniumcer^{+IV}nitrat-Konzentration vergleichbare Ergebnisse zu denen unter Verwendung von Cer^{+IV}sulfat erhalten werden. Mit einsetzender Expansion kommt es zum Aufbrechen des koagulierten Tensidfilms in einzelne „Schollen“, die selbst mit bloßem Auge sichtbar sind (vgl. Anhang **Abb. A53b**). Im Anschluss daran wird ein Plateauwert erhalten, der unterhalb des Oberflächendrucks vor der Kompression liegt, da die CTAB-Moleküle im komprimierten koagulierten Tensidfilm gebunden sind.

Kap. 5.3. Koagulierte Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in Kombination mit den Sulfat-Salzen ausgewählter dreiwertiger Metalle

Zusätzlich zu den bisher vorgestellten Untersuchungen zu koagulierten Tensidfilmen unter Verwendung zweier Cer⁺⁴-Salze, erfolgte die experimentelle Untersuchung von Systemen, in denen die Sulfat-Salze dreiwertiger Metalle verwendet wurden. Einerseits sollte ausgeschlossen werden, dass Cer⁺⁴-Ionen eine Sonderstellung zur Bildung koagulierter Tensidfilme einnehmen und andererseits sollte untersucht werden, in wie weit die verschiedenen Kationen die Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme beeinflussen. In der Literatur ist bekannt, dass durch die Wahl der Gegenionen die Eigenschaften ionischer Tenside beeinflusst werden können.⁷⁴ Nachfolgend sind zunächst die Ergebnisse unter Verwendung von Eisen^{+III}sulfat (Fe₂(SO₄)₃), Gallium^{+III}sulfat (Ga₂(SO₄)₃) und Cer^{+III}sulfat (Ce₂(SO₄)₃) dargestellt. Im Anschluss daran erfolgt eine Betrachtung ausgewählter physikalisch-chemischer Parameter hinsichtlich ihres Einflusses auf die Bildung koagulierter Tensidfilme. Ein signifikanter Anteil der experimentellen Ausarbeitung dieses Kapitels erfolgte im Rahmen der Bachelorarbeit von Frau M. Manisegaran.¹⁹⁵

Kap. 5.3.1. Untersuchungen koagulierter Tensidfilme unter Verwendung von Eisen^{+III}sulfat ($\text{Fe}^{+III}_2(\text{SO}_4)_3$), Gallium^{+III}sulfat ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$) und Cer^{+III}sulfat ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$):

Koagulierte Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid und Eisen^{+III}sulfat:

Bereits im Rahmen der Arbeiten von B. ACHENBACH und meiner eigenen Masterarbeit konnte festgestellt werden, dass unter Verwendung von Eisen^{+III}sulfat koagulierte Tensidfilme mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften erhalten werden.^{32,171} Auch in der Literatur sind Fe^{3+} -Ionen im Kontext der Sedimentations- und Flokkulationsprozesse bekannt.¹⁹⁶ Daher erfolgte im Rahmen dieser Arbeit eine weiterführende Untersuchung dieser Systeme über verschiedene physikalisch-chemische Methoden.

Nachfolgende **Abb. 83a** zeigt die, an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche ermittelten, Schermoduln in Abhängigkeit der $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration. Bemerkenswerterweise können in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,5 und 10 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ Schermoduln ermittelt werden, die vergleichbar zu denen unter Verwendung von Cer^{+IV}sulfat (vgl. Abb. A6a) sind. Somit stimmen sowohl der Konzentrationsbereich, als auch die ermittelten Schermoduln, gut mit den Ergebnissen unter Verwendung des Cer^{+IV}sulfats überein. Da bei der höchsten Konzentration von 10 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ nur verringerte Schermoduln ermittelt werden, wird davon ausgegangen, dass bei höheren Konzentrationen keine koagulierten Tensidfilme mehr gebildet werden. Die auffällig hohen Fehlerwerte können vorrangig darauf zurückgeführt werden, dass für gleiche Systeme variierende Ergebnisse erhalten wurden (vgl. Anhang **Abb. A54**).

Darüber hinaus muss gesagt werden, dass die dargestellten Plateau-Schermoduln ausschließlich aus den jeweils ersten Amplituden-Tests ermittelt wurden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen unter Verwendung der Cer^{+IV}-Salze, kann zwar eine Regeneration der viskoelastischen Eigenschaften im Anschluss an die Amplituden-Tests festgestellt werden, die ermittelten Schermoduln sind nach der Regeneration jedoch deutlich geringer (vgl. Anhang **Abb. A55a, b**). Möglicherweise unterscheiden sich die nicht-linearen Phänomene, die außerhalb der linear-viskoelastischen Bereiche auftreten, in Abhängigkeit des verwendeten Salzes. Denkbar wäre, dass die koagulierten Tensidfilme auf Basis von Eisen^{+III}sulfat stärkere irreversible Veränderungen oder plastische Verformungen erfahren, sodass keine vollständige Regeneration der viskoelastischen Eigenschaften erfolgen kann.

Eine genauere Betrachtung der linear-viskoelastischen Bereiche erscheint wenig sinnvoll, da für einen Großteil der untersuchten Systeme unter Verwendung von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ keine verlässlichen Werte für die LVE-Bereiche (siehe Anhang **Abb. A56a, b**) bestimmt werden konnten. Häufig wurde eine zweistufige Abnahme der Schermoduln in Abhängigkeit der Scherdeformation beobachtet, sodass möglicherweise von zwei unterschiedlichen Arten von Veränderungen in Folge der Deformationsbelastungen ausgegangen werden kann.

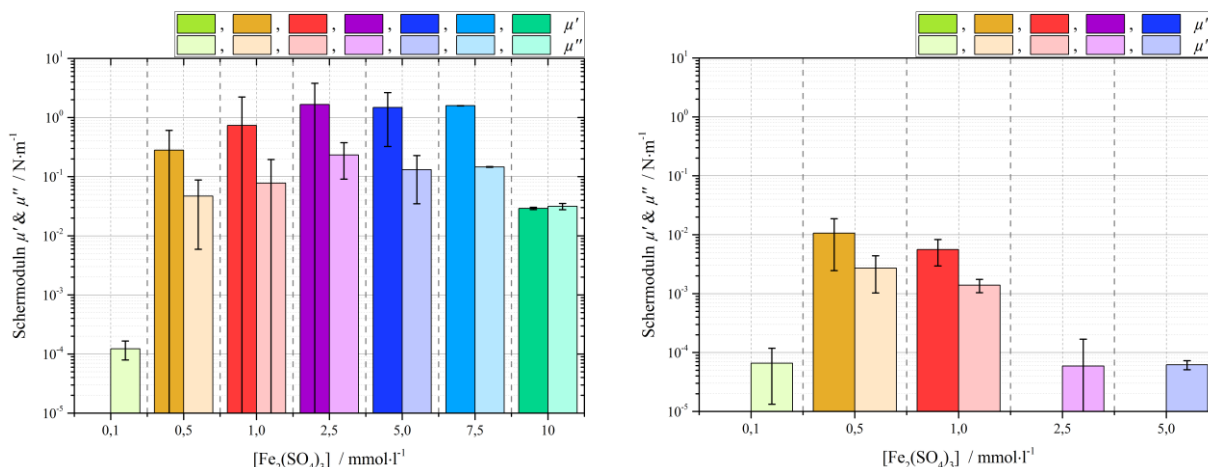


Abb. 83a, b: Plateau-Schermodul in Abhängigkeit der $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration (**a, links**) an der

Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche und (**b, rechts**) an der Wasser/Luft-Oberfläche;

$$c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$$

Im netzwerkbildenden Konzentrationsbereich, der an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche ermittelt wurde, erfolgte ebenfalls eine Betrachtung der Wasser/Luft-Oberfläche, aus der die, in **Abb. 83b** dargestellten, Plateau-Schermodul erhalten wurden. Auffällig ist, dass nur für die Konzentrationen von 0,5 und 1,0 $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ koagulierte Tensidfilme erhalten werden und dass diese nur schwächer ausgeprägte viskoelastische Eigenschaften aufweisen. Diese Beobachtung ist von besonderem Interesse, da auf Basis der Ergebnisse unter Verwendung von Ce^{+IV} sulfat rückgeschlossen wurde, dass die Übersichtung der wässrigen Phase mit *n*-Dodecan nur einen grundsätzlichen Einfluss auf die LVE-Bereiche (vgl. Abb. 31) und nur im Bereich sehr kleiner Tensid-Konzentrationen einen Einfluss auf die ermittelten Schermoduln zeigt (vgl. Abb. 30). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen unter Verwendung von Ammonium Ce^{+IV} nitrat könnte aus diesen Ergebnissen rückgeschlossen werden, dass es sich bei dem Effekt eines geringen Einflusses der organischen Phase auf die koagulierten Tensidfilme um eine Besonderheit der CTAB-Ce(SO₄)₂-Systeme handelt, denn auch unter Verwendung von Eisen^{+III}sulfat ist die organische Phase offenbar ein maßgeblicher Faktor für die Bildung koagulierter Tensidfilme.

In den zeitabhängigen Verläufen der Schermoduln (vgl. Anhang **Abb. A57a, b**) kann an der Wasser/Luft-Oberfläche nur eine eingeschränkte Netzbildung, in Form eines Anstieges auf einen unsauberen Plateaubereich mit geringen Speichermoduln, festgestellt werden. Für die geringe Konzentration von 0,5 $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ kann möglicherweise ein sich wiederholender Auf- und Abbau des koagulierten Tensidfilms erkannt werden, der bereits unter Verwendung von Ce^{+IV} sulfat für sehr hohe Tensidkonzentrationen (vgl. Anhang Abb. A4) beobachtet wurde. Auf Basis dieser Übereinstimmung wäre für die höhere $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration eine zuverlässige Bildung koagulierter Tensidfilme zu erwarten. Jedoch sind die Schermoduln sogar geringer und mit steigender $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration können an der Wasser/Luft-Oberfläche keine Anzeichen zur Bildung koagulierter Tensidfilme festgestellt werden.

Analog zu den bisherigen Untersuchungen erfolgte auch unter Verwendung von Eisen^{+III}sulfat die Bestimmung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Salzkonzentration (siehe Anhang **Abb. A58a**). Erwartungsgemäß lässt sich grundsätzlich eine Abnahme der Oberflächenspannungswerte mit steigender Salzkonzentration feststellen.

In Übereinstimmung mit den scherrheologischen Ergebnissen wird bei einer Konzentration von $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ein Minimum durchlaufen, da bei dieser Konzentration koagulierte Tensidfilme gebildet werden. Auch in den zeitabhängigen Verläufen der Oberflächenspannung (siehe Anhang **Abb. A58b**), kann für diese Konzentration ein auffälliger Kurvenverlauf beobachtet werden. Interessanterweise ist der ermittelte Oberflächenspannungswert vergleichbar zu denen der Cer^{+IV}-Messungen (vgl. Abb. 57a) und zu denen des Plateaubereichs unter Verwendung von Ammoniumcer^{+IV}nitrat (vgl. Abb. 76a), sodass es sich möglicherweise um charakteristische Werte für die koagulierten Tensidfilme handelt, die eventuell einer idealen CTAB-Grenzflächenkonzentration zugeordnet werden können.

Für die weiteren Eisen^{+III}sulfat-Konzentrationen können weder auffällige zeitabhängige Kurvenverläufe, noch besonders niedrige oder hohe Oberflächenspannungswerte ermittelt werden, sodass die tensiometrischen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den scherrheologischen Ergebnissen stehen.

Parallel zu den tensiometrischen und scherrheologischen Untersuchungen erfolgte für die CTAB-Fe₂(SO₄)₃-Systeme eine experimentelle Untersuchung am LANGMUIR-Trog. Insbesondere die Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie sind von Interesse, da sie möglicherweise Rückschlüsse darüber zulassen, warum an der Wasser/Luft-Oberfläche nur in einem engen Konzentrationsbereich koagulierte Tensidfilme mit geringen Schermoduln erhalten werden. Nachfolgende **Abb. 84a** zeigt die zeitabhängigen Verläufe des Oberflächendrucks für verschiedene Fe₂(SO₄)₃-Konzentrationen und in **Abb. 84b** sind die Oberflächendrucke in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression dargestellt.

Unabhängig von der Salzkonzentration können, in Folge der Probenpräparation, zu Beginn der Netzwerkbildung hohe Oberflächendrucke ermittelt werden. Im weiteren Verlauf finden ein Absinken der Werte und eine Annäherung an Plateauwerte statt, wobei die Höhe der Plateauwerte mit den Salzkonzentrationen korreliert.

Auffällig ist der Kurvenverlauf für die Konzentration von $2,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (Abb. 84, gelb), für die das Durchlaufen eines Minimums und anschließend ein geringfügiger, aber kontinuierlicher Anstieg des Oberflächendrucks beobachtet wird. Somit wird ein Verlauf, vergleichbar zu den Messungen unter Verwendung von Cer^{+IV}sulfat (vgl. Abb. 45a, rot), erhalten. Analog zur dortigen Interpretation wird davon ausgegangen, dass der Kurvenverlauf die Bildung eines koagulierten Tensidfilms repräsentiert. Eine mögliche Erklärung dafür, dass die Netzwerkbildung in den scherrheologischen Ergebnissen bei einer Konzentration von

1,0 mmol·l⁻¹ festgestellt wurde, nun aber die höhere Konzentration von 2,5 mmol·l⁻¹ eine Netzwerkbildung zeigt, könnte das unterschiedliche Oberfläche-Volumen-Verhältnis der Methoden sein. Da der LANGMUIR-Trog eine größere Oberfläche aufweist, muss eine höhere Tensidkonzentration eingesetzt werden, um die gleiche Grenzflächenkonzentration zu erzielen, sodass im Umkehrschluss auch eine höhere Salzkonzentration zur Bildung koagulierter Tensidfilme erforderlich ist. Diese Interpretation lässt sich über die Betrachtung der mikroskopischen Aufnahmen bestätigen. Bei einer Salzkonzentration von 1,0 mmol·l⁻¹ (vgl. Anhang **Abb. A60a**) kann nur stellenweise die Bildung koagulierter Tensidfilme beobachtet werden. Eine geschlossene Schicht wird zu keinem Zeitpunkt erhalten. Im Gegensatz dazu kann für die Konzentration von 2,5 mmol·l⁻¹ (vgl. Anhang **Abb. A61a**) die Bildung einer geschlossenen Grenzflächenschicht beobachtet werden. Interessanterweise zeigt sich zunächst ebenfalls die Bildung von „Schollen“ mit hoher Helligkeit, die dann zu einer geschlossenen Schicht zusammen „wachsen“.

Bemerkenswert ist, dass die mikroskopischen Aufnahmen für die Salzkonzentration von 7,5 mmol (siehe Anhang **Abb. A62a**) ebenfalls eine geschlossene Schicht erkennen lassen, diese jedoch weder in den Verläufen des Oberflächendrucks, noch in den scherrheologischen Ergebnissen, erkennbar ist. Eine mögliche Ursache für die Diskrepanz zwischen den Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie und den scherrheologischen Ergebnissen könnte ebenfalls das unterschiedliche Oberfläche-Volumen-Verhältnis der Methoden sein.

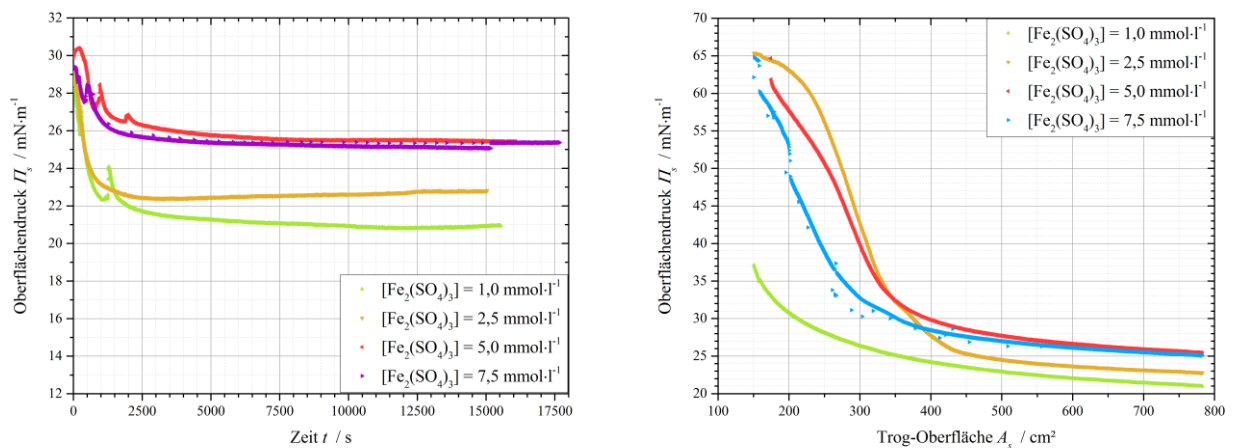


Abb. 84a, b: Verläufe des Oberflächendrucks für verschiedene $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentrationen (**a, links**) in Abhängigkeit der Zeit und (**b, rechts**) in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression;

$$c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2} \text{ an der Wasser/Luft-Oberfläche}$$

Bei Betrachtung der Verläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Trogoberfläche kann zunächst weder ein Einfluss der Salzkonzentration noch ein Einfluss der gebildeten koagulierten Tensidfilme festgestellt werden.

Für die geringste Konzentration von $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ wird ein Verlauf ermittelt, der gut mit den mikroskopischen Aufnahmen während der Kompression (siehe Anhang **Abb. A60b**) übereinstimmt. Die gebildeten „Schollen“ werden durch die Kompression zwar zu einer größtenteils geschlossenen Schicht zusammengeschoben, jedoch sind weiterhin unbedeckte Bereiche der Oberfläche sichtbar.

Für die anderen $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentrationen werden Verläufe, vergleichbar zu klassischen Π, A -Isothermen reiner Tensid-Adsorptionsfilme, erhalten. Entgegen der bisherigen Interpretation der mikroskopischen Aufnahmen und der Verläufe des Oberflächendrucks, könnte diese Tatsache dafür sprechen, dass nach der Netzwerkbildung für keines der Systeme eine vollständig geschlossene Grenzflächenschicht vorgelegen hat. Somit würden erst ab mittleren Flächen reale Kompressionen der Grenzflächenschichten stattfinden. Gemäß der Kurvenverläufe werden bei hohen Trogflächen Kompressionsmoduln (vgl. Anhang **Abb. A63**) in Form einer Punktwolke ermittelt. Bei mittleren Flächen steigen die Kompressionsmoduln auf Werte von bis zu $100 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ an, sodass vergleichbare Werte zu den Systemen unter Verwendung der Ce^{+IV} -Salze (vgl. Abb. 49 und Abb. A51) ermittelt werden und von einer realen Kompression ausgegangen werden kann. Bei kleinen Flächen sinken die Kompressionsmoduln ab. Dies wird, analog zu den bisherigen Interpretationen der Kompressionsexperimente, auf nicht-lineare Prozesse zurückgeführt.

Während der Expansionsexperimente werden ebenfalls Verläufe des Oberflächendrucks (vgl. Anhang **Abb. A59a, b**), vergleichbar zu denen unter Verwendung der Ce^{+IV} -Salze, erhalten, sodass eine analoge Interpretation erfolgen kann. Mit einsetzender Expansion findet eine starke Abnahme des Oberflächendrucks, gefolgt von einer Annäherung an Plateauwerte, die geringer als die Werte vor der Kompression sind, statt. Die komprimierten koagulierten Tensidfilme bekommen zunächst Risse, bevor ein Aufbrechen in einzelne Bruchstücke und eine Verteilung ebendieser auf der gesamten Trogoberfläche stattfindet (vgl. Anhang **Abb. A64a, b**).

Tensiometrische und scherrheologische Untersuchungen zu koagulierten Tensidfilmen aus Cetyltrimethylammoniumbromid und Gallium^{+III}sulfat:

Auch unter Verwendung des Sulfat-Salzes eines zweiten dreiwertigen Metalls, dem Gallium^{+III}sulfat, konnten zuverlässig koagulierte Tensidfilme erhalten werden. Zur Einschätzung des netzwerkbildenden Konzentrationsbereiches wurden die Oberflächenspannungen in Abhängigkeit der $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration ermittelt (**Abb. 85a**). Auf Basis der tensiometrischen Ergebnisse erfolgte die scherrheologische Untersuchung in Abhängigkeit der $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration. Die, an der Wasser/n-Dodecan-Grenzfläche erhaltenen, Plateau-Schermoduln sind in **Abb. 85b** dargestellt.

Erwartungsgemäß kann in den tensiometrischen Ergebnissen der grundsätzliche Trend einer Abnahme der Oberflächenspannung mit steigender Salzkonzentration festgestellt werden. Darüber hinaus können sowohl bei einer Konzentration von $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, als auch bei $2,75 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, Minima in der Konzentrationsabhängigkeit festgestellt werden. Da bei Konzentrationen oberhalb von $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ein Absinken der Oberflächenspannungswerte festzustellen ist, wird angenommen, dass in diesem Konzentrationsbereich keine koagulierten Tensidfilme mehr gebildet werden. Denkbar wäre, dass entweder im gesamten Konzentrationsbereich zwischen $0,5$ und $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, oder erst ab einer Konzentration von $2,75 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, koagulierte Tensidfilme erhalten werden.

Bei Betrachtung der zeitabhängigen Verläufe der Oberflächenspannung (siehe Anhang **Abb. A65**) können für die beiden geringen Konzentrationen von $0,5$ und $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ keine Auffälligkeiten festgestellt werden, sodass es sich bei der geringeren Oberflächenspannung bei einer Konzentration von $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ möglicherweise um ein Messartefakt handelt. In Übereinstimmung mit den Oberflächenspannungswerten in Abhängigkeit der Salzkonzentration können im Konzentrationsbereich zwischen $2,75$ und $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ auffällige zeitabhängige Kurvenverläufe erhalten werden, sodass von der Bildung koagulierter Tensidfilme während der Oberflächenspannungsmessungen ausgegangen wird.

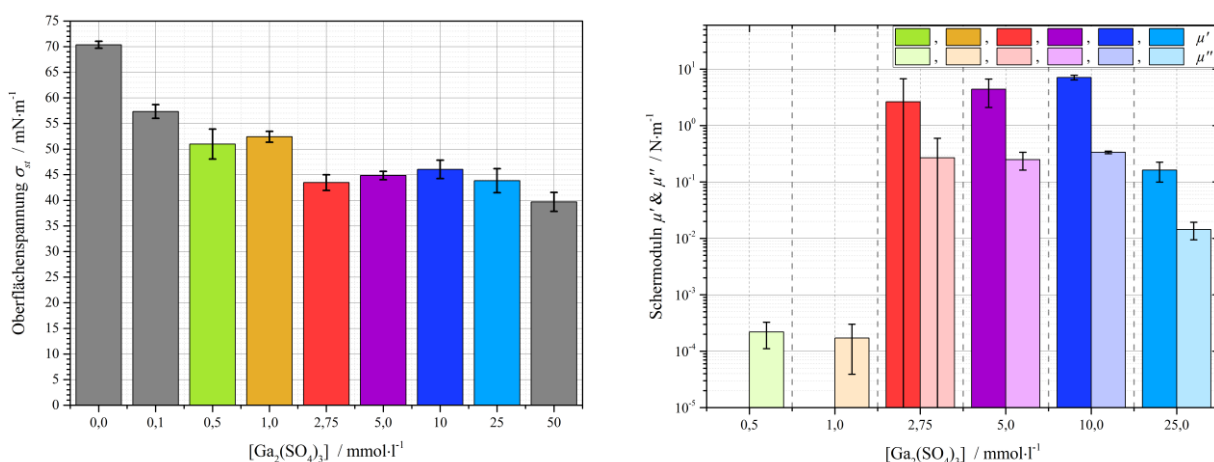


Abb. 85a, b: (a, links) Oberflächenspannungen an der Wasser/Luft-Oberfläche und (b, rechts) Plateau-Schermoduln an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche, jeweils in Abhängigkeit der $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

In Übereinstimmung mit den vorherigen Rückschlüssen werden weder bei einer Konzentration von $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, noch bei einer Konzentration von $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, elastische Eigenschaften detektiert. Ab einer Konzentration von $2,75 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ werden erwartungsgemäß koagulierte Tensidfilme mit sehr hohen Schermoduln erhalten.

Da die ermittelten Speichermoduln höher, als unter Verwendung der Ce^{+IV} -Salze (vgl. Anhang Abb. A6a), sind, kann möglicherweise rückgeschlossen werden, dass keine allgemeine Proportionalität zwischen der Ladung der Metall-Kationen und den viskoelastischen Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme vorliegt.

Die hohen Fehlerwerte bei einer Konzentration von $2,75 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ können, analog zu den Ergebnissen unter Verwendung des Eisen^{+III}sulfats, vorrangig auf unterschiedliche Plateauwerte in den scherrheologischen Messungen (siehe Anhang **Abb. A66a**) zurückgeführt werden. Ebenfalls vergleichbar zu den Ergebnissen unter Verwendung von Eisen^{+III}sulfat, kann für die Systeme mit Gallium^{+III}sulfat festgestellt werden, dass zwar eine Regeneration der Schermoduln nach den Amplituden-Tests erfolgt, die nach der Regeneration ermittelten Schermoduln jedoch signifikant reduziert sind (siehe Anhang **Abb. A66b**).

Entgegen der Erwartung auf Basis der tensiometrischen Messungen, wird für höchste untersuchte Konzentration von $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ein viskoelastisches Netzwerk erhalten. Da die Moduln bei dieser Konzentration jedoch stark verringert sind, ist davon auszugehen, dass es sich bei dieser Konzentration um die obere Grenze des Konzentrationsbereiches zur Bildung koagulierter Tensidfilme handelt.

Der ermittelte Konzentrationsbereich ist speziell im Vergleich zwischen den beiden Sulfat-Salzen dreiwertiger Metalle von besonderem Interesse, weil unmittelbar rückgeschlossen werden kann, dass nicht nur die Ladung der Kationen einen Einfluss auf die Bildung koagulierter Tensidfilme hat, sondern offenbar auch die jeweiligen Eigenschaften der Metall-Ionen maßgeblich für die Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme entscheidend sind.

Eine genauere Betrachtung der linear-viskoelastischen Bereiche (vgl. Anhang **Abb. A67a**) erscheint wenig sinnvoll. Vergleichbar zu den Untersuchungen unter Verwendung von Eisen^{+III}sulfat, wurden in den Amplituden-Tests teilweise zweistufige Verläufe der Speichermoduln in Abhängigkeit der Scherdeformation erhalten (vgl. Anhang **Abb. A67b**). Auffällig ist, dass im Fall einer zweistufigen Abnahme, die Zwischenplateaus in den Bereichen der Deformation auftreten, in denen in den Messungen ohne zweistufige Abnahme, die LVE-Bereiche ermittelt werden können. Eine Interpretation dieser Beobachtung ist schwierig. Es könnte vermutet werden, dass in Abhängigkeit des exakten Schichtaufbaus bereits bei sehr kleinen Deformationen Veränderungen in der Schicht bewirkt werden. Beispielsweise könnte es im Fall einer inhomogenen Grenzflächenschicht zu einem Aufbrechen dünner Bereiche und in Folge dessen zu einer Abnahme der Schermoduln kommen.

Tensiometrische und scherrheologische Untersuchungen zu koagulierten Tensidfilmen unter Verwendung von Cer^{+III}sulfat:

In logischer Folge zu den bisherigen Untersuchungen unter Verwendung des Cer^{+IV}sulfats, des Eisen^{+III}sulfats und des Gallium^{+III}sulfats, erfolgte die experimentelle Untersuchung von Systemen unter Verwendung des Cer^{+III}sulfats. Da der netzwerkbildende Konzentrationsbereich vollkommen unbekannt war, erfolgte eine grobe Einteilung des möglichen Bereiches auf Basis der bisher vorgestellten Ergebnisse.

Die Ergebnisse der tensiometrischen Messungen sind im Anhang in **Abb. A68a, b** dargestellt. Bei Betrachtung der Oberflächenspannungswerte kann erwartungsgemäß eine kontinuierliche Abnahme mit zunehmender Salzkonzentration festgestellt werden. Auffällig ist, dass bei den höheren Konzentrationen eine Annäherung an einen Plateauwert von etwa $27 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ zu beobachten ist. Diese Oberflächenspannungswerte sind deutlich geringer als die Werte der Systeme, für die die Bildung koagulierter Tensidfilme festgestellt wurde. Daher muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Plateaubereich in der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannungswerte nicht um die $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentrationen handelt, bei denen koagulierte Tensidfilme gebildet werden. Darüber hinaus sind weder Minima der Oberflächenspannungswerte in Abhängigkeit der Salzkonzentration zu beobachten, noch lassen sich Auffälligkeiten in den zeitlichen Verläufen der Oberflächenspannung (vgl. Anhang Abb. A68b), feststellen.

Die Ergebnisse der scherrheologischen Untersuchungen unter Verwendung von Cer^{+III}sulfat sind im Anhang in **Abb. A69** ersichtlich. In Übereinstimmung mit den Rückschlüssen aus den tensiometrischen Ergebnissen, werden für keines der untersuchten Systeme elastische Eigenschaften der Grenzfläche detektiert werden. Sowohl in den Messungen an der Wasser/n-Dodecan-Grenzfläche, als auch an der Wasser/Luft-Oberfläche, werden für die betrachteten Cer^{+III}sulfat-Konzentrationen ausschließlich viskose Moduln erhalten. Somit zeigen die Grenzflächen ausschließlich flüssigkeitsähnliche Eigenschaften.

Diese Ergebnisse sind von besonderem Interesse, denn es wäre erwartet worden, dass in Kombination mit Cetyltrimethylammoniumbromid auch unter Verwendung des Cer^{+III}sulfats koagulierte Tensidfilme mit viskoelastischen Eigenschaften erhalten werden. Somit könnte rückgeschlossen werden, dass insbesondere das Ladung-Volumen-Verhältnis der Metallkationen von maßgeblicher Bedeutung für die Bildung koagulierter Tensidfilme ist. Gleichzeitig kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass unter Verwendung von Cer^{+III}sulfat koagulierte Tensidfilme erhalten werden können, der entsprechende Konzentrationsbereich aber noch ermittelt werden muss. Dies sollte im Rahmen zukünftiger Arbeiten weiter untersucht werden.

Kap. 5.3.2. Betrachtung ausgewählter physikalisch-chemischer Parameter zur

Abschätzung ihres Einflusses auf die Bildung koagulierter Tensidfilme

In den bisherigen Ergebnissen wurde festgestellt, dass der Konzentrationsbereich, in dem koagulierte Tensidfilme gebildet werden, in Abhängigkeit des Salzes stark variiert. Daher wurden, auf Basis der ermittelten Konzentrationsbereiche, verschiedene physikalisch-chemische Parameter berechnet, um abschätzen zu können, ob ein konkreter Zusammenhang zwischen diesen Parametern und der Bildung koagulierter Tensidfilme vorliegt. Nachfolgende **Tab. 3** gibt eine Übersicht über die Salze, unter deren Verwendung koagulierte Tensidfilme erhalten wurden. Dargestellt sind die, aus den netzwerkbildenden Konzentrationsbereichen berechneten, Ionenstärken und jeweiligen Anteile an der maximalen Löslichkeit der Salze.

Dazu wurden nicht nur die Ergebnisse zu den bisher vorgestellten Salzen, sondern auch Ergebnisse, die erst im weiteren Verlauf dieser Arbeit dargestellt sind, berücksichtigt. Diese Reihenfolge der Ergebnisbetrachtung ergibt sich aus den unterschiedlich verlässlichen Reproduzierbarkeiten in Abhängigkeit der Salze. Während für die bisher vorgestellten Salze eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse festgestellt wurde (obere Salze in Tab.3), muss für die Ergebnisse unter Verwendung der weiteren Sulfat-Salze berücksichtigt werden (untere Hälfte in Tab.3), dass eine problematische Reproduzierbarkeit festgestellt wurde, denn bei diesen Systemen wurden nicht in allen Experimenten koagulierte Tensidfilme erhalten. Falls jedoch Filme gebildet wurden, wiesen diese dann auch reproduzierbare Eigenschaften auf.

Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Salzen zu ermöglichen, wurden die Ionenstärken berechnet. Darüber sollte ermittelt werden, ob es salzübergreifend einen Konzentrationsbereich gibt, in dem koagulierte Tensidfilme erhalten werden. Auf Basis dessen könnte zukünftig eine Abschätzung der netzwerkbildenden Konzentration eines zuvor nicht untersuchten Salzes erfolgen. Die Ionenstärke einer Lösung aus Ionen i , mit den Ladungen z_i , die in den Konzentrationen c_i vorliegen, kann allgemein über nachstehende Gleichung (66) berechnet werden.

$$I_c = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (66)$$

Darüber hinaus wurde aus den bisherigen Ergebnissen rückgeschlossen, dass an den Kopfgruppen der Tensidmoleküle in der Adsorptionsschicht eine Anlagerung des Salzes erfolgt und möglicherweise kristalline Bereiche entstehen. Daher wurden ebenfalls die prozentualen Anteile der netzwerkbildenden Konzentrationen an der maximalen Löslichkeit des jeweiligen Salzes berechnet.

Unter der Annahme, dass ein Kristallisationsprozess für die Bildung der koagulierten Tensidfilme verantwortlich ist, könnte auf Basis der Löslichkeit salzübergreifend eine Abschätzung der netzwerkbildenden Konzentration eines zuvor nicht untersuchten Salzes erfolgen. Da für die Löslichkeit der Salze teilweise nur verbale Einstufungen in der Literatur gefunden wurden, wurden in diesen Fällen die Mittelwerte der Konzentrationsbereiche, die diesen Kategorien zugeordnet werden, zur Berechnung verwendet.

Analog zu den molaren Konzentrationen, werden für die berechneten Ionenstärken sehr unterschiedliche Werte ermittelt. Salzübergreifend ergeben sich Werte von $I_c \approx 7,5 - 3600 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, für die die Bildung koagulierter Tensidfilme festgestellt wurde. Selbst unter der Annahme, dass der anionische Komplex des Ammoniumcer^{+IV}nitrats nicht dissoziiert, liegt die Obergrenze des Ionenstärkebereiches bei $900 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Somit kann auf Basis der berechneten Ionenstärken keine konkrete Abschätzung des netzwerkbildenden Konzentrationsbereiches eines zu untersuchenden Salzes erfolgen.

Ein möglicher Rückschluss, der für zukünftige Arbeiten aus den berechneten Ionenstärken gezogen werden könnte, ist die Vermutung, dass Untersuchungen neuer Salze in einem Ionenstärkebereich von $I_c \approx 41 - 300 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ erfolgen sollten. Dies ist der Bereich, in dem für die vorrangig untersuchten Salze die Bildung koagulierter Tensidfilme beobachtet wurde. Werden auch die Salze berücksichtigt, für die nur einzelne scherrheologische Messungen durchgeführt wurden, so müsste der Bereich auf $I_c \approx 20 - 465 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ erweitert werden. Dies erscheint auf Basis der erwähnten Reproduzierbarkeitsproblematik jedoch wenig sinnvoll.

Tab. 3: Übersicht über die Salze, die koagulierte Tensidfilme bilden; Angabe des Konzentrationsbereiches, der Ionenstärke und des Anteils an der jeweiligen Löslichkeit zur Abschätzung ihres Einflusses auf die Bildung koagulierter Tensidfilme

Salz	Netzwerkbildende Konzentrationen / $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$	Löslichkeit / $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	Anteil an max. Löslichkeit / %	Ionenstärke / $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	1,0 – 30	≈ 68 ^{197,198}	0,6 – 17,8	12 – 360
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,5 – 10	≈ 67 ^{199,200}	0,4 – 7,3	7,5 – 150
$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$	2,75 – 25	≈ 67 ^{201,202}	1,8 – 16	41 – 375
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$	25 – 300	≈ 1410 ^{203,204}	1 – 11,7	300 – 3600
CeAc_3	5,0 – 50	≈ 163 ^{198,205,206}	1 – 9,7	30 – 300
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	5,0	≈ 368 ^{198,207,208}	0,9	75
$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$	31,0	≈ 67 ²⁰⁹	21,7	465
CuSO_4	5,0	317 ^{210–212}	0,4	20
MnSO_4	5,0	762 ^{213,214}	0,1	20

Für die Anteile an der jeweiligen maximalen Löslichkeit werden für die vorrangig untersuchten Salze Werte im Bereich von 0,4 – 17,8% ermittelt. Dabei handelt es sich ebenfalls um einen sehr großen Bereich, sodass, analog zur Betrachtung der Ionenstärke, keine konkrete Abschätzung des netzwerkbildenden Konzentrationsbereiches für ein zu untersuchendes Salz erfolgen kann. Stattdessen kann nur der mögliche Rückschluss erfolgen, dass Untersuchungen zu anderen Salzen in zukünftigen Arbeiten in einem Konzentrationsbereich von 1,8 – 7,3% der maximalen Löslichkeit des Salzes durchgeführt werden sollten.

Ein weiteres Phänomen, das im Zusammenhang mit der Thematik koagulierter Tensidfilme relevant ist, ist die Flokkulation. Flokkulationsprozesse finden insbesondere bei der Aufreinigung von Wasser Anwendung.^{24,26} Dort werden kolloidale Partikel durch Zugabe von Hilfsmitteln koaguliert, um anschließend durch Sedimentation oder Filtration abgetrennt werden zu können. In diesem Zusammenhang ist mit der SCHULZE-HARDY-Regel eine Formel, zur Beschreibung der Effektivität von geladenen Hilfsmitteln bei der Flokkulation geladener kolloidaler Teilchen, bekannt.^{215–218} Aus dem folgenden mathematischen Zusammenhang wird deutlich, dass die Effektivität geladener Hilfsmittel zur sechsten Potenz proportional zu deren Ladung z_i ist und darüber eine kritische Koagulationskonzentration (*critical coagulation concentration, ccc*) abgeschätzt werden kann.

$$ccc = \frac{1}{z_i^6} \quad (67)$$

Nachfolgende **Tab. 4** zeigt für Sulfat-Salze die Konzentrationen, die, auf Basis der experimentell ermittelten netzwerkbildenden Konzentrationsbereiche, über die SCHULZE-HARDY-Regel berechnet werden können. Dabei muss berücksichtigt werden, dass es sich um eine Anwendung der SCHULZE-HARDY-Regel auf die vorliegenden Systeme handelt, obwohl der formelle Zusammenhang nicht dafür entwickelt wurde. Die ermittelten Werte sind darüber hinaus mit Vorsicht zu betrachten, da angenommen werden muss, dass die kationischen CTAB-Moleküle mit den negativ geladenen Sulfat-Anionen wechselwirken und sich im Resultat negativ geladene „kolloidale Partikel“ ergeben. Erst dadurch ist eine Betrachtung über die SCHULZE-HARDY-Regel möglich, denn die Kationen der Sulfat-Salze können nur dann als gegensätzlich geladene Hilfsmittel bei der Flokkulation betrachtet werden.

Werden die Ce^{4+} -Ionen des Ce^{+IV} sulfats als Referenz verwendet, können für die Sulfat-Salze dreiwertiger Metalle Konzentrationen im Bereich von 5,6 – 169 mmol·l⁻¹ ermittelt werden. Dieses Ergebnis ist von besonderem Interesse, da unter Verwendung von Eisen^{+III}sulfat und Gallium^{+III}sulfat bei Konzentrationen von 5,6 mmol·l⁻¹ und darüber (vgl. Abb. 83a und Abb. 85a) die Bildung koagulierter Tensidfilme festgestellt wurde.

Somit kann rückgeschlossen werden, dass die SCHULZE-HARDY-Regel zumindest für den „unteren“ Konzentrationsbereich eine zuverlässige Möglichkeit zur Abschätzung der netzwerkbildenden Konzentrationen darstellt.

Tab. 4: Übersicht über die, auf Basis der Salze, die koagulierte Tensidfilme bilden, berechneten, kritischen Koagulationskonzentrationen nach SCHULZE-HARDY für Sulfat-Salze von Metallen verschiedener Wertigkeit

Referenzkation	Netzwerkbildender Konzentrationsbereich / $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$	Kritische Koagulationskonzentration nach SCHULZE-HARDY / $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$			
		Sulfat-Salz eines 4-wertigen Metalls	Sulfat-Salz eines 3-wertigen Metalls	Sulfat-Salz eines 2-wertigen Metalls	Sulfat-Salz eines 1-wertigen Metalls
Ce^{4+}	1,0 – 30	-	5,6 – 169	64 – 1920	> 4096
Fe^{3+}	0,5 – 10	0,1 – 1,8	-	5,7 – 114	365 – 7290
Ga^{3+}	2,75 – 25	0,5 – 4,5	-	31 – 285	> 2000

Eine Bestätigung dieser Annahme wird erhalten, wenn, auf Basis der Fe^{3+} - und Ga^{3+} -Ionen als Referenzen, eine Berechnung der Konzentrationsbereiche der Sulfat-Salze vierwertiger Metalle erfolgt. In diesem Fall können Konzentrationsbereiche von 0,1 – 1,8 bzw. 0,5 – 4,5 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ erhalten werden, für die, unter Verwendung von Ce^{+IV} sulfat (vgl. Abb. 32 und Abb. A6a), die Bildung koagulierter Tensidfilme festgestellt wurde.

Für die Sulfat-Salze zweiwertiger Metalle können in Abhängigkeit der verwendeten Referenzkationen stark variierende Konzentrationsbereiche ermittelt werden. Darüber hinaus zeigen die, im weiteren Verlauf dieser Arbeit dargestellten, Messungen, die unter Verwendung von Kupfer^{+II}- und Mangan^{+II}sulfat durchgeführt wurden, die Bildung koagulierter Tensidfilme bei einer Konzentration von 5 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (vgl. Abb. 89 und Abb. 90) und somit bei einer Konzentration außerhalb der berechneten Bereiche.

Daher scheint eine allgemeine Anwendung der SCHULZE-HARDY-Regel, zur Berechnung der netzwerkbildenden Konzentrationen von Sulfat-Salzen, auf Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Analog zu den Berechnungen der Ionenstärke und der Anteile der maximalen Löslichkeit kann sie möglicherweise genutzt werden, um eine experimentelle Untersuchung weiterer Salze im Rahmen zukünftiger Arbeiten effizienter zu gestalten.

Eine Alternative zur SCHULZE-HARDY-Regel, die die Flokkulation in dreidimensionalen Systemen beschreibt, stellt die von SANO et al. modifizierte Form der SCHULZE-HARDY-Regel, zur Berechnung zweidimensionaler kritischer Koagulationskonzentrationen, dar.²¹⁹ Diese setzt die Effektivität der Flokkulationshilfsmittel nicht nur mit deren Ladungszustand z_i in Verbindung, sondern berücksichtigt auch ihre Größe über den Radius r_i .

$$ccc \sim \left(\frac{r_i}{z_i}\right)^9 \quad (68a)$$

$$ccc \sim \left(\frac{r_i^8}{z_i^{9,1}}\right) \quad (68b)$$

Analog zur regulären SCHULZE-HARDY-Regel, muss angenommen werden, dass zunächst eine Anlagerung der Sulfat-Anionen an den kationischen CTAB-Molekülen erfolgt und somit formal negativ geladene „kolloidale Partikel“ entstehen, sodass die Kationen der Sulfat-Salze als, dazu entgegengesetzt geladene, Hilfsmittel zur Flokkulation betrachtet werden können.

Nachfolgende **Tab. 5** zeigt die Mittelwerte der, über Gleichungen (68a) und (68b) berechneten, zweidimensionalen kritischen Koagulationskonzentrationen. Die zur Berechnung verwendeten Ionenradien sind im Anhang in **Tab. A4** dargestellt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Hydrathüllen nicht betrachtet. Auf Grund der komplexen Zusammenhänge zwischen Hydrathülle, Polarisierbarkeit und Ladungsdichte sollten die Hydrathüllen in zukünftigen Arbeiten jedoch ebenfalls berücksichtigt werden.

Im Vergleich zur allgemeinen SCHULZE-HARDY-Regel fällt bei Betrachtung der berechneten Werte auf, dass, auf Grund der zusätzlich berücksichtigten Ionenradien, deutlich kleinere Konzentrationsbereiche ermittelt werden.

Werden die Ce^{4+} -Ionen als Referenzkationen verwendet, können für die Sulfat-Salze aller untersuchten dreiwertigen Kationen, mit Ausnahme des Ce^{3+} , die Konzentrationsbereiche erhalten werden, für die experimentell die Bildung koagulierter Tensidfilme beobachtet wurde. Für die Ce^{3+} -Ionen wird ein vergleichsweise großer Konzentrationsbereich ermittelt. Möglicherweise wurde unter Verwendung von Ce^{+III} sulfat kein koagulierter Tensidfilm detektiert, da die einzige, innerhalb des berechneten Bereiches, untersuchte Konzentration zu nah an der „unteren Grenze“ des berechneten Konzentrationsbereiches liegt (vgl. Anhang Abb. A69). In zukünftigen Arbeiten sollten auf Basis der berechneten Werte weitere Untersuchungen unter Verwendung von Ce^{+III} sulfat durchgeführt werden.

Lediglich für die Sulfat-Salze der zweiwertigen Metalle können, analog zur allgemeinen SCHULZE-HARDY-Regel für dreidimensionale Systeme, signifikant höhere Konzentrationen berechnet werden, die weit oberhalb der Konzentration von $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, für die teilweise die Bildung koagulierter Tensidfilme beobachtet wurde (vgl. Abb. 89 und Abb. 90), liegen.

Tab. 5: Übersicht über die, für Sulfat-Salze, berechneten zweidimensionalen kritischen

Koagulationskonzentrationen nach SANO et al., auf Basis der Salze, die koagulierte Tensidfilme bilden

Referenz- kation	Netzwerk- bildender Konzentrations- bereich / mmol·l ⁻¹	Zweidimensionale kritische Koagulationskonzentrationen (über 2D-SCHULZE-HARDY-Regel nach SANO et al. ²¹⁹) / mmol·l ⁻¹							
		Ce ⁴⁺	Fe ³⁺	Ga ³⁺	Ce ³⁺	Al ³⁺	Sc ³⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺
Ce ⁴⁺	1,0		0,77	0,4	41	0,2	4,7	56	402
	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	30		23	12	1220	6,0	141	1672	12085
Fe ³⁺	0,5	0,67		0,27	27	0,13	3,1	37	275
	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	10	13,4		5,5	549	2,5	62	748	5508
Ga ³⁺	2,75	7,2	5,3		294	1,35	33	385	> 2856
	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	25	65	48		2681	12	302	3501	

Über die Berechnungen auf Basis der Fe³⁺-Ionen als Referenzkationen können für Cer^{+IV}sulfat, Gallium^{+III}sulfat und Scandium^{+III}sulfat die Konzentrationen ermittelt werden, für die jeweils die Bildung koagulierter Tensidfilme beobachtet wurde.

Zwar werden, unter Verwendung der Ga³⁺-Ionen als Referenz, allgemein höhere Konzentrationen berechnet, jedoch können für Cer^{+IV}sulfat, Eisen^{+III}sulfat und Aluminium^{+III}sulfat Konzentrationsbereiche erhalten werden, die die jeweils netzwerkbildenden Konzentrationen umfassen. Darüber hinaus kann für Scandium^{+III}sulfat ein Konzentrationsbereich ermittelt werden, der sich mit den anderen Berechnungen so überschneidet, dass die Konzentration von 31 mmol·l⁻¹, für die koagulierter Tensidfilme beobachtet wurden (vgl. Abb. 88), in der Schnittmenge liegt. Dies könnte insbesondere für experimentelle Untersuchungen in zukünftigen Arbeiten eine interessante Beobachtung sein.

Insgesamt kann eine teilweise Verifizierung der Anwendbarkeit der modifizierten SCHULZE-HARDY-Regel nach SANO et al., zur Abschätzung der netzwerkbildenden Konzentrationen der Sulfat-Salze, erfolgen. Für zukünftige Arbeiten sollten die, auf Basis dieser Formel berechneten, Konzentrationsbereiche genutzt werden, um die Bildung koagulierter Tensidfilme unter Verwendung von Sulfat-Salzen weiterführend zu untersuchen. Insbesondere unter Berücksichtigung aller durchgeführten Berechnungen könnte eine Abschätzung, oder zumindest eine Begrenzung, der netzwerkbildenden Konzentrationen erfolgen, sodass eine effiziente experimentelle Untersuchung dieser Systeme möglich wird.

Weitere Informationen über die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Salze, den Konzentrationsbereichen, in denen sie koagulierte Tensidfilme bilden, und den Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme, könnten möglicherweise durch eine genauere Betrachtung der tensiometrischen Ergebnisse erhalten werden. In der Literatur sind zahlreiche Modelle zur Beschreibung der Adsorption ionischer Tenside an Ober- und Grenzflächen, auch unter Zugabe von Salzen, bekannt. Da die Bildung koagulierter Tensidfilme auf der Adsorption ionischer Tenside an der Grenzfläche und einer Anlagerung der quervernetzenden Salze beruht, könnten auf Basis der Adsorptionsmodelle Informationen über die untersuchten Systeme gewonnen werden.^{76,122,174,181,182,220–224} Möglicherweise könnten sogar bestimmte Systemeigenschaften als Ursache für die Bildung koagulierter Tensidfilme identifiziert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die Beschreibung der tensiometrischen Ergebnisse über die Adsorptionsmodelle nicht durchgeführt werden. Zukünftige Arbeiten sollten diese Thematik jedoch aufgreifen und die experimentell erhaltenen Ergebnisse weiter analysieren.

Kap. 5.4. Koagulierte Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in Kombination mit weiteren Salzen

Kap. 5.4.1. Tensiometrische und scherrheologische Untersuchungen unter Verwendung von Ce^{+III} -Salzen mit verschiedenen Anionen

Um die Relevanz der Sulfat-Ionen abschätzen zu können, erfolgte die experimentelle Untersuchung verschiedener Salze unter Variation der Anionen. In der Literatur ist ein Einfluss der Anionen insbesondere bei Wechselwirkungen mit Proteinen bekannt.²²⁵ Die HOFMEISTER-Reihe ordnet Anionen bezüglich ihres Einflusses auf die Löslichkeit von Proteinen, wobei Sulfat-Anionen eine starke Tendenz zur Kristallisation von Proteinen zeigen, sodass ein vergleichbarer Effekt zur Bildung koagulierter Tensidfilme denkbar wäre. Da kommerziell nur wenige Ce^{+IV} -Salze verfügbar sind, wurden mit Ce^{+III} acetat, -nitrat, -chlorid, -carbonat, -oxalat und -phosphat verschiedene Ce^{+III} -Salze über die Methoden der Tensiometrie und der Scherrheologie untersucht. Ein signifikanter Anteil der experimentellen Ausarbeitung dieses Kapitels erfolgte im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn B. Kruse.¹⁹⁴

Nachfolgende **Abb. 86a, b** zeigen die ermittelten Oberflächenspannungen und Schermoduln in Abhängigkeit der Ce^{+III} acetat-Konzentration. Da die Acetat-Anionen formal einfach negativ geladen sind, sollten sie nicht in der Lage sein eine Quervernetzung zwischen den kationischen Tensiden und den Ionen des Salzes zu ermöglichen, sodass keine Bildung koagulierter Tensidfilme möglich sein sollte.

Bei Betrachtung der Oberflächenspannungswerte kann grundsätzlich nur eine vergleichsweise geringe Beeinflussung der Oberflächenspannung durch das Salz festgestellt werden. Darüber hinaus können keine Auffälligkeiten in der Konzentrationsabhängigkeit festgestellt werden, sodass davon ausgegangen werden könnte, dass unter Verwendung von Ce^{+III} acetat keine koagulierten Tensidfilme gebildet werden. In den zeitlichen Verläufen der Oberflächenspannung (vgl. Anhang **Abb. A70a, b**) können jedoch insbesondere für die Konzentrationen von 5,0 und 10 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ auffällige Kurvenverläufe festgestellt werden.

Wie die scherrheologischen Ergebnisse zeigen, werden nicht nur bei diesen Ce^{+III} acetat-Konzentrationen von 5,0 und 10 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ koagulierte Tensidfilme gebildet, sondern auch bei höheren Konzentrationen bis 50 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Für die niedrigen Konzentrationen können hohe Fehlerwerte erhalten werden, die vorrangig darauf zurückzuführen sind, dass die erhaltenen koagulierten Tensidfilme unterschiedliche viskoelastische Eigenschaften aufwiesen und stark variierende Schermoduln ermittelt wurden (siehe Anhang **Abb. A71a**). Zwar wurden Konzentrationen oberhalb von 50 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ nicht untersucht, da die Schermoduln bei dieser Konzentration jedoch signifikant verringert sind, kann davon ausgegangen werden, dass bei höheren Konzentrationen keine koagulierten Tensidfilme gebildet werden.

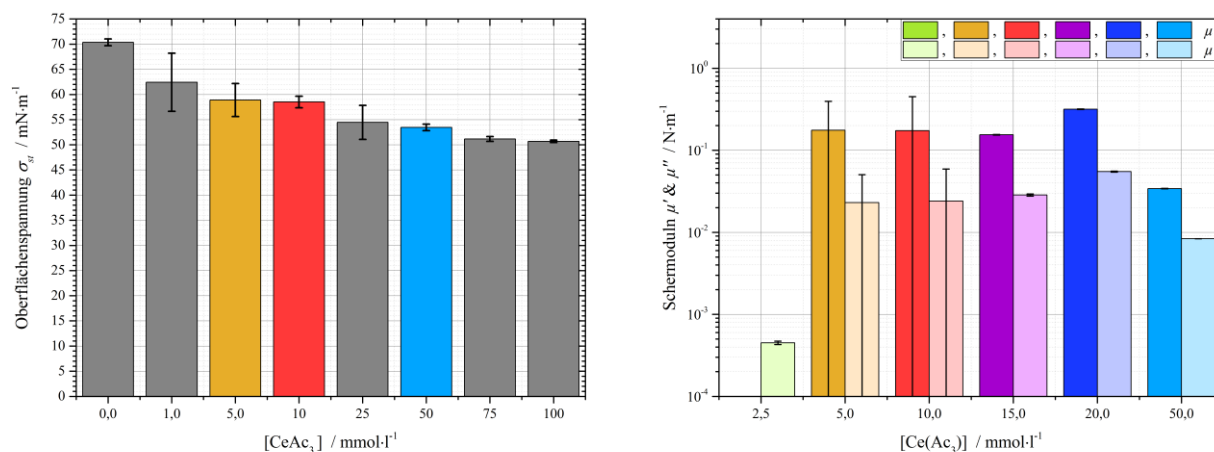


Abb. 86a, b: (a, links) Oberflächenspannungen an der Wasser/Luft-Oberfläche und (b, rechts) Plateau-Schermoduln an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche, jeweils in Abhängigkeit der CeAc_3 -Konzentration; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

Darüber hinaus ist von besonderem Interesse, dass unter Verwendung von Ce^{+III} acetat näherungsweise ideal-permanente Netzwerke erhalten werden (siehe Anhang **Abb. A71b**). Die Schermoduln zeigen zwar eine leichte Abhängigkeit von der Kreisfrequenz, jedoch überwiegen im gesamten Frequenzbereich die elastischen Eigenschaften.

Eine Betrachtung der ermittelten linear-viskoelastischen Bereiche (siehe Anhang **Abb. A72a**) erscheint wenig sinnvoll, da für gleiche Systeme teilweise stark unterschiedliche Werte erhalten wurden (siehe Anhang **Abb. A72b**).

Die scherrheologischen Ergebnisse lassen insgesamt den Rückschluss zu, dass die Delokalisierung der negativen Ladung, über das π -Elektronen-System der Acetat-Moleküle, offenbar ausreicht, um eine Quervernetzung zwischen den CTAB-Molekülen und den Ionen des Salzes zu ermöglichen, sodass koagulierte Tensidfilme gebildet werden.

Im Gegensatz dazu können, in Übereinstimmung mit der Erwartung, dass einfach geladene Anionen keine Quervernetzung innerhalb der koagulierten Tensidfilme ermöglichen, unter Verwendung von Ce^{+III} nitrat und Ce^{+III} chlorid keine viskoelastischen Grenzflächenfilme erhalten werden. Die ermittelten Oberflächenspannungswerte sind im Anhang in **Abb. A73a** und **Abb. A75a** ersichtlich.

Zwar kann unter Verwendung von Ce^{+III} nitrat eine starke Beeinflussung der Oberflächenspannung durch die Salzzugabe festgestellt werden, jedoch können weder in Abhängigkeit der Salzkonzentration, noch in den zeitlichen Verläufen der Oberflächenspannungsmessungen (siehe Anhang **Abb. A73b**), Auffälligkeiten festgestellt werden. Daher könnte angenommen werden, dass keine koagulierten Tensidfilme gebildet werden. Scherrheologische Messungen im Bereich des konzentrationsabhängigen Plateaus der Oberflächenspannungswerte bestätigen diese Annahme, da ausschließlich viskose Moduln detektiert werden (vgl. Anhang **Abb. A74**).

Auch unter Verwendung von Ce^{+III} chlorid können in den zeitlichen Verläufen (vgl. Anhang **Abb. A75b**) der Oberflächenspannungsmessungen keine Auffälligkeiten festgestellt werden. Da in Abhängigkeit der Salzkonzentration jedoch bei Werten, vergleichbar zu den Systemen, für die eine Bildung koagulierter Tensidfilme beobachtet wurde, ein Plateaubereich ermittelt wird, wurden scherrheologische Testmessungen im Konzentrationsbereich zwischen 75 und $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ durchgeführt. Diese zeigten erwartungsgemäß, dass keine viskoelastischen Eigenschaften detektiert werden.

Somit kann geschlussfolgert werden, dass unter Verwendung einfach negativ geladener Anionen, die keine Möglichkeit zur Delokalisierung der Ladung besitzen, keine koagulierten Tensidfilme gebildet werden.

Als weitere Ce^{+III} -Salze mit unterschiedlichen Anionen wurden Ce^{+III} carbonat ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$), Ce^{+III} oxalat ($\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) und Ce^{+III} phosphat (CePO_4) untersucht. Leider konnten für Ce^{+III} oxalat und Ce^{+III} phosphat keine Stammlösungen mit einer sinnvollen Konzentration erhalten werden, da beide Salze näherungsweise unlöslich in Wasser sind.

Bei Ce^{+III} carbonat handelt es sich um ein schwer lösliches Salz, sodass nur eine maximale Konzentration von etwa $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ erhalten werden konnte. Tensiometrische Messungen in diesem Konzentrationsbereich (siehe Anhang **Abb. A76a, b**) zeigen zwar eine starke Reduzierung der Oberflächenspannung, jedoch können weder in der Abhängigkeit der Salzkonzentration, noch in den zeitlichen Verläufen der Oberflächenspannungsmessungen Auffälligkeiten festgestellt werden. Daher ist davon auszugehen, dass keine koagulierten Tensidfilme gebildet werden. Im Rahmen zukünftiger Arbeiten sollten weitere Untersuchungen unter Verwendung dieses Salzes durchgeführt werden, da auf Grund des zweifach negativ geladenen Anions eine Quervernetzung und damit die Bildung koagulierter Tensidfilme möglich sein sollte.

Kap. 5.4.2. Tensiometrische und scherrheologische Untersuchungen unter

Verwendung der Sulfat-Salze von verschiedenen Metallen

unterschiedlicher Wertigkeit

Zusätzlich zu den bisher Vorgestellten, wurden in Kombination mit Cetyltrimethylammoniumbromid weitere Sulfat-Salze experimentell untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse für diese Systeme sind in diesem Kapitel separat dargestellt, da entweder nur wenige Messungen durchgeführt wurden, oder weil in den Messungen gleicher Systeme nur teilweise koagulierte Tensidfilme erhalten wurden. Die koagulierten Tensidfilme zeigten reproduzierbare Ergebnisse, wohingegen in den übrigen Messungen ausschließlich flüssigkeitsähnliche Eigenschaften detektiert wurden. In zukünftigen Arbeiten sollte diese Systeme ausführlicher untersucht werden, um die nachfolgend dargestellten Ergebnisse zu verifizieren oder zu widerlegen. Ein signifikanter Anteil der experimentellen Ausarbeitung dieses Kapitels erfolgte im Rahmen der Bachelorarbeit von Frau M. Manisegaran.¹⁹⁵

Scherrheologische Ergebnisse unter Verwendung der Sulfat-Salze dreiwertiger Metalle:

Bereits in den Arbeiten von B. ACHENBACH wurde die Bildung koagulierter Tensidfilme unter Verwendung von Aluminium^{+III}sulfat postuliert.^{30,31} Darüber hinaus finden Al^{3+} -Ionen im Kontext von Sedimentations- und Flokkulationsprozessen vielfach Anwendung.^{35,37,185,226}

Neuere experimentelle Untersuchungen zu den Systemen aus Cetyltrimethylammoniumbromid und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wurden im Rahmen meiner Masterarbeit durchgeführt und bestätigten die postulierte Netzwerkbildung.¹⁷¹ Gleichzeitig wurde festgestellt, dass die koagulierten Tensidfilme unter Verwendung von Aluminium^{+III}sulfat besondere viskoelastische Eigenschaften aufweisen. Im Gegensatz zu allen bisher vorgestellten Systemen, wird in den scherrheologischen Messungen in Abhängigkeit der Kreisfrequenz die Bildung temporärer Netzwerke ermittelt. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten eine experimentelle Verifizierung dieser Ergebnisse und eine erweiterte Untersuchung. Nachfolgende **Abb. 87a** zeigt die ermittelten Plateau-Schermoduln für verschiedene Tensid- und Salzkonzentrationen.

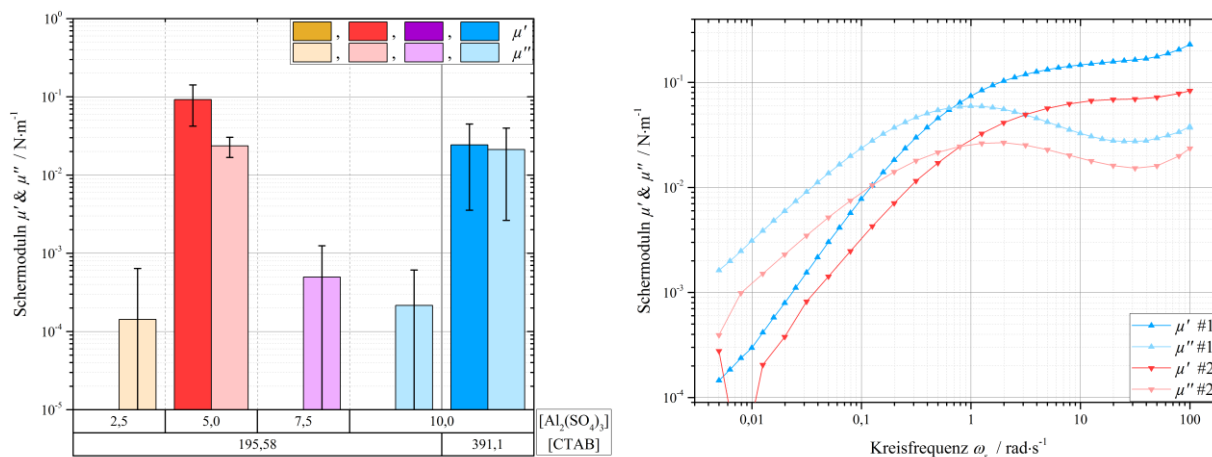


Abb. 87a, b: (a, links) Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung, $c_{Grzfl.}(CTAB)$ in Moleküle·nm⁻² und $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ in mmol·l⁻¹ und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz bei $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 5,0$ mmol·l⁻¹ und $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58$ Moleküle·nm⁻²; Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

Bereits auf den ersten Blick fällt auf, dass bei einer CTAB-Grenzflächenkonzentration von 195 Molekülen pro nm² nur bei einer $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration von 5,0 mmol·l⁻¹ koagulierte Tensidfilme mit elastischen Eigenschaften erhalten werden. Werden Tensid- und Salzkonzentration verdoppelt, also in gleichem Maß erhöht, werden erneut elastische Eigenschaften ermittelt. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass für die Systeme aus Cetyltrimethylammoniumbromid und Aluminium^{+III}sulfat ein exaktes Tensid-Salz-Verhältnis vorliegen muss, um viskoelastische koagulierte Tensidfilme zu erhalten. Auf Grund der begrenzten Anzahl untersuchter Salzkonzentrationen, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um einen sehr engen Konzentrationsbereich handelt, dessen exakte Grenzen in zukünftigen Arbeiten bestimmt werden müssten.

Darüber hinaus werden unter Verwendung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ besondere viskoelastischen Eigenschaften festgestellt, da temporäre Netzwerke mit einer starken Abhängigkeit der Schermoduln von der Kreisfrequenz erhalten werden. Bei Kreisfrequenzen oberhalb von etwa $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ weisen die koagulierten Tensidfilme vorrangig elastische Eigenschaften auf. Bei Kreisfrequenzen unterhalb von etwa $0,6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ist die Zeit zwischen zwei Auslenkungszyklen so groß, dass innerhalb des koagulierten Tensidfilms eine Relaxation der Verknüpfungspunkte erfolgt und daher vorrangig viskose Eigenschaften detektiert werden. Auf Basis der Schnittpunkte der Schermoduln kann eine mittlere Lebensdauer der Verknüpfungspunkte von etwa $\tau_S = 8,3 \pm 0,6 \text{ s}$ berechnet werden.

In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen, können unter Verwendung des Sulfat-Salzes eines weiteren dreiwertigen Metalls, dem Scandium^{III}sulfat, ebenfalls temporäre koagulierte Tensidfilme erhalten werden (**Abb. 88b**). Nachfolgende **Abb. 88a** zeigt die ermittelten Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der Salzkonzentration. Die tensiometrischen Messungen (vgl. Anhang **Abb. A77a, b**) zeigen weder in Abhängigkeit der Salzkonzentration, noch in den zeitlichen Verläufen, Auffälligkeiten in den Oberflächenspannungsmessungen.

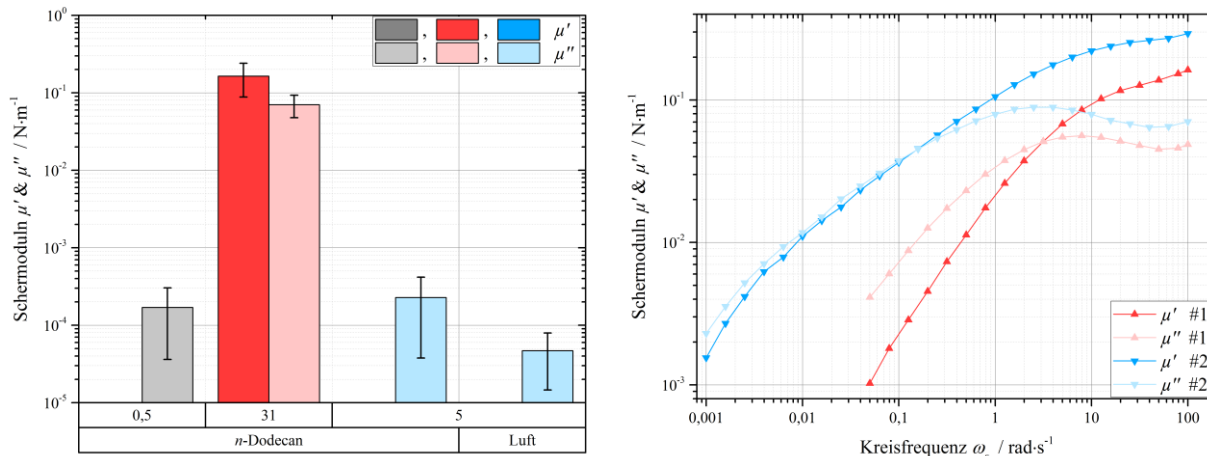


Abb. 88a, b: (a, links) Plateau-Schermoduln für verschiedene $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentrationen und im Vergleich zwischen der Wasser/*n*-Dodecan- und der Wasser/Luft-Grenzfläche und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz bei $[\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3] = 31,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

Auf Basis der Ergebnisse für die bisher untersuchten Sulfat-Salze dreiwertiger Metalle wurden scherrheologische Messungen bei einer Konzentration von $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ durchgeführt. Weder an der Wasser/Luft-Oberfläche, noch an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche, werden elastische Moduln detektiert.

Die zusätzlich untersuchte Konzentration von $31 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ergab sich zum Zeitpunkt der Messungen aus Berechnungen über die allgemeine SCHULZE-HARDY-Regel und über die modifizierte Variante nach SANO et al. Interessanterweise können bei dieser Salzkonzentration koagulierte Tensidfilme mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften erhalten werden.

Darüber hinaus kann für die koagulierten Tensidfilme unter Verwendung von Scandium^{+III}sulfat eine starke Abhängigkeit von der Kreisfrequenz festgestellt werden, sodass es sich um temporäre Netzwerke handelt. Aus den Schnittpunkten der Schermoduln können stark variierende Werte für die Lebensdauer der Verknüpfungspunkte von $\tau_s = 2$ bzw. 40 s ermittelt werden, da die zugehörigen Verläufe der Schermoduln stark voneinander abweichen. Im Vergleich zur Lebensdauer der Verknüpfungspunkte unter Verwendung von Aluminium^{+III}sulfat, liegen die ermittelten Werte in einer vergleichbaren Größenordnung, sodass es sich bei diesen Zeiträumen möglicherweise um charakteristische Werte für die koagulierten Tensidfilme handeln könnte.

Insgesamt liegen somit zwei Systeme vor, die, durch die Kombination von Cetyltrimethylammoniumbromid mit Sulfat-Salzen dreiwertiger Metalle, die Bildung temporärer koagulierter Tensidfilme zeigen. Interessanterweise sind die ermittelten Schermoduln für diese Systeme übereinstimmend etwa eine Dekade geringer, als die Moduln der permanent verknüpften koagulierten Tensidfilme. Daher kann geschlussfolgert werden, dass die verwendeten Salze nicht nur einen starken Einfluss auf die Bildung koagulierter Tensidfilme hinsichtlich der zu verwendenden Salzkonzentration aufweisen, sondern auch die Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme maßgeblich beeinflussen. Dies ist für zukünftige Anwendungsmöglichkeiten koagulierter Tensidfilme von besonderem Interesse, denn durch die Wahl des Salzes und der Salzkonzentration scheint eine gezielte Einstellung der Eigenschaften möglich.

Scherrheologische Ergebnisse unter Verwendung der Sulfat-Salze zweiwertiger Metalle:

Zusätzlich zu den bisher Vorgestellten, wurden experimentell auch Systeme aus Cetyltrimethylammoniumbromid in Kombination mit den Sulfat-Salzen zweiwertiger Metalle, dem Kupfer^{+II}-, Mangan^{+II}- und Cobalt^{+II}sulfat, untersucht. Grundsätzlich sollte es unter Verwendung dieser Salze möglich sein, koagulierte Tensidfilme mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften zu bilden, da bei zweiwertigen Kationen eine Quervernetzung zwischen den ionischen Tensiden und den Ionen des Salzes möglich sein müsste.

Die Ergebnisse der tensiometrischen Messungen unter Verwendung von CuSO_4 sind im Anhang in **Abb. A78a, b** dargestellt. Für die Oberflächenspannungswerte in Abhängigkeit der Salzkonzentration kann bei einer Konzentration von $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ das Durchlaufen eines Minimums beobachtet werden. Analog zu den bisherigen Ergebnissen, wurde davon ausgegangen, dass ab dieser Konzentration koagulierte Tensidfilme gebildet werden. Auch die Höhe der Oberflächenspannungswerte ist in diesem Bereich vergleichbar zu den Systemen, für die die Bildung koagulierter Tensidfilme beobachtet wird. Darüber hinaus wird in den zeitlichen Verläufen ebenfalls bei einer Konzentration von $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ein auffälliger Verlauf festgestellt.

Die erhaltenen scherrheologischen Ergebnisse, die in **Abb. 89a, b** dargestellt sind, zeigen erwartungsgemäß die Bildung viskoelastischer Grenzflächenschichten bei einer CuSO_4 -Konzentration von $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass im Großteil der Messungen nur viskose Moduln detektiert wurden und nur in wenigen Messungen koagulierte Tensidfilme erhalten wurden. Darüber hinaus kann weder an der Wasser/Luft-Oberfläche, noch für eine andere Konzentration, die Bildung koagulierter Tensidfilme festgestellt werden. Somit kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass es sich bei der einzelnen „positiven“ Messung um ein Messartefakt handelt. Allerdings wurden mit der gleichen Probe verschiedene Experimente durchgeführt, die sehr gut reproduzierbare Verläufe der Schermoduln ergaben. Es müsste sich demnach um Verunreinigungen dieser Probe gehandelt haben, die für die Bildung temporärer Netzwerke verantwortlich gewesen sind. Dies wird als unwahrscheinlich erachtet.

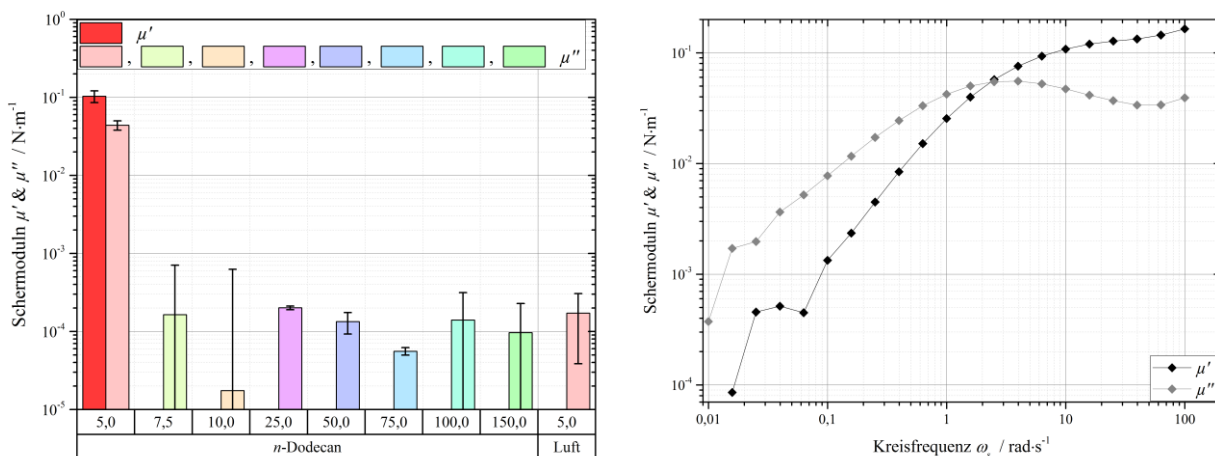


Abb. 89a, b: (a, links) Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der CuSO_4 -Konzentration und

(b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz bei

$[\text{CuSO}_4] = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{\text{Grzf.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

Darüber hinaus ist von besonderem Interesse, dass der erhaltene koagulierte Tensidfilm Eigenschaften eines temporären Netzwerkes aufweist. Die mittlere Lebensdauer der Verknüpfungspunkte kann zu $\tau_S = 3,1 \pm 1,6 \text{ s}$ berechnet werden.

Somit liegen alle bisher ermittelten Werte für die Lebensdauer der Verknüpfungspunkte in koagulierten Tensidfilmen in einer vergleichbaren Größenordnung, sodass die Vermutung, dass es sich um charakteristische Werte für koagulierte Tensidfilme handelt, bestätigt wird.

In Übereinstimmung mit den vorherigen Ergebnissen der $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - und der $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ -Systeme, sind die ermittelten Schermoduln etwa eine Dekade geringer, als die Moduln der permanent-verknüpften koagulierten Tensidfilme.

Unter Verwendung des Mangan^{II}sulfats werden vergleichbare scherrheologische Ergebnisse, die in nachfolgender **Abb. 90a, b** dargestellt sind, erhalten. In sehr guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen der CuSO_4 -Systeme, wird nur bei einer MnSO_4 -Konzentration von $5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ die Bildung temporär vernetzter, koagulierter Tensidfilme an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche festgestellt. Auffällig ist, dass die Schermoduln deutlich herabgesetzt sind. Für die mittlere Lebensdauer der Verknüpfungspunkte können Werte von $\tau_s = 0,2$ bzw. 2 s berechnet werden. Zumindest der höhere Wert von 2 s ist gut mit den zuvor erhaltenen Lebensdauern der Verknüpfungspunkte anderer Systeme vergleichbar. Die Beobachtungen, dass der mittlere Verlustmodul höher ist, als der mittlere Speichermodul, und die großen Fehlerwerte für die Plateau-Schermoduln, können ebenfalls auf die variierenden Messergebnisse zurückgeführt werden.

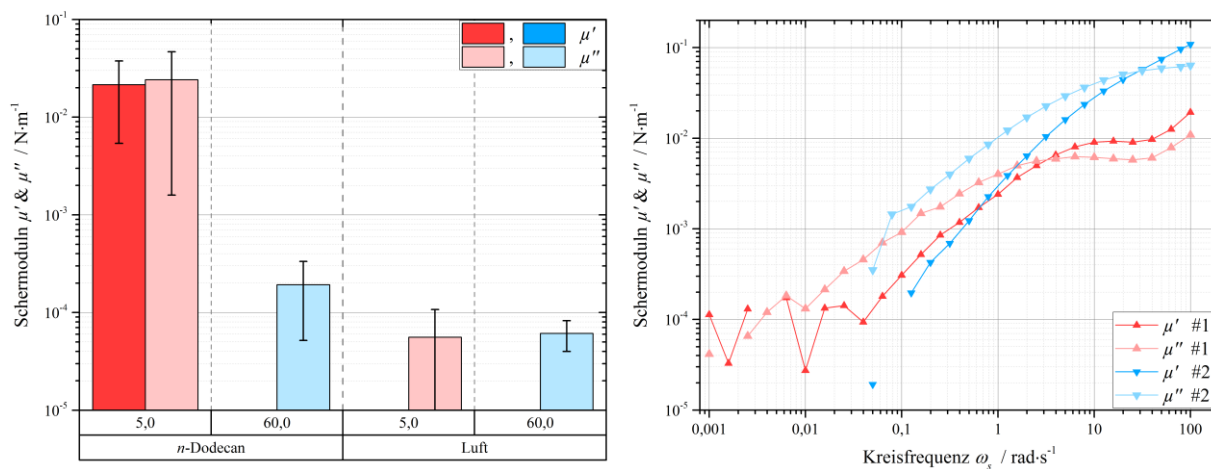


Abb. 90a, b: (a, links) Plateau- Schermoduln für verschiedene MnSO_4 -Konzentrationen und im Vergleich zwischen der Wasser/*n*-Dodecan- und der Wasser/Luft-Grenzfläche und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz bei $[\text{MnSO}_4] = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

Unter Verwendung von Cobalt^{II}sulfat konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur tensiometrische Messungen durchgeführt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind im Anhang in **Abb. A79a, b** ersichtlich. In den Oberflächenspannungswerten in Abhängigkeit der CoSO₄-Konzentration wird das Durchlaufen eines Minimums im Bereich von 5,0 mmol·l⁻¹ festgestellt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den tensiometrischen Ergebnissen für die CTAB-CuSO₄-Systeme und könnte den Rückschluss zulassen, dass auch unter Verwendung von Cobalt^{II}sulfat die Bildung koagulierter Tensidfilme an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche bei exakt dieser Konzentrationen zu beobachten ist. Diese Vermutung sollte im Rahmen zukünftiger Arbeiten überprüft werden.

Sowohl für die Sulfat-Salze der zweiwertigen Metalle, als auch für die Sulfat-Salze dreiwertiger Metalle, wurden in den scherrheologischen Messungen an der Wasser/Luft-Oberfläche keine elastischen Eigenschaften beobachtet. Daher könnte der Rückschluss gezogen werden, dass, unter Verwendung dieser Salze, die Überschichtung der wässrigen Phase mit *n*-Dodecan wichtig für die Bildung koagulierter Tensidfilme ist. Denkbar wäre, dass die zusätzliche Stabilisation, durch die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des aliphatischen Lösungsmittels und den Alkylketten der CTAB-Moleküle in der Adsorptionsschicht, von entscheidender Bedeutung ist.

Unter Verwendung von Cer^{IV}sulfat wurde dieser Zusammenhang nur für sehr kleine Tensidkonzentrationen beobachtet (vgl. Abb. 30, Abb. 31 und Abb. 37). Dies könnte möglicherweise auf die stärkere Quervernetzung innerhalb der Grenzflächenschicht, in Folge des höheren Ladungszustands der Ce⁴⁺-Kationen, zurückzuführen sein. Offenbar spielt die zusätzliche Stabilisation durch die Überschichtung mit dem organischen Lösungsmittel deswegen nur eine untergeordnete Rolle.

In wie weit ein Zusammenhang zwischen der Detektion temporärer Netzwerke und der schwierig zu reproduzierenden Bildung koagulierter Tensidfilme besteht, kann zum aktuellen Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt werden. Zukünftige Arbeiten könnten diesen Aspekt jedoch aufgreifen und möglicherweise aufklären.

Gleichzeitig sollte untersucht werden, warum unter Verwendung der Sulfat-Salze zweiwertiger Metalle nur bei Konzentrationen von exakt 5,0 mmol·l⁻¹ und nur teilweise die Bildung koagulierter Tensidfilme beobachtet wird. Auf Basis der Berechnungen für verschiedene physikalisch-chemische Parameter (vgl. Kap. 5.3.2.) wäre erwartet worden, dass deutlich höhere Salzkonzentrationen notwendig sind. Ein solcher Zusammenhang wäre gut über die schlechtere Quervernetzung, bei einem geringeren Ladungszustand der Kationen, erklärbar.

Darüber hinaus sollten in zukünftigen Arbeiten auch Messungen unter Verwendung von Natrium^Isulfat durchgeführt werden. Erste tensiometrische Messungen (siehe Anhang **Abb. A80a, b**) zeigen weder in Abhängigkeit der Salzkonzentration, noch in den zeitlichen Verläufen der Oberflächenspannungsmessungen, Auffälligkeiten.

Die Bildung koagulierter Tensidfilme ist daher nicht zu erwarten. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Annahme, dass eine Quervernetzung innerhalb der festen Grenzflächenschicht über einfach positiv geladenen Kationen nicht möglich sein sollte. Die experimentellen Untersuchungen sollten daher nicht darauf abzielen, durch die Verwendung von Na_2SO_4 koagulierte Tensidfilme zu erhalten, sondern um grundlegende Einflüsse zu untersuchen. Beispielsweise wird vermutet, dass die Beeinflussung der koagulierten Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid und Ce^{+IV} sulfat durch Veränderungen des pH-Wertes (vgl. Anhang Abb. A12) nicht allein auf den pH-Werten, sondern vielmehr auf den veränderten Ionenstärken basiert.

Kap. 5.5. Koagulierte Tensidfilme aus Ce^{+IV} sulfat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) in Kombination mit verschiedenen amphiphilen Molekülen

Zusätzlich zur Untersuchung von Systemen aus Cetyltrimethylammoniumbromid in Kombination mit verschiedenen Salzen, erfolgte eine experimentelle Betrachtung von unterschiedlichen Tensiden, jeweils unter Verwendung von Ce^{+IV} sulfat. Darüber sollte eine Sonderstellung des Cetyltrimethylammoniumbromids zur Bildung koagulierter Tensidfilme ausgeschlossen werden. Des Weiteren konnte so der Einfluss verschiedener Strukturmerkmale und Eigenschaften der Tensidmoleküle untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden die Tenside Cetyltrimethylammoniumbromid (**CTAB**), Cetylpyridiniumbromid (**CPB**), Dicetyldimethylammoniumbromid (**DCDAB**) und Natriumcetylsulfat (**NCS**) vergleichend untersucht. Unter Verwendung des wasserunlöslichen Dicetyldimethylammoniumbromids können höhere Tensid-Grenzflächenkonzentrationen nicht erreicht werden. Nach vollständiger Belegung der Wasseroberfläche mit DCDAB-Molekülen wurde während des Spreitungsprozesses die Bildung von Tröpfchen beobachtet. Auf Grund der höheren Dichte des Spreitungshilfsmittels Chloroform sanken diese Tröpfchen auf den Boden der Probengefäße ab. In Folge dessen konnte nicht gesagt werden, welche Tensidkonzentration auf der Wasseroberfläche vorlag. Für die Untersuchungen der verschiedenen Tenside wurde daher die maximale Grenzflächenkonzentration von etwa 2 Molekülen pro nm^2 gewählt. Ein signifikanter Anteil der experimentellen Ausarbeitung dieses Kapitels erfolgte im Rahmen eines Praktikums von Herrn P. RUER.²²⁷

Tensiometrische Untersuchungen an der Wasser/Luft- und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche:

Analog zu den bisherigen Systemen, erfolgten zunächst die tensiometrische Untersuchungen. Nachfolgende **Abb. 91a, b** zeigen die ermittelten Oberflächenspannungen an der Wasser/Luft-Oberfläche per WILHELMY-Plattenmethode und die Grenzflächenspannungen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche per Ringmethode nach DU NOÛY. Die zugehörigen zeitlichen Verläufe sind im Anhang in **Abb. A81a, b** und **Abb. A82a, b** dargestellt.

In Übereinstimmung mit der vorherigen Betrachtung der CTAB-Systeme, werden für die reinen CPB- und NCS-Lösungen keine signifikant reduzierten Oberflächenspannungswerte festgestellt. Im Gegensatz dazu, wird für die DCDAB-Lösung eine signifikant reduzierte Oberflächenspannung ermittelt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die DCDAB-Moleküle wasserunlöslich sind und sich daher nicht innerhalb des gesamten Probenvolumens verteilen, sondern eine dicht gepackte Adsorptionsschicht an der Oberfläche ausbilden.

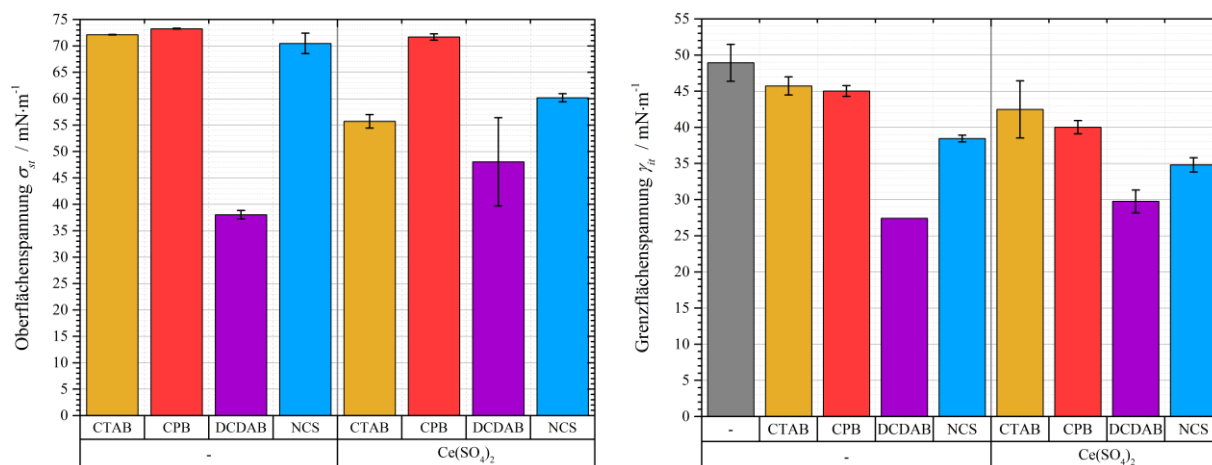


Abb. 91a, b: (a, links) Oberflächenspannung an der Wasser/Luft-Oberfläche per WILHELMY-Plattenmethode und (b, rechts) Grenzflächenspannung an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche per DU NOÛY-Ringmethode, jeweils in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung für verschiedene Tenside; $c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

Bei Zugabe des Ce^{IV} sulfats zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom verwendeten Tensid. In guter Übereinstimmung mit der reduzierten Oberflächenspannung des CTAB- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Systems, wird für das anionische Tensid Natriumcetylsulfat eine Verringerung der Oberflächenspannung festgestellt. Somit wird ein erstes Indiz dafür erhalten, dass auch unter Verwendung des Natriumcetylsulfats koagulierte Tensidfilme gebildet werden. Entgegen der Erwartung, wird für das DCDAB- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -System eine höhere Oberflächenspannung ermittelt.

Dies würde bedeuten, dass durch die Zugabe des Salzes eine Adsorptionsschicht mit geringerer Packungsdichte erhalten wird. Mögliche Erklärungsansätze könnten die Bildung von Domänen unterschiedlicher Zusammensetzung, in Folge derer insgesamt eine geringere mittlere Grenzflächenkonzentration vorliegt, oder eine Einlagerung des Salzes zwischen die Kopfgruppen der Tenside, sein. Aus den zeitlichen Verläufen der Oberflächenspannung (vgl. Anhang Abb. A81b) kann rückgeschlossen werden, dass, analog zu den CTAB-Ce(SO₄)₂-Systemen, während der tensiometrischen Messungen koagulierter Tensidfilme gebildet werden. Auffällig ist, dass unter Verwendung des Cetylpyridiniumbromids keine Beeinflussung der Oberflächenspannung durch die Zugabe des Cer^{+IV}sulfats zu beobachten ist. Auch die zeitlichen Verläufe der Messungen sind vergleichbar zu denen der reinen CPB-Lösung.

An der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche kann bereits für die reinen Tensid-Lösungen eine Abhängigkeit der Grenzflächenspannungswerte vom verwendeten Tensid beobachtet werden. Erwartungsgemäß zeigen alle vier Tensid-Lösungen eine geringere Grenzflächenspannung als die Referenzmessung und die Lösung des wasserunlöslichen Dicityldimethylammoniumbromids weist den geringsten Wert auf. Die CPB-Lösung zeigt, analog zur CTAB-Lösung und damit analog zu den Ergebnissen an der Wasser/Luft-Oberfläche, nur eine geringe Beeinflussung der Grenzflächenspannung. Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass die NCS-Lösung eine mittlere Grenzflächenspannung aufweist, sodass von einer verstärkten Adsorption an der flüssig/flüssig-Grenzfläche ausgegangen werden kann.

Durch die Zugabe des Cer^{+IV}sulfats können für die drei wasserlöslichen Tenside vergleichbare Reduzierungen der Grenzflächenspannungswerte erzielt werden. Analog zur Wasser/Luft-Oberfläche, zeigt sich unter Verwendung des Dicityldimethylammoniumbromids ein Anstieg der Grenzflächenspannungswerte. Daher kann geschlussfolgert werden, dass auch an der flüssig/flüssig-Grenzfläche koagulierte Tensidfilme gebildet werden.

Bei Betrachtung der Grenzflächenspannungswerte muss jedoch berücksichtigt werden, dass es sich um rein kinetische Effekte handeln könnte, die für die unterschiedlichen Grenzflächenspannungen verantwortlich sind. Wie auch in den zeitlichen Verläufen der Messungen (vgl. Anhang **Abb. A82a, b**) ersichtlich ist, konnte während der Messungen ein Abriss der Flüssigkeitslamellen von der Messgeometrie beobachtet werden, sodass nur innerhalb der jeweils ersten Minuten verlässliche Grenzflächenspannungswerte ermittelt wurden. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Adsorptionskinetik der amphiphilen Moleküle an der flüssig/flüssig-Grenzfläche und die Kinetik der Bildung der viskoelastischen koagulierten Tensidfilme maßgeblich für die Unterschiede in den Grenzflächenspannungswerten verantwortlich sind.

Viskoelastische Eigenschaften aus scherrheologischen Untersuchungen:

Da in den tensiometrischen Messungen signifikante Unterschiede zwischen der Wasser/Luft-Oberfläche und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche festgestellt worden sind, erfolgte die experimentelle Untersuchung beider Grenzflächen mittels Scherrheologie. Nachfolgende **Abb. 92** zeigt die Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit des verwendeten Tensids. Die zugehörigen linear-viskoelastischen Bereiche sind im Anhang in **Abb. A83a** dargestellt.

An der Wasser/Luft-Oberfläche können für die kationischen Tenside vergleichbare Ergebnisse erhalten werden. Sowohl unter Verwendung des wasserlöslichen CPBs, als auch unter Verwendung des wasserunlöslichen DCDABs, werden hohe Speichermoduln, vergleichbar zu den CTAB-Systemen, ermittelt. Dies ist besonders interessant, da auf Basis der tensiometrischen Messungen vermutet wurde, dass unter Verwendung des Cetylpyridiniumbromids möglicherweise nur an der flüssig/flüssig-Grenzfläche viskoelastische Grenzflächenfilme gebildet würden.

Ein Einfluss der Wasserlöslichkeit der amphiphilen Moleküle auf die Höhe der Schermoduln kann an der Wasser/Luft-Oberfläche nicht beobachtet werden. Allerdings sind die ermittelten linear-viskoelastischen Bereiche unter Verwendung des Dicetyldimethylammoniumbromids signifikant höher (siehe Anhang Abb. A83a). Möglicherweise kann diese Beobachtung, analog zur Diskussion der Ergebnisse für die CTAB-Ce(SO₄)₂-Systeme (vgl. Abb. 31), auf die stabilisierenden attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen der Alkylketten in der dicht gepackten Adsorptionsschicht zurückgeführt werden. Da die DCDAB-Moleküle zwei Alkylketten besitzen, sind neben intermolekularen Wechselwirkungen, auch intramolekulare Wechselwirkungen möglich.

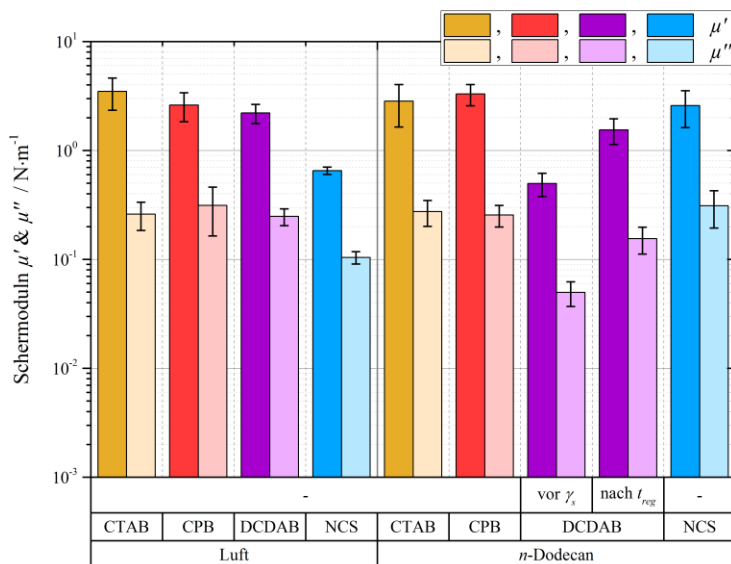


Abb. 92: Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit des Tensids und im Vergleich zwischen der Wasser/Luft- und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

Unter Verwendung des anionischen Natriumcetylsulfats werden signifikant geringere Schermoduln ermittelt. Auf Grund der anionischen Kopfgruppe des Natriumcetylsulfats ist ein vollständig anderer Aufbau des koagulierten Tensidfilms zu erwarten. In Folge dessen sind offenbar auch die viskoelastischen Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme verändert. Bei Betrachtung der zeitlichen Verläufe (vgl. Anhang **Abb. A84a**) kann eine Übereinstimmung zu den Messungen der CTAB-Ce(SO₄)₂-Systeme, bei sehr geringen Tensidkonzentrationen (vgl. Anhang Abb. A2a), festgestellt werden. Dies lässt den Rückschluss zu, dass die feste Grenzflächenschicht mit fortschreitender Anlagerung des Salzes instabil wird, sodass ein kontinuierliches Absinken der Schermoduln mit fortschreitender Zeit festgestellt wird. Möglicherweise ist eine verringerte Grenzflächenaffinität der NCS-Moleküle die Ursache für dieses Verhalten.

An der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche werden, unter Verwendung der wasserlöslichen kationischen Tenside CTAB und CPB, hohe Schermoduln und damit vergleichbare Ergebnisse, sowohl im Vergleich zwischen den Tensiden, als auch im Vergleich zur Wasser/Luft-Oberfläche, erhalten.

Im Gegensatz zur Wasser/Luft-Oberfläche, werden unter Verwendung des anionischen Natriumcetylsulfats an der flüssig/flüssig-Grenzfläche ebenfalls hohe Schermoduln festgestellt. Der koagulierte Tensidfilm weist durch die Überschichtung der wässrigen Phase mit *n*-Dodecan vollständig andere viskoelastische Eigenschaften auf. Dies kann, in Übereinstimmung mit der vorherigen Interpretation der Ergebnisse, möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass die NCS-Moleküle an der flüssig/flüssig-Grenzfläche eine verstärkte Grenzflächenaffinität aufweisen und eine dichter gepackte Adsorptionsschicht an der Grenzfläche ausgebildet wird. Alternativ könnte der bisher nicht identifizierte Einfluss des *n*-Dodecans, der bereits in den Ergebnissen unter Verwendung verschiedener Salze (vgl. z.B. Abb. 83, Abb. 89 und Abb. 90) beobachtet wurde, für die höheren Schermoduln verantwortlich sein. Dies würde möglicherweise auch die zeitlichen Verläufe der Schermoduln (vgl. Anhang **Abb. A84b**), in denen teilweise ein zweigeteilter Anstieg der Moduln festgestellt wurde, erklären.

Für das wasserunlösliche Dicetyldimethylammoniumbromid können ebenfalls interessante scherrheologische Ergebnisse erhalten werden. Aus den Untersuchungen der Netzwirkbildung werden signifikant reduzierte Schermoduln ermittelt (Abb. 92, „vor γ_s “). Während der Experimente zur Untersuchung des Regenerationsverhaltens nach einem Amplituden-Test, werden jedoch höhere Schermoduln, die vergleichbar zu denen an der Wasser/Luft-Oberfläche sind, erhalten (Abb. 92, „nach t_{reg} “). Dies lässt den Rückschluss zu, dass unter Verwendung des Dicetyldimethylammoniumbromids koagulierter Tensidfilme mit unterschiedlichem strukturellem Aufbau gebildet werden. Durch die Überschichtung der wässrigen Phase mit *n*-Dodecan scheint der „native“ Aufbau des koagulierten Tensidfilms gestört zu werden, sodass eine Grenzflächenschicht mit verringerten viskoelastischen Eigenschaften erhalten wird.

Im Verlauf der Amplituden-Tests wird diese Schicht möglicherweise aufgebrochen, oder zumindest so stark irritiert, dass ein koagulierter Tensidfilm mit verändertem Aufbau und in Folge dessen mit veränderten Eigenschaften erhalten werden kann. Dieser neue Aufbau scheint vergleichbar zu dem an der Wasser/Luft-Oberfläche zu sein.

Um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Untersuchungen in Abhängigkeit der verschiedenen Salze zu ermöglichen, wurden mit den wasserlöslichen Tensiden auch scherrheologische Messungen bei der vorrangig verwendeten Grenzflächenkonzentration von etwa 195 Molekülen pro nm^2 durchgeführt. Nachfolgende **Abb. 93** zeigt die ermittelten Schermoduln im Vergleich zwischen der Wasser/Luft-Oberfläche und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche. Die zugehörigen linear-viskoelastischen Bereiche sind im Anhang in **Abb. A83b** dargestellt.

Analog zu den vorherigen Ergebnissen, können nur geringfügige Unterschiede zwischen den Ergebnissen des Cetyltrimethylammoniumbromids (CTAB) und des Cetylpyridiniumbromids (CPB) festgestellt werden. Während die Schermoduln unter Verwendung von CTAB an der Wasser/Luft-Oberfläche minimal höher sind, sind die Moduln an der flüssig/flüssig-Grenzfläche unter Verwendung von CPB etwas höher.

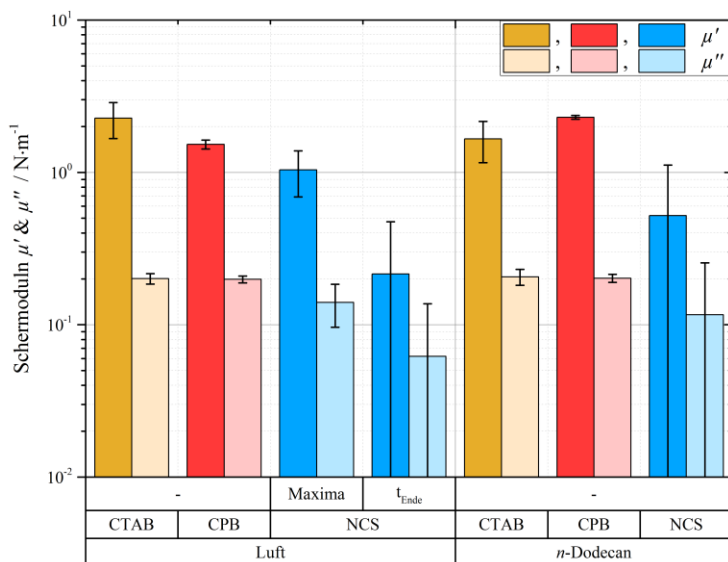


Abb. 93: Schermoduln in Abhängigkeit des Tensids und im Vergleich zwischen der Wasser/Luft- und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{Tensid}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

Die scherrheologischen Ergebnisse unter Verwendung des anionischen Natriumcetylsulfats weisen mehrere Auffälligkeiten auf.

An der Wasser/Luft-Oberfläche (vgl. Anhang **Abb. A85a**) kann, vergleichbar zu den vorherigen Messungen bei geringer Grenzflächenkonzentration, zu Beginn der Messungen ein Anstieg der Schermoduln (Abb. 93, „Maxima“) festgestellt werden, bevor mit fortschreitender Zeit ein unterschiedlich starkes Absinken und eine Annäherung an geringe Plateauwerte zu beobachten ist (Abb. 93, „t_{Ende}“). Daher wurde es als sinnvoll erachtet unter Verwendung von NCS zwei unterschiedliche Werte darzustellen. Interessanterweise kann dieses Verhalten in den Messungen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche nur in deutlich schwächerer Ausprägung (vgl. Anhang **Abb. A86a**) festgestellt werden. Darüber hinaus werden in den Messungen unterschiedliche Plateauwerte ermittelt, sodass eine Aufteilung der ermittelten Schermoduln auf Grund des hohen Fehlerwertes wenig sinnvoll erscheint.

Im Vergleich zwischen den Grenzflächenkonzentrationen, kann für die Ergebnisse des anionischen Natriumcetylsulfats festgestellt werden, dass nur bei geringer Tensidkonzentration ein positiver Einfluss des *n*-Dodecans zu beobachten ist. Da bei hoher Grenzflächenkonzentration die Packungsdichte der NCS-Moleküle höher ist, spielt der stabilisierende Effekt der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen dem aliphatischen Lösungsmittel und den Alkylketten des Tensids nur eine untergeordnete Rolle. Im Gegensatz dazu, werden unabhängig von der Grenzflächenkonzentration an der flüssig/flüssig-Grenzfläche höhere linear-viskoelastische Bereiche, als an der Wasser/Luft-Oberfläche, ermittelt. Eine differenzierte Betrachtung der ermittelten LVE-Bereiche erscheint auf Grund der hohen experimentellen Schwankungen zwischen den Messungen (siehe Anhang **Abb. A85b** und **Abb. A86b**) jedoch wenig sinnvoll.

Untersuchungen am LANGMUIR-Trog:

Zur weiteren Untersuchung der koagulierten Tensidfilme in Abhängigkeit der amphiphilen Moleküle erfolgten Experimente am LANGMUIR-Trog. Nachfolgende **Abb. 94a, b** zeigen die ermittelten Oberflächendrücke und Schichtdicken während der Netzwerkbildungen für die verschiedenen Tenside.

Für die drei wasserlöslichen Tenside kann kein signifikanter Anstieg des Oberflächendrucks beobachtet werden. Wie bereits bei der Diskussion der CTAB-Ce(SO₄)₂-Systeme erläutert, lassen diese Beobachtungen jedoch keine Rückschlüsse auf die Bildung koagulierter Tensidfilme zu. Im Gegensatz dazu, zeigt das wasserunlösliche DCDAB zu Beginn der Messungen sehr hohe Werte des Oberflächendrucks, die mit fortschreitender Zeit absinken. In Übereinstimmung mit den Betrachtungen der tensiometrischen Messungen, kann dies möglicherweise auf einen dicht gepackten Adsorptionsfilm in Folge des Spreitungsprozesses zurückgeführt werden. Durch die Bildung des koagulierten Tensidfilms wird möglicherweise eine geringere mittlere Grenzflächenkonzentration erhalten, sodass der Oberflächendruck abnimmt.

Bei Betrachtung der ermittelten Schichtdicken fällt auf, dass für die drei kationischen Tenside vergleichbare Kurvenverläufe erhalten werden. Diese stehen in guter Übereinstimmung mit den mikroskopischen Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie (vgl. Anhang **Abb. A87a**, **Abb. A88a** und vgl. Abb. 46). Bereits zu Beginn der Messungen liegen vollständig, oder zumindest teilweise, geschlossene Grenzflächenschichten vor, sodass Schichtdicken im Bereich weniger Nanometer ermittelt werden. Im Verlauf der Netzworfbildung wird in den mikroskopischen Aufnahmen ein Anstieg der Helligkeit festgestellt, der in einer Zunahme der berechneten Schichtdicken resultiert. Am Ende der Messungen liegen die Schichtdicken für die drei kationischen Tenside in einem vergleichbaren Bereich von $d_H \approx 11,5 - 14$ nm.

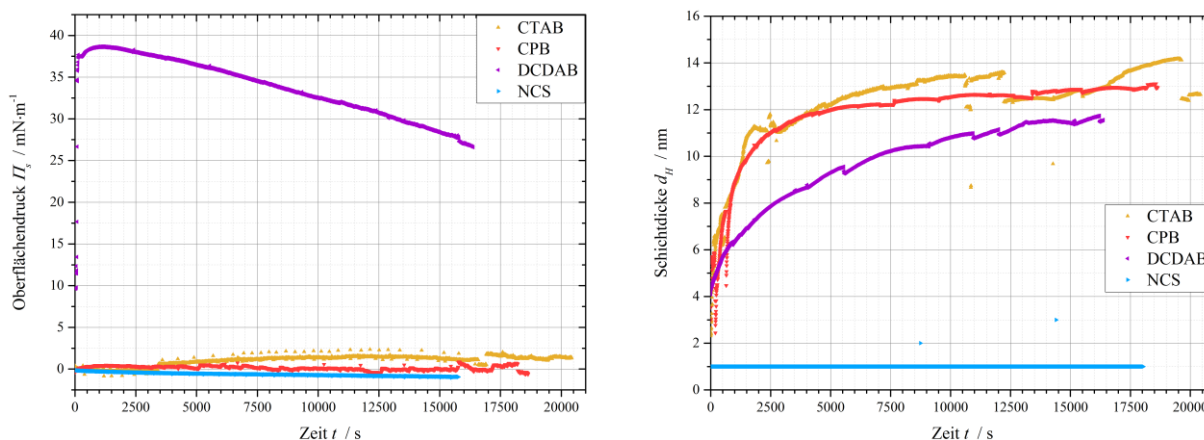


Abb. 94a, b: Verläufe (**a, links**) des Oberflächendrucks und (**b, rechts**) der ermittelten Schichtdicke, jeweils in Abhängigkeit der Zeit der Netzworfbildung für verschiedene Tenside;

$$c_{\text{Grfl.}}(\text{Tensid}) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}, [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$$

Unter Verwendung des anionischen Natriumcetylsulfats wird im gesamten Verlauf der Netzworfbildung keine geschlossene Schicht erhalten. Wie in den mikroskopischen Aufnahmen (vgl. Anhang **Abb. A89a**) ersichtlich ist, werden ausschließlich Aggregate unterschiedlicher Gestalt und Helligkeit gebildet. Bereiche geschlossener Schichten mit hoher Helligkeit sind nur als einzelne „Schollen“ sichtbar. Zwar wird eine konstante Schichtdicke von etwa 1 nm ermittelt, jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Schichtdicke auf Basis der gemittelten Helligkeit im betrachteten Bereich berechnet wird, sodass einzelne helle Aggregate zur Berechnung einer scheinbaren Schichtdicke führen können.

Um in Abhängigkeit des verwendeten Tensids weitere Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme zu erhalten, wurden im Anschluss an die zeitlichen Betrachtungen der Netzworfbildung Kompressionsexperimente durchgeführt.

Nachfolgende **Abb. 95a, b** zeigen die, während der Kompression ermittelten, Oberflächendrucke in Abhängigkeit der verfügbaren Trogoberfläche, sowie die berechneten Schichtdicken in Abhängigkeit der Zeit. Die berechneten Kompressionsmoduln sind im Anhang in **Abb. A90** dargestellt. Bereits auf den ersten Blick lässt sich feststellen, dass signifikant unterschiedliche Verläufe in Abhängigkeit des amphiphilen Moleküls erhalten werden.

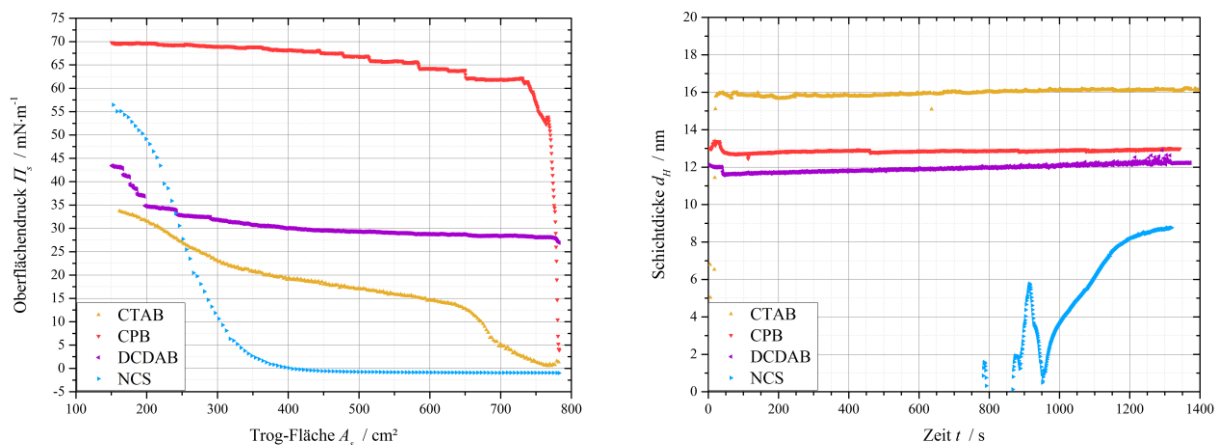


Abb. 95a, b: (a, links) Oberflächendruck in Abhängigkeit der Fläche und (b, rechts) Schichtdicke in

Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Kompression für verschiedene Tenside;

$$c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}, [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Unter Verwendung des kationischen Cetylpyridiniumbromids (CPB) wird mit einsetzender Kompression ein auffällig starker Anstieg des Oberflächendrucks beobachtet, der in Kompressionsmoduln mit Werten bis zu $K_{2D} \approx 425 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ resultiert. Wie bereits für die scherrheologischen Messungen beobachtet, stimmen diese Werte sehr gut mit denen des CTAB-Systems überein. Im Anschluss flacht die Kurve zunehmend ab und eine Annäherung an einen auffällig hohen Plateauwert von etwa $70 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ist festzustellen. Für die Kompressionsmoduln ergibt sich in diesem Bereich eine Punktwolke um Werte von $0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. In Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen zu Kompressionsexperimenten kann davon ausgegangen werden, dass nur im Anfangsbereich eine reale Kompression des koagulierten Tensidfilms stattfindet. Wie in den mikroskopischen Aufnahmen (vgl. Anhang **Abb. A87b**) ersichtlich ist, werden im weiteren Verlauf der Messung Falten auf der Oberfläche gebildet. Darüber hinaus sind keine weiteren optischen Veränderungen sichtbar, sodass eine näherungsweise konstante Schichtdicke berechnet wird.

Die Ergebnisse unter Verwendung des wasserunlöslichen Dicetyldimethylammoniumbromids (DCDAB) sind ebenfalls gut mit den Ergebnissen des CTAB-Systems zu vergleichen. Die berechneten Kompressionsmoduln liegen im Anfangsbereich einer realen Kompression der koagulierten Tensidfilme bei Werten von etwa $K_{2D} \approx 200 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Da in den mikroskopischen Aufnahmen (vgl. Anhang **Abb. A88b**) keinerlei optische Veränderungen festzustellen sind, werden konstante Schichtdicken berechnet.

Im Gegensatz zu diesen vergleichbaren Ergebnissen für die kationischen Tenside, zeigt das anionische Natriumcetylsulfat (NCS) ein vollständig anderes Verhalten. Die Interpretation des flächenabhängigen Verlaufes des Oberflächendrucks kann in guter Übereinstimmung mit den mikroskopischen Aufnahmen (vgl. Anhang **Abb. A89b**) erfolgen. Trotz Kompression werden zunächst keine Veränderungen im Oberflächendruck festgestellt, da zunächst nur die einzelnen Aggregate oder „Schollen“ zueinander geschoben werden. Erst in Folge dessen wird eine geschlossene Schicht erhalten, die subjektiv als „porig“ beschrieben werden kann. Durch die Kompression dieser Schicht wird ein Anstieg des Oberflächendrucks ermittelt, da eine reale Kompression erfolgt. In den mikroskopischen Aufnahmen wird dies an den kleiner werdenden Löchern in der Schicht deutlich. Auffällig ist, dass für die Kompressionsmoduln bei mittleren Trogoberflächen ein Maximum ($K_{2D} \approx 150 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) durchlaufen wird und die Werte im Anschluss daran absinken. Analog zu den Ergebnissen unter Verwendung von Eisen^{+III}sulfat in Kombination mit CTAB (vgl. Abb. 84b und Anhang Abb. A63) kann dieser Verlauf vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass nur in einem kleinen Bereich eine reale Kompression der koagulierten Tensidfilme erfolgt und im Anschluss daran nicht-lineare Prozesse zum Spannungsabbau auftreten. Für die Schichtdicke kann während der Kompression eine Annäherung an Plateauwerte von etwa $d_H \approx 8 - 9 \text{ nm}$ beobachtet werden. Da die Werte, im Vergleich zu den anderen Tensid-Ce(SO₄)₂-Systemen signifikant geringer sind, kann geschlussfolgert werden, dass unter Verwendung des anionischen Natriumcetylsulfats dünnere koagulierte Tensidfilme gebildet werden. Diese Beobachtung könnte eine gute Erklärung für die geringeren ermittelten Schermoduln an der Wasser/Luft-Oberfläche (vgl. Abb. 92) sein.

Im Anschluss an die Kompressionsexperimente wurden für den Vergleich der verschiedenen amphiphilen Moleküle Expansionsexperimente am LANGMUIR-Trog durchgeführt. Nachfolgende **Abb. 96a, b** zeigen die ermittelten Oberflächendrucke in Abhängigkeit der verfügbaren Trogoberfläche und die berechneten Schichtdicken in Abhängigkeit der Zeit.

Bereits auf den ersten Blick können für alle Tenside vergleichbare Verläufe des Oberflächendrucks, in Form einer exponentiellen Abnahme unter Annäherung an Plateauwerte von $\Pi_s \approx 0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, festgestellt werden. Die Tatsache, dass auch unter Verwendung des anionischen Natriumcetylsulfats ein solcher Kurvenverlauf erhalten wird, kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass am Ende der Kompressionsexperimente für alle Systeme vergleichbare Zustände vorgelegen haben. Es waren geschlossene Grenzflächenschichten gebildet worden, die einer realen Kompression unterzogen wurden und in deren Anschluss nicht-lineare Effekte zum Abbau der Spannungen auftraten.

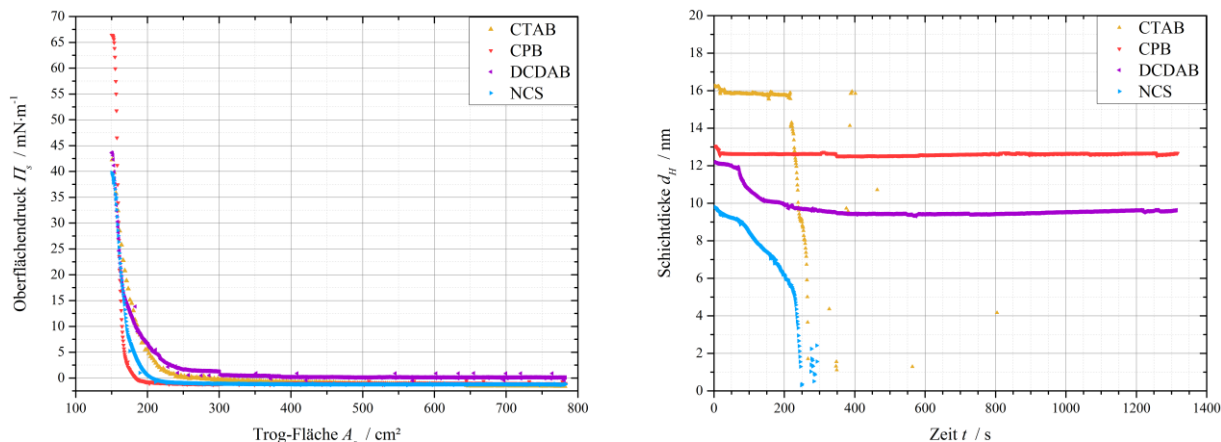


Abb. 96a, b: (a, links) Oberflächendruck in Abhängigkeit der Fläche und (b, rechts) ermittelte Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Expansion für verschiedene Tenside;

$$c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}, [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$$

Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, dass auch unter Verwendung des wasserunlöslichen Dicetyldimethylammoniumbromids am Ende der Expansion ein Oberflächendruck von näherungsweise $\Pi_s \approx 0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ermittelt wird, da für dieses System vor den Kompressionsexperimenten ein hoher Oberflächendruck gemessen wurde. Insgesamt kann darüber die Vermutung bestätigt werden, dass die amphiphilen Moleküle in den komprimierten koagulierten Tensidfilmen gebunden sind, sodass trotz Expansion auf größere Trogoberflächen keine Verteilung der Tensidmoleküle auf der Oberfläche stattfinden kann.

Die ermittelten Schichtdicken müssen mit Vorsicht interpretiert werden. Für das kationische Cetylpyridiniumbromid wird während der Expansion eine konstante Schichtdicke erhalten, da in den zugehörigen Experimenten keine Veränderungen in den mikroskopischen Aufnahmen zu erkennen waren (vgl. Anhang **Abb. A91b**). Dies kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass über das Brewster-Winkel-Mikroskop nur ein sehr kleiner Ausschnitt der gesamten Trogoberfläche betrachtet wird. Die ermittelten Verläufe des Oberflächendrucks und die Beobachtungen anderer Expansionsexperimente (vgl. Anhang **Abb. A91a**) können übereinstimmend so interpretiert werden, dass auch unter Verwendung der CPB-Moleküle ein Aufbrechen der koagulierten Tensidfilme stattfindet.

In Kombination mit den berechneten Schichtdicken sind besonders die mikroskopischen Aufnahmen unter Verwendung des Dicetyldimethylammoniumbromids (vgl. Anhang **Abb. A92a, b**) interessant. Für dieses System konnte wiederholt kein Aufbrechen der Schicht in einzelne Bruchstücke festgestellt werden, sondern es wurden ausschließlich Risse in den Schichten beobachtet. Dies lässt den möglichen Rückschluss zu, dass es, unter Verwendung von DCDAB, tatsächlich zu keinem Aufbrechen der koagulierten Tensidfilme kommt.

Allerdings kann, auf Grund des kleinen betrachteten Ausschnitts der Trogoberfläche, nicht ausgeschlossen werden, dass große Bruchstücke betrachtet wurden und der koagulierte Tensidfilm außerhalb des betrachteten Ausschnittes aufbricht.

Unter Verwendung des anionischen Natriumcetylsulfats werden, in Übereinstimmung mit den Verläufen des Oberflächendrucks, für die ermittelten Schichtdicken vergleichbare Ergebnisse zu den CTAB-Ce(SO₄)₂-Systemen erhalten. In den mikroskopischen Aufnahmen (vgl. Anhang **Abb. A93**) ist das Aufbrechen der koagulierten Tensidfilme in Bruchstücke und eine Verteilung dieser auf der gesamten Trogoberfläche zu erkennen.

Untersuchungen auf einen möglichen Einfluss der organischen Phase in Abhängigkeit des verwendeten Tensids:

Auf Basis der bisherigen Ergebnisse wurde rückgeschlossen, dass die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der amphiphilen Moleküle und den Molekülen der organischen Phase möglicherweise einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme haben. Daher erfolgte eine Betrachtung der beiden kationischen wasserlöslichen Tenside Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Cetylpyridiniumbromid (CPB) in Abhängigkeit der verwendeten organischen Phase. Gleichzeitig kann darüber untersucht werden, ob durch die aromatischen Strukturmerkmale im amphiphilen Molekül und im organischen Lösungsmittelmolekül ein Effekt festzustellen ist. Die erhaltenen Ergebnisse der tensiometrischen und scherrheologischen Messungen sind in nachfolgender **Abb. 97a, b** dargestellt.

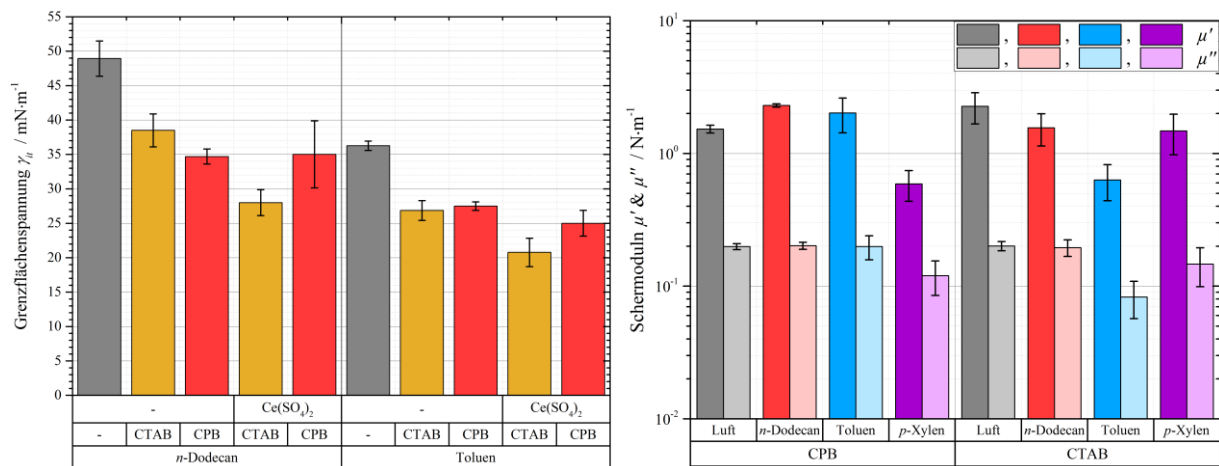


Abb. 97a, b: (a, links) Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung und

(b, rechts) Plateau-Schermoduln, jeweils in Abhängigkeit der organischen Phase und im Vergleich zwischen CPB und CTAB; $c_{Grzfl.}(Tensid) = 195,8$ Moleküle·nm⁻², $[Ce(SO_4)_2] = 1,0$ mmol·l⁻¹

Unter Verwendung des Cetylpyridiniumbromids werden, zu den CTAB-Systemen (vgl. Abb. 60) vergleichbare, tensiometrische Ergebnisse erhalten. An der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche zeigt die reine CPB-Lösung eine stärkere Absenkung der Grenzflächenspannung, durch die Zugabe des Ce^{+IV} sulfats wird jedoch keine weitere Reduzierung bewirkt. Eine mögliche Erklärung, die auch für die hohen Fehlerwerte verantwortlich sein könnte, wäre die Bildung koagulierter Tensidfilme während der Messungen. Im Resultat würden keine realen Grenzflächenspannungen gemessen. An der Wasser/Toluen-Grenzfläche werden für die reinen Tensid-Lösungen vergleichbare Grenzflächenspannungswerte ermittelt. Allerdings wird, in Übereinstimmung mit dem CTAB-System, durch die Zugabe des Ce^{+IV} sulfats eine geringfügig reduzierte Grenzflächenspannung erhalten.

Insgesamt können somit weder im Vergleich zwischen den beiden wasserlöslichen kationischen Tensiden, noch in Abhängigkeit der organischen Phase, eindeutige Unterschiede in den tensiometrischen Messungen ermittelt werden.

Für die Systeme unter Verwendung von Cetyltrimethylammoniumbromid konnte bereits festgestellt werden, dass, mit Ausnahme des Toluen, keine signifikante Abhängigkeit der Schermoduln von der organischen Phase zu beobachten ist (vgl. Abb. 37).

Ein ähnlicher Rückschluss lässt sich für die CPB- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Systeme (**Abb. 97b**) ziehen. Im Vergleich zur Wasser/Luft-Oberfläche, werden sowohl mit *n*-Dodecan, als auch mit Toluen, als organische Phase hohe Schermoduln erhalten. Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen mit *p*-Xylen signifikant reduzierte Werte, für die auf Basis der durchgeführten Messungen kein Erklärungsansatz ermittelt werden kann. Da die Ergebnisse reproduzierbar sind und die ermittelten Fehlerwerte nicht auffällig hoch sind, können Messartefakte ausgeschlossen werden. Wie bereits für die signifikant reduzierten Schermoduln des CTAB- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Systems an der Wasser/Toluen-Grenzfläche rückgeschlossen, sollte die Ursache für diese bemerkenswerten Ergebnisse in zukünftigen Arbeiten untersucht werden. Die ermittelten linear-viskoelastischen Bereiche sind im Anhang in **Abb. A94** dargestellt. Dort kann zwar grundsätzlich ein, zwischen den Tensiden, vergleichbarer Verlauf der LVE-Bereiche in Abhängigkeit der organischen Phase festgestellt werden. Auf Grund der hohen Fehlerwerte erscheint eine genauere Betrachtung jedoch wenig sinnvoll.

Insgesamt lässt sich aus den Schermoduln, weder im Vergleich zwischen den beiden wasserlöslichen kationischen Tensiden, noch im Vergleich zwischen den aromatischen Lösungsmitteln, ein einheitlicher Effekt feststellen. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse ist daher keine einfache Interpretation möglich. Durch die Verwendung aromatischer Lösungsmittelmoleküle in Kombination mit Cetylpyridiniumbromid kann keine Beeinflussung der erhaltenen Ergebnisse festgestellt werden, sodass nicht von verstärkten attraktiven VAN-DEER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Strukturmerkmalen ausgegangen werden kann.

Auffällig ist, dass die beiden Systeme, die jeweils verringerte Schermoduln aufweisen, zueinander vergleichbare Moduln zeigen. Somit könnte von einem vergleichbaren Effekt ausgegangen werden, der in zukünftigen Arbeiten genauer untersucht und aufgeklärt werden sollte. Zusätzlich zur Wahl der Tensid- und Salz-Komponenten und ihrer Konzentrationen, scheint auch über die Wahl der organischen Phase eine zielgenaue Einstellung der Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme möglich zu sein.

Kap. 6. Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden koagulierte Tensidfilme mit Hilfe verschiedener physikalisch-chemischer Methoden erforscht, um Informationen über ihre Bildung, ihren strukturellen Aufbau und ihre Eigenschaften zu gewinnen. Bei koagulierten Tensidfilmen handelt es sich um feste viskoelastische Grenzflächenschichten, die sich durch Anlagerung ionischer Tenside an Grenzflächen und die Anlagerung eines quervernetzenden Salzes an den Kopfgruppen dieser Tenside bilden. Diese Systeme sind nicht nur von grundsätzlichem Interesse, um Informationen über die Wechselwirkungen zwischen Tensiden und Salzen in wässriger Lösung zu gewinnen, sondern sie sind im Speziellen auch deswegen interessant, da sie im Kontext selbstorganisierter, biologischer Prozesse, wie z.B. der Biomineralisation stehen. Darüber hinaus könnten koagulierte Tensidfilme als ultradünne Hüllen von Mikrokapseln in zahlreichen Gebieten Anwendung finden.

Zur Untersuchung der koagulierten Tensidfilme an der ebenen Grenzfläche wurden scherrheologische Messungen, tensiometrische Messungen auf Basis der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY und Experimente an einem LANGMUIR-Trog durchgeführt. Über die Methoden der Röntgenreflektometrie und der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie wurde der Aufbau der Grenzflächenschichten untersucht. Experimente an *pendant* und *spinning drop* Apparaturen und deren Analyse nach BARTHÈS-BIESEL und *per pendant capsule elastometry* erlaubten die Betrachtung gekrümmter Grenzflächen. Untersuchungen der wässrigen Volumenphase wurden hauptsächlich indirekt durchgeführt, da als direkte Methode nur die Analyse der dynamischen Lichtstreuung zur Verfügung stand.

Koagulierte Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid und Ce^{+IV} sulfat:

Als vorrangiges System zur Untersuchung der koagulierten Tensidfilme wurde das System aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Ce^{+IV} sulfat gewählt.

Scherrheologische Messungen zeigen, dass sowohl an der Wasser/Luft-Oberfläche, als auch an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche permanent verknüpfte Grenzflächenschichten mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften erhalten werden. Als besonderer Vorteil koagulierter Tensidfilme, ist ihre Fähigkeit zur Regeneration der viskoelastischen Eigenschaften, nach einer Irritation durch eine mechanische Belastung, anzusehen. Im Bereich höherer Tensidkonzentrationen sind keine Unterschiede zwischen den Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme an der Wasser/Luft- und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche festzustellen. Allerdings wird im Bereich geringer Tensidkonzentrationen ein stabilisierender Effekt durch die attraktiven VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der Tensidmoleküle und den Molekülen des aliphatischen Lösungsmittels festgestellt, sodass an der flüssig/flüssig-Grenzfläche höhere linear viskoelastische Bereiche ermittelt werden. Erst bei sehr kleinen Tensidkonzentrationen wird auch ein Einfluss auf die ermittelten Schermoduln beobachtet.

Aus scherrheologischen Messungen bei verschiedenen Tensid- und Salzkonzentrationen kann geschlussfolgert werden, dass insbesondere das Konzentrationsverhältnis zwischen den netzwerkbildenden Komponenten entscheidend für die Bildung und die Eigenschaften koagulierter Tensidfilme ist. In temperaturabhängigen Messungen wird an der flüssig/flüssig-Grenzfläche nur ein geringfügiger Einfluss der Temperatur auf die viskoelastischen Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme festgestellt. Im Gegensatz dazu wird an der Wasser/Luft-Oberfläche bei höheren Temperaturen die Bildung temporär verknüpfter Grenzflächenschichten beobachtet. Dies lässt den Rückschluss zu, dass es sich bei den koagulierten Tensidfilmen aus CTAB und Ce^{+IV} sulfat bei Raumtemperatur möglicherweise nicht um permanent verknüpfte Netzwerke handelt, sondern dass der Schnittpunkt der Schermoduln lediglich außerhalb des untersuchten Frequenzbereiches liegt. Da in weiteren scherrheologischen Messungen grundsätzlich kein Unterschied zwischen den Ergebnissen für verschiedene organische Lösungsmittel als organische Phase festgestellt wurde, sollte die Ursache für die verringerten Schermoduln unter Verwendung von Toluol in zukünftigen Arbeiten genauer erforscht werden. Zur Untersuchung von Mikrokapseln ist oftmals eine schwebende Kapsel erforderlich. Daher wurden erste Testmessungen zur Erhöhung der Dichte der organischen Phase durchgeführt. Diese zeigten, ebenso wie Untersuchungen in Abhängigkeit des pH-Wertes, dass die Zugabe weiterer chemischer Komponenten zu den Systemen die Bildung der koagulierten Tensidfilme massiv stört.

In den Experimenten am LANGMUIR-Trog wurde zunächst die Bildung der koagulierten Tensidfilme betrachtet. Es zeigte sich, dass die Bildung der koagulierten Tensidfilme aus CTAB und Ce^{+IV} sulfat auf einer raschen Ausbildung eines Adsorptionsfilms amphiphiler Moleküle an der Oberfläche und einer anschließenden Anlagerung der Ionen des Salzes an diesen Molekülen basiert. Sowohl bei geringen, als auch bei höheren Tensidkonzentrationen, werden unmittelbar nach der Probenpräparation geschlossene Grenzflächenschichten und keine einzelnen Aggregate gebildet. Mit fortschreitender Zeit wird die Schicht aus Ce^{+IV} sulfat dicker, sodass, unabhängig von der Tensidkonzentration, über die entsprechende Funktion des BREWSTER-Winkel-Mikroskops Schichtdicken im Bereich von $d_H \approx 11 - 14$ nm ermittelt werden. Unter Verwendung geringer Tensidkonzentrationen werden daher zwar keine geschlossenen Schichten auf der gesamten Trogoberfläche erhalten, jedoch kann rückgeschlossen werden, dass die Netzwerkbildung, unabhängig von der Tensidkonzentration, einheitlich verläuft. Werden die koagulierten Tensidfilme komprimiert, tritt nur bei kleinen Flächenverringernungen eine reale Kompression der viskoelastischen Schichten auf, bevor anschließend nicht-lineare Effekte, wie die Bildung von Falten oder eine lokal begrenzte Kompression unmittelbar vor den beweglichen Barrieren des LANGMUIR-Trogs, beobachtet werden. Bei Expansion der komprimierten Grenzflächenschichten findet ein Aufbrechen der koagulierten Tensidfilme statt. Messungen der Schichtdicke in den Bereichen unterschiedlicher Helligkeit im BREWSTER-Winkel-Mikroskop zeigen, dass die koagulierten Tensidfilme aus mehreren Ebenen aufgebaut sind, sodass von einem periodischen Aufbau aus Tensid-Doppelschichten und, möglicherweise kristallinen, Abschnitten aus Ce^{+IV} sulfat ausgegangen werden kann.

Messungen der Röntgenreflektivität bestätigen diese Vermutungen. Je nach Ordnungszustand der untersuchten Probe ist in den erhaltenen Elektronendichteprofilen die Adsorptionsschicht aus CTAB-Molekülen und die darunter liegende Schicht aus vorrangig Ce^{+IV} sulfat zu erkennen. Zeitabhängige Untersuchungen zeigen, dass sich der Ordnungszustand der koagulierten Tensidfilme nachträglich nicht ändert, sondern geordnete Systeme geordnet bleiben und ungeordnete Systeme keinen höheren Ordnungszustand erreichen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskop. Unabhängig von der Tensidkonzentration können aus den Elektronendichteprofilen Schichtdicken von etwa $d_H \approx 7$ nm ermittelt werden. Von besonderem Interesse sind die Ergebnisse, die über Messungen an den Synchrotronstrahlungsquellen DESY und ESRF erhalten wurden. Wird ein hydrophiler Silizium-Wafer verwendet, kann weder eine Anlagerung der Tensidmoleküle, noch eine Anlagerung des Salzes, an der fest_{hydrophil}/flüssig-Grenzfläche festgestellt werden. Wird der Silizium-Wafer jedoch, durch eine Beschichtung mit Octadecyltrichlorsilan, hydrophobiert, findet eine Anlagerung der CTAB-Moleküle an den Alkylketten der OTS-Moleküle statt und es wird ein koagulierter Tensidfilm an der fest_{hydrophob}/flüssig-Grenzfläche gebildet, der vergleichbar zu den Filmen an der Wasser/Luft-Oberfläche ist.

Die Bildung koagulierter Tensidfilme kann auch in den zeitlichen Verläufen der Oberflächenspannungsmessungen und den ermittelten Oberflächenspannungswerten in Abhängigkeit der Salzkonzentration erkannt werden kann. Diese Beobachtung ist insbesondere für Untersuchungen neuer Salze relevant, da eine relativ einfache Abschätzung der netzwerkbildenden Konzentrationen zuvor nicht untersuchter Salze erfolgen kann. Die Versuchsreihe in Abhängigkeit der CTAB-Konzentration lässt vermuten, dass innerhalb der Volumenphase möglicherweise (pre-)mizellare Tensid-Salz-Aggregate gebildet werden. In den durchgeführten Messungen zur Analyse der dynamischen Lichtstreuung können solche Aggregate jedoch nicht beobachtet werden. Eine Verteilung der CTAB-Moleküle als Ursache dafür, dass keine koagulierten Tensidfilme gebildet werden, kann auf Basis tensiometrischer Messungen zur indirekten Untersuchung der Volumenphase weder ausgeschlossen, noch verifiziert werden.

Auch an der gekrümmten Grenzfläche können koagulierte Tensidfilme mit ausgeprägter Grenzflächenelastizität erhalten werden. Die Methode der *pendant capsule elastometry* und die Messungen per *spinning drop* Apparatur nach BARTHÈS-BIESEL liefern gut vergleichbare Werte für die Elastizitätsmoduln und zeigen, dass die Bestimmung und Interpretation der POISSON-Zahlen für die koagulierten Tensidfilme schwierig ist. Interessanterweise zeigt sich, im Gegensatz zu den Untersuchungen der ebenen Grenzfläche, an der gekrümmten Grenzfläche eine starke Abhängigkeit der Belastbarkeit der koagulierten Tensidfilme von der Tensidkonzentration. Dies ist für mögliche Anwendungen als Hüllenmaterial von Mikrokapseln von besonderem Interesse. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen am LANGMUIR-Trog, kann während der Kompression in den *pendant capsule elastometry*-Experimenten nur bei geringen entnommenen Flüssigkeitsvolumina von einer realen Kompression und anschließend von einem Auftreten nicht-linearer Effekte ausgegangen werden.

Koagulierte Tensidfilme aus Cetyltrimethylammoniumbromid in Kombination mit verschiedenen Salzen:

Zusätzlich zu Ce^{+IV} sulfat wurde eine Vielzahl weiterer Salze in Kombination mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) untersucht, um Informationen über ihre Eignung zur Bildung koagulierter Tensidfilme und ihres Einflusses auf die Eigenschaften dieser Grenzflächenschichten zu gewinnen. Dazu wurden nicht nur die Sulfat-Salze von verschiedenen Metallen unterschiedlicher Wertigkeit verwendet, sondern auch verschiedene Ce^{+IV} - und Ce^{+III} -Salze unter Variation der Anionen betrachtet.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der CTAB-Ce(SO₄)₂-Systeme, können aus den tensiometrischen Messungen Rückschlüsse auf die netzwerkbildenden Konzentrationsbereiche gezogen werden. Dies ist von besonderem Interesse, da sich die relevanten Konzentrationsbereiche in Abhängigkeit des verwendeten Salzes stark unterscheiden. Die scherrheologischen Messungen zeigen einerseits, dass die Eigenschaften der viskoelastischen Grenzflächenschichten stark vom verwendeten Salz abhängig sind. Andererseits lässt sich möglicherweise eine Unterteilung in zwei Kategorien vornehmen. Entweder werden koagulierte Tensidfilme erhalten, die permanent verknüpft sind und hohe Schermoduln aufweisen (Ce^{+IV} sulfat, Ammoniumcer^{+IV}nitrat, Eisen^{+III}sulfat, Gallium^{+III}sulfat und Ce^{+III} acetat), oder die koagulierten Tensidfilme weisen temporäre Verknüpfungen, mit einer mittleren Lebensdauer in der Größenordnung weniger Sekunden, und reduzierte Schermoduln auf (Aluminium^{+III}sulfat, Scandium^{+III}sulfat, Kupfer^{+II}sulfat und Mangan^{+II}sulfat). Für die temporär verknüpften Netzwerke wird gleichzeitig die Problematik beobachtet, dass in wiederholten Messungen des gleichen Systems teilweise keine Bildung koagulierter Tensidfilme zu beobachten ist. In zukünftigen Arbeiten sollte dieser auffällige Zusammenhang durch die Betrachtung anderer Salze weiter untersucht werden.

Um die netzwerkbildenden Konzentrationsbereiche, zuvor nicht untersuchter Salze, einschätzen zu können, wurden verschiedene physikalisch-chemische Parameter salzübergreifend betrachtet. Berechnungen der Ionenstärke und der prozentualen Anteile an der maximalen Löslichkeit der einzelnen Salze erlauben möglicherweise eine Begrenzung der relevanten Konzentrationsbereiche. Eine exakte Abschätzung scheint jedoch nicht möglich. Im Kontext von Flokkulationsprozessen wurden für die Sulfat-Salze Berechnungen auf Basis der SCHULZE-HARDY-Regel und einer modifizierten Variante nach SANO et al., die die Größe der Kationen berücksichtigt, durchgeführt. Die Ergebnisse lassen eine weitere Begrenzung der relevanten Konzentrationsbereiche zu. Insbesondere im Hinblick potentieller Anwendungen der koagulierten Tensidfilme, ermöglichen die erhaltenen Ergebnisse somit eine effiziente Untersuchung weiterer Tensid-Salz-Systeme in zukünftigen Arbeiten.

Koagulierte Tensidfilme aus Cer^{+IV}sulfat in Kombination mit verschiedenen Tensiden:

Neben dem kationischen, wasserlöslichen Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) wurden die wasserlöslichen Tenside Cetylpyridiniumbromid (CPB), das eine aromatische, kationische Kopfgruppe aufweist, und das anionische Natriumcetylsulfat (NCS), sowie das wasserunlösliche, kationische Dicetyldimethylammoniumbromid (DCDAB) verwendet, um koagulierte Tensidfilme zu bilden und deren Eigenschaften zu untersuchen. Grundsätzlich zeigen alle vier untersuchten ionischen Tenside die Bildung koagulierter Tensidfilme.

An der Wasser/Luft- und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche werden weder in den tensiometrischen oder in den scherrheologischen Messungen, noch in den Untersuchungen am LANGMUIR-Trog signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen der CTAB-Moleküle und denen der CPB-Moleküle festgestellt. Auch ein Effekt durch die aromatischen Strukturmerkmale im amphiphilen Molekül und in den Molekülen der organischen Phase kann nicht festgestellt werden. Für die Messungen des CTAB-Ce(SO₄)₂-Systems werden unter Verwendung von Toluol reduzierte Schermoduln festgestellt, wohingegen unter Verwendung des CPBs die Messungen mit *p*-Xylen als organische Phase reduzierte Schermoduln zeigen. Da beide Tenside in Kombination mit den anderen organischen Phasen vergleichbare, hohe Schermoduln aufweisen, sollte die Ursache für diese auffälligen Ergebnisse in zukünftigen Arbeiten weiter untersucht werden.

Unter Verwendung des wasserunlöslichen DCDABs werden an der Wasser/Luft-Oberfläche koagulierte Tensidfilme erhalten, die vergleichbar zu denen der CTAB- und der CPB-Systeme sind. An der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche wird die Netzwerkbildung durch die Überschichtung der wässrigen Phase mit dem organischen Lösungsmittel gestört. Jedoch findet, im Anschluss an eine mechanische Belastung, offenbar eine Regeneration der Netzwerke statt, sodass koagulierte Tensidfilme, vergleichbar zu denen an der Wasser/Luft-Oberfläche erhalten werden.

Die koagulierten Tensidfilme auf Basis des anionischen Natriumcetylsulfats scheinen bei geringen Tensidkonzentrationen an der Wasser/Luft-Oberfläche nicht stabil zu sein. Sowohl in den scherrheologischen Messungen, als auch in den Experimenten am LANGMUIR-Trog ist die Bildung koagulierter Tensidfilme, vergleichbar zu denen der kationischen Tenside, erst bei hohen Tensidkonzentrationen zu beobachten. Ob es sich dabei um einen generellen Effekt durch die anionische Kopfgruppe, oder um spezielle Ergebnisse des Natriumcetylsulfats handelt, sollte im Rahmen zukünftiger Arbeiten genauer untersucht werden.

Insgesamt konnten im Rahmen dieser Arbeit überraschen viele Tensid-Salz-Systeme ermittelt werden, die koagulierte Tensidfilme mit ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften bilden. Neben wasserlöslichen und wasserunlöslichen kationischen Tensiden, können auch anionische Tenside, bei denen ein vollständig anderer Schichtaufbau zu erwarten ist, verwendet werden. Es zeigte sich, dass der Konzentrationsbereich in Abhängigkeit des Salzes stark variiert, jedoch kann beispielsweise kein eindeutiger Zusammenhang zur Ladung der Salzkationen hergestellt werden. Offenbar ist ein optimales Verhältnis zwischen Tensid- und Salzkonzentration für die Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme entscheidend. Darüber hinaus können koagulierte Tensidfilme nicht nur an der flüssig/Luft-, sondern auch an der flüssig/flüssig- und der flüssig/fest-Grenzfläche gebildet werden.

Einerseits lässt die Vielzahl von möglichen Tensid-Salz-Kombinationen den Rückschluss zu, dass die Bildung koagulierter Tensidfilme nicht von einem einzelnen physikalisch-chemischen Parameter abhängig ist. Die Bedeutung der molekularen Eigenschaften der amphiphilen Moleküle und der Salze muss daher in zukünftigen Arbeiten weiter untersucht werden, um die komplexen Zusammenhänge bei der Bildung koagulierter Tensidfilme weiter zu entschlüsseln.

Andererseits stehen somit aber auch verschiedene Systemparameter zur Verfügung, um die Eigenschaften der koagulierten Tensidfilme für mögliche Anwendungen, z.B. als ultradünne Hüllen von Mikrokapseln, maßgeschneidert anpassen zu können. Über die Wahl des Tensidmoleküls und des Salzes, die Wahl der Tensid- und Salzkonzentrationen und potentiell auch über die Wahl der organischen Phase, können die Bildung und die Eigenschaften koagulierter Tensidfilme kontrolliert werden.

Darüber hinaus ermöglichen die erhaltenen Ergebnisse eine effiziente Erforschung weiterer Tensid-Salz-Systeme zur Bildung koagulierter Tensidfilme im Rahmen zukünftiger Arbeiten.

Kap. 7. Literaturverzeichnis

- (1) Venzmer, J. Alltägliche Phänomene. Grenzflächenchemische Spezialitäten. *Chemie in unserer Zeit* **2008**, 42 (2), 72–79.
- (2) Hoffmann, H.; Ulbricht, W. Faszinierende Phänomene in Tensidlösungen. *Chemie in unserer Zeit* **1995**, 29 (2), 76–86.
- (3) Myers, D. *Surfactant Science and Technology*, 3rd ed.; J. Wiley: Hoboken, N.J., 2006.
- (4) Schramm, L. L.; Stasiuk, E. N.; Marangoni, D. G. Surfactants and Their Applications. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **2003**, 99, 3–48.
- (5) Fainerman, V. B.; Möbius, D.; Miller, R. *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*; Studies in Interface Science; Elsevier: Amsterdam, 2001; Vol. 13.
- (6) Fabry, B. Tenside. Eigenschaften, Rohstoffe, Produktion, Anwendungen. *Chemie in unserer Zeit* **1991**, 25 (4), 214–222.
- (7) McClements, D. J. Edible Nanoemulsions: Fabrication, Properties, and Functional Performance. *Soft Matter* **2011**, 7 (6), 2297–2316.
- (8) *Edible Oleogels*; Marangoni, A. G., Garti, N., Eds.; Elsevier: Urbana, IL 61802, 2011.
- (9) Heuschkel, S.; Neubert, R. H. H. Mikroemulsionen Zur Dermalen Applikation von Arzneistoffen. *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77 (3), 239–243.
- (10) Glathe, S.; Schermer, D. Wasser, Wäsche, Umwelt: Alles sauber? *Chemie in unserer Zeit* **2003**, 37 (5), 336–346.
- (11) Schulze-Schlarman, J.; Stubenrauch, C. Die Träume von den Schäumen. Detergenzien und Tenside. *Chemie in unserer Zeit* **2007**, 41 (5), 364–374.
- (12) Nordskog, A.; von Rybinski, W. Grenzflächeneffekte Bei Markenartikeln. Reinigungsmittel Und Kosmetika. *Chemie in unserer Zeit* **2008**, 42 (2), 142–151.
- (13) Schädler, V.; du Fresne von Hohenesche, C. Isolierende Nanoschäume. *Chemie in unserer Zeit* **2005**, 39 (1), 63–65.
- (14) Beneventi, D.; Carre, B.; Gandini, A. Role of Surfactant Structure on Surface and Foaming Properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 189 (1–3), 65–73.
- (15) Monteux, C.; Fuller, G. G.; Bergeron, V. Shear and Dilational Surface Rheology of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Microgels Adsorbed at the Air–Water Interface. Influence on Foam Stability. 10.
- (16) Neinhuis, C.; Groß, F.; Elfenthal, L.; Blöß, S.; Grau, R.; Fleisch, M.; Bahnemann, D. Reinigen mit Licht und Regen: Photokatalyse und selbstreinigende Beschichtungen. *Chemie in unserer Zeit* **2014**, 48 (2), 92–100.
- (17) Fröba, M.; Scheld, W.; Gath, C.; Hoffmann, F. Vom Silberspiegel zum kratzfesten Autolack: Optimierte Oberflächen. *Chemie in unserer Zeit* **2004**, 38 (3), 162–171.
- (18) Wolstenholme, G. A.; Schulman, J. H. Metal-Monolayer Interactions in Aqueous Systems. Part I.—The Interaction of Monolayers of Long-Chain Polar Compounds with Metal Ions in the Underlying Solution. *Trans. Faraday Soc.* **1950**, 46 (0), 475–487.
- (19) Wolstenholme, G. A.; Schulman, J. H. Metal-Monolayer Interactions in Aqueous Systems. Part II.—The Adsorption of Long-Chain Compounds from Aqueous Solution on to Evaporated Metal Films. *Trans. Faraday Soc.* **1950**, 46 (0), 488–497.

- (20) Wolstenholme, G. A.; Schulman, J. H. Metal-Monolayer Interactions in Aqueous Systems. Part III—Steric Effects with Branched Chain Fatty Acid Monolayers. *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47* (0), 788–794.
- (21) Fisher, L. R.; Oakenfull, D. G. Micelles in Aqueous Solution. *Chem. Soc. Rev.* **1977**, *6* (1), 25–42.
- (22) Fang, X.; Winnefeld, F.; Lura, P. Precipitation of Anionic Emulsifier with Ordinary Portland Cement. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *479*, 98–105.
- (23) Wang, D.; Hao, J. Self-Assembly Fibrillar Network Gels of Simple Surfactants in Organic Solvents. *Langmuir* **2011**, *27* (5), 1713–1717.
- (24) Dhankhar, R.; Hooda, A. Fungal Biosorption – an Alternative to Meet the Challenges of Heavy Metal Pollution in Aqueous Solutions. *Environmental Technology* **2011**, *32* (5), 467–491.
- (25) Hofmann, T. Kolloide: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. *Chemie in unserer Zeit* **2004**, *38* (1), 24–35.
- (26) Tezak, D.; Babacic, O.; Derek, V.; Galesic, M.; Heimer, S.; Hrust, V.; Ivezic, Z.; Jurkovic, D.; Rupcic, S.; Zelovic, V. Interactions of Mercury(II), Lead(II), Calcium(II), Aluminium(III) or Ferric(III) Nitrate with Single and Double Chain Linear Alkylbenzenesulfonates in Aqueous and Sea-Water Media. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1994**, *90*, 261–270.
- (27) Tezak, D.; Heimer, S.; Derek, V.; Strajnar, F. Precipitation of Aluminum with Surfactant in Sea-Water. *Progress in Colloid and Polymer Science* **1991**, *84*, 348–351.
- (28) Strnad, J.; Heckmann, K. Separation of Actinides with Alkylpyridinium Salts. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* **1992**, *163* (1), 47–57.
- (29) Rehage, H.; Husmann, M.; Walter, A. From Two-Dimensional Model Networks to Microcapsules. *Rheol Acta* **2002**, *41* (4), 292–306.
- (30) Rehage, H.; Achenbach, B.; Kaplan, A. Synthesis, Structure and Properties of Coagulated Ultrathin Membranes. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1997**, *101* (11), 1683–1685.
- (31) Rehage, H.; Achenbach, B.; Klaerner, F.-G. Ultrathin Cross-Linked Networks at the Interface between Oil and Water: Structure, Properties, and Preparative Perspectives. *Langmuir* **2002**, *18* (19), 7115–7119.
- (32) Achenbach, B. Untersuchung Ultradünner Filme Mit Hilfe Der Brewster-Winkel-Mikroskopie. Dissertation, Universität Essen, 2002.
- (33) Somya, A.; Rafiquee, M. Z. A.; Varshney, K. G. Synthesis, Characterization and Analytical Applications of Sodium Dodecyl Sulphate Cerium (IV) Phosphate: A New Pb (II) Selective, Surfactant-Based Intercalated Fibrous Ion Exchanger. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *336* (1–3), 142–146.
- (34) Weikl, R.; Hofmann, M. J.; Motschmann, H. The Influence of Highly Charged Ce 4+ -Cations on Aqueous Solutions of SDS. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2016**, *505*, 93–97.
- (35) Paton-Morales, P.; Talens-Alession, F. I. Effect of Ionic Strength and Competitive Adsorption of Na+ on the Flocculation of Lauryl Sulfate Micelles with Al3+. *Langmuir* **2001**, *17* (20), 6059–6064.
- (36) Penner, D.; Lagaly, G. Influence of Organic and Inorganic Salts on the Coagulation of Montmorillonite Dispersions. *Clays and Clay Minerals* **2000**, *48* (2), 246–255.
- (37) Talens-Alession, F. I. BEHAVIOR OF ANIONIC SURFACTANT MICELLES IN THE PRESENCE OF Al3+ AND Ca2+. *Journal of Dispersion Science and Technology* **1999**, *20* (7), 1861–1871.

- (38) Rodriguez, C. H.; Lowery, L. H.; Scamehorn, J. F.; Harwell, J. H. Kinetics of Precipitation of Surfactants. I. Anionic Surfactants with Calcium and with Cationic Surfactants. *J Surfact Deterg* **4** (1), 1–14.
- (39) Forth, J.; French, D. J.; Gromov, A. V.; King, S.; Titmuss, S.; Lord, K. M.; Ridout, M. J.; Wilde, P. J.; Clegg, P. S. Temperature- and PH-Dependent Shattering: Insoluble Fatty Ammonium Phosphate Films at Water–Oil Interfaces. *Langmuir* **2015**, *31* (34), 9312–9324.
- (40) Sharipova, A.; Aidarova, S.; Mucic, N.; Miller, R. Dilational Rheology of Polymer/Surfactant Mixtures at Water/Hexane Interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *391* (1–3), 130–134.
- (41) Rane, J. P.; Pauchard, V.; Couzis, A.; Banerjee, S. Interfacial Rheology of Asphaltenes at Oil–Water Interfaces and Interpretation of the Equation of State. *Langmuir* **2013**, *29* (15), 4750–4759.
- (42) Aizenberg, J. Crystallization in Patterns: A Bio-Inspired Approach. *Advanced Materials* **2004**, *16* (15), 1295–1302.
- (43) Thiele, H.; Joraschky, W.; Plohnke, K.; Wiechen, A.; Wolf, R.; Wollmer, A. Prinzip Einer Strukturbildung - Ionen Ordnen Fadenmoleküle. *Colloid & Polymer Science* **1964**, *197* (1), 26–35.
- (44) Rehage, H. Selbstorganisation von Tensiden: Biomimetische Synthesen von Nanomaterialien. *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39* (1), 36–44.
- (45) Volkmer, D. Von Biomineralien Zu Biomimetischen Materialien: Der Weg Ist Das Ziel. *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *33* (1), 6–19.
- (46) Maas, M. Biomimetische Bildung von Dünnschichten an Lipid-Monoschichten, 2008.
- (47) Maas, M.; Degen, P.; Rehage, H.; Nebel, H.; Epple, M. Biomimetic Formation of Thin, Coherent Iron Oxide Films under Langmuir Monolayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *354* (1–3), 149–155.
- (48) Hacke, S. Brewsterwinkel-Mikroskopie zur Untersuchung der Kristallisation von Calciumcarbonaten an Modell-Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen: Göttingen, 2001.
- (49) Bétard, A.; Fischer, R. A. Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1055–1083.
- (50) Kickelbick, G. Nanokomposite: Anorganisch + Organisch: Homogen Und Doch so Heterogen. *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39* (1), 46–53.
- (51) Kaskel, S. Poren per Baukasten. *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, *53*, 394–399.
- (52) Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 933–969.
- (53) Qisheng Huo; David I. Margolese; Ulrike Ciesla; Pingyun Feng; Thurman E. Gier; Peter Sieger; Rosa Leon; Pierre M. Petroff; Ferdi Schüth; Galen D. Stucky. Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials. *Nature* **1994**, *368*, 317–321.
- (54) Thiele, H.; Andersen, G. Membranen Und Gele Mit Mizellarer Struktur. *Zeitschrift für Naturforschung* **1955**, *10* (12), 677–683.
- (55) Cao, G. *Nanostructures & Nanomaterials - Synthesis, Properties & Applications*; Imperial College Press: London, 2004.
- (56) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710–712.

- (57) Puppe, L. Zeolithe–Eigenschaften Und Technische Anwendungen. *Chemie in unserer Zeit* **1986**, 20 (4), 117–127.
- (58) Schneeweiß, I.; Rehage, H. Darstellung Nichtsphärischer Kapseln Für Die Lebensmittelindustrie. *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77 (3), 236–239.
- (59) Serra, C. A.; Chang, Z. Microfluidic-Assisted Synthesis of Polymer Particles. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31 (8), 1099–1115.
- (60) Walter, A.; Rehage, H.; Leonhard, H. Shear Induced Deformation of Microcapsules: Shape Oscillations and Membrane Folding. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 183–185, 123–132.
- (61) Walter, A.; Rehage, H.; Leonhard, H. Shear-Induced Deformations of Polyamide Microcapsules. *Colloid Polym Sci* **2000**, 278 (2), 169–175.
- (62) Kunz, B.; Krückeberg, S.; Weißbrodt, J. Chancen Und Grenzen Der Mikroverkapselung in Der Modernen Lebensmittelverarbeitung. *Chemie Ingenieur Technik* **2003**, 75 (11), 1733–1740.
- (63) Sliwka, W. Microencapsulation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14 (8), 539–550.
- (64) *Microencapsulation and Microspheres for Food Applications*; Sagis, L., Ed.; Academic Press, an imprint of Elsevier: Amsterdam Boston Heidelberg, 2015.
- (65) Arshady, R. Review: Biodegradable Microcapsular Drug Delivery Systems: Manufacturing Methodology, Release Control and Targeting Prospects. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* **1990**, 5 (3), 315–342.
- (66) *Biosurfactants*; Sen, R., Ed.; Advances in experimental medicine and biology; Landes Bioscience and Springer Science+Business Media: New York, 2010; Vol. 672.
- (67) Dörfler, H.-D. *Grenzflächen Und Kolloid-Disperse Systeme*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2002.
- (68) Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2004.
- (69) Islam, M. N.; Sarker, K. C.; Aktaruzzaman, G. Effect of Electrolytes on the Krafft Temperature of Cetylpyridinium Chloride in Aqueous Solution. *J Surfact Deterg* **2014**, 17 (3), 525–530.
- (70) Davey, T. W.; Ducker, W. A.; Hayman, A. R.; Simpson, J. Krafft Temperature Depression in Quaternary Ammonium Bromide Surfactants. *Langmuir* **1998**, 14 (12), 3210–3213.
- (71) Mata, J.; Varade, D.; Bahadur, P. Aggregation Behavior of Quaternary Salt Based Cationic Surfactants. *Thermochimica Acta* **2005**, 428 (1–2), 147–155.
- (72) Pollard, J. M.; Shi, A. J.; Göklen, K. E. Solubility and Partitioning Behavior of Surfactants and Additives Used in Bioprocesses. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51 (1), 230–236.
- (73) Pang, S.; Willis, L.; Andersen, F. A. Final Report on the Safety Assessment of Cetrimonium Chloride, Cetrimonium Bromide, and Steartrimonium Chloride. *International Journal of Toxicology* **1997**, 16 (3), 195–220.
- (74) Lu, J. R.; Marrocco, A.; Su, T. J.; Thomas, R. K.; Penfold, J. Adsorption of Dodecyl Sulfate Surfactants with Monovalent Metal Counterions at the Air-Water Interface Studied by Neutron Reflection and Surface Tension. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, 158, 303–316.
- (75) Knock, M. M.; Bain, C. D. Effect of Counterion on Monolayers of Hexadecyltrimethylammonium Halides at the Air–Water Interface. *Langmuir* **2000**, 16 (6), 2857–2865.
- (76) Warszyński, P.; Lunkenheimer, K.; Czichocki, G. Effect of Counterions on the Adsorption of Ionic Surfactants at Fluid- Fluid Interfaces. *Langmuir* **2002**, 18 (7), 2506–2514.

- (77) Maget-Dana, R. The Monolayer Technique: A Potent Tool for Studying the Interfacial Properties of Antimicrobial and Membrane-Lytic Peptides and Their Interactions with Lipid Membranes. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **1999**, 1462 (1–2), 109–140.
- (78) Czeslik, C.; Seemann, H.; Winter, R. *Basiswissen Physikalische Chemie*, 4., aktualisierte Aufl.; Studienbücher Chemie; Vieweg + Teubner: Wiesbaden, 2010.
- (79) Kumar, V. V. Complementary Molecular Shapes and Additivity of the Packing Parameter of Lipids. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1991**, 88 (2), 444–448.
- (80) Nagarajan, R. Molecular Packing Parameter and Surfactant Self-Assembly: The Neglected Role of the Surfactant Tail †. *Langmuir* **2002**, 18 (1), 31–38.
- (81) Khalil, R. A.; Zarari, A. A. Theoretical Estimation of the Critical Packing Parameter of Amphiphilic Self-Assembled Aggregates. *Applied Surface Science* **2014**, 318, 85–89.
- (82) Peltonen, L. J.; Yliruusi, J. Surface Pressure, Hysteresis, Interfacial Tension, and CMC of Four Sorbitan Monoesters at Water–Air, Water–Hexane, and Hexane–Air Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 227 (1), 1–6.
- (83) Taylor, C. D.; Valkovska, D. S.; Bain, C. D. A Simple and Rapid Method for the Determination of the Surface Equations of State and Adsorption Isotherms for Efficient Surfactants. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5 (21), 4885–4891.
- (84) Miller, R.; Joos, P.; Fainerman, V. B. Dynamic Surface and Interfacial Tensions of Surfactant and Polymer Solutions. *Advances in Colloid and Interface Science* **1994**, 49, 249–302.
- (85) Goodwin, J. W. *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers: An Introduction*; J. Wiley: Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2004.
- (86) Husmann, M.; Rehage, H.; Dhenin, E.; Barthès-Biesel, D. Deformation and Bursting of Nonspherical Polysiloxane Microcapsules in a Spinning-Drop Apparatus. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 282 (1), 109–119.
- (87) Demand, S. Von Temporär Vernetzten Grenzflächenfilmen Zu Mikrokapseln, Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2017.
- (88) Demand, S.; Egger, S.; Degen, P.; Salmen, P.; Paulus, M.; Tolan, M.; Rehage, H. New Approach to Structure–Property Correlations of Different Films of Sorbitan Esters and Their Self-Assembly into Viscoelastic Monolayers. *Journal of Surfactants and Detergents* **2019**, 22 (3), 597–611.
- (89) Torcello-Gómez, A.; Maldonado-Valderrama, J.; Gálvez-Ruiz, M. J.; Martín-Rodríguez, A.; Cabrerizo-Vílchez, M. A.; de Vicente, J. Surface Rheology of Sorbitan Tristearate and β -Lactoglobulin: Shear and Dilatational Behavior. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2011**, 166 (12–13), 713–722.
- (90) Krishnaswamy, R.; Majumdar, S.; Sood, A. K. Nonlinear Viscoelasticity of Sorbitan Tristearate Monolayers at Liquid/Gas Interface. *Langmuir* **2007**, 23 (26), 12951–12958.
- (91) Zhong, M.; Liu, Y.-T.; Liu, X.-Y.; Shi, F.-K.; Zhang, L.-Q.; Zhu, M.-F.; Xie, X.-M. Dually Cross-Linked Single Network Poly(Acrylic Acid) Hydrogels with Superior Mechanical Properties and Water Absorbency. *Soft Matter* **2016**.
- (92) Zwar, E.; Kemna, A.; Richter, L.; Degen, P.; Rehage, H. Production, Deformation and Mechanical Investigation of Magnetic Alginate Capsules. *J. Phys.: Condens. Matter* **2018**, 30 (8), 085101.
- (93) Degen, P.; Zwar, E.; Schulz, I.; Rehage, H. Magneto-Responsive Alginate Capsules. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, 27 (19), 194105.
- (94) Leick, S.; Henning, S.; Degen, P.; Suter, D.; Rehage, H. Deformation of Liquid-Filled Calcium Alginate Capsules in a Spinning Drop Apparatus. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (12), 2950–2958.

- (95) Miller, R.; Ferri, J. K.; Javadi, A.; Krägel, J.; Mucic, N.; Wüstneck, R. Rheology of Interfacial Layers. *Colloid Polym Sci* **2010**, *288* (9), 937–950.
- (96) Erni, P.; Fischer, P.; Windhab, E. J. Sorbitan Tristearate Layers at the Air/Water Interface Studied by Shear and Dilatational Interfacial Rheology. *Langmuir* **2005**, *21* (23), 10555–10563.
- (97) Mezger, T. G. *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 5th ed.; Vincentz Network, 2016.
- (98) Teraoka, I. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*; Wiley: New York, 2002.
- (99) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1980.
- (100) *ARES Rheometer - Rheometrics Series User Manual*, 2nd ed.; TA Instruments, Ed.; New Castle, 2003.
- (101) Horozov, T. S.; Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Ivanov, I. B. INTERFACIAL RHEOLOGY AND KINETICS OF ADSORPTION FROM SURFACTANT SOLUTION. *Journal of Dispersion Science and Technology* **1997**, *18* (6–7), 593–607.
- (102) Tieke, B. *Makromolekulare Chemie*, 2nd ed.; WILEY-VCH: Weinheim, 2005.
- (103) Rehage, H. Viscoelastic Surfactant Solutions: Model Systems for Rheological Research. *Mol.Phys.* **1991**, *74* (5), 933–973.
- (104) Burger, A.; Leonhard, H.; Rehage, H.; Wagner, R.; Schwoerer, M. Ultrathin Crosslinked Membranes at the Interface between Oil and Water. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196* (1), 1–46.
- (105) Drelich, J.; Fang, C.; White, C. L. Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*; CRC Press, 2006.
- (106) Berry, J. D.; Neeson, M. J.; Dagastine, R. R.; Chan, D. Y. C.; Tabor, R. F. Measurement of Surface and Interfacial Tension Using Pendant Drop Tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *454*, 226–237.
- (107) Man, K. F.; Thiessen, D. B. Surface Tension Measurement. In *Mechanical Variables Measurement*; Webster, J. G., Ed.; CRC Press LLC: Boca Raton, Florida (USA), 2000.
- (108) Shah, D. O.; Schulman, J. H. Binding of Metal Ions to Monolayers of Lecithins, Plasmalogen, Cardiolipin, and Dicyetyl Phosphate. *J. Lipid Res.* **1965**, *6* (3), 341–349.
- (109) Matti, V.; Säily, J.; Ryhänen, S. J.; Holopainen, J. M.; Borocci, S.; Mancini, G.; Kinnunen, P. K. J. Characterization of Mixed Monolayers of Phosphatidylcholine and a Dicationic Gemini Surfactant SS-1 with a Langmuir Balance: Effects Of DNA. *Biophysical Journal* **2001**, *81* (4), 2135–2143.
- (110) Duncan, S. L.; Larson, R. G. Comparing Experimental and Simulated Pressure-Area Isotherms for DPPC. *Biophysical Journal* **2008**, *94* (8), 2965–2986.
- (111) Baoukina, S.; Monticelli, L.; Marrink, S. J.; Tieleman, D. P. Pressure–Area Isotherm of a Lipid Monolayer from Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir* **2007**, *23* (25), 12617–12623.
- (112) Miyoshi, T.; Kato, S. Detailed Analysis of the Surface Area and Elasticity in the Saturated 1,2-Diacylphosphatidylcholine/Cholesterol Binary Monolayer System. *Langmuir* **2015**, *31* (33), 9086–9096.
- (113) Behroozi, F. Theory of Elasticity in Two Dimensions and Its Application to Langmuir–Blodgett Films. *Langmuir* **1996**, *12* (9), 2289–2291.
- (114) Luna, C.; Stroka, K. M.; Bermudez, H.; Aranda-Espinoza, H. Thermodynamics of Monolayers Formed by Mixtures of Phosphatidylcholine/Phosphatidylserine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, *85* (2), 293–300.
- (115) Demond, A. H.; Lindner, A. S. Estimation of Interfacial Tension between Organic Liquids and Water. *Environmental science & technology* **1993**, *27* (12), 2318–2331.

- (116) Vogel, V.; Möbius, D. Hydrated Polar Groups in Lipid Monolayers: Effective Local Dipole Moments and Dielectric Properties. *Thin Solid Films* **1988**, *159* (1–2), 73–81.
- (117) Vogel, V.; Möbius, D. Local Surface Potentials and Electric Dipole Moments of Lipid Monolayers: Contributions of the Water/Lipid and the Lipid/Air Interfaces. *Journal of colloid and interface science* **1988**, *126* (2), 408–420.
- (118) Mingins, J.; Stigter, D.; Dill, K. A. Phospholipid Interactions in Model Membrane Systems. I. Experiments on Monolayers. *Biophysical Journal* **1992**, *61* (6), 1603–1615.
- (119) Stigter, D.; Mingins, J.; Dill, K. A. Phospholipid Interactions in Model Membrane Systems. II. Theory. *Biophysical Journal* **1992**, *61* (6), 1616–1629.
- (120) Schulman, J. H.; Rideal, E. K. On the Surface Potentials of Unimolecular Films of Long Chain Fatty Acids. Part I. Experimental Method. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1931**, *130* (813), 259–270.
- (121) Schulman, J. H.; Rideal, E. K. On the Surface Potentials of Unimolecular Films of Long Chain Fatty Acids. Part II. The Evaluation of the Resolved Electric Moments. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1931**, *130* (813), 270–284.
- (122) Warszyński, P.; Barzyk, W.; Lunkenheimer, K.; Fruhner, H. Surface Tension and Surface Potential of Na N-Dodecyl Sulfate at the Air- Solution Interface: Model and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (52), 10948–10957.
- (123) Kinloch, C. D.; McMullen, A. I. Improved Equipment for the Measurement of Interfacial Potentials. *J. Sci. Instrum.* **1959**, *36* (8), 347.
- (124) Hoening, D.; Moebius, D. Direct Visualization of Monolayers at the Air-Water Interface by Brewster Angle Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95* (12), 4590–4592.
- (125) Hénon, S.; Meunier, J. Microscope at the Brewster Angle: Direct Observation of First-order Phase Transitions in Monolayers. *Review of Scientific Instruments* **1991**, *62* (4), 936–939.
- (126) Mann, E. K.; Hénon, S.; Langevin, D.; Meunier, J. Molecular Layers of a Polymer at the Free Water Surface : Microscopy at the Brewster Angle. *Journal de Physique II* **1992**, *2* (9), 1683–1704.
- (127) Hönig, D. Molekular Organisierte Filme: Laterale Struktur Und Optische Eigenschaften. Promotion, Georg-August-Universität Göttingen: Göttingen, 1994.
- (128) Als-Nielsen, J.; McMorrow, D. *Elements of Modern X-Ray Physics*, 2nd ed.; Wiley: Hoboken, 2011.
- (129) Krumrey, M.; Hoffmann, M.; Kolbe, M. Schichtdickenbestimmung Mit Röntgenreflektometrie. *PTB-Mitteilungen* **2005**, *115* (3), 202.
- (130) Daillant, J.; Gibaud, A. *X-Ray and Neutron Reflectivity*; Lecture Notes in Physics; Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- (131) Sinha, S. K.; Sirota, E. B.; Garoff, S.; Stanley, H. B. X-Ray and Neutron Scattering from Rough Surfaces. *Phys. Rev. B* **1988**, *38* (4), 2297–2311.
- (132) Bieder, S. Die Strukturbildung an Der Grenzfläche Zwischen Wässrigen Salzlösungen Und Organischen Lösungsmitteln, Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2014.
- (133) Wieland, D. C. F.; Degen, P.; Paulus, M.; Schroer, M. A.; Bieder, S.; Sahle, C. J.; Möller, J.; Leick, S.; Chen, Z.; Struth, B.; et al. Formation of Iron Containing Aggregates at the Liquid–Air Interface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, *109*, 74–81.
- (134) Wieland, D. C. F. Formation of organic and inorganic thin films at the aqueous solution-gas interface. Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2012.

- (135) Salmen, P. Röntgenreflektometrie an Der Hydrophoben Festkörper-Flüssigkeits-Grenzfläche, Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2017.
- (136) Tolan, M. *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*; Springer Tracts in Modern Physics; Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- (137) Wieland, D. C. F.; Degen, P.; Zander, T.; Gayer, S.; Raj, A.; An, J.; Dédinaité, A.; Claesson, P.; Willumeit-Römer, R. Structure of DPPC–Hyaluronan Interfacial Layers – Effects of Molecular Weight and Ion Composition. *Soft Matter* **2016**, *12* (3), 729–740.
- (138) Parratt, L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.* **1954**, *95* (2), 359–369.
- (139) Rotenberg, Y.; Boruvka, L.; Neumann, Aw. Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces. *Journal of colloid and interface science* **1983**, *93* (1), 169–183.
- (140) Lin, S.-Y.; McKeigue, K.; Maldarelli, C. Diffusion-Controlled Surfactant Adsorption Studied by Pendant Drop Digitization. *AIChE Journal* **1990**, *36* (12), 1785–1795.
- (141) Ritacco, H. A.; Busch, J. Dynamic Surface Tension of Polyelectrolyte/Surfactant Systems with Opposite Charges: Two States for the Surfactant at the Interface. *Langmuir* **2004**, *20* (9), 3648–3656.
- (142) Princen, H. M.; Zia, I. Y. Z.; Mason, S. G. Measurement of Interfacial Tension from the Shape of a Rotating Drop. *Journal of Colloid and Interface Science* **1967**, *23* (1), 99–107.
- (143) Truzzolillo, D.; Cipelletti, L. Off-Equilibrium Surface Tension in Miscible Fluids. *Soft Matter* **2016**.
- (144) del Río, O. I.; Neumann, A. W. Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *196*, 136–147.
- (145) Ravera, F.; Ferrari, M.; Liggieri, L. Adsorption and Partitioning of Surfactants in Liquid-Liquid Systems. *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, *88* (1–2), 129–177.
- (146) Hegemann, J. Numerische Analyse von Formgleichungen Elastischer Kapseln. Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, 2013.
- (147) Hegemann, J. Deformation Behavior of Elastic Shells and Biological Cells. Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2017.
- (148) Hegemann, J.; Knoche, S.; Egger, S.; Kott, M.; Demand, S.; Unverfehrt, A.; Rehage, H.; Kierfeld, J. Pendant Capsule Elastometry. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *513*, 549–565.
- (149) Knoche, S.; Vella, D.; Aumaitre, E.; Degen, P.; Rehage, H.; Cicuta, P.; Kierfeld, J. Elastometry of Deflated Capsules: Elastic Moduli from Shape and Wrinkle Analysis. *Langmuir* **2013**, *29* (40), 12463–12471.
- (150) Chatenay, D.; Langevin, D.; Meunier, J.; Bourbon, D.; Lalanne, P.; Bellocq, A. M. Measurement of Low Interfacial Tension, Comparison between a Light Scattering Technique and The Spinning Drop Technique. *Journal of Dispersion Science and Technology* **1982**, *3* (3), 245–260.
- (151) Princen, H. M. Some Aspects of Spinning Drop Tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, *169* (1), 241–243.
- (152) Cayias, J. L.; Schechter, R. S.; Wade, W. H. The Measurement of Low Interfacial Tension via the Spinning Drop Technique. In *Adsorption at Interfaces*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1975; Vol. 8, pp 234–247.
- (153) Vonnegut, B. Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tensions. *Review of Scientific Instruments* **1942**, *13* (1), 6–9.

- (154) Barthès-Biesel, D. Mechanics of Encapsulated Droplets. In *Structure, Dynamics and Properties of Disperse Colloidal Systems*; Rehage, H., Peschel, G., Eds.; Progress in Colloid & Polymer Science; Steinkopff, 1998; pp 58–64.
- (155) Pieper, G.; Rehage, H.; Barthès-Biesel, D. Deformation of a Capsule in a Spinning Drop Apparatus. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *202* (2), 293–300.
- (156) Barthès-Biesel, D.; Diaz, A.; Dhenin, E. Effect of Constitutive Laws for Two-Dimensional Membranes on Flow-Induced Capsule Deformation. *Journal of Fluid Mechanics* **2002**, *460*.
- (157) Shaw, R. Dynamic Light Scattering Training. Malvern Instruments Ltd.
- (158) Malvern Instrument Ltd. Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes. Malvern Instruments Ltd.
- (159) Schärfl, W. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*; Pasch, H., Ed.; Springer Laboratory; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007.
- (160) *Nanocharacterization Techniques*; Da Róz, A. L., Ferreira, M., de Lima Leite, F., Oliveira Jr., O. N., Eds.; Elsevier, 2017.
- (161) *Soft Matter Characterization*; Borsali, R., Pecora, R., Eds.; Springer Science & Business Media: New York, 2008.
- (162) Malvern Instruments Ltd. Dynamic Light Scattering Common Terms Defined, 2011.
- (163) TA Instruments. Discovery Hybrid Rheometers Temperature Systems and Accessories, 2015.
- (164) Malvern Instruments Ltd. Zetasizer Nano-Linie. Malvern Instruments Ltd.
- (165) Rehage, H.; Achenbach, B.; Geest, M.; Siesler, H. W. Ultrathin Dynamic Networks Formed by the Surfactant SPAN 65 at the Air–Water and Oil–Water Interface. *Colloid Polym Sci* **2001**, *279* (6), 597–606.
- (166) Rehage, H.; Veyssié, M. Two-Dimensional Model Networks. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29* (5), 439–448.
- (167) Aveyard, R.; Binks, B. P.; Cooper, P.; Fletcher, P. D. I. Incorporation of Hydrocarbons into Surfactant Monolayers. *Advances in Colloid and Interface Science* **1990**, *33* (2–4), 59–77.
- (168) Aveyard, R.; Cooper, P.; Fletcher, P. D. I. Mixing of Alkanes with Surfactant Monolayers at the Air–Water Surface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1990**, *86* (1), 211–212.
- (169) Aveyard, R.; Cooper, P.; Fletcher, P. D. I. Solubilisation of Hydrocarbons in Surfactant Monolayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1990**, *86* (21), 3623–3629.
- (170) Thomas, R. K.; Lu, J. R.; Sokolowski, A.; Fletcher, P. D. I.; Cooper, P.; Binks, B. P.; Aveyard, R.; Penfold, J. Structure and Composition of Dodecane Layers Spread on Aqueous Solutions of Tetradecyltrimethylammonium Bromide: Neutron Reflection and Surface Tension Measurements. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (26), 10971–10978.
- (171) Egger, S. Physikalisch-Chemische Untersuchung Koagulierter Membranen. Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, 2015.
- (172) Barthès-Biesel, D. Capsule Motion in Flow: Deformation and Membrane Buckling. *Comptes Rendus Physique* **2009**, *10* (8), 764–774.
- (173) Binnemans, K. Applications of Tetravalent Cerium Compounds. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gscheidner, K. A., Bünzli, J.-C. G., Pecharsky, V. K., Eds.; Elsevier, 2006; Vol. 36, pp 281–392.
- (174) Para, G.; Jarek, E.; Warszynski, P. The Surface Tension of Aqueous Solutions of Cetyltrimethylammonium Cationic Surfactants in Presence of Bromide and Chloride Counterions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *261* (1–3), 65–73.

- (175) Motomura, K.; Matuura, R. Physicochemical Studies of Stearic Acid Monolayer-Aluminum Ion Interaction. I. The Surface Pressure. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1962**, *35* (2), 285–289.
- (176) Ocko, B. M.; Dhinojwala, A.; Daillant, J. Comment on “How Water Meets a Hydrophobic Surface.” *Physical Review Letters* **2008**, *101* (3).
- (177) Mezger, M.; Reichert, H.; Schöder, S.; Okasinski, J.; Schröder, H.; Dosch, H.; Palms, D.; Ralston, J.; Honkimäki, V. High-Resolution in Situ x-Ray Study of the Hydrophobic Gap at the Water–Octadecyl-Trichlorosilane Interface. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (49), 18401–18404.
- (178) Chattopadhyay, S.; Uysal, A.; Stripe, B.; Ha, Y.; Marks, T. J.; Karapetrova, E. A.; Dutta, P. How Water Meets a Very Hydrophobic Surface. *Physical Review Letters* **2010**, *105* (3).
- (179) Mezger, M.; Sedlmeier, F.; Horinek, D.; Reichert, H.; Pontoni, D.; Dosch, H. On the Origin of the Hydrophobic Water Gap: An X-Ray Reflectivity and MD Simulation Study. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (19), 6735–6741.
- (180) Yazhgur, P.; Vierros, S.; Hannooy, D.; Sammalkorpi, M.; Salonen, A. Surfactant Interactions and Organization at the Gas–Water Interface (CTAB with Added Salt). *Langmuir* **2018**, *34* (5), 1855–1864.
- (181) Para, G.; Jarek, E.; Warszyński, P.; Adamczyk, Z. Effect of Electrolytes on Surface Tension of Ionic Surfactant Solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *222* (1–3), 213–222.
- (182) Para, G.; Jarek, E.; Warszynski, P. The Hofmeister Series Effect in Adsorption of Cationic Surfactants—Theoretical Description and Experimental Results. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *122* (1–3), 39–55.
- (183) Movchan, T. G.; Rusanov, A. I.; Soboleva, I. V.; Khlebunova, N. R.; Plotnikova, E. V.; Shchekin, A. K. Diffusion Coefficients of Ionic Surfactants with Different Molecular Structures in Aqueous Solutions. *Colloid Journal* **2015**, *77* (4), 492–499.
- (184) Mędrzycka, K.; Zwierzykowski, W. Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides at the Various Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *230* (1), 67–72.
- (185) Alargova, R. G.; Danov, K. D.; Petkov, J. T.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G.; Mehreteab, A. Sphere-to-Rod Transition in the Shape of Anionic Surfactant Micelles Determined by Surface Tension Measurements. *Langmuir* **1997**, *13* (21), 5544–5551.
- (186) Bykov, A. G.; Lin, S.-Y.; Loglio, G.; Miller, R.; Noskov, B. A. Kinetics of Adsorption Layer Formation in Solutions of Polyacid/Surfactant Complexes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (14), 5664–5671.
- (187) Deshiikan, S. R.; Bush, D.; Eschenazi, E.; Papadopoulos, K. D. SDS, Brij58 and CTAB at the Dodecane-Water Interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *136* (1–2), 133–150.
- (188) Kunz, W.; Belloni, L.; Bernard, O.; Ninham, B. W. Osmotic Coefficients and Surface Tensions of Aqueous Electrolyte Solutions: Role of Dispersion Forces. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (7), 2398–2404.
- (189) Li, Z.; Lu, B. C.-Y. Surface Tension of Aqueous Electrolyte Solutions at High Concentrations—Representation and Prediction. *Chemical engineering science* **2001**, *56* (8), 2879–2888.
- (190) Weissenborn, P. K.; Pugh, R. J. Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubility, and Bubble Coalescence. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *184* (2), 550–563.
- (191) Tuckermann, R. Surface Tension of Aqueous Solutions of Water-Soluble Organic and Inorganic Compounds. *Atmospheric Environment* **2007**, *41* (29), 6265–6275.

- (192) Lakes, R. Foam Structures with a Negative Poisson's Ratio. *Science* **1987**, 235 (4792), 1038–1040.
- (193) Boal, D. H.; Seifert, U.; Shillcock, J. C. Negative Poisson Ratio in Two-Dimensional Networks under Tension. *Phys. Rev. E* **1993**, 48 (6), 4274–4283.
- (194) Kruse, B. Einfluss Verschiedener Salze Auf Die Physikalisch-Chemischen Eigenschaften Koagulierter Tensidfilme. Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, 2017.
- (195) Manisegaran, M. Einfluss Verschiedener Salze Auf Die Bildung Und Die Eigenschaften Koagulierter Tensidfilme. Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, 2016.
- (196) Tezak, D.; Colic, M.; Hrust, V.; Popovic, S.; Prgomet, S.; Strajnar, F. Solubility and Phase Behaviour of Ferric Dodecyl Benzene Sulphonate in Aqueous Solutions. *Progress in Colloid and Polymer Science* **1987**, 74, 87–92.
- (197) Sicherheitsdatenblatt CER(IV)-SULFAT-TETRAHYDRAT $\geq 99\%$, p.a. September 4, 2012.
- (198) Weast, R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 56th ed.; CRC Press, 1975.
- (199) Sicherheitsdatenblatt Iron(III)sulfate pentahydrate. June 5, 2015.
- (200) Safety Data Sheet Iron(III)Sulfate Pentahydrate. September 4, 2009.
- (201) Safety Data Sheet Gallium(III) Sulphate Hydrate. May 15, 2015.
- (202) Sicherheitsdatenblatt Gallium(III) Sulphate Hydrate. May 20, 2014.
- (203) Sicherheitsdatenblatt Cerium(IV) Ammonium Nitrate. May 12, 2015.
- (204) Sicherheitsdatenblatt Ammoniumcer(IV)-Nitrat Zur Analyse EMSURE® ACS,Reag. Ph Eur. January 8, 2015.
- (205) Material Safety Data Sheet Cerium (III) Acetate, Hydrate. November 20, 2008.
- (206) Sicherheitsdatenblatt Cer(III)-Acetat Hydrat. February 29, 2016.
- (207) Sicherheitsdatenblatt Aluminiumsulfat-18-hydrat EMPROVE® ESSENTIAL Ph Eur,BP. January 15, 2014.
- (208) Sicherheitsdatenblatt Aluminiumsulfat Octadecahydrat AnalR NORMAPUR® Zur Analyse. August 6, 2014.
- (209) Sicherheitsdatenblatt Scandium(III) Sulphate Hydrate, REacton. October 8, 2014.
- (210) Safety Data Sheet COPPER (II) SULFATE Pentahydrate. March 2014.
- (211) Material Safety Data Sheet Copper Sulfate Pentahydrate. May 21, 2013.
- (212) Sicherheitsdatenblatt Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat Zur Analyse EMSURE® ACS,ISO,Reag.Ph Eur. June 9, 2017.
- (213) Sicherheitsdatenblatt Mangan(II)-Sulfat Monohydrat Sprühgetrocknet EMPROVE® ESSENTIAL Ph Eur,USP,FCC. January 25, 2017.
- (214) Sicherheitsdatenblatt Manganese(II) Sulphate Monohydrate. April 19, 2016.
- (215) Overbeek, J. T. G. The Rule of Schulze and Hardy. *Pure and Applied Chemistry* **2009**, 52 (5), 1151–1161.
- (216) Lyklema, J. Coagulation by Multivalent Counterions and the Schulze–Hardy Rule. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 392, 102–104.
- (217) Lagaly, G.; Ziesmer, S. Colloid Chemistry of Clay Minerals: The Coagulation of Montmorillonite Dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, 100–102, 105–128.

- (218) Nowicki, W.; Nowicka, G. Verification of the Schulze-Hardy Rule: A Colloid Chemistry Experiment. *J. Chem. Educ* **1994**, *71* (7), 624.
- (219) Sano, M.; Kamino, A.; Shinkai, S. Critical Coagulation of Langmuir Monolayers: 2D Schulze–Hardy Rule. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (44), 10339–10347.
- (220) Danov, K. D.; Vlahovska, P. M.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G.; Mehreteab, A. Adsorption Kinetics of Ionic Surfactants with Detailed Account for the Electrostatic Interactions: Effect of the Added Electrolyte. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *156* (1–3), 389–411.
- (221) Vlahovska, P. M.; Danov, K. D.; Mehreteab, A.; Broze, G. Adsorption Kinetics of Ionic Surfactants with Detailed Account for the Electrostatic Interactions: I. No Added Electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *192*, 194–206.
- (222) Kalinin, V. V.; Radke, C. J. An Ion-Binding Model for Ionic Surfactant Adsorption at Aqueous-Fluid Interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *114*, 337–350.
- (223) Kolev, V. L.; Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G.; Mehreteab, A.; others. Comparison of the van Der Waals and Frumkin Adsorption Isotherms for Sodium Dodecyl Sulfate at Various Salt Concentrations. *Langmuir* **2002**, *18* (23), 9106–9109.
- (224) Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Broze, G.; Mehreteab, A. Thermodynamics of Ionic Surfactant Adsorption with Account for the Counterion Binding: Effect of Salts of Various Valency. *Langmuir* **1999**, *15* (7), 2351–2365.
- (225) Leontidis, E. Hofmeister Anion Effects on Surfactant Self-Assembly and the Formation of Mesoporous Solids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, No. 7, 81–91.
- (226) Alargova, R. G.; Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G.; Mehreteab, A. Growth of Giant Rodlike Micelles of Ionic Surfactant in the Presence of Al³⁺ Counterions. *Langmuir* **1998**, *14* (15), 4036–4049.
- (227) Ruer, P. Einfluss organischer Strukturelemente auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften koagulierter Tensidfilme an der flüssig-flüssig-Grenzfläche. Protokoll zum Vertiefungspraktikum, Technische Universität Dortmund, 2018.
- (228) A. Paulenova, S. E. C. Redox Potentials and Kinetics of the Ce³⁺/Ce⁴⁺ Redox Reaction and Solubility of Cerium Sulfates in Sulfuric Acid Solutions. *Journal of Power Sources* **2002**, *109* (2), 431–438.
- (229) Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH. Periodensystem der Elemente <https://www.spektrum.de/periodensystem/> (accessed May 28, 2019).

Kap. 8. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematische Darstellung und Benennung der verwendeten amphiphilen Moleküle	- 4 -
Abb.2: Schematische Darstellung zur Definition der Oberflächenspannung (σ) und des Verhaltens von Amphiphilen in einem polaren Lösungsmittel in Abhängigkeit der Tensidkonzentration (B-D)	- 7 -
Abb. 3: Schematische Darstellung verschiedener Grenzflächennetzwerke in Abhängigkeit der primären Vernetzungsart (K = kovalent, P = physikalisch)	- 10 -
Abb. 4: Schematische Darstellung verschiedener Belastungsarten rheologischer Untersuchungen und jeweils daraus bestimmbare Parameter	- 12 -
Abb. 5: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells	- 13 -
Abb. 6: Schematische Darstellung rheologischer Modelle zur Beschreibung rheologischen Verhaltens	- 15 -
Abb. 7: Schematische Darstellung des Messprinzips der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY	- 19 -
Abb.8: Schematische Darstellung der Ringmethode nach DU NOÛY	- 20 -
Abb. 9: Schematische Darstellung einer idealisierten Π , A-Isothermen mit Phasenbereichen	- 22 -
Abb. 10: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie	- 27 -
Abb. 11: Schematische Darstellung der Einzelschritte zur Schichtdickenbestimmung per QBAM-Funktion des BREWSTER-Winkel-Mikroskops	- 29 -
Abb. 12: Schematische Darstellung der Streugeometrie zur Untersuchung der Röntgenreflektivität	- 30 -
Abb. 13: Schematische Darstellung beispielhafter Intensitätsverläufe der Röntgenreflektivität und daraus berechnete Elektronendichteprofile	- 34 -
Abb. 14: Schematische Darstellung einer gekrümmten Grenzfläche und ihrer Hauptkrümmungsradien	- 36 -
Abb. 15: Schematische Darstellung des Messprinzips der Methode des hängenden Tropfens (<i>pendant drop tensiometry</i>)	- 37 -
Abb. 16: Schematische Darstellung des Messprinzips der Methode entleerter Kapseln (<i>pendant capsule elastometry</i>)	- 40 -
Abb. 17: Schematische Darstellung des Messprinzips der Methode des rotierenden Tropfens (<i>spinning drop tensiometry</i>)	- 45 -
Abb. 18: Schematische Darstellung des Messprinzips der Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach BARTHÈS-BIESEL	- 48 -

- Abb. 19:** Schematische Darstellung des Discovery Hybrid Rheometers der Firma TA Instruments unter Verwendung einer *double wall ring* Geometrie; (**links**) Gesamtapparatur, (**rechts**) Messzelle und Messgeometrie - 54 -
- Abb. 20:** Schematische Darstellung des DCAT 25 Tensiometers der Firma DataPhysics - 58 -
- Abb. 21:** Schematische Darstellung des DCAT 25 Tensiometers unter Verwendung einer WILHELMY-Platte als Messgeometrie - 59 -
- Abb. 22:** Schematische Darstellung des DCAT 25 Tensiometers unter Verwendung eines DU NOÜY Rings als Messgeometrie - 60 -
- Abb. 23:** Schematische Darstellung des LANGMUIR-Trog-Setups unter Verwendung eines „nanofilm_ultrabam“ BREWSTER-Winkel-Mikroskops, der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY und eines Schwingplattenkondensators; (**oben**) Gesamtapparatur, (**unten**) Positionierung der Messkomponenten - 63 -
- Abb. 24:** Schematische Darstellung des OCA 25 Konturenanalyzesystems der Firma DataPhysics; (**links**) Gesamtapparatur, (**rechts**) Hängender Tropfen einer wässrigen Lösung in einer organischen Phase - 68 -
- Abb. 25:** Schematische Darstellung des SVT 20N Spinning Drop Video Tensiometers der Firma DataPhysics; (**links**) Gesamtapparatur, (**rechts**) Rotierender Tropfen einer organischen Phase in wässriger Lösung - 70 -
- Abb. 26:** Jeweils gemittelte, charakteristische Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Zeit; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche - 76 -
- Abb. 27a, b:** Gemittelte Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der (**a, links**) Kreisfrequenz und der (**b, rechts**) Scherdeformation; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche - 77 -
- Abb. 28:** Gemittelte Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Regenerationszeit; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche - 79 -
- Abb. 29:** Verschiedene Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Zeit; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche - 80 -
- Abb. 30:** Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration (in $\text{Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$) und im Vergleich zwischen Wasser/Luft- und Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 83 -
- Abb. 31:** LVE-Bereiche in Abhängigkeit der CTAB-Grenzflächenkonzentration (in $\text{Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$) und im Vergleich zwischen Wasser/Luft- und Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 85 -
- Abb. 32a, b:** (**a, links**) Plateau-Schermoduln und (**b, rechts**) LVE-Bereiche, jeweils in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ - 87 -

- Abb. 33:** Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung; $c_{Grzfl.}(CTAB)$ in Moleküle·nm⁻² und [Ce(SO₄)₂] in mmol·l⁻¹ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche - 89 -
- Abb. 34:** Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für verschiedene Ce(SO₄)₂-Konzentrationen; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58$ Moleküle·nm⁻² an der Wasser/Luft-Oberfläche - 91 -
- Abb. 35a, b:** Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der Temperatur; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹; an der **(a, links)** Wasser/Luft-Oberfläche und **(b, rechts)** Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche - 93 -
- Abb. 36a, b:** Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für verschiedene Temperaturen; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ an der **(a, links)** Wasser/Luft-Oberfläche und **(b, rechts)** Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche - 95 -
- Abb. 37a, b:** **(a, links)** Plateau-Schermoduln und **(b, rechts)** LVE-Bereiche, jeweils in Abhängigkeit der organischen Phase; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ - 98 -
- Abb. 38a, b:** **(a, links)** Gemittelte Verläufe des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials und **(b, rechts)** Repräsentativer Verlauf der Schichtdicke, jeweils in Abhängigkeit der Zeit; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ - 103 -
- Abb. 39:** Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Netzwerkbildung; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹; LxB jedes Bildes: 700x420 µm - 104 -
- Abb. 40a, b:** **(a, links)** Gemittelte Verläufe des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit der Fläche und **(b, rechts)** Repräsentativer Verlauf der Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Kompression; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ - 105 -
- Abb. 41:** Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Kompression; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹; LxB jedes Bildes: 700x420 µm - 106 -
- Abb. 42:** Kompressionsmoduln in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ - 107 -
- Abb. 43a, b:** **(a, links)** Gemittelte Verläufe des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit der Fläche und **(b, rechts)** Repräsentativer Verlauf der Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Expansion; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ - 108 -
- Abb. 44:** Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Expansion inkl. Vergleich der Schichtdicken heller und dunkler Bereiche; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹; LxB jedes Bildes: 700x420 µm - 110 -

- Abb. 45a, b:** (a, links) Gemittelte Kurvenverläufe des Oberflächendrucks und (b, rechts) Schichtdicken, jeweils in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen;
 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 111 -
- Abb. 46:** Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Netzwerkbildung inkl. Vergleich der Schichtdicken heller und dunkler Bereiche; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$,
 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: $700\times 420 \mu\text{m}$ - 113 -
- Abb. 47a, b:** (a, links) Gemittelte Kurvenverläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche und (b, rechts) Schichtdicken in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Kompression für verschiedene CTAB- Grenzflächenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 115 -
- Abb. 48:** Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Kompression;
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: $700\times 420 \mu\text{m}$ - 116 -
- Abb. 49:** Kompressionsmoduln in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression für verschiedene CTAB- Grenzflächenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 117 -
- Abb. 50a, b:** (a, links) Gemittelte Kurvenverläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche und (b, rechts) Schichtdicken in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Expansion für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 118 -
- Abb. 51:** Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Expansion;
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: $700\times 420 \mu\text{m}$ - 119 -
- Abb. 52a, b:** Gemittelte Kurvenverläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche (a, links) während der Expansion (vor nachfolgender Kompression) und (b, rechts) während der Kompression (nach vorheriger Expansion), jeweils für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen;
 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 120 -
- Abb. 53a, b:** Berechnete Elektronendichteprofile für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen nach etwa 22 Stunden (a, links) im direkten Vergleich und (b, rechts) mit vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche - 123 -
- Abb. 54a-c:** Berechnete Elektronendichteprofile nach verschiedene Zeiten im direkten Vergleich;
(a, o. li.) $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, (b, o. re.) $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ und
(c, u. li.) $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,6 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche - 126 -
- Abb. 55a, b:** Berechnete Elektronendichteprofile für verschiedene $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentrationen nach etwa 23 Stunden (a, links) im direkten Vergleich und (b, rechts) mit vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche - 128 -

- Abb. 56a, b:** Berechnete Elektronendichteprofile (**a, links**) im direkten Vergleich und (**b, rechts**) mit vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$,
 $c_{\text{Grzfl.}=\text{Wafer}}(\text{CTAB}) = 38 \text{ Molek\u00fcl}\cdot\text{nm}^{-2}$, $c_{\text{Grzfl.}=\text{Wafer}+\text{Wasser}/\text{Luft-Oberfl\u00e4che}}(\text{CTAB}) = 12,2 \text{ Molek\u00fcl}\cdot\text{nm}^{-2}$;
Grenzfl\u00e4che zwischen w\u00e4ssriger L\u00f6sung und, mit OTS beschichtetem, **hydrophobem** Wafer - 130 -
- Abb. 57a, b:** (**a, links**) Oberfl\u00e4chenspannungswerte und (**b, rechts**) Gemittelte Verl\u00e4ufe der Oberfl\u00e4chenspannung in Abh\u00e4ngigkeit der Zeit, jeweils f\u00fcr verschiedene $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentrationen;
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Molek\u00fcl}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfl\u00e4che - 132 -
- Abb. 58:** Oberfl\u00e4chenspannung in Abh\u00e4ngigkeit der CTAB-Volumenkonzentration zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (*cmc*) per WILHELMY-Plattenmethode; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$
an der Wasser/Luft-Oberfl\u00e4che - 134 -
- Abb. 59:** Gemittelte Kurvenverl\u00e4ufe der Oberfl\u00e4chenspannung in Abh\u00e4ngigkeit der Zeit f\u00fcr ausgew\u00e4hlte CTAB-Grenzfl\u00e4chenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfl\u00e4che - 136 -
- Abb. 60:** Grenzfl\u00e4chenspannung in Abh\u00e4ngigkeit der Systemzusammensetzung per DU NO\u00dcY-Ringmethode;
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Molek\u00fcl}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der fl\u00fcssig/fl\u00fcssig-Grenzfl\u00e4che - 138 -
- Abb. 61:** Kapseldeformation in Abh\u00e4ngigkeit der Zentrifugalbelastung zur Bestimmung des Elastizit\u00e4tsmoduls nach BARTH\u00c8S-BIESEL f\u00fcr verschiedene Systemzusammensetzungen; $c_{\text{Vol.}}(\text{CTAB}) = 0,54 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$,
 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen aus *n*-Dodecan in w\u00e4ssrigen L\u00f6sungen - 141 -
- Abb. 62:** Optische Betrachtung der Kapseldeformation in Abh\u00e4ngigkeit der Rotationsgeschwindigkeit;
 $c_{\text{Vol.}}(\text{CTAB}) = 0,54 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen aus *n*-Dodecan in w\u00e4ssriger L\u00f6sung - 142 -
- Abb. 63:** Optische Betrachtung der Relaxation der Kapseldeformation in Abh\u00e4ngigkeit der Zeit nach dem Experiment zur Bestimmung des Elastizit\u00e4tsmoduls nach BARTH\u00c8S-BIESEL; $c_{\text{Vol.}}(\text{CTAB}) = 0,54 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$,
 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen aus *n*-Dodecan in w\u00e4ssriger L\u00f6sung - 144 -
- Abb. 64:** Kapseldeformation in Abh\u00e4ngigkeit der Zentrifugalbelastung zur Bestimmung des Elastizit\u00e4tsmoduls nach BARTH\u00c8S-BIESEL f\u00fcr verschiedene CTAB-Volumenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$;
Tropfen aus *n*-Dodecan in w\u00e4ssriger L\u00f6sung - 145 -
- Abb. 65a, b:** (**a, links**) Ermittelte Elastizit\u00e4tsmoduln und POISSON-Zahlen und (**b, rechts**) Mikroskopische Aufnahmen, jeweils in Abh\u00e4ngigkeit der Zeit w\u00e4hrend der Netzwerkbildung;
 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 3,52 \text{ Molek\u00fcl}\cdot\text{nm}^{-2}$,
Tropfen der w\u00e4ssrigen L\u00f6sung in *n*-Dodecan - 150 -
- Abb. 66a, b:** (**a, links**) Ermittelte Elastizit\u00e4tsmoduln in Abh\u00e4ngigkeit des relativen Volumens f\u00fcr verschiedene POISSON-Zahlen und (**b, rechts**) mikroskopische Aufnahmen des Tropfens, jeweils w\u00e4hrend des 3. Volumenentnahme/-eigabe-Zyklus ($\Delta V = \pm 12,5 \text{ }\mu\text{l}$ mit $0,5 \text{ }\mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$,
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 3,52 \text{ Molek\u00fcl}\cdot\text{nm}^{-2}$; Tropfen der w\u00e4ssrigen L\u00f6sung in *n*-Dodecan - 152 -

- Abb. 67a, b:** (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens und (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen des Tropfens, jeweils während des **4. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus** ($\Delta V = \pm 15 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 3,52 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$; Tropfen der wässrigen Lösung in *n*-Dodecan - 153 -
- Abb. 68a, b:** (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens während des **2.-** ($\Delta V = \pm 5 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$) und (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen während des **4. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus** ($\Delta V = \pm 10 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 3,91 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen der wässrigen Lösung in *n*-Dodecan - 155 -
- Abb. 69a, b:** (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens während des **1.-** ($\Delta V = \pm 10 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$) und (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen während des **4. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus** ($\Delta V = \pm 12,5 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 35,22 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, Tropfen der wässrigen Lösung in *n*-Dodecan - 156 -
- Abb. 70a, b:** (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit der Zeit und (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen, jeweils während der Netzwerkbildung; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 35,22 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen der wässrigen Lösung in Luft - 159 -
- Abb. 71a, b:** (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen, jeweils während des **1. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus** ($\Delta V = \pm 5 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 35,22 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen der wässrigen Lösung in Luft - 159 -
- Abb. 72a, b:** (a, links) Ermittelte Elastizitätsmoduln und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens (b, rechts) mikroskopische Aufnahmen, jeweils während des **4. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus** ($\Delta V = \pm 10 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 35,22 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen der wässrigen Lösung in Luft - 160 -
- Abb. 73a-c:** Proben aus scherrheologischen Messungen; (a, links) Fotografische Aufnahmen, (b, o. re.) ermittelte Oberflächenspannungen der Proben der wässrigen Phase und (c, u. re.) ermittelte Grenzflächenspannungen der Proben der organischen Phase; Analyse mittels Methode des hängenden Tropfens; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB})$ in $\text{Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ in $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 162 -
- Abb. 74a, b:** Proben aus scherrheologischen Messungen; (a, links) Ermittelte Oberflächenspannungen der Proben der wässrigen Phase und (b, rechts) ermittelte Grenzflächenspannungen der Proben der organischen Phase; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Salz}]$ in $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Analyse mittels Methode des hängenden Tropfens - 164 -
- Abb. 75a, b:** (a, links) Ermittelte hydrodynamische Durchmesser und (b, rechts) Polydispersitätsindizes in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung; $c_{\text{Vol.}}(\text{CTAB})$ in $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ in $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 166 -

- Abb. 76a, b:** (a, links) Oberflächenspannung und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, jeweils in Abhängigkeit der $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]]$ -Konzentration;
 $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche - 167 -
- Abb. 77:** Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]]$ -Konzentration;
 $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche - 169 -
- Abb. 78:** Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der Grenzfläche für verschiedene $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]]$ -Konzentrationen; $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]]$ in $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 171 -
- Abb. 79a, b:** Berechnete Elektronendichteprofile an der Wasser/Luft-Oberfläche;
(a, links) $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 176 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und
(b, rechts) $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 195 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 172 -
- Abb. 80:** Berechnete Elektronendichteprofile an der Wasser/Luft-Oberfläche für verschiedene Zeiten der Netzwerkbildung; $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 192 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 50 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ - 174 -
- Abb. 81a, b:** (a, links) Gemittelte Verläufe des Oberflächendrucks und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schichtdicke, jeweils in Abhängigkeit der Zeit und für verschiedene $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]]$ -Konzentrationen; $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ - 175 -
- Abb. 82a, b:** Gemittelte Verläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche während der (a, links) Kompression und (b, rechts) Expansion, jeweils für verschiedene $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]]$ -Konzentrationen; $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ - 177 -
- Abb. 83a, b:** Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration (a, links) an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche und (b, rechts) an der Wasser/Luft-Oberfläche;
 $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ - 181 -
- Abb. 84a, b:** Verläufe des Oberflächendrucks für verschiedene $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentrationen (a, links) in Abhängigkeit der Zeit und (b, rechts) in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression;
 $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche - 183 -
- Abb. 85a, b:** (a, links) Oberflächenspannungen an der Wasser/Luft-Oberfläche und (b, rechts) Plateau-Schermoduln an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche, jeweils in Abhängigkeit der $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration; $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ - 185 -
- Abb. 86a, b:** (a, links) Oberflächenspannungen an der Wasser/Luft-Oberfläche und (b, rechts) Plateau-Schermoduln an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche, jeweils in Abhängigkeit der CeAc_3 -Konzentration; $c_{\text{Grenzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ - 195 -

- Abb. 87a, b:** (a, links) Plateau-Schermodul in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung, $c_{Grzfl.}(CTAB)$ in Moleküle·nm⁻² und [Al₂(SO₄)₃] in mmol·l⁻¹ und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz bei [Al₂(SO₄)₃] = 5,0 mmol·l⁻¹ und $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58$ Moleküle·nm⁻²; Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche - 198 -
- Abb. 88a, b:** (a, links) Plateau-Schermodul für verschiedene Sc₂(SO₄)₃-Konzentrationen und im Vergleich zwischen der Wasser/*n*-Dodecan- und der Wasser/Luft-Grenzfläche und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz bei [Sc₂(SO₄)₃] = 31,0 mmol·l⁻¹ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58$ Moleküle·nm⁻² - 199 -
- Abb. 89a, b:** (a, links) Plateau-Schermodul in Abhängigkeit der CuSO₄-Konzentration und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz bei [CuSO₄] = 5,0 mmol·l⁻¹ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58$ Moleküle·nm⁻² - 201 -
- Abb. 90a, b:** (a, links) Plateau-Schermodul für verschiedene MnSO₄-Konzentrationen und im Vergleich zwischen der Wasser/*n*-Dodecan- und der Wasser/Luft-Grenzfläche und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz bei [MnSO₄] = 5,0 mmol·l⁻¹ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58$ Moleküle·nm⁻² - 202 -
- Abb. 91a, b:** (a, links) Oberflächenspannung an der Wasser/Luft-Oberfläche per WILHELMY-Plattenmethode und (b, rechts) Grenzflächenspannung an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche per DU NOÛY-Ringmethode, jeweils in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung für verschiedene Tenside; $c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ - 205 -
- Abb. 92:** Plateau-Schermodul in Abhängigkeit des Tensids und im Vergleich zwischen der Wasser/Luft- und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ - 207 -
- Abb. 93:** Schermoduln in Abhängigkeit des Tensids und im Vergleich zwischen der Wasser/Luft- und der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{Grzfl.}(Tensid) = 195,58$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ - 209 -
- Abb. 94a, b:** Verläufe (a, links) des Oberflächendrucks und (b, rechts) der ermittelten Schichtdicke, jeweils in Abhängigkeit der Zeit der Netzwerkbildung für verschiedene Tenside; $c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ - 211 -
- Abb. 95a, b:** (a, links) Oberflächendruck in Abhängigkeit der Fläche und (b, rechts) Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Kompression für verschiedene Tenside; $c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ - 212 -
- Abb. 96a, b:** (a, links) Oberflächendruck in Abhängigkeit der Fläche und (b, rechts) ermittelte Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der Expansion für verschiedene Tenside; $c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ - 214 -

Abb. 97a, b: (a, links) Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung und
(b, rechts) Plateau-Schermoduln, jeweils in Abhängigkeit der organischen Phase und im Vergleich
zwischen CPB und CTAB; $c_{Grzfl}(Tensid) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ - 215 -

Kap. 9. Anhang

Tab. A1: Chemikalienverzeichnis

Kategorie	Name	Abkürzung	CAS-Nummer	Hersteller
Tensid	Cetyltrimethylammoniumbromid	CTAB	57-09-0	amresco
Tensid	Cetylpyridiniumbromid	CPB	140-72-7	Merck
Tensid	Dicetyldimethylammoniumbromid	DCDAB	70755-47-4	abcr
Tensid	Natriumcetylsulfat	NCS	1120-01-0	Alfa Aesar
Salz	Cer ^{+IV} sulfat ^{173,228}	Ce(SO ₄) ₂	10294-42-5	Merck
Salz	Ammoniumcer ^{+IV} nitrat	(NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]	16774-21-3	Alfa Aesar
Salz	Eisen ^{+III} sulfat	Fe ₂ (SO ₄) ₃	142906-29-4	Sigma Aldrich
Salz	Gallium ^{+III} sulfat	Ga ₂ (SO ₄) ₃	13780-42-2	abcr
Salz	Cer ^{+III} sulfat	Ce ₂ (SO ₄) ₃	10450-59-6	Alfa Aesar
Salz	Cer ^{+III} acetat	CeAc ₃	206996-60-3	abcr
Salz	Cer ^{+III} chlorid	CeCl ₃	18618-55-8	abcr
Salz	Cer ^{+III} nitrat	Ce(NO ₃) ₃	10294-41-4	Alfa Aesar
Salz	Cer ^{+III} carbonat	Ce ₂ (CO ₃) ₃	54451-25-1	Acros Organics
Salz	Cer ^{+III} oxalat	Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃	15750-47-7	Alfa Aesar
Salz	Cer ^{+III} phosphat	CePO ₄	13454-71-2	Alfa Aesar
Salz	Aluminium ^{+III} sulfat	Al ₂ (SO ₄) ₃	7784-31-8	Merck
Salz	Scandium ^{+III} sulfat	Sc ₂ (SO ₄) ₃	15292-44-1	Alfa Aesar
Salz	Kupfer ^{+II} sulfat	CuSO ₄	7758-99-8	Merck
Salz	Mangan ^{+II} sulfat	MnSO ₄	10034-96-5	AppliChem
Salz	Cobalt ^{+II} sulfat	CoSO ₄	10026-24-1	Alfa Aesar
Salz	Natrium ^{+I} sulfat	Na ₂ SO ₄	7757-82-6	Fluka Chemika
Organisches Lösungsmittel	<i>n</i> -Dodecan	-	112-40-3	Alfa Aesar, abcr
Organisches Lösungsmittel	Toluen	-	108-88-3	Fisher Scientific, Acros Organics
Organisches Lösungsmittel	<i>p</i> -Xylen	-	106-42-3	Alfa Aesar
Organisches Lösungsmittel	<i>n</i> -Octan	-	111-65-9	Fisher Scientific
Organisches Lösungsmittel	<i>n</i> -Decan	-	124-18-5	Sigma Aldrich

Tab. A2: Übersicht über die Grenzflächen- und Volumenkonzentrationen (in Moleküle·nm⁻² und μmol·l⁻¹) der physikalisch-chemischen Methoden

Scherrheologie (DHR)		LANGMUIR-Trog		Tensiometer		Röntgenreflektometrie	
<i>c</i> Grzfl.	<i>c</i> Vol.	<i>c</i> Grzfl.	<i>c</i> Vol.	<i>c</i> Grzfl.	<i>c</i> Vol.	<i>c</i> Grzfl.	<i>c</i> Vol.
1,0	0,138	1,96	0,375	1,96	0,285	1,96	1,23
1,5	0,207	3,91	0,75	3,91	0,567	39,12	24,49
1,96	0,27	39,12	7,5	6,88	0,9975	195,58	122,44
3,91	0,54	195,58	37,4	19,54	2,835	977,9	612,18
39,12	5,4			39,12	5,67		
195,58	27,0			153,25	22,23		
391,1	54,0			195,58	28,36		
977,9	135,0			482,57	70,0		
1955,8	270,0			766,04	111,12		
5432,7	750,0			1034,07	150,0		
7968,1	1100,0			1378,76	200,0		
				1723,45	250,0		

Tab. A3: Ionenradien der Kationen zur Abschätzung der netzwerkbildenden Konzentrationen nach SANO et al. ^{219,229}

Kation	Ionenradius / Å	Kation	Ionenradius / Å	Kation	Ionenradius / Å
Cer ⁴⁺	0,94	Fe ³⁺	0,67	Ga ³⁺	0,62
Cer ³⁺	1,07	Al ³⁺	0,57	Sc ³⁺	0,83
Cu ²⁺	0,72	Mn ²⁺	0,91		

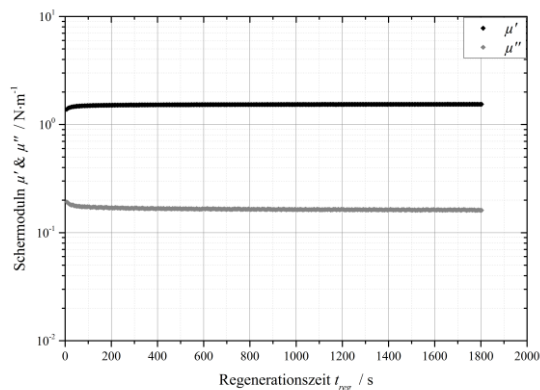
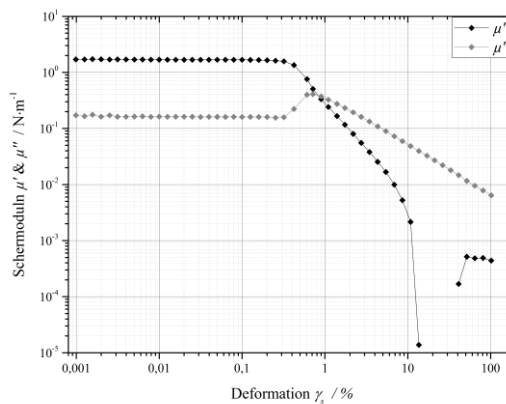
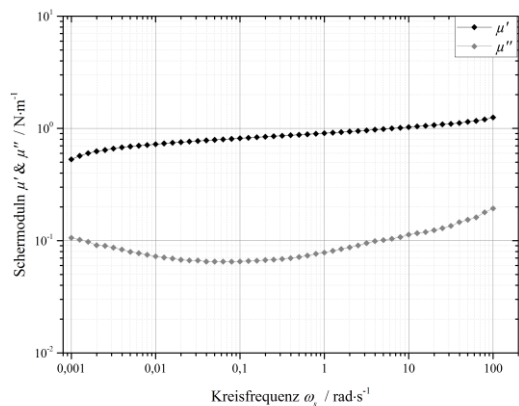


Abb. A1a-c: Gemittelte Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der **(a, o. li.)** Kreisfrequenz, der **(b, o. re.)** Deformation und **(c, u. li.)** der Regenerationszeit; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

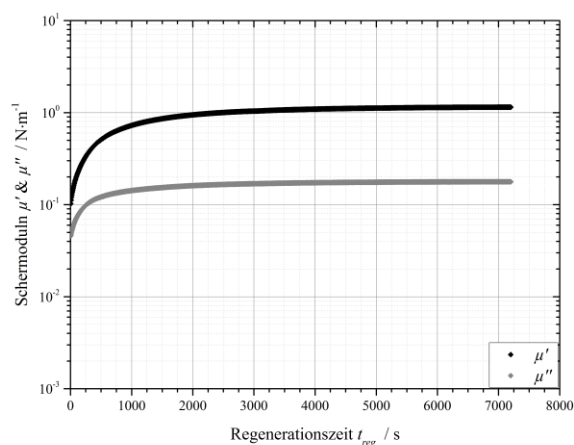
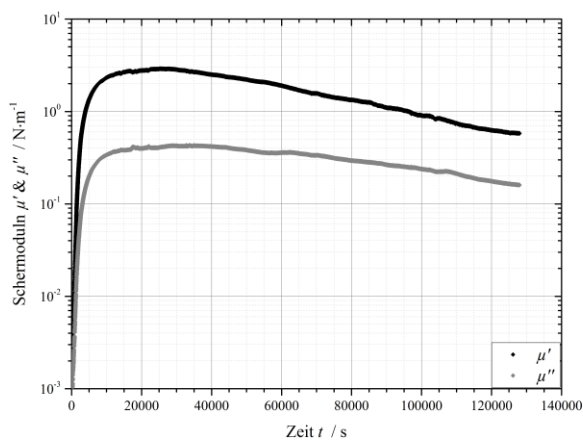


Abb. A2a, b: Beispielhafte Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit **(a, links)** der Zeit und **(b, rechts)** der Regenerationszeit; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 1,0 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ & $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

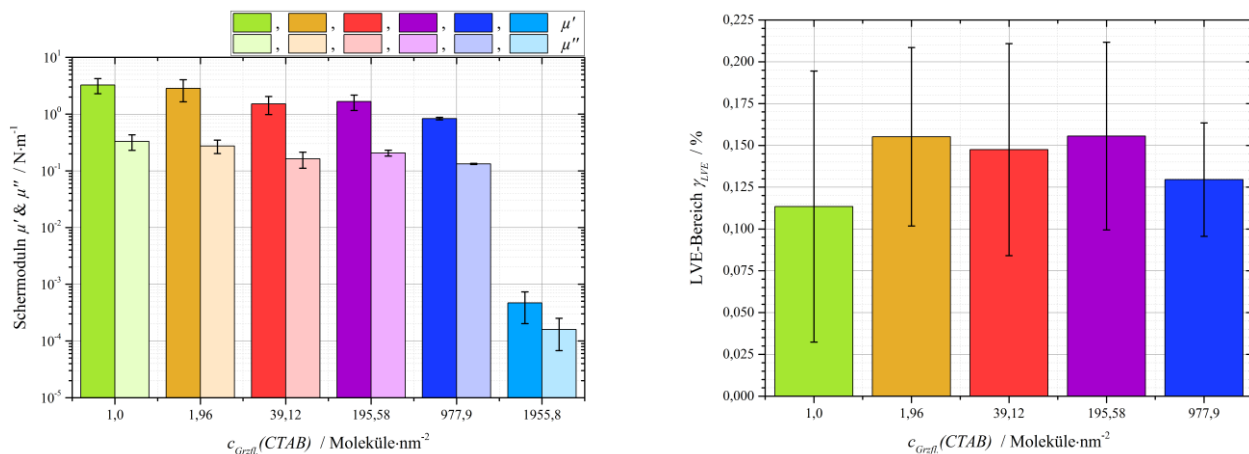


Abb. A3a, b: (a, links) Plateau-Schermoduln und (b, rechts) LVE-Bereiche in Abh\u00e4ngigkeit der CTAB-Grenzfl\u00e4chenkonzentration an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfl\u00e4che; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

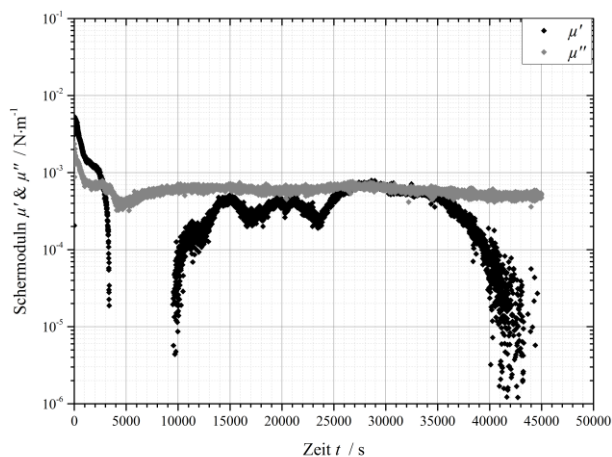


Abb. A4: Beispielhafte Verl\u00e4ufe der Schermoduln in Abh\u00e4ngigkeit der Zeit; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 1955,8 \text{ Molek\u00fcle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfl\u00e4che

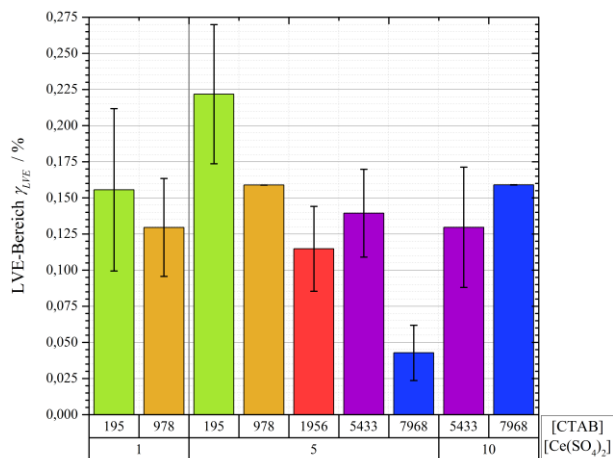


Abb. A5: LVE-Bereiche in Abh\u00e4ngigkeit der CTAB-Grenzfl\u00e4chenkonzentration (in $\text{Molek\u00fcle}\cdot\text{nm}^{-2}$) und der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration (in $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfl\u00e4che

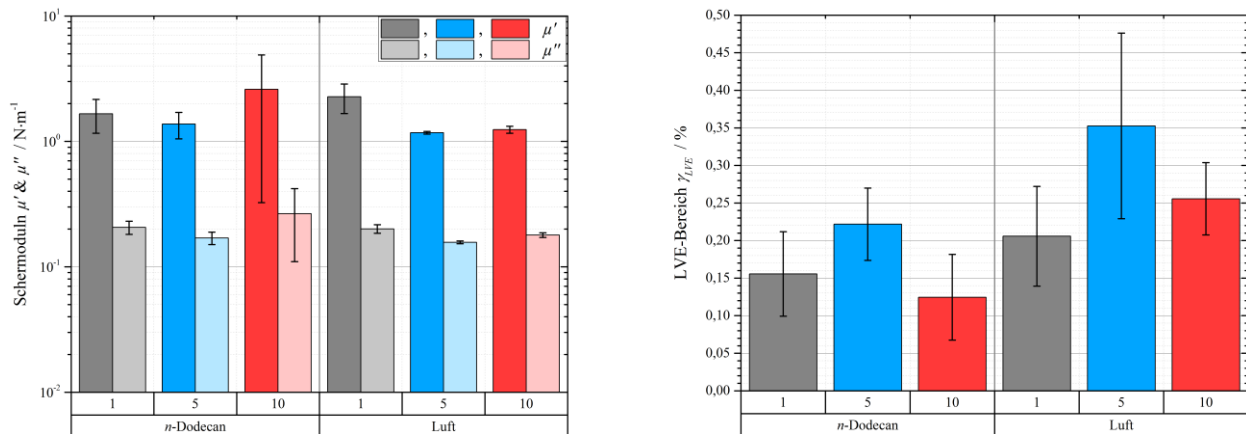


Abb. A6a, b: (a, links) Plateau-Schermodul und (b, rechts) LVE-Bereiche, jeweils in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration (in $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) und im Vergleich zwischen Wasser/Luft- und Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche ; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

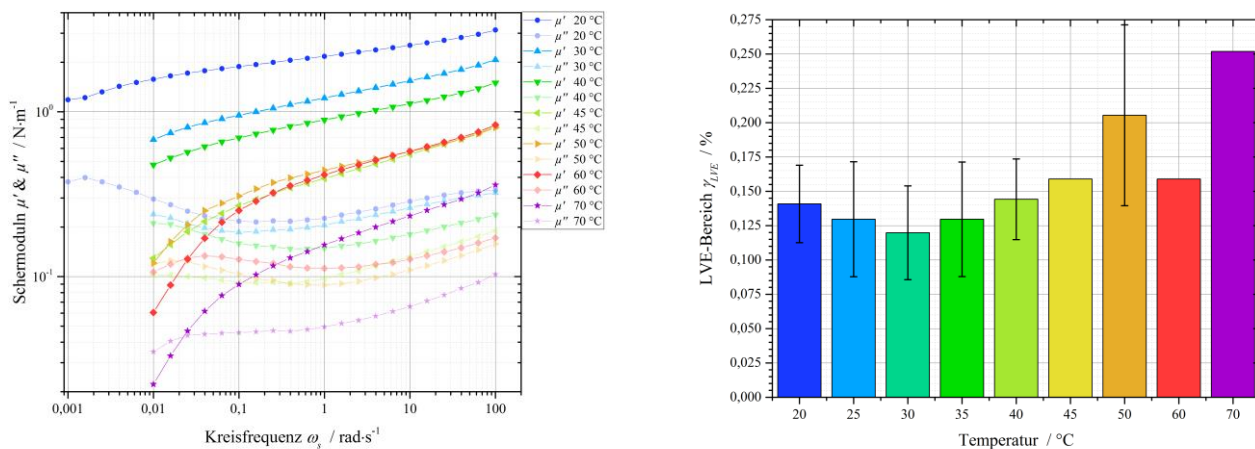


Abb. A7a, b: (a, links) Repräsentative Verläufe der Schermodul in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für verschiedene Temperaturen und (b, rechts) LVE-Bereiche in Abhängigkeit der Temperatur; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

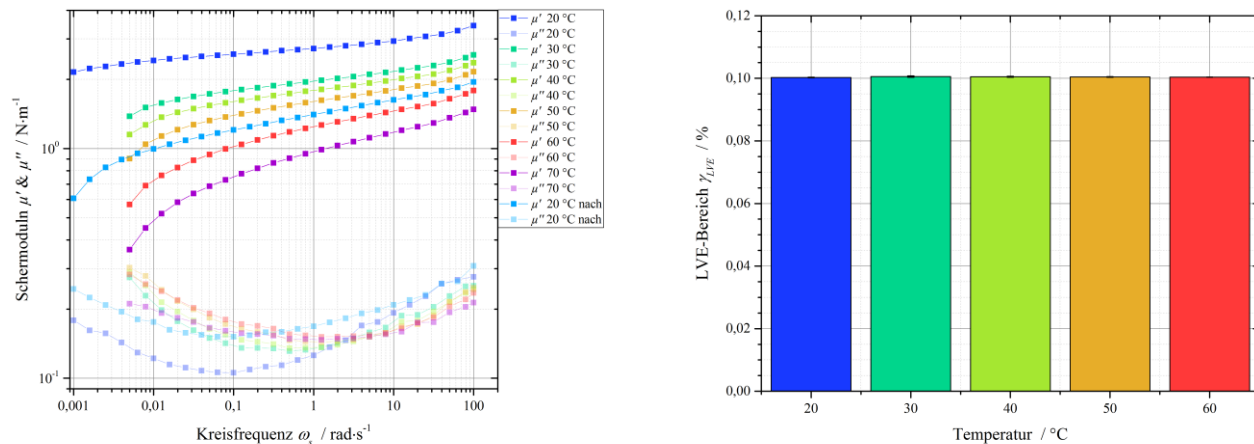


Abb. A8a, b: (a, links) Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für verschiedene Temperaturen, (b, rechts) LVE-Bereiche in Abhängigkeit der Temperatur;
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

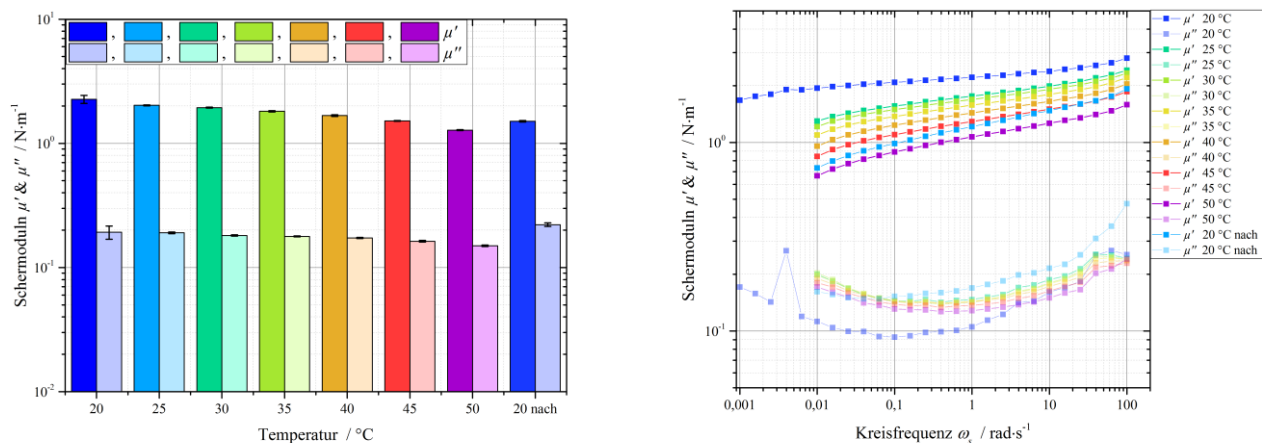


Abb. A9a, b: (a, links) Plateau-Schermoduln und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für verschiedene Temperaturen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$,
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

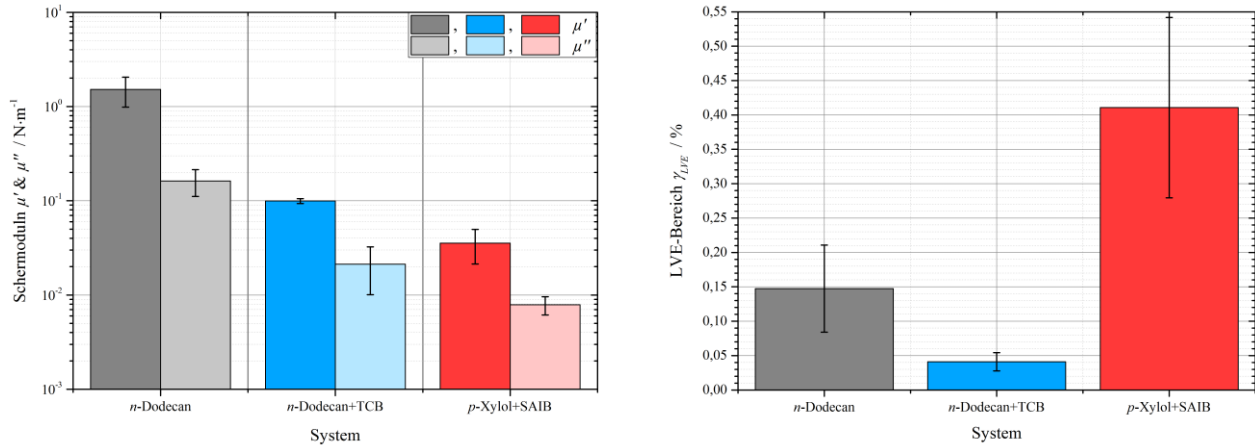


Abb. A10a, b: (a, links) Plateau-Schermodul und (b, rechts) LVE-Bereiche in Abhängigkeit der Zusammensetzung der org. Phase zur Dichteanpassung; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

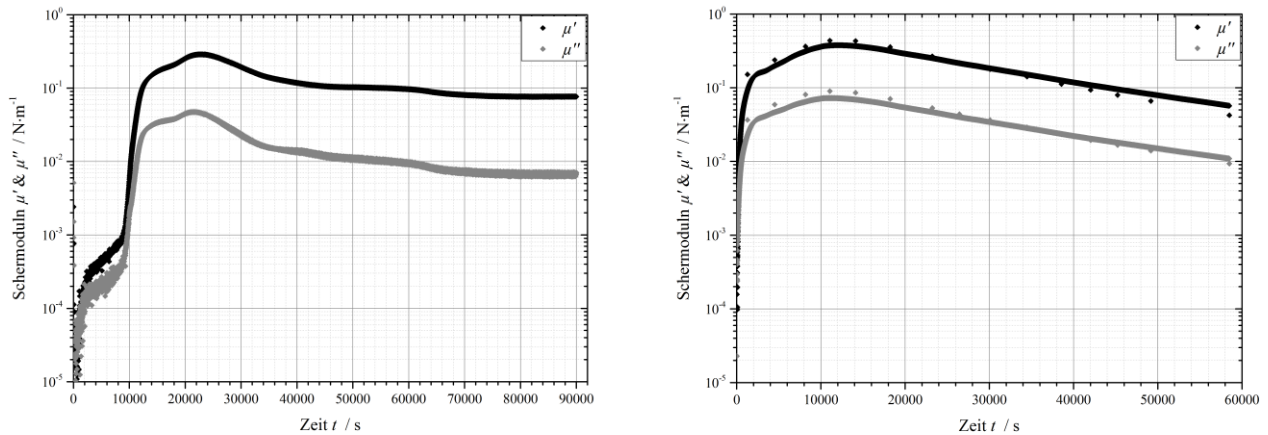


Abb. A11a, b: Verläufe der Schermodul in Abhängigkeit der Zeit (a, links) repräsentativ, org. Phase aus *n*-Dodecan + TCB und (b, rechts) gemittelt, org. Phase aus *p*-Xylol + SAIB; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

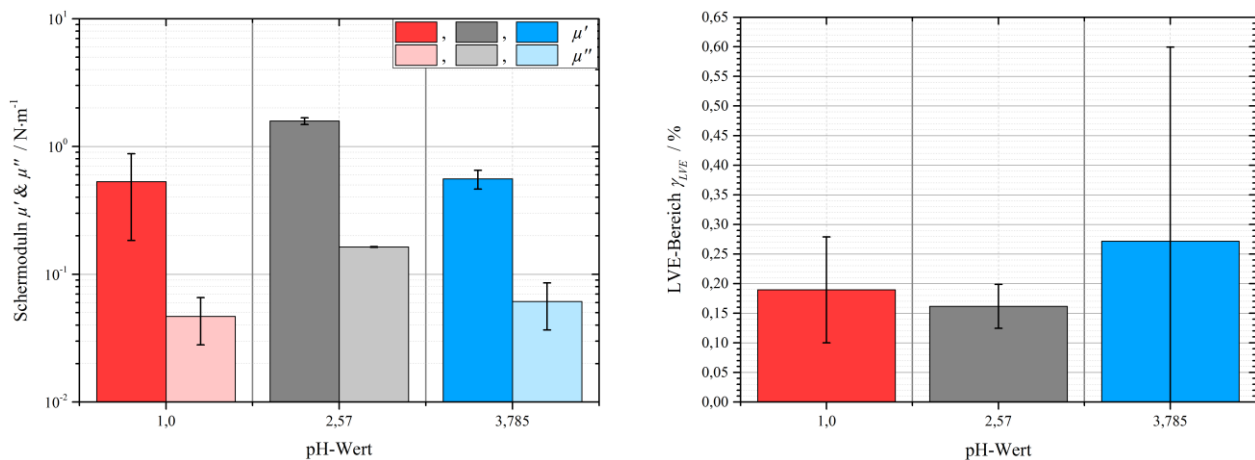


Abb. A12a, b: (a, links) Plateau-Schermodul und (b, rechts) LVE-Bereiche in Abhängigkeit des pH-Wertes; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

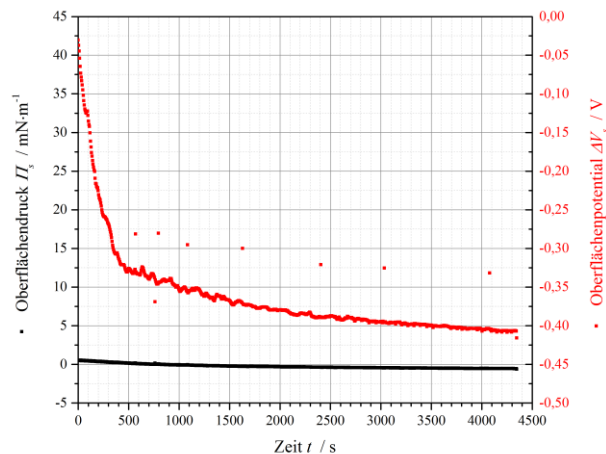


Abb. A13: Gemittelte Verläufe des Oberflächendrucks und des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit der Zeit;
 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ vor der Zugabe von $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

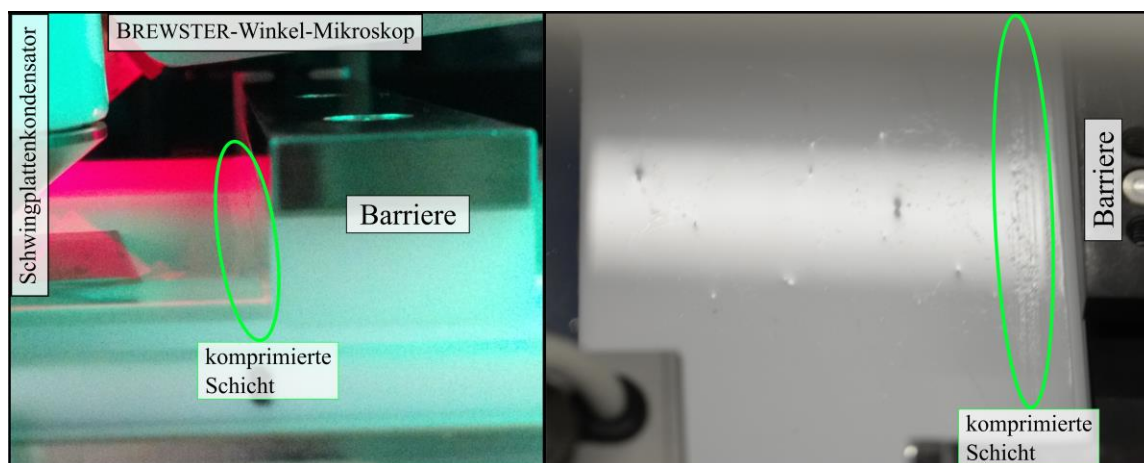


Abb. A14: Fotografische Aufnahmen während der Kompressionsexperimente am LANGMUIR-Trog;
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

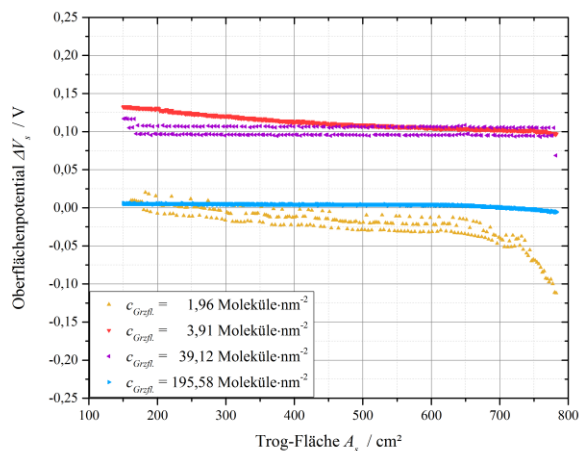
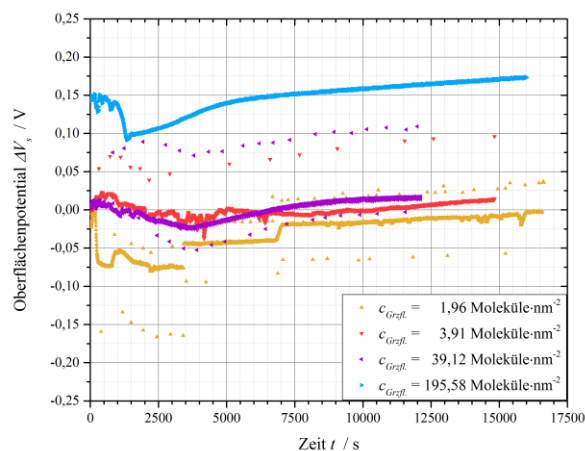


Abb. A15a, b: (a, links) Gemittelte Verläufe des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit der Zeit und (b, rechts) in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression, jeweils für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

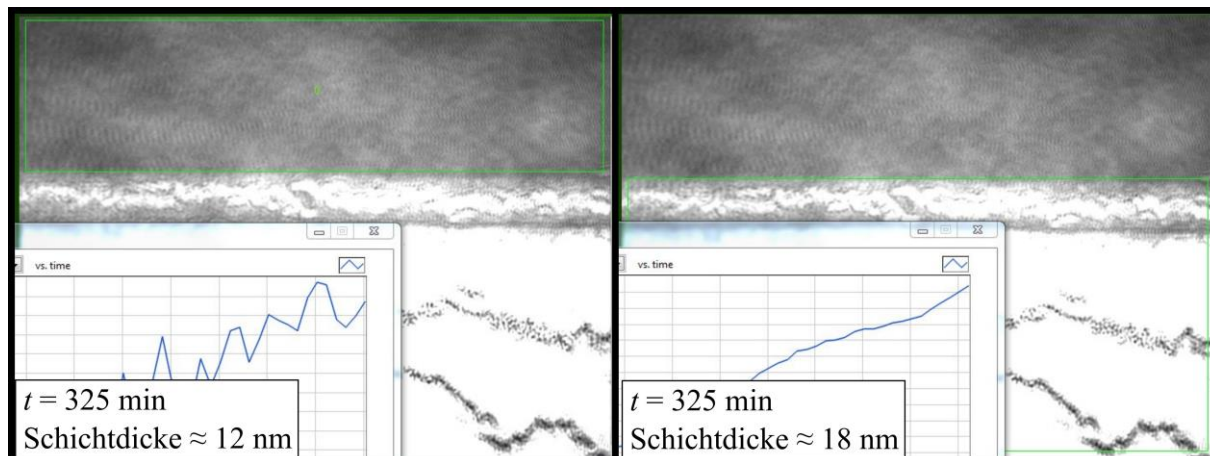


Abb. A16: Vergleich der Schichtdicken heller und dunkler Bereiche in den Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Netzwerkbildung; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: $700\times 420 \mu\text{m}$

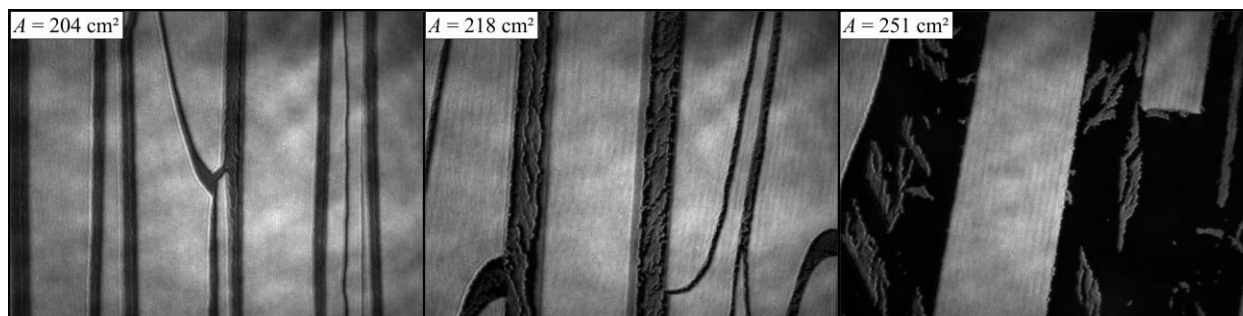


Abb. A17: Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Expansion; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 3,91 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: $700\times 420 \mu\text{m}$

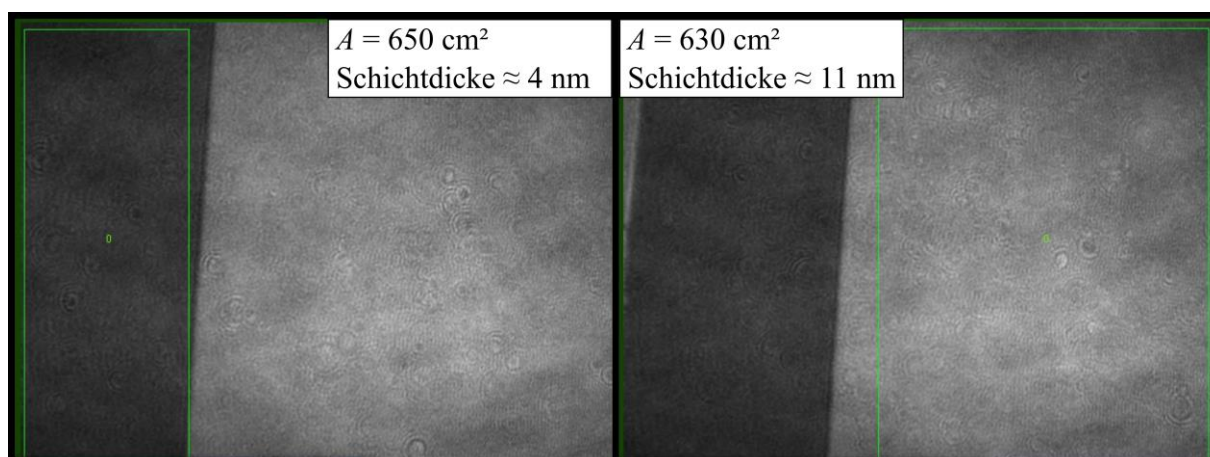


Abb. A18: Vergleich der Schichtdicken heller und dunkler Bereiche in den Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Expansion; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: $700\times 420 \mu\text{m}$

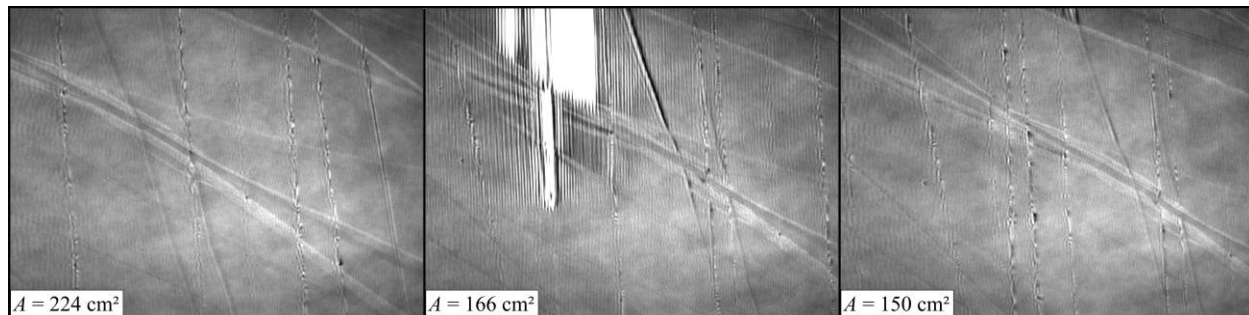


Abb. A19: Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Kompression (nach vorheriger Expansion); $c_{Grzfl.}(CTAB) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$;
LxB jedes Bildes: $700 \times 420 \mu\text{m}$

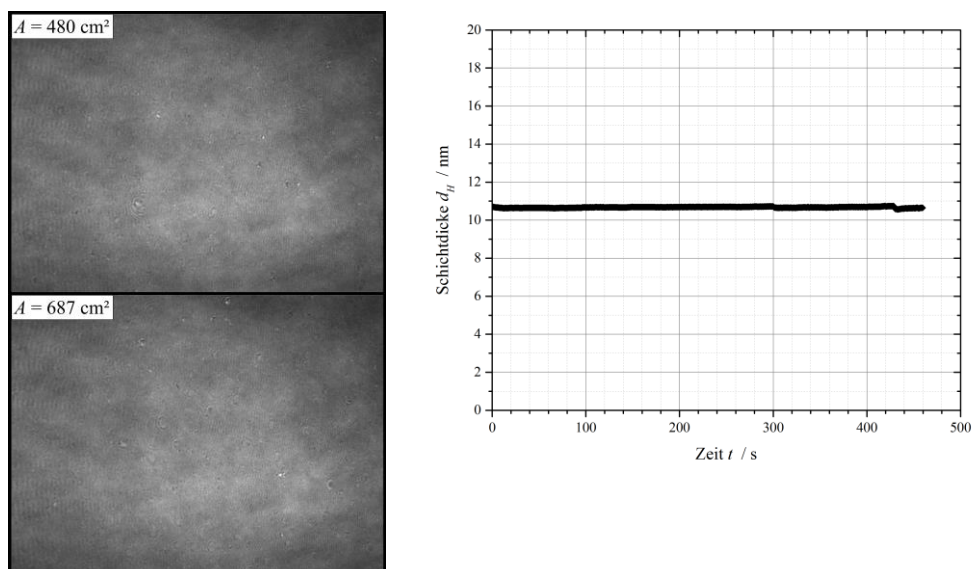


Abb. A20a, b: (a, links) Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie und (b, rechts) Repräsentativer Verlauf der Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der **Expansion (ohne vorherige Kompression)**; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: $700 \times 420 \mu\text{m}$

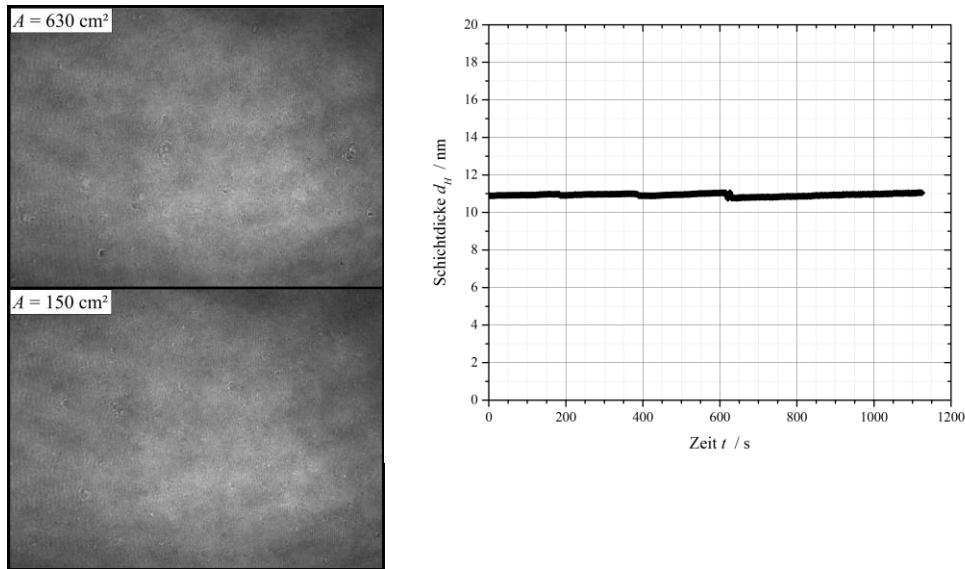


Abb. A21a, b: (a, links) Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie und (b, rechts) Repräsentativer Verlauf der Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit, jeweils während der **Kompression (nach vorheriger Expansion)**; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: $700 \times 420 \mu\text{m}$

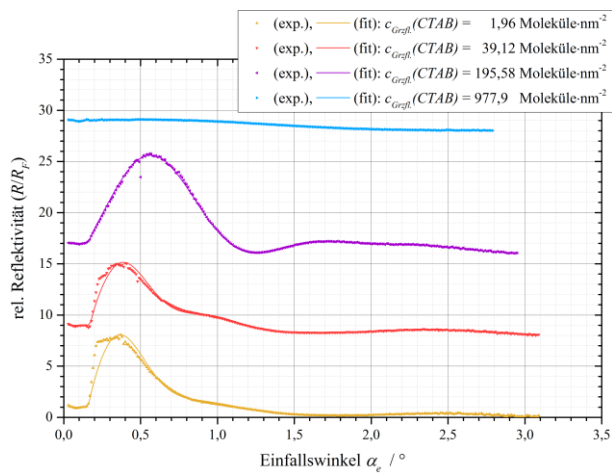


Abb. A22: Experimentell gemessene Verläufe der Reflektivitätsintensitäten mit Datenanpassung (fit) und vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit, für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen nach etwa 22 Stunden; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

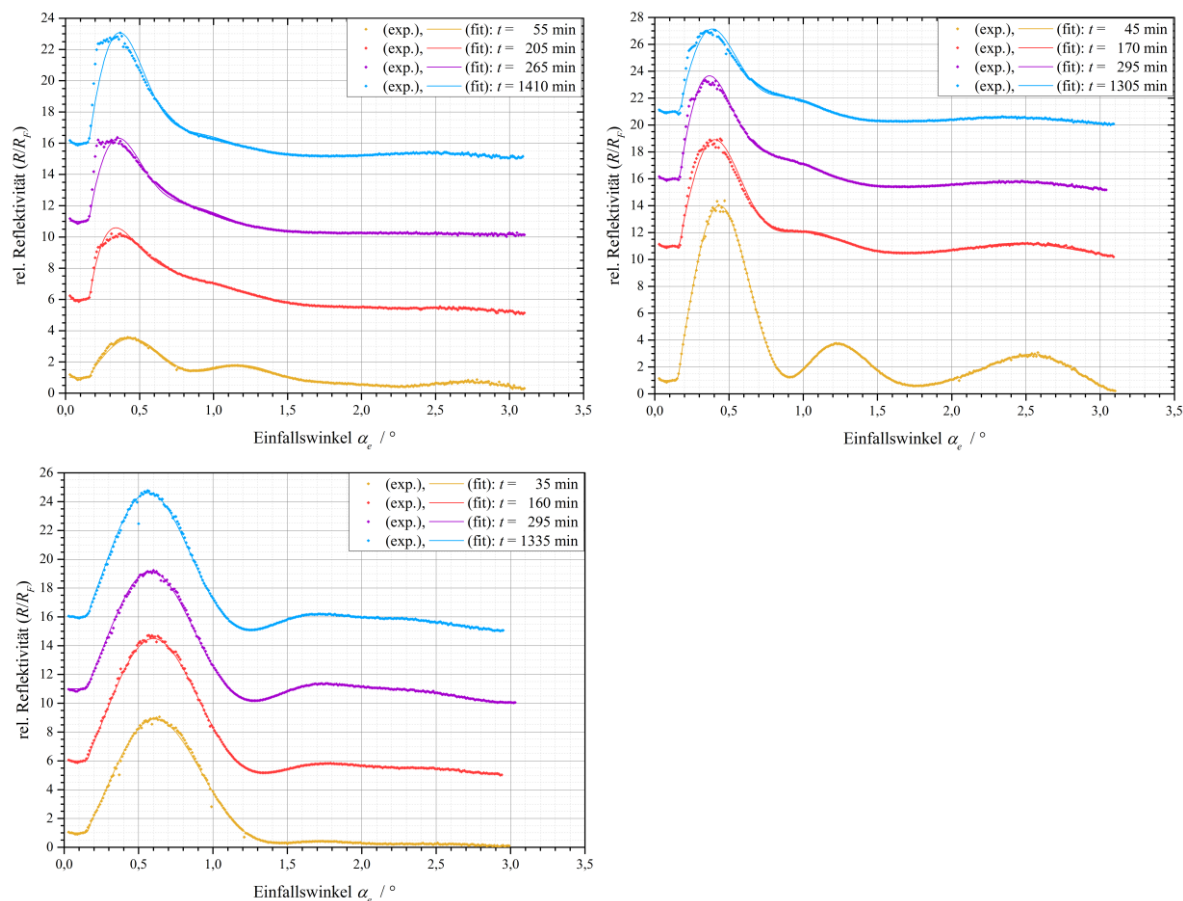


Abb. A23a-c: Experimentell gemessene Verläufe der Reflektivitätsintensitäten mit Datenanpassung (fit) und vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit für verschiedene Zeiten; $[Ce(SO_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$,
(a, o. li.) $c_{Grzfl.}(CTAB) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, **(b, o. re.)** $c_{Grzfl.}(CTAB) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ und
(c, u. li.) $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$; an der Wasser/Luft-Oberfläche

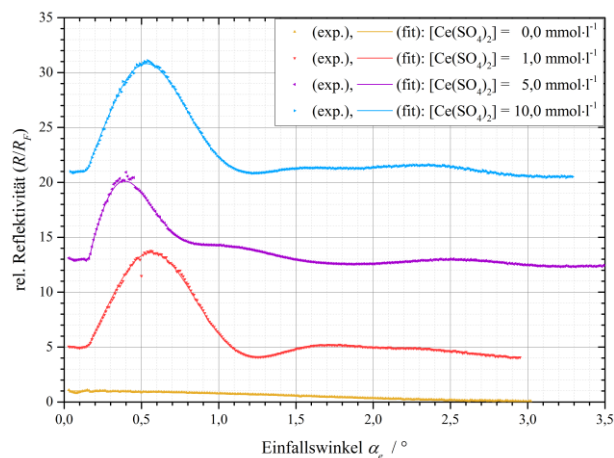


Abb. A24: Experimentell gemessene Verläufe der Reflektivitätsintensitäten mit Datenanpassung (fit) und vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit für verschiedene $Ce(SO_4)_2$ -Konzentrationen nach etwa 23 Stunden; $c_{Grzfl.}(CTAB) 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

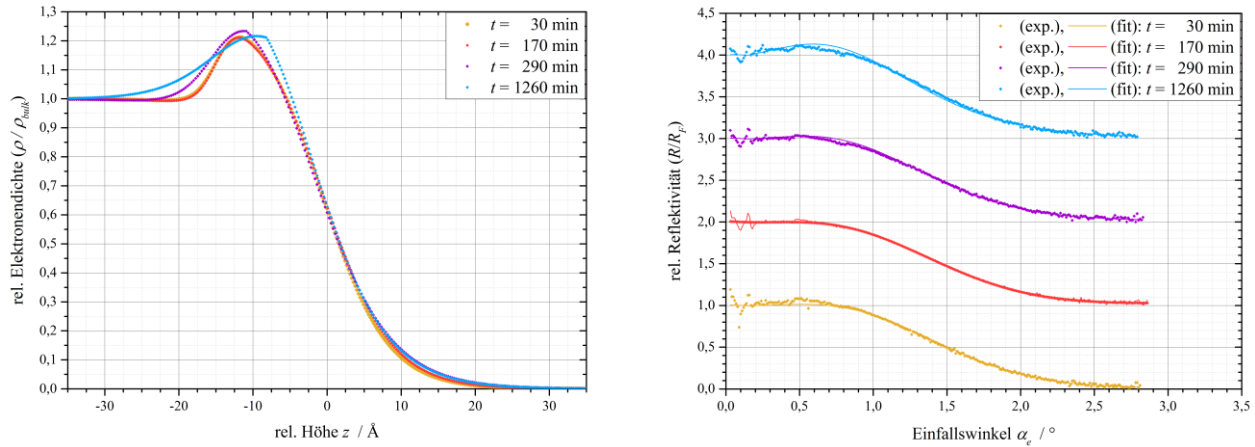


Abb. A25a, b: (a, links) Berechnete Elektronendichteprofile im direkten Vergleich und (b, rechts) Experimentell gemessene Verläufe der Reflektivitätsintensitäten mit Datenanpassung (fit) und vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit für verschiedene Zeiten; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 977,9 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

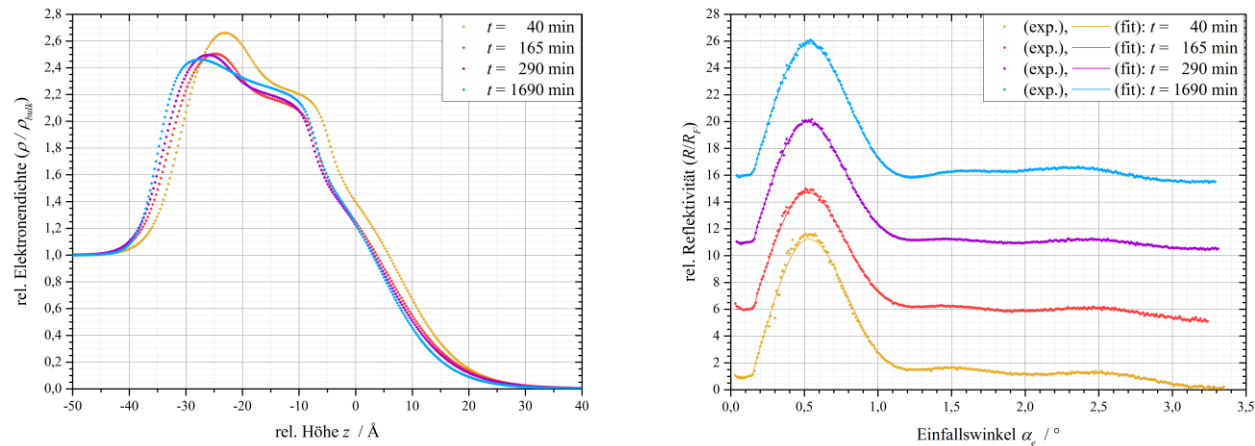


Abb. A26a, b: (a, links) Berechnete Elektronendichteprofile im direkten Vergleich und (b, rechts) Experimentell gemessene Verläufe der Reflektivitätsintensitäten mit Datenanpassung (fit) und vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit für verschiedene Zeiten; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

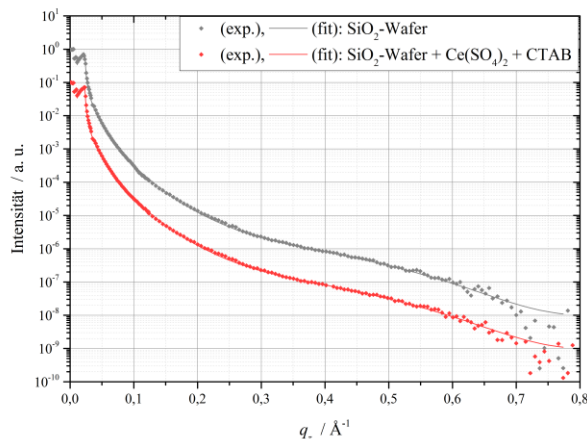
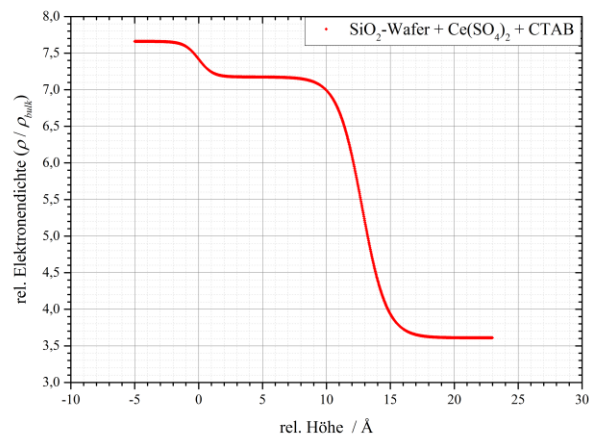


Abb. A27a, b: (a, links) Berechnetes Elektronendichteprofil und (b, rechts) experimentell gemessene Verläufe der Reflektivitätsintensitäten mit Datenanpassung (fit) und vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit; $c_{Grzfl.=Wafer}(CTAB) = 38 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $c_{Grzfl.=Wafer+Wasser/Luft-Oberfläche}(CTAB) = 12,2 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Grenzfläche zwischen wässriger Lösung und **hydrophilem** SiO_2 -Wafer

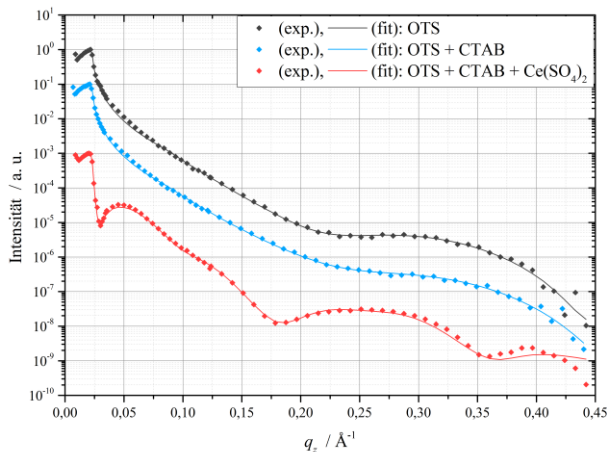


Abb. A28: Experimentell gemessene Verläufe der Reflektivitätsintensitäten mit Datenanpassung (fit) und vertikaler Verschiebung zur besseren Erkennbarkeit für verschiedene Systeme; $c_{Grzfl.=Wafer}(CTAB) = 38 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $c_{Grzfl.=Wafer+Wasser/Luft-Oberfläche}(CTAB) = 12,2 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Grenzfläche zwischen wässriger Lösung und mit OTS beschichtetem, **hydrophobem** SiO_2 -Wafer

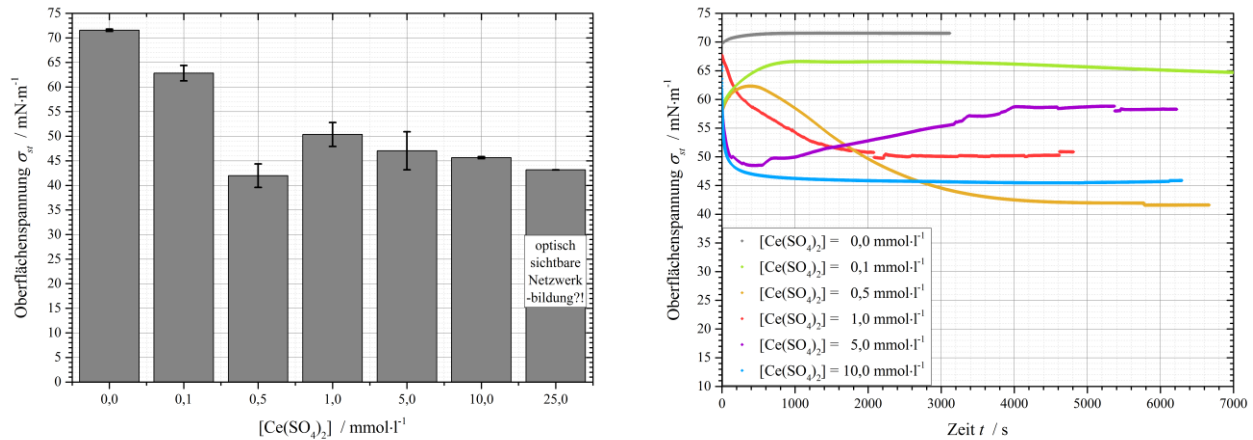


Abb. A29: (a, links) Oberflächenspannungen und (b, rechts) Gemittelte Kurvenverläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, jeweils in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Konzentration;
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 39,12 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

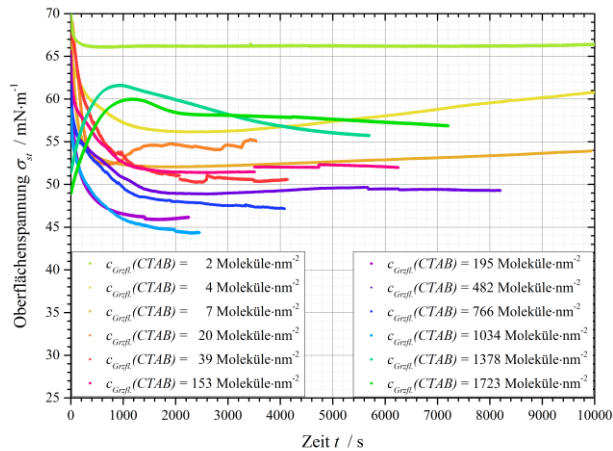


Abb. A30: Gemittelte Kurvenverläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene CTAB-Grenzflächenkonzentrationen, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche



Abb. A31: Fotografische Aufnahmen der Probengefäße nach Messungen per WILHELMY-Plattenmethode;
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 1723 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

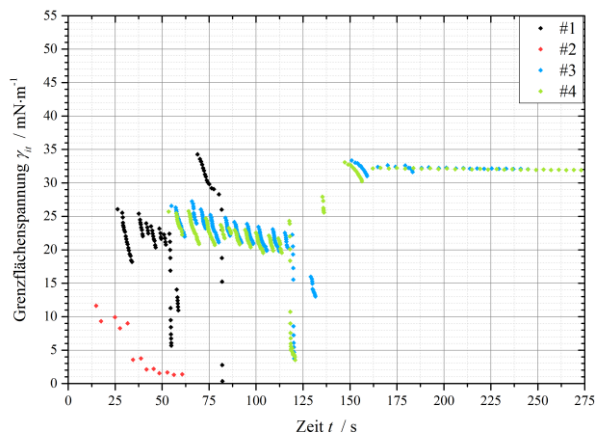
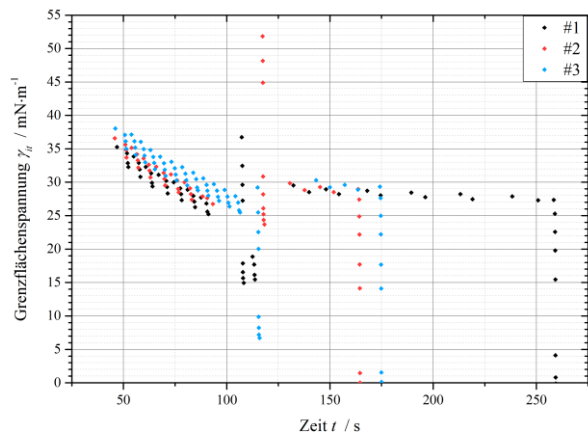


Abb. A32a, b: Kurvenverläufe der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit per DU NOÜY-Ringmethode;
 $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[Ce(SO_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der
 (a, links) Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche oder (b, rechts) an der Wasser/Toluen-Grenzfläche

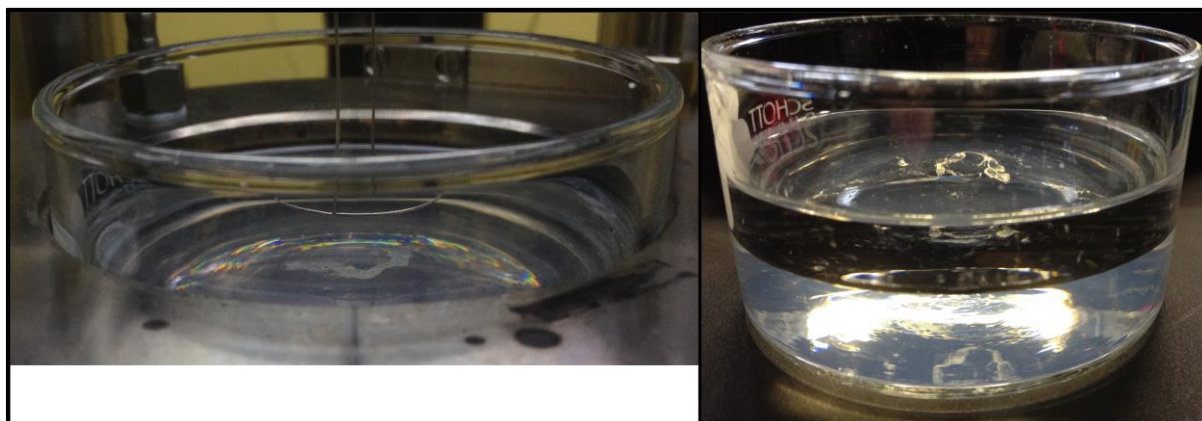


Abb. A33: Fotografische Aufnahmen der Probengefäße nach Messungen per DU NOÜY-Ringmethode;
 $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[Ce(SO_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der flüssig/flüssig-Grenzfläche

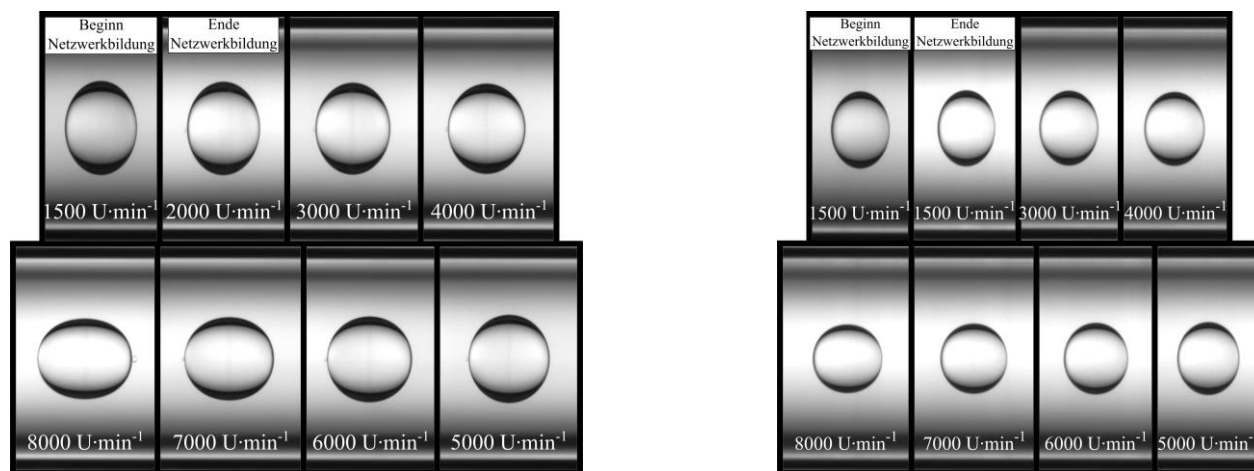


Abb. A34a, b: Optische Betrachtung der Kapseldeformation in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit;
 (a, links) Referenzmessung eines Tropfens aus *n*-Dodecan in reinem vollentsalztem Wasser und
 (b, rechts) Tropfen aus *n*-Dodecan in wässriger $Ce(SO_4)_2$ -Lösung ($1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) ohne CTAB-Zugabe

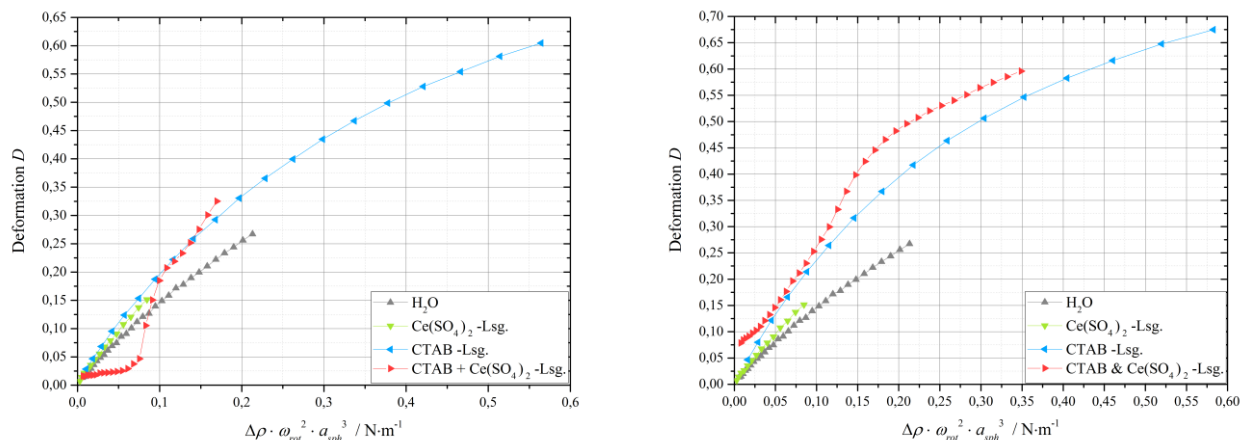


Abb. A35a, b: Kapseldeformation in Abhängigkeit der Zentrifugalbelastung zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach BARTHÈS-BIESEL für verschiedene Systemzusammensetzungen; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$,
(a, links) $c_{\text{Vol}}(\text{CTAB}) = 5,4 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und **(b, rechts)** $c_{\text{Vol}}(\text{CTAB}) = 54,0 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
 Tropfen aus *n*-Dodecan in wässriger Lösung

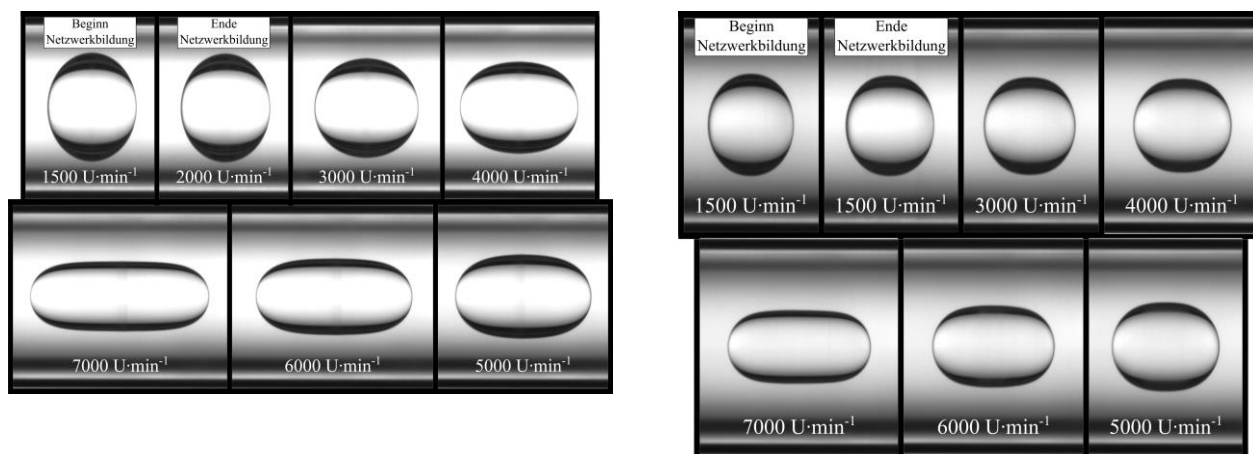


Abb. A36a, b: Optische Betrachtung der Kapseldeformation in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit;
(a, links) $c_{\text{Vol}}(\text{CTAB}) = 54,0 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und **(b, rechts)** $c_{\text{Vol}}(\text{CTAB}) = 54,0 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$,
 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; Tropfen aus *n*-Dodecan in wässriger Lösung

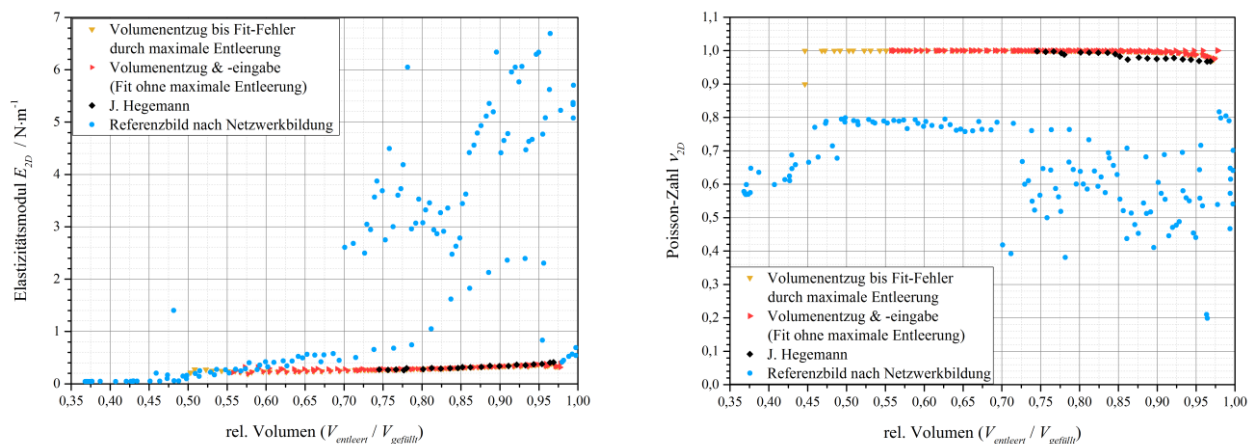


Abb. A37a, b: Ermittelte **(a, links)** Elastizitätsmoduln und **(b, rechts)** POISSON-Zahlen in Abhängigkeit des relativen Volumens für verschiedene Datensätze zur Verifizierung der Kapselanalysen;
 3. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus ($\Delta V = \pm 12,5 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$,
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 3,52 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$; Tropfen der wässrigen Lösung in *n*-Dodecan

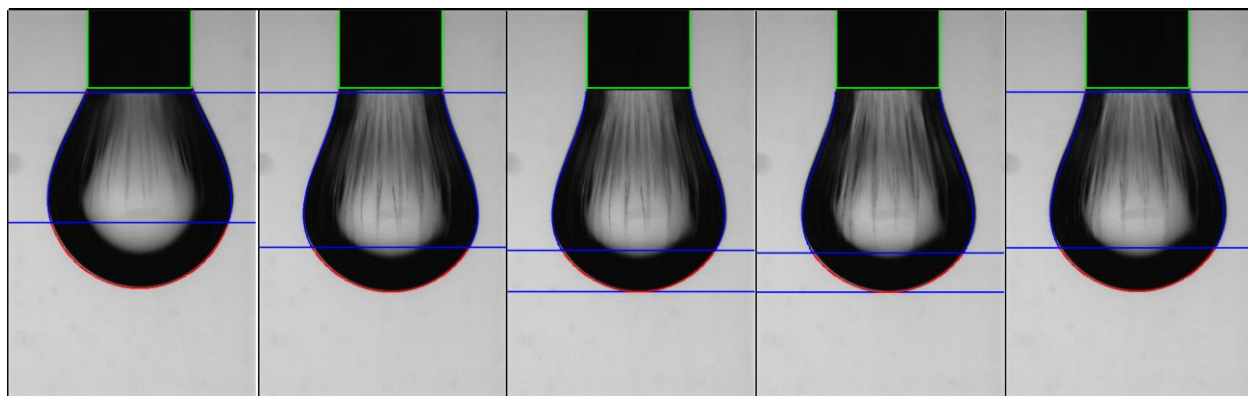


Abb. A38: Beispielhafte mikroskopische Aufnahmen mit Konturerkennung per *pendant capsule elastometry* während des 3. Volumenentnahme/-eingabe-Zyklus ($\Delta V = \pm 12,5 \mu\text{l}$ mit $0,5 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$); $\nu_{2D} = 0,5$ während der Analyse;
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 3,52 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, Tropfen wässriger Lösung in *n*-Dodecan

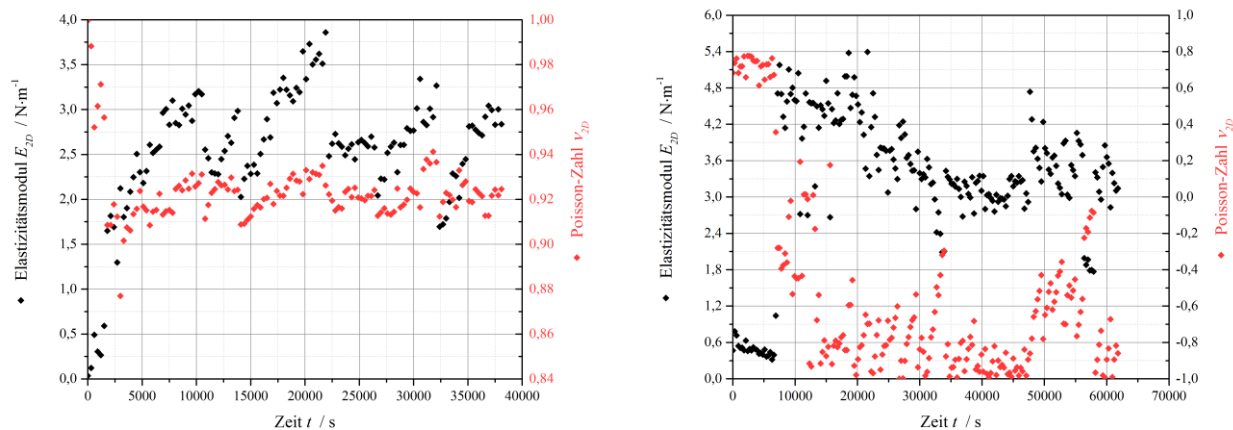


Abb. A39a, b: Elastizitätsmodul und POISSON-Zahlen in Abhängigkeit der Zeit während der Netzwerkbildung;
(a, links) $c_{Grfl.}(CTAB) = 3,91 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ und **(b, rechts)** $c_{Grfl.}(CTAB) = 35,22 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$;
 $[Ce(SO_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, Tropfen wässriger Lösung in *n*-Dodecan

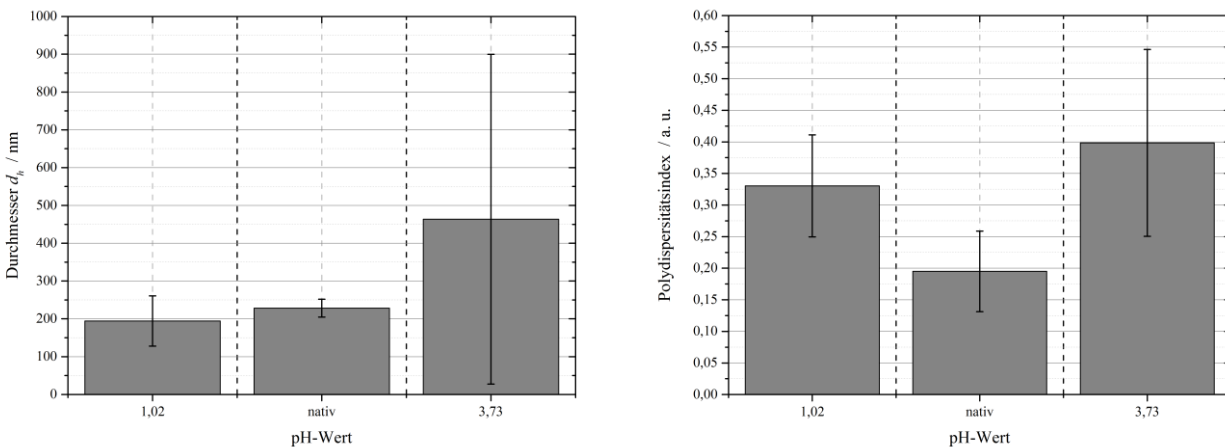


Abb. A40a, b: **(a, links)** Ermittelte hydrodynamische Durchmesser und **(b, rechts)** Polydispersitätsindizes in Abhängigkeit des pH-Wertes; $c_{Vol.}(CTAB) = 5,4 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[Ce(SO_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

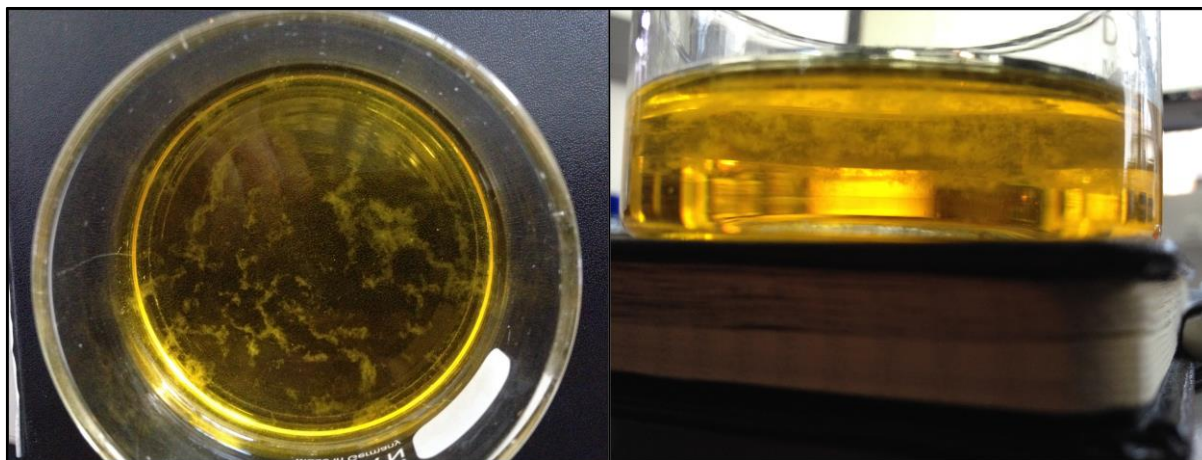


Abb. A41: Fotografische Aufnahmen der Probengefäße nach Messungen per WILHELMY-Plattenmethode;

$$c_{Grfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}, [(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]] = 300,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$$

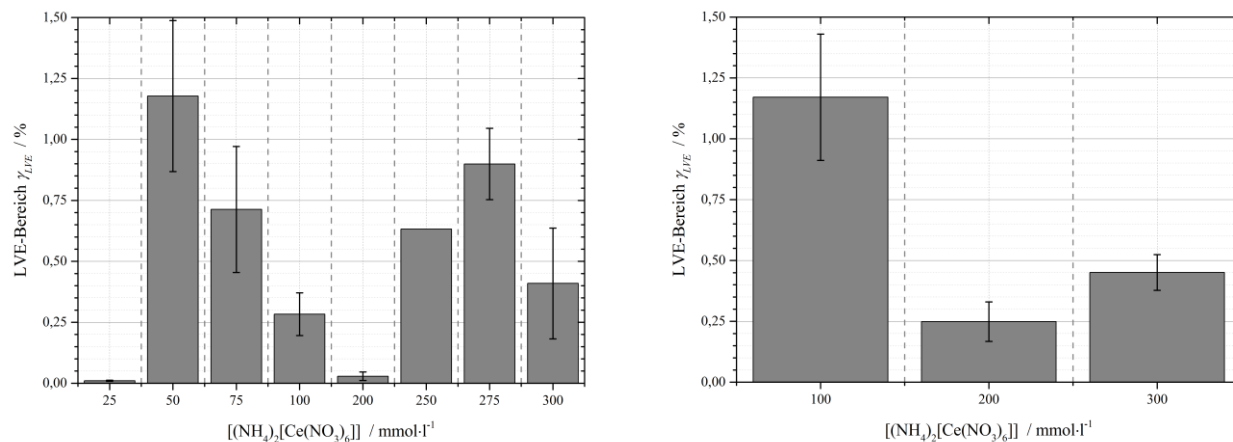


Abb. A42a, b: LVE-Bereiche in Abhängigkeit der $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$ -Konzentration;

$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der (a, links) Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche und (b, rechts) Wasser/Luft-Oberfläche

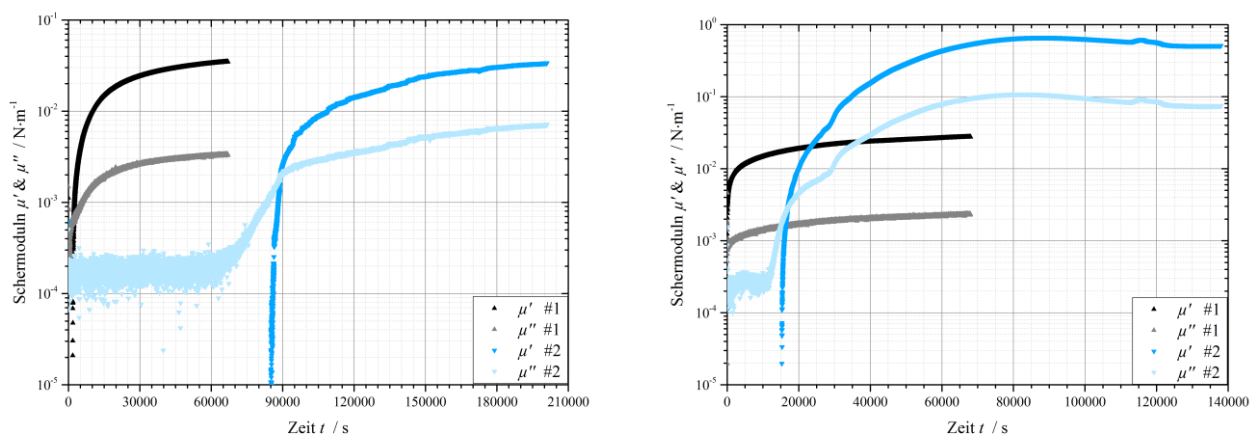


Abb. A43a, b: Verschiedene repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Zeit;

$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6] =$ (a, links) 50 mmol·l⁻¹ und (b, rechts) 100 mmol·l⁻¹, an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

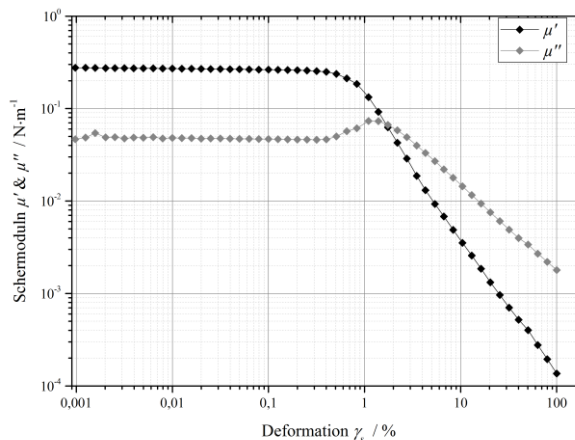
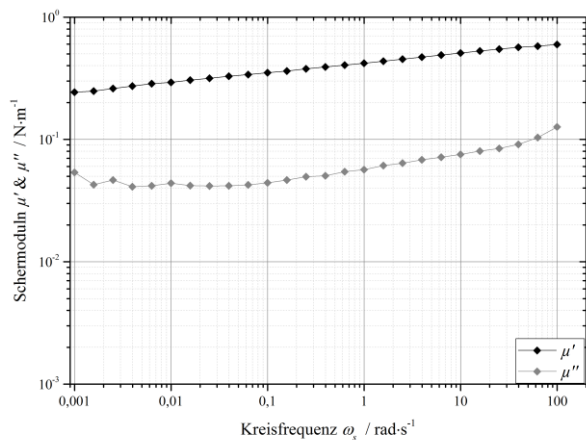


Abb. A44a, b: Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit **(a, links)** der Kreisfrequenz und **(b, rechts)** der Deformation; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der **Wasser/n-Dodecan**-Grenzfläche

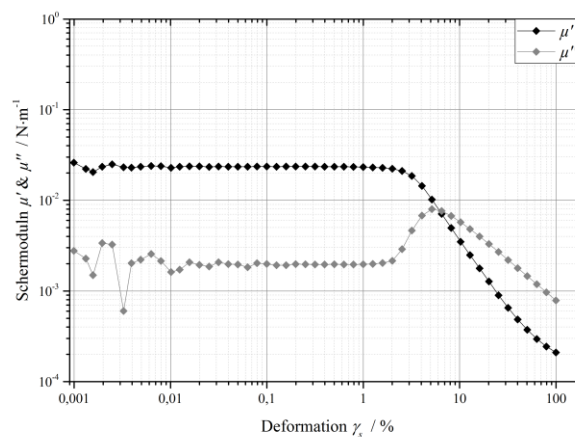
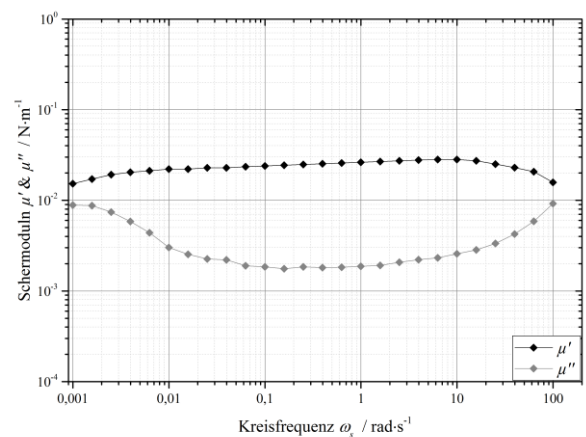


Abb. A45a, b: Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der **(a, links)** Kreisfrequenz und **(b, rechts)** der Deformation; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der **Wasser/Luft**-Oberfläche

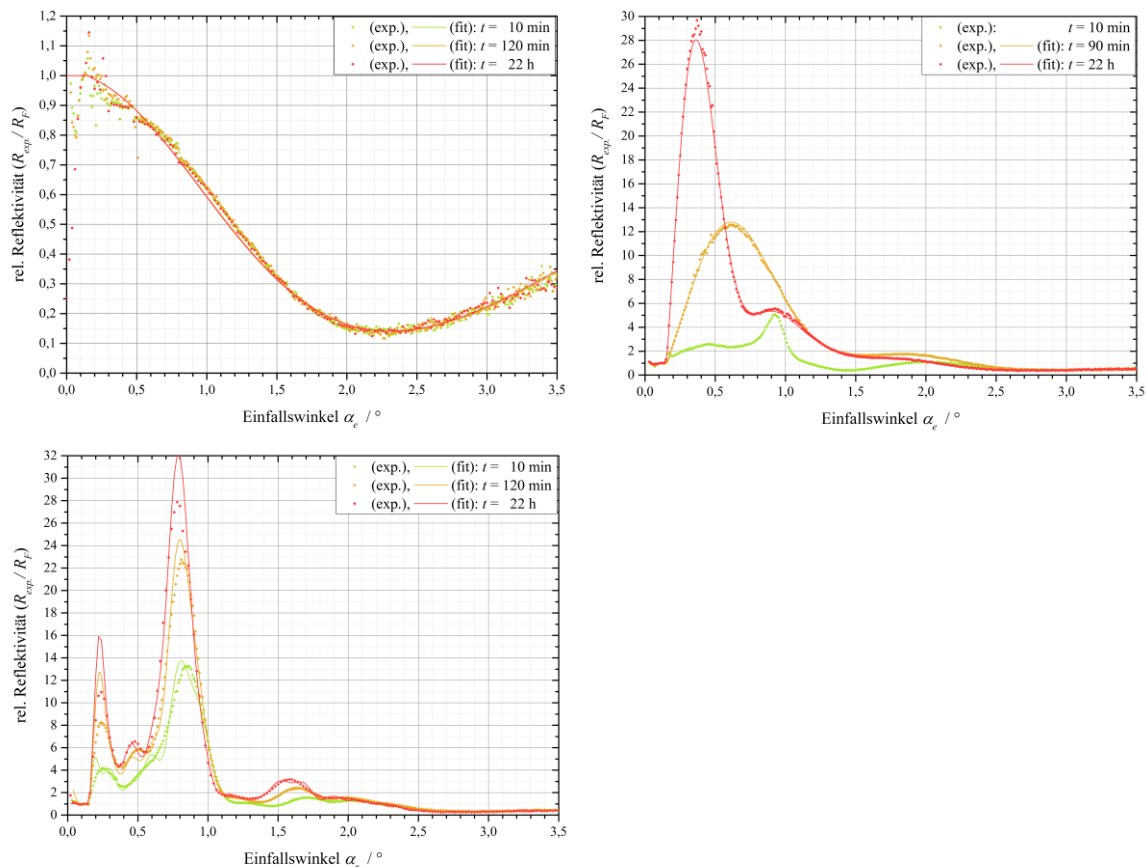


Abb. A46a-c: Experimentell gemessene Verläufe der relativen Reflektivität mit Datenanpassung (fit) an der Wasser/Luft-Oberfläche, jeweils für verschiedene Zeiten;

(a, o. li.) $c_{Grzfl.}(CTAB) = 176 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 5,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$,

(b, o. re.) $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 100 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und

(c, u. li.) $c_{Grzfl.}(CTAB) = 192 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 50 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

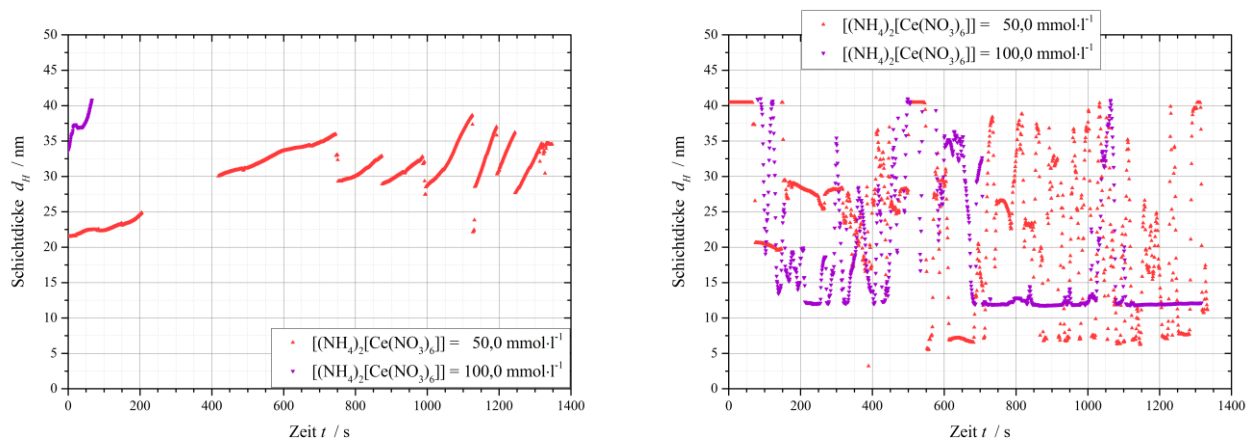


Abb. A47a, b: Repräsentative Verläufe der Schichtdicke in Abhängigkeit der Zeit während der **(a, links)** Kompression und **(b, rechts)** Expansion, für verschiedene $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]]$ -Konzentrationen;

$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$

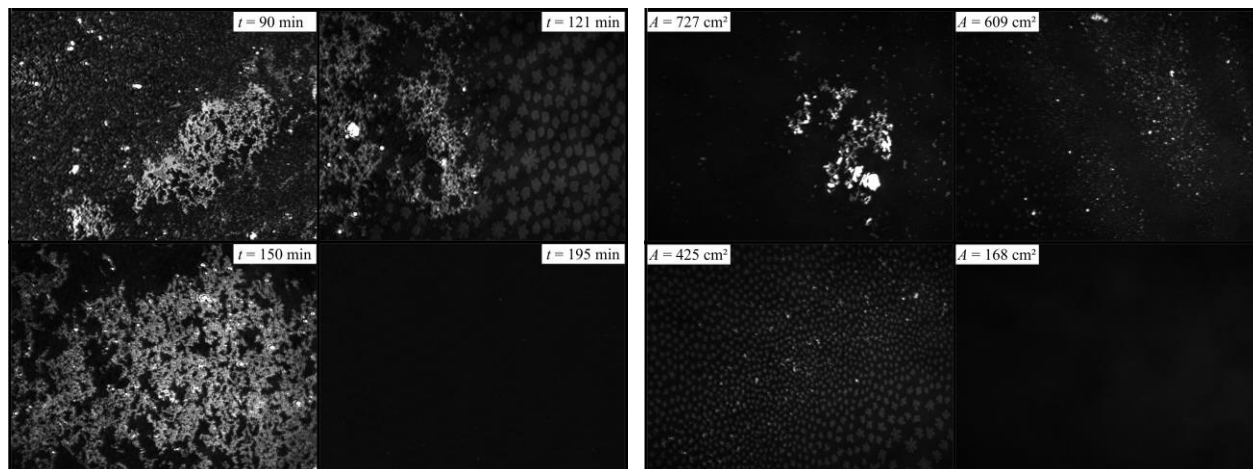


Abb. A48a, b: Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie in Abhängigkeit (**a, links**) der Zeit während der Netzwerkbildung und (**b, rechts**) der Fläche während der Kompression;

$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58$ Moleküle·nm⁻², $[(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]] = 5,0$ mmol·l⁻¹; LxB jedes Bildes: 700x420 μ m

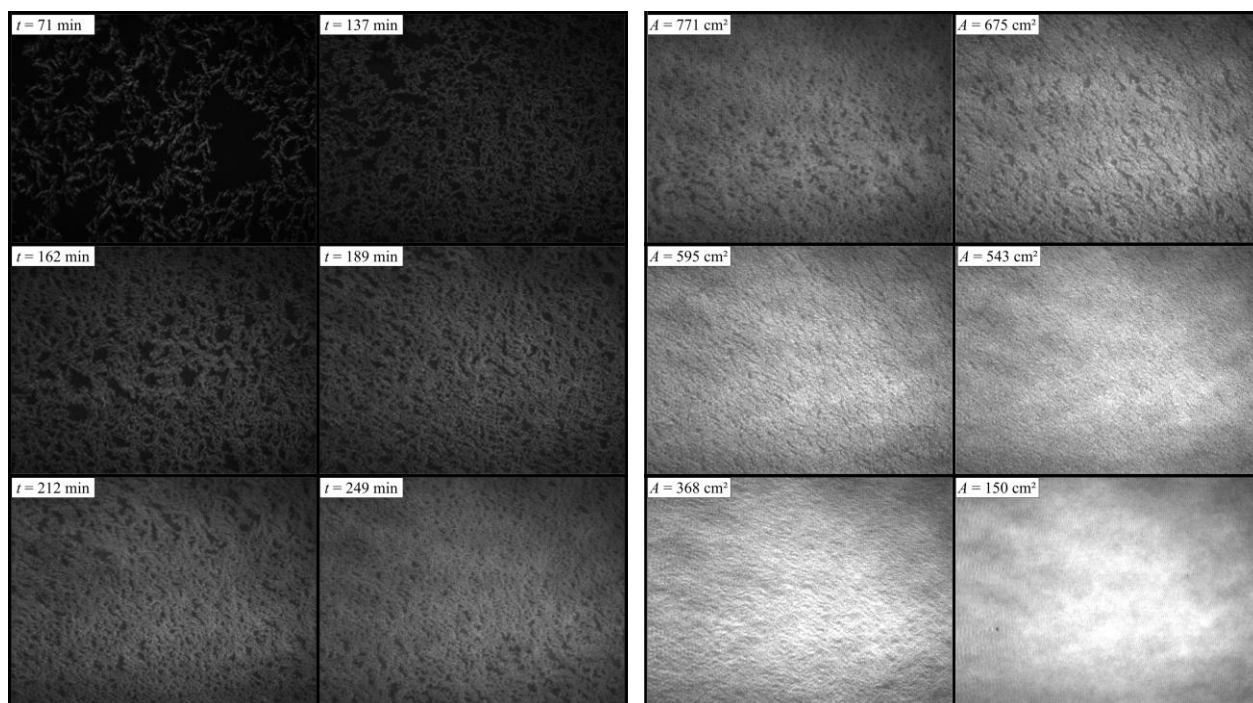


Abb. A49a, b: Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie in Abhängigkeit (**a, links**) der Zeit während der Netzwerkbildung und (**b, rechts**) der Fläche während der Kompression;

$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58$ Moleküle·nm⁻², $[(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]] = 50$ mmol·l⁻¹; LxB jedes Bildes: 700x420 μ m

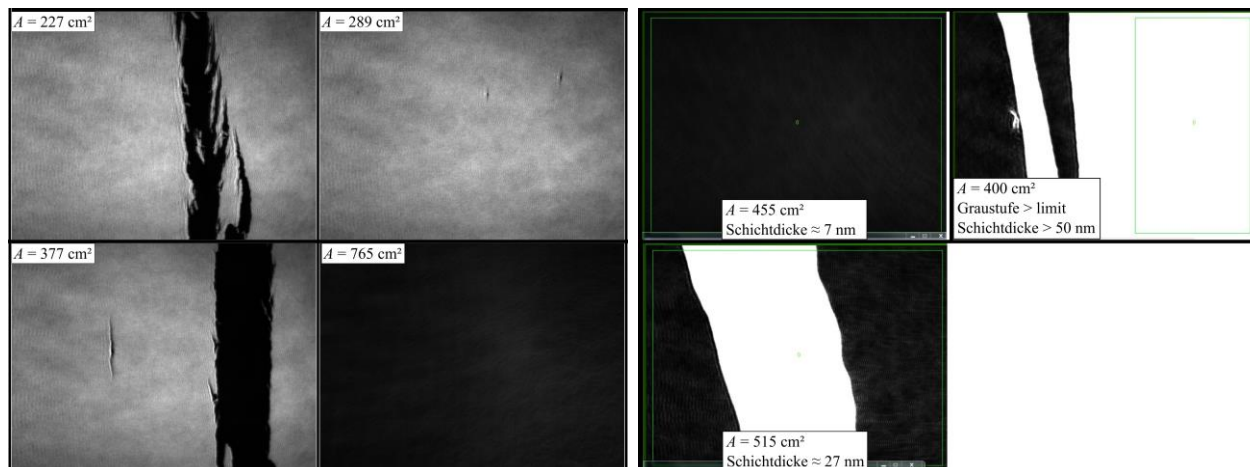


Abb. A50a, b: (a, links) Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie in Abhängigkeit der Fläche während der Expansion und (b, rechts) Vergleich der Schichtdicken heller und dunkler Bereiche;
 $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] = 50 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: 700x420 μm

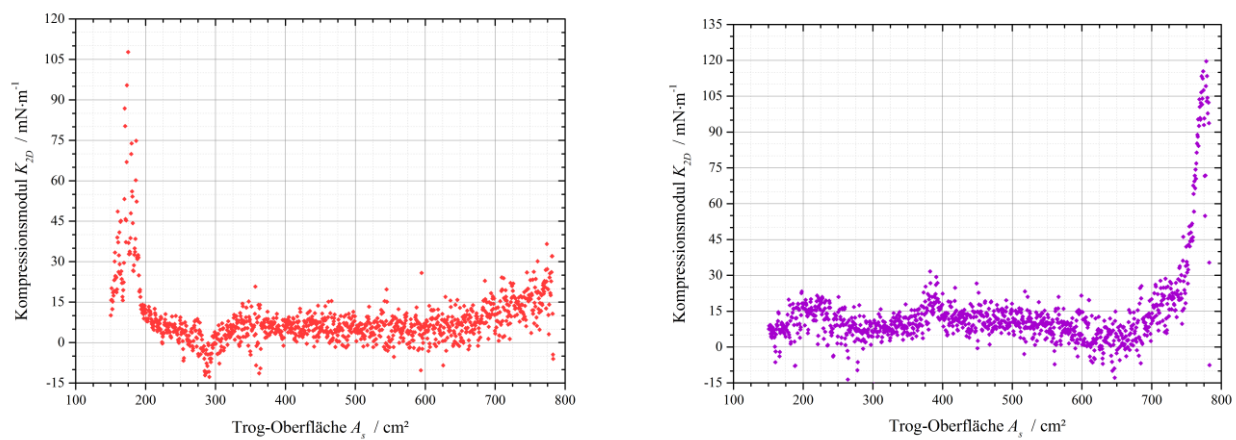


Abb. A51a, b: Kompressionsmoduln in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression; (a, links) $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] = 50 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und (b, rechts) $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] = 100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$,
 $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

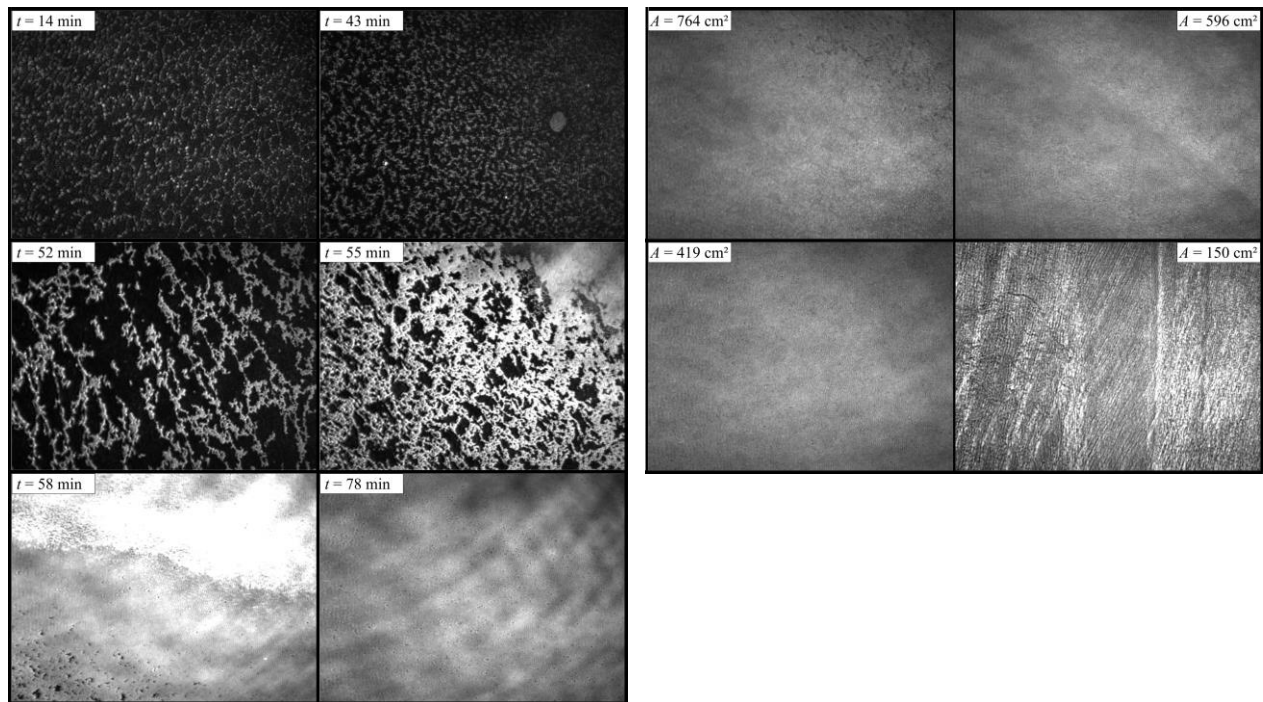


Abb. A52a, b: Repräsentative Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie in Abhängigkeit **(a, links)** der Zeit während der Netzwerkbildung und **(b, rechts)** der Fläche während der Kompression;

$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = 100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; LxB jedes Bildes: $700\times 420 \mu\text{m}$

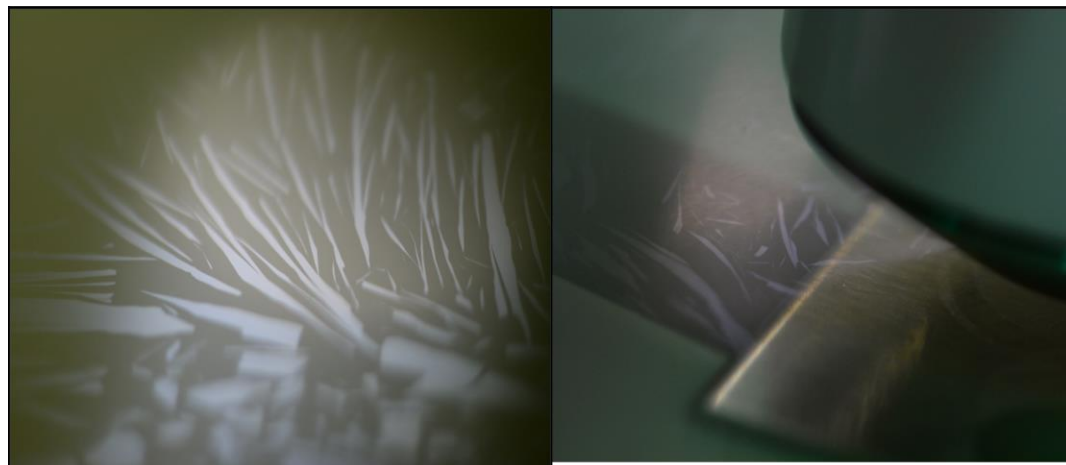


Abb. A53a, b: Fotografische Aufnahmen der Oberfläche des LANGMUIR-Trogs nach den Expansionsexperimenten;

$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$,

$[(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]] = \text{(a, links)} 50,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und **(b, rechts)** $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

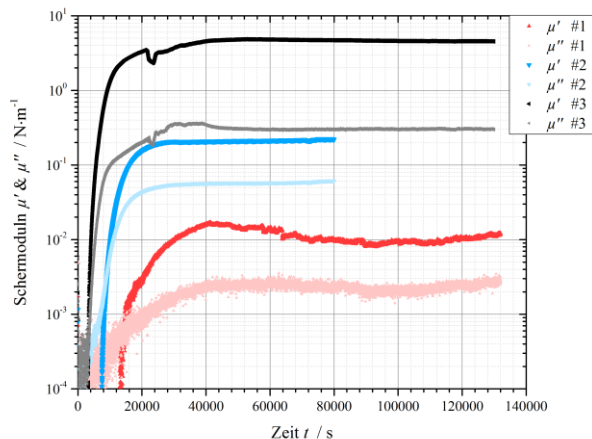


Abb. A54: Verschiedene repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Zeit;

$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

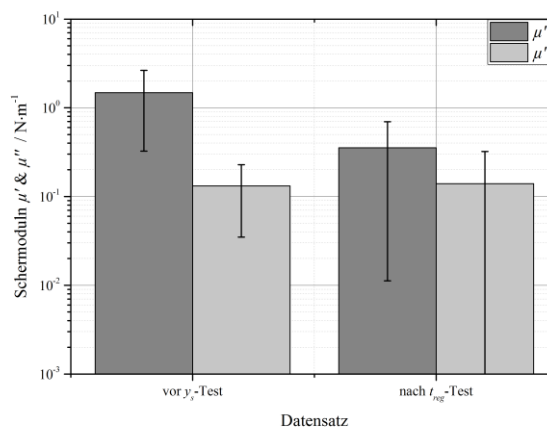
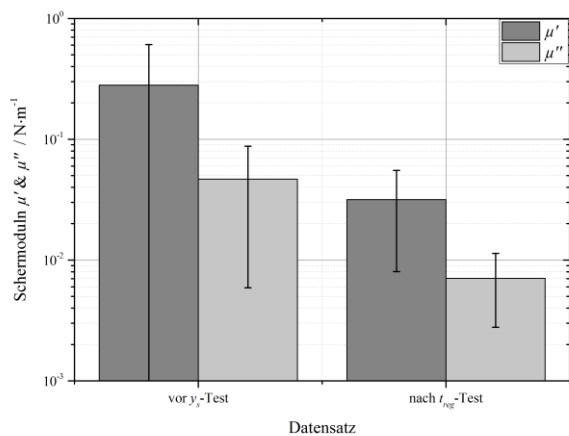


Abb. A55a, b: Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit des Datensatzes; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$,

$[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = (\mathbf{a, links}) 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $(\mathbf{b, rechts}) 5,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$; Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

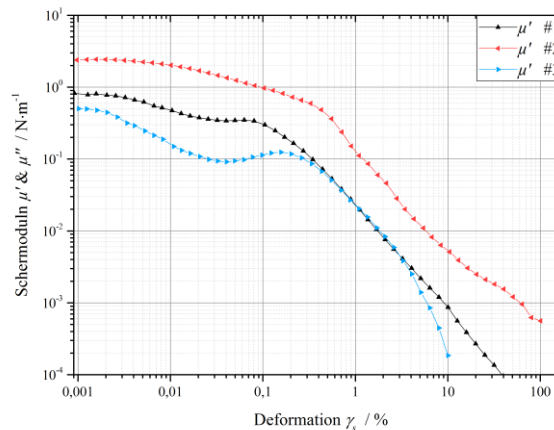
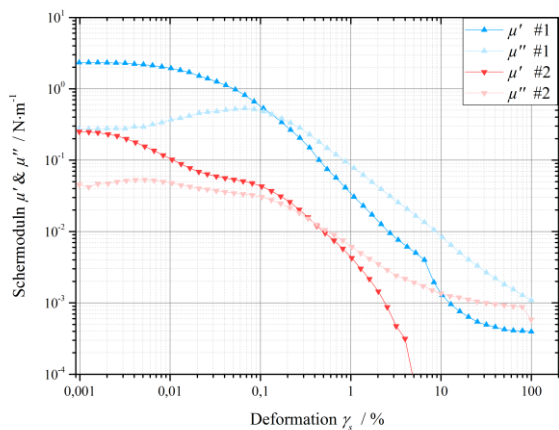


Abb. A56a, b: Verschiedene repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Scherdeformation;

$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = (\mathbf{a, links}) 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $(\mathbf{b, rechts}) 2,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$;
 Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

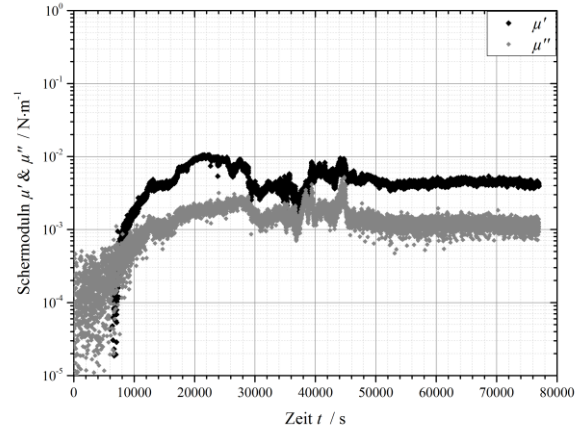
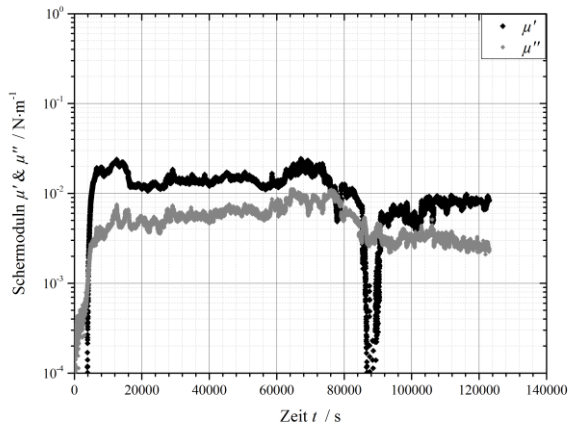


Abb. A57a, b: Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Zeit; $c_{Grzfl}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = (\text{a, links}) 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und **(b, rechts)** $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$; Wasser/Luft-Oberfläche

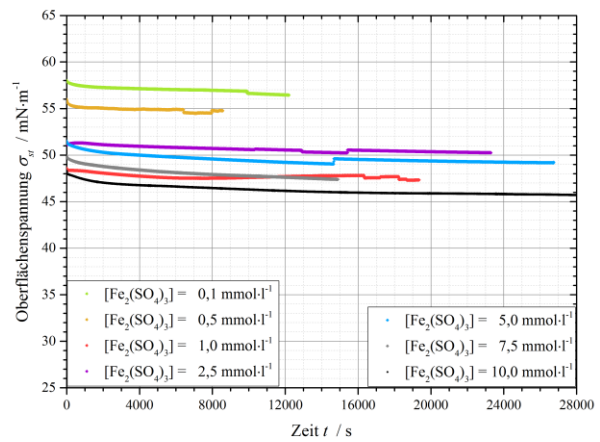
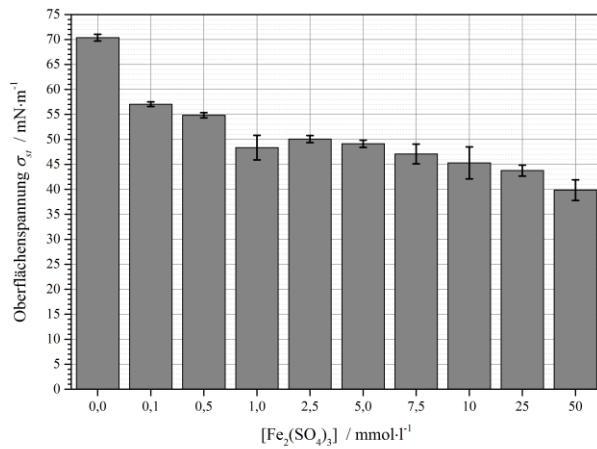


Abb. A58a, b: **(a, links)** Oberflächenspannungen und **(b, rechts)** Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, jeweils in Abhängigkeit der $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration; $c_{Grzfl}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

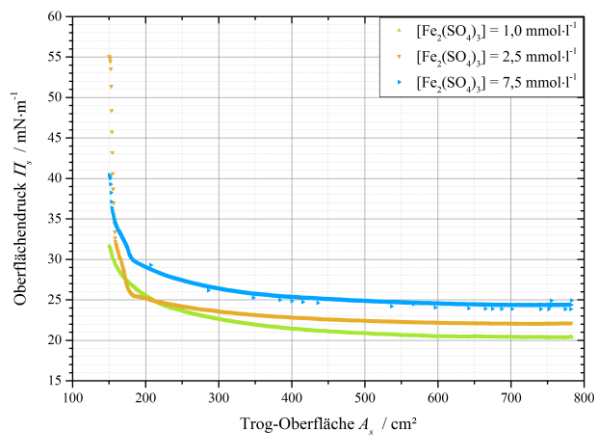


Abb. A59: Verläufe des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche während der Expansion für verschiedene $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentrationen; $c_{Grzfl}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, an der Wasser/Luft-Oberfläche

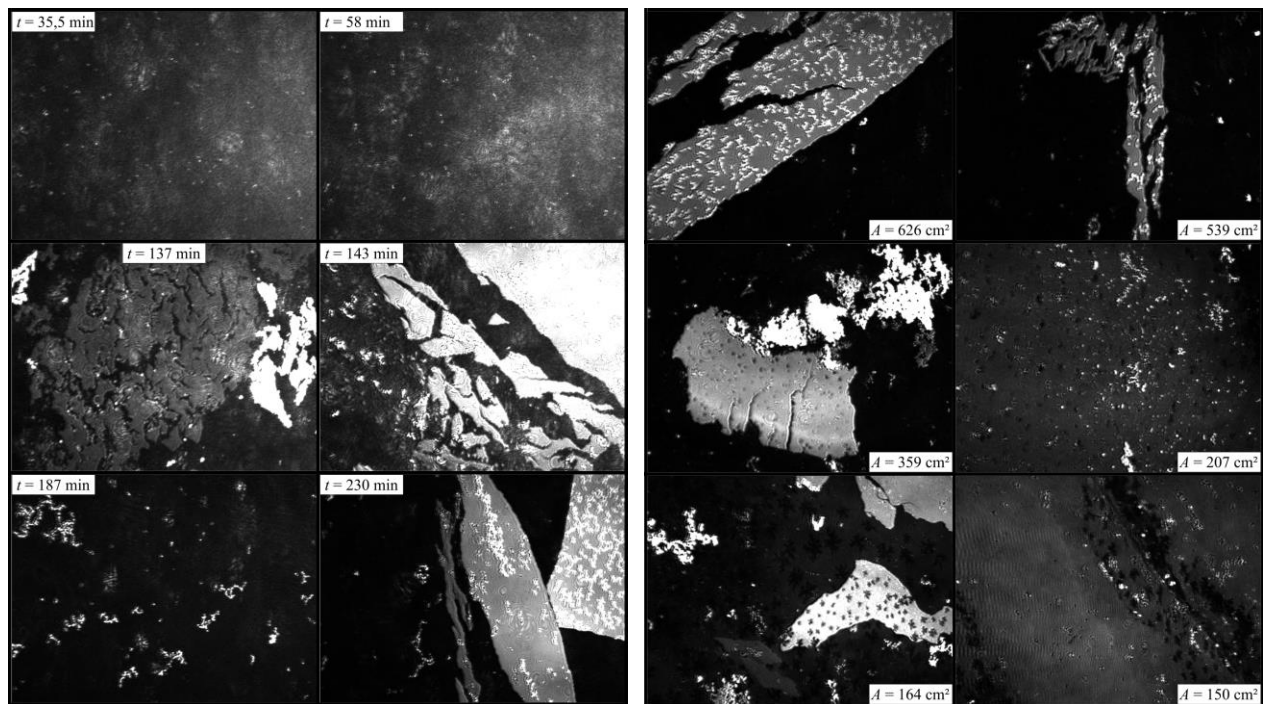


Abb. A60a, b: Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der **(a, links)** Netzwerkbildung und **(b, rechts)** Kompression; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

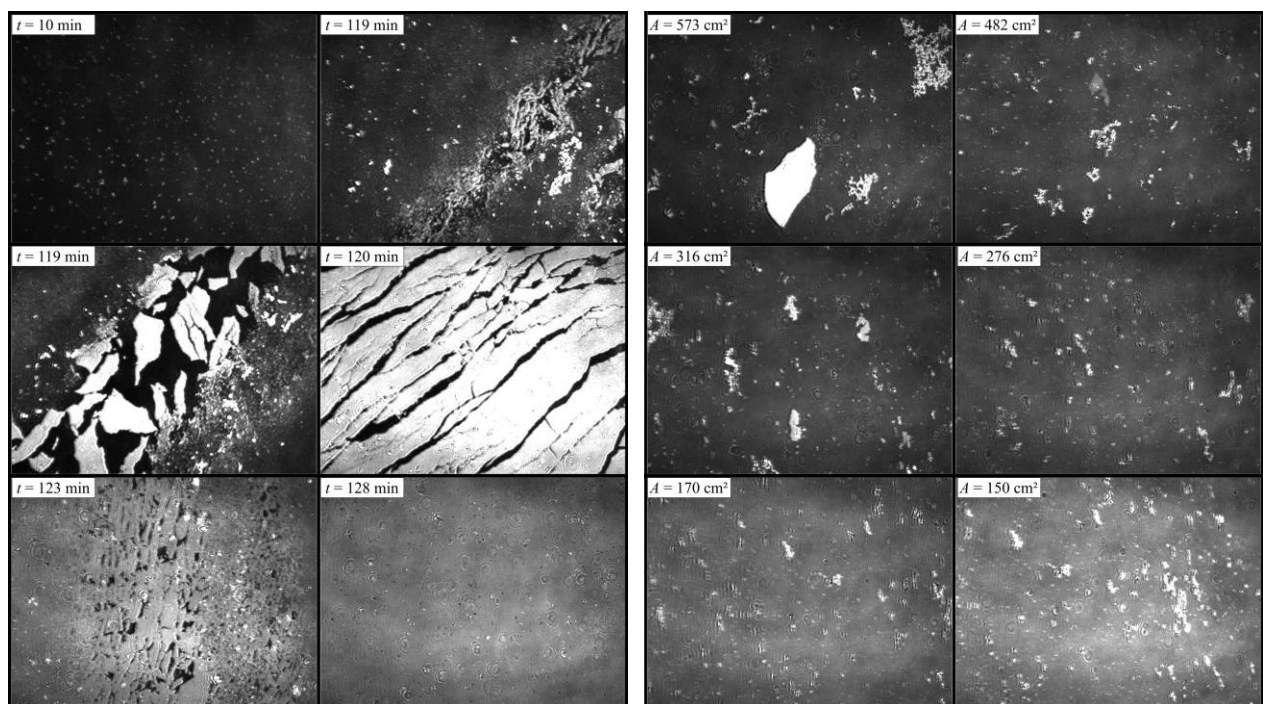


Abb. A61a, b: Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der **(a, links)** Netzwerkbildung und **(b, rechts)** Kompression; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

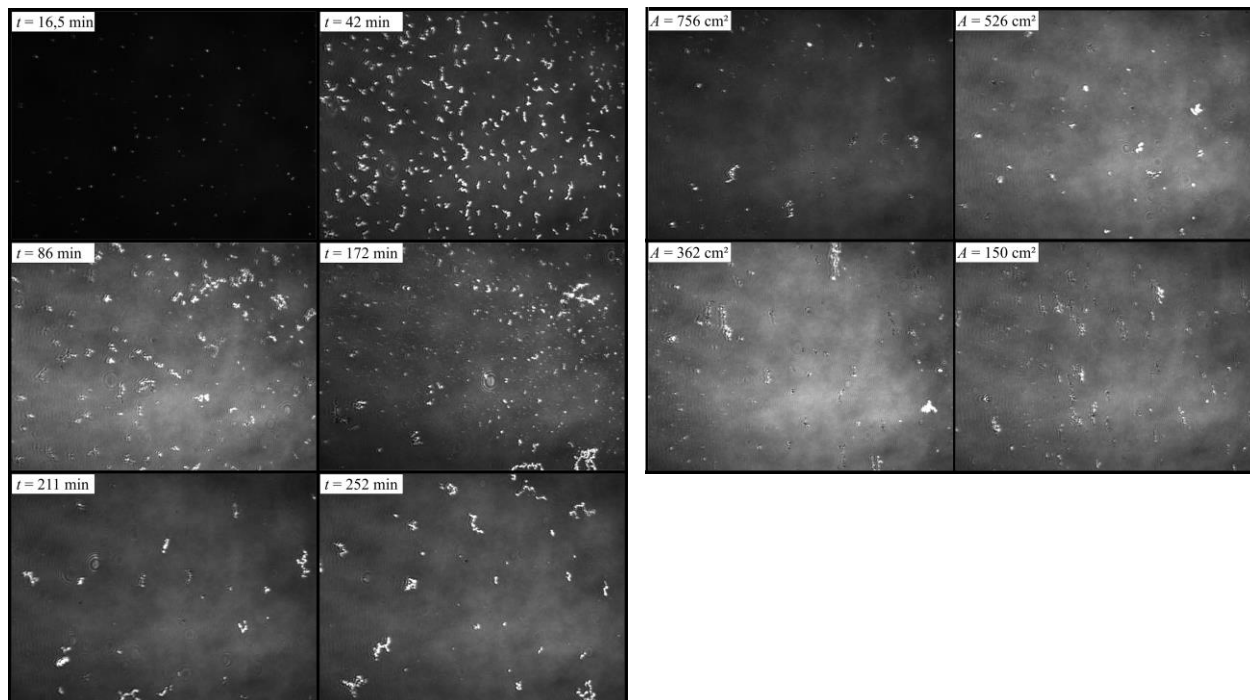


Abb. A62a, b: Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der **(a, links)** Netzwerkbildung und **(b, rechts)** Kompression; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 7,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

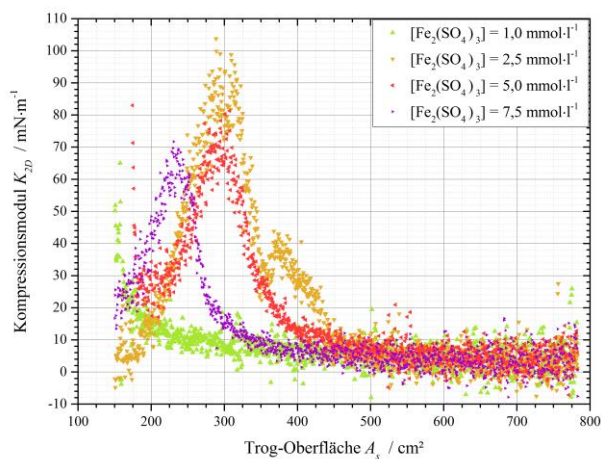


Abb. A63: Kompressionsmodul in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression, für verschiedene $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentrationen; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

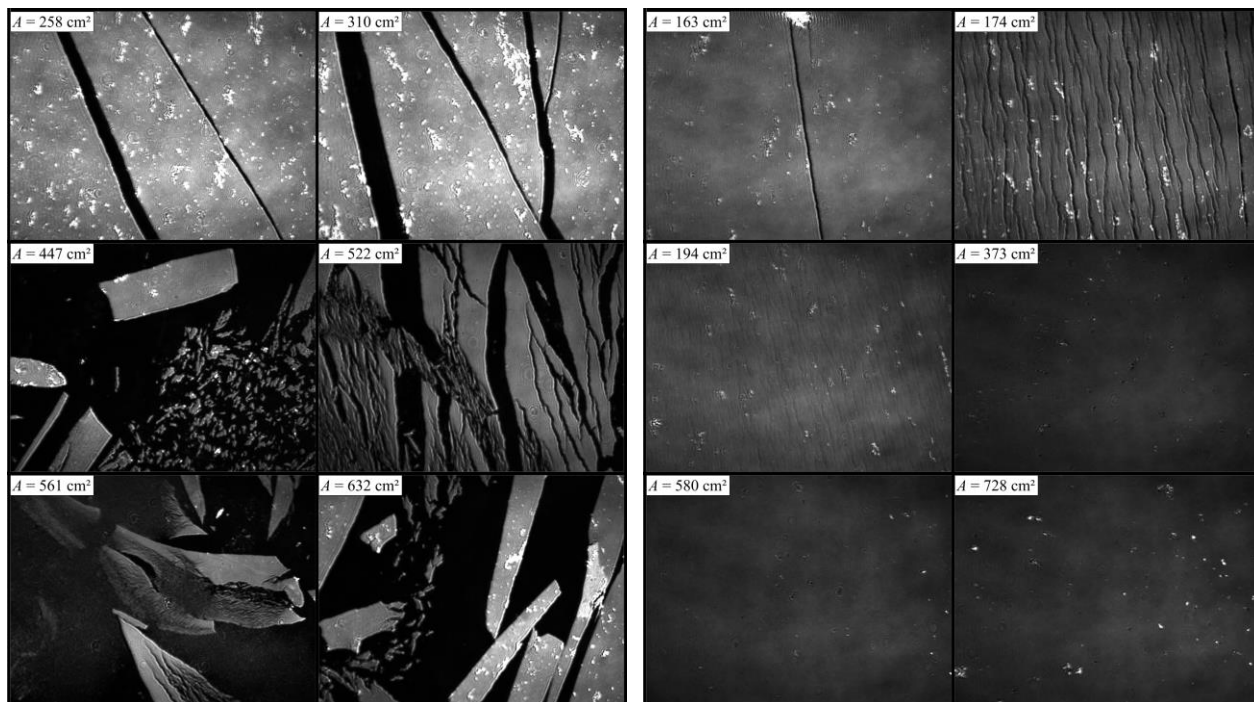


Abb. A64a, b: Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Expansion;

$c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = (\mathbf{a, links}) 2,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $(\mathbf{b, rechts}) 7,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$
 an der Wasser/Luft-Oberfläche

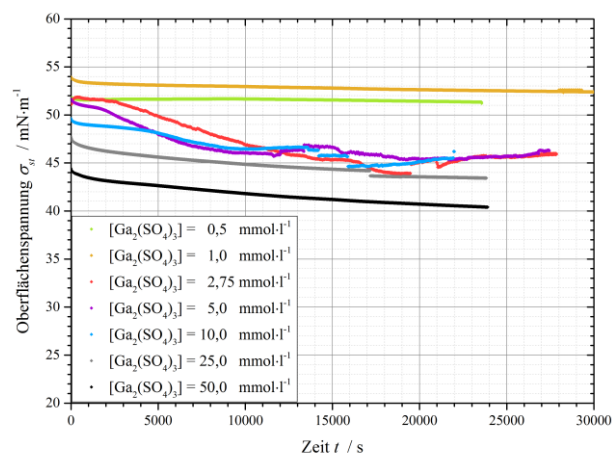


Abb. A65: Repräsentative Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, für verschiedene

$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentrationen; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$

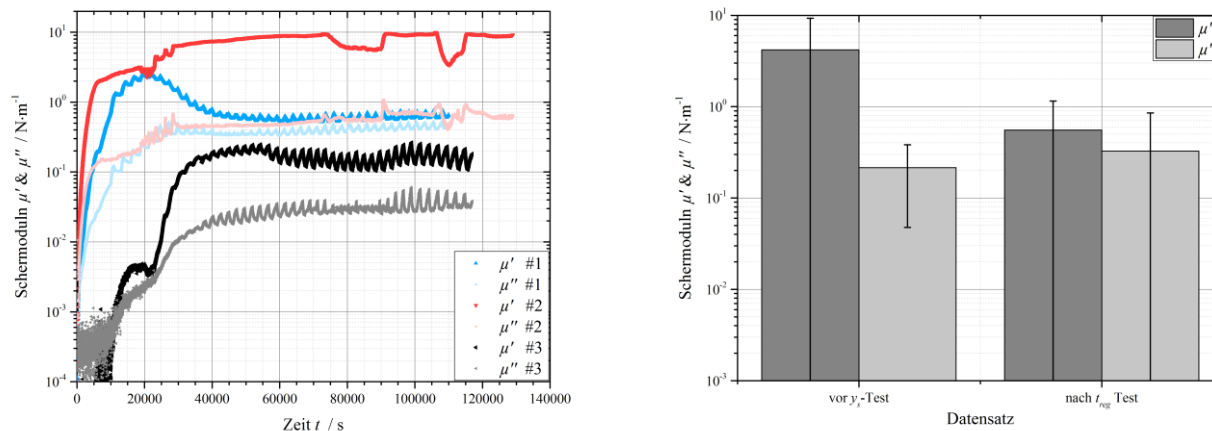


Abb. A66a, b: (a, links) Verschiedene Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Zeit und

(b, rechts) Plateau-Schermodul in Abhängigkeit des Datensatzes; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,75 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/ n -Dodecan-Grenzfläche

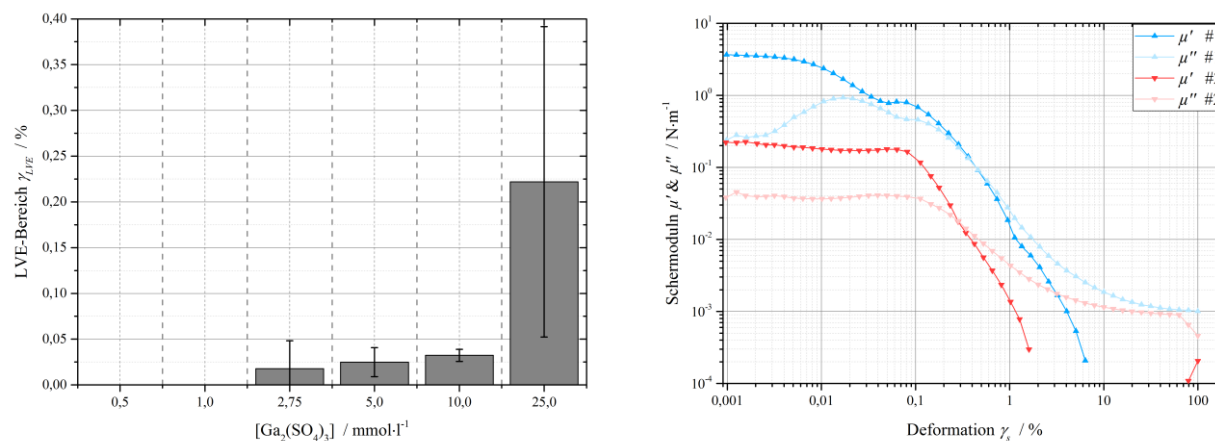


Abb. A67a, b: (a, links) LVE-Bereiche in Abhängigkeit der $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration und (b, rechts) verschiedene Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Scherdeformation bei $[\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3] = 2,75 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/ n -Dodecan-Grenzfläche

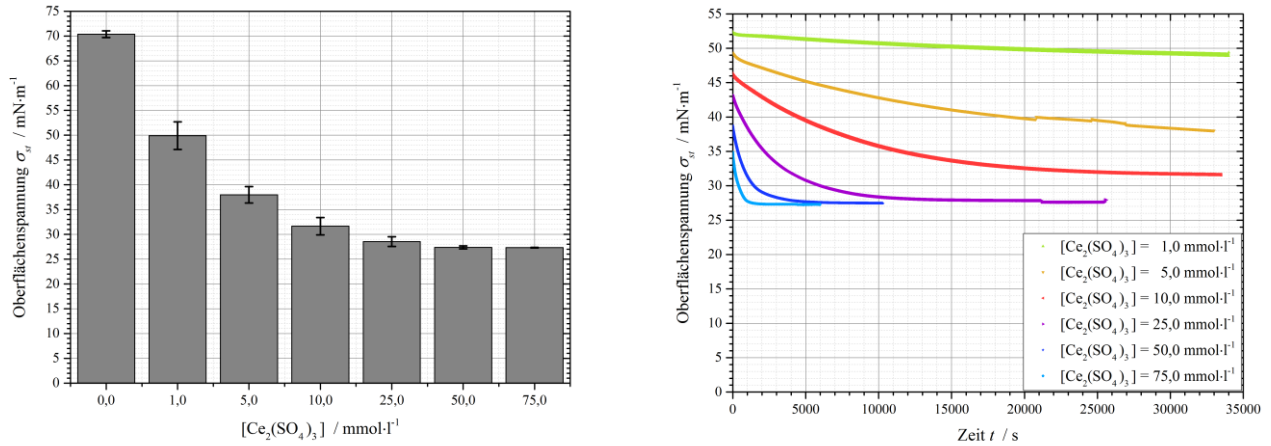


Abb. 68a, b: (a, links) Oberflächenspannungen und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, jeweils in Abhängigkeit der $Ce_2(SO_4)_3$ -Konzentration;
 $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$

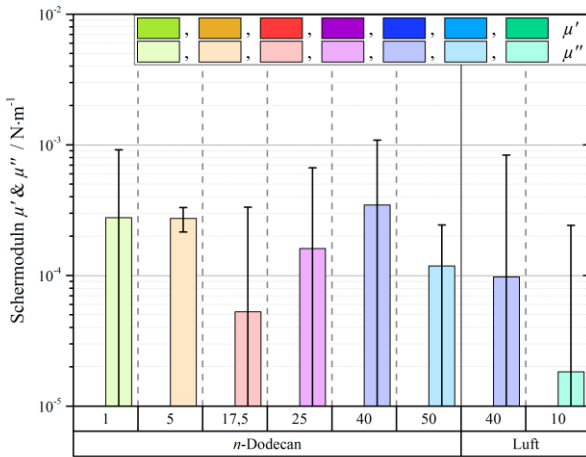


Abb. A69: Plateau-Schermodul in Abhängigkeit der $Ce_2(SO_4)_3$ -Konzentration und im Vergleich zwischen Wasser/Luft- und Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$

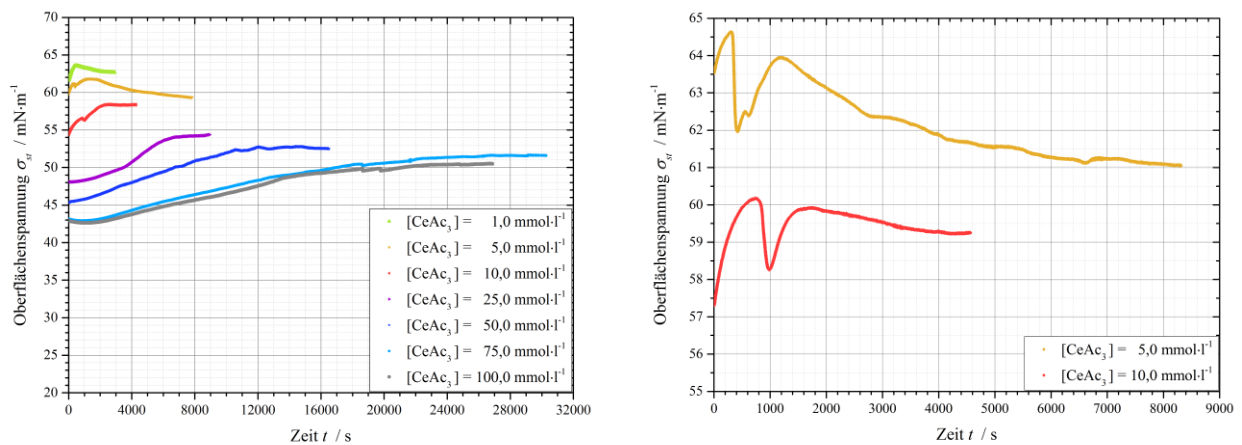


Abb. A70a, b: Repräsentative Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene $CeAc_3$ -Konzentrationen; $c_{Grzfl.}(CTAB) = 195,58 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$

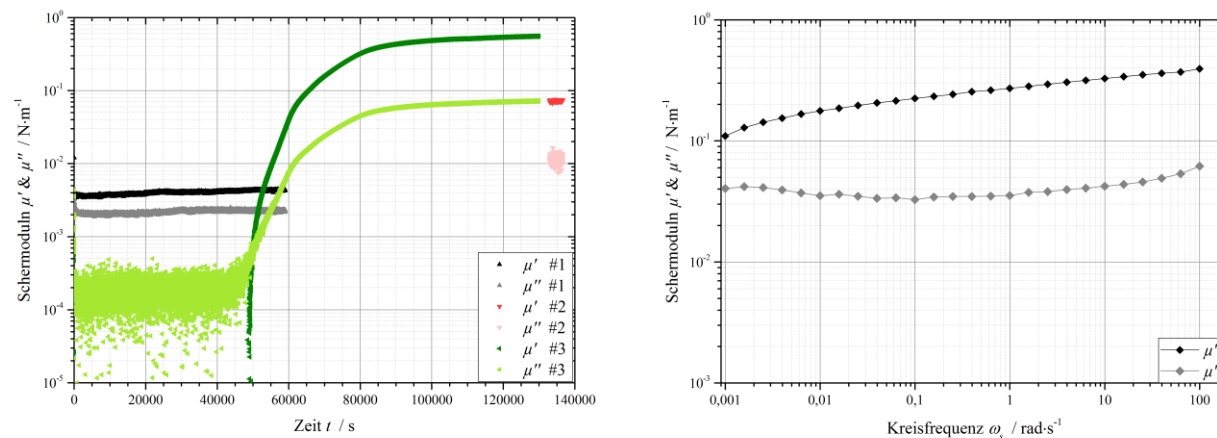


Abb. 71a, b: Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der (a, links) Zeit bei $[\text{CeAc}_3] = 10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und (b, rechts) Kreisfrequenz bei $[\text{CeAc}_3] = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

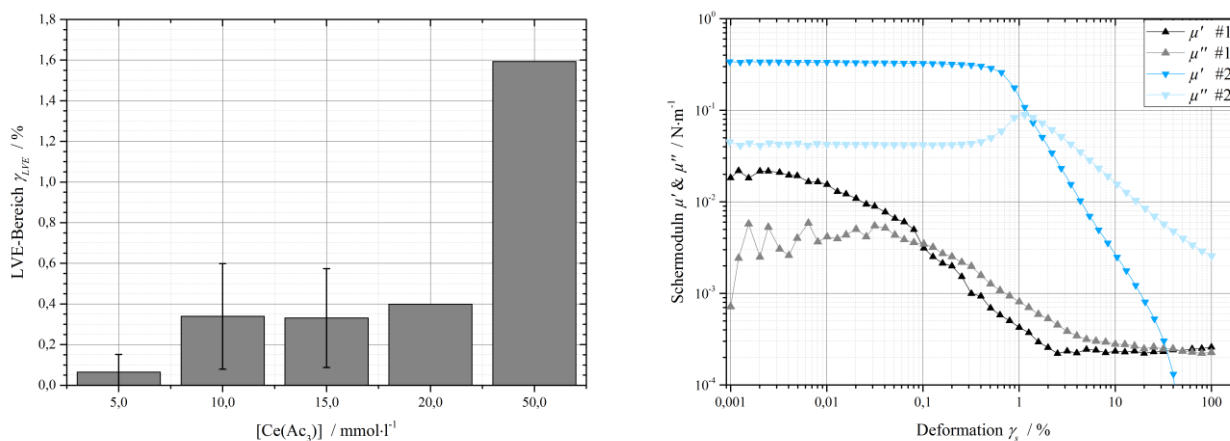


Abb. 72a, b: (a, links) LVE-Bereiche in Abhängigkeit CeAc_3 -Konzentration und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Scherdeformation bei $[\text{CeAc}_3] = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

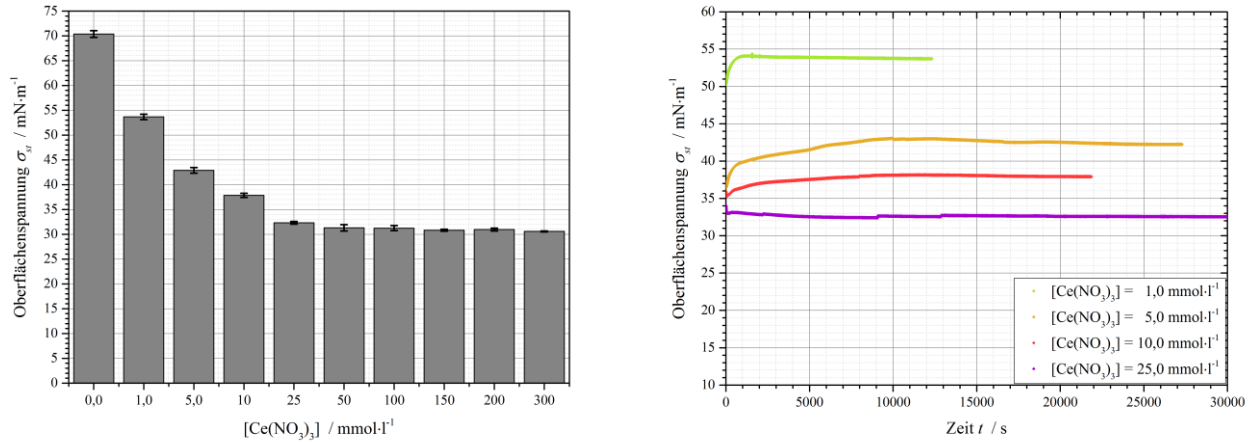


Abb. A73a, b: (a, links) Oberflächenspannungen und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, jeweils in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration;

$$c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$$

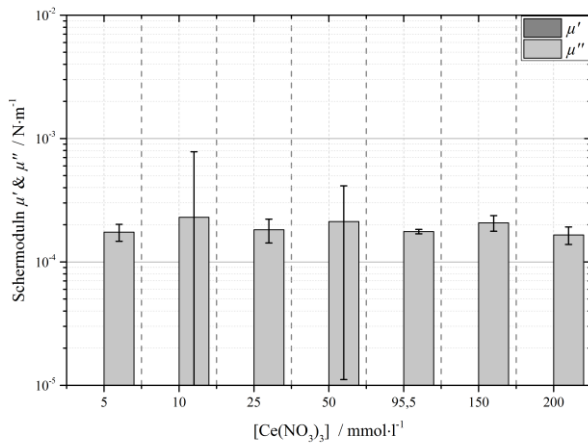


Abb. A74: Plateau-Schermoduln in Abhängigkeit der $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration;

$$c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2} \text{ an der Wasser}/n\text{-Dodecan-Grenzfläche}$$

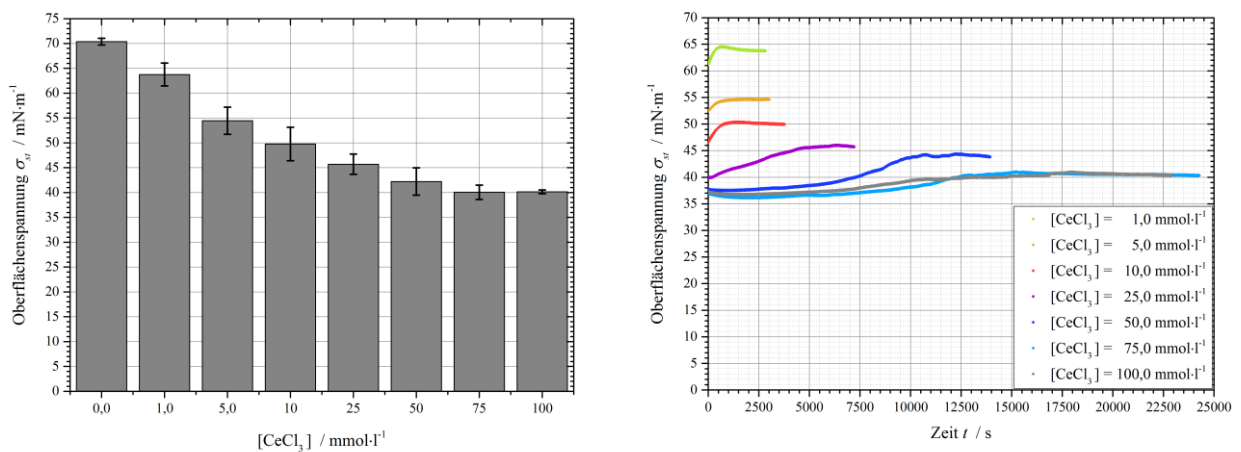


Abb. A75a, b: (a, links) Oberflächenspannung und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, jeweils in Abhängigkeit der CeCl_3 -Konzentration; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,6 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

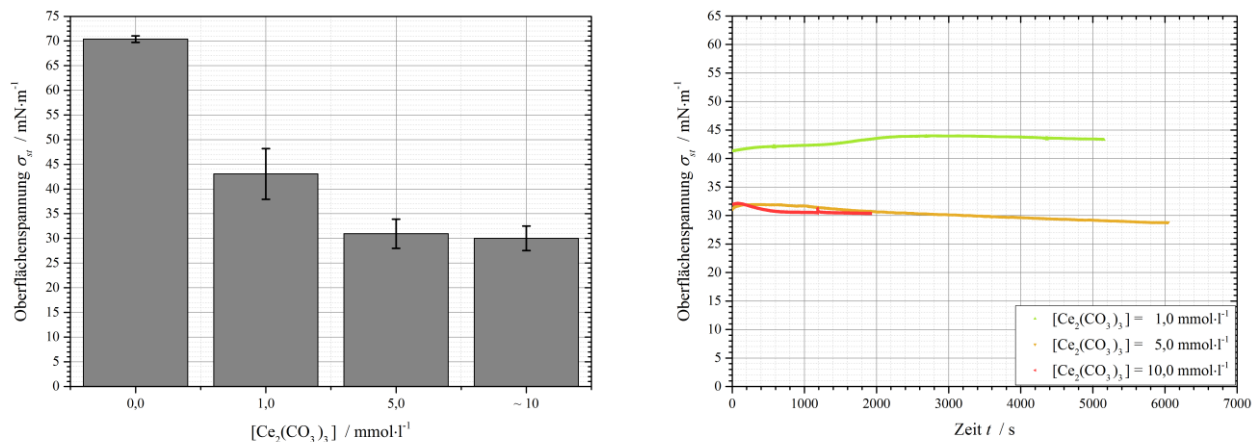


Abb. A76a, b: (a, links) Oberflächenspannung und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit; jeweils in Abhängigkeit der $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ -Konzentration;

$$c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$$

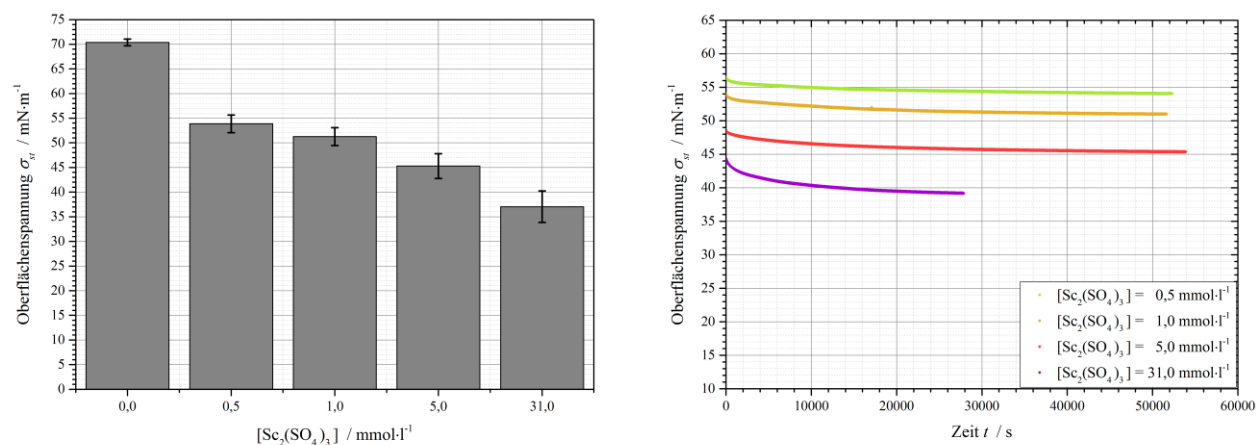


Abb. A77a, b: (a, links) Oberflächenspannungswerte und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit; jeweils in Abhängigkeit der $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ -Konzentration;

$$c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$$

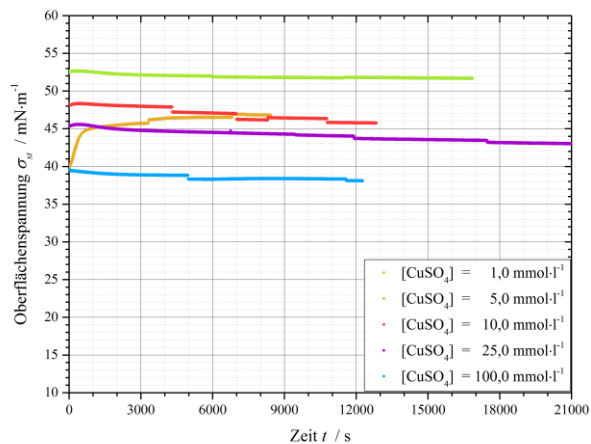
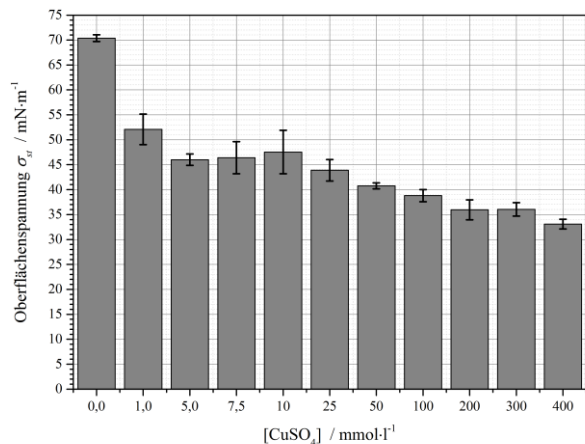


Abb. A78a, b: (a, links) Oberflächenspannung und (b, rechts) Gemittelte Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, jeweils in Abhängigkeit der CuSO_4 -Konzentration;
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ an der Wasser/Luft-Oberfläche

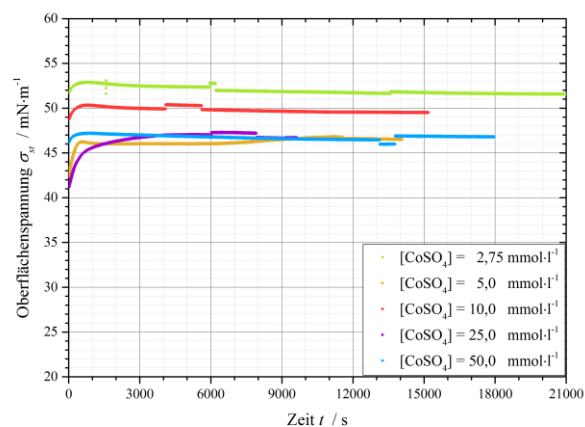
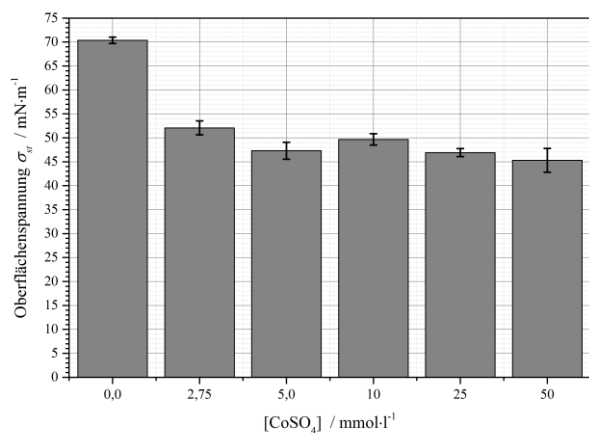


Abb. A79a, b: (a, links) Oberflächenspannung und (b, rechts) Gemittelte Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, jeweils in Abhängigkeit der CoSO_4 -Konzentration;
 $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

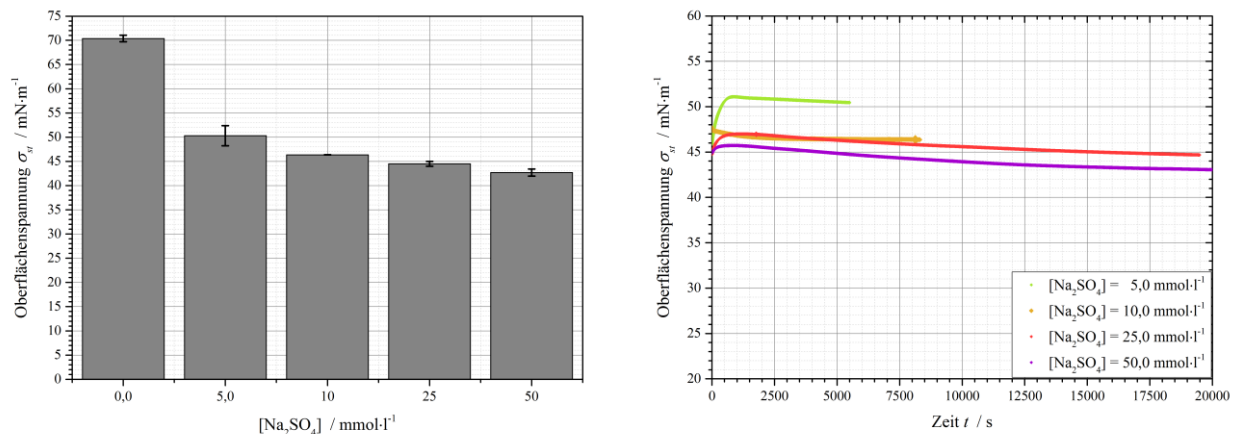


Abb. A80a, b: (a, links) Oberflächenspannung und (b, rechts) Repräsentative Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, jeweils in Abhängigkeit der Na_2SO_4 -Konzentration;
 $c_{\text{Grzfl}}(\text{CTAB}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

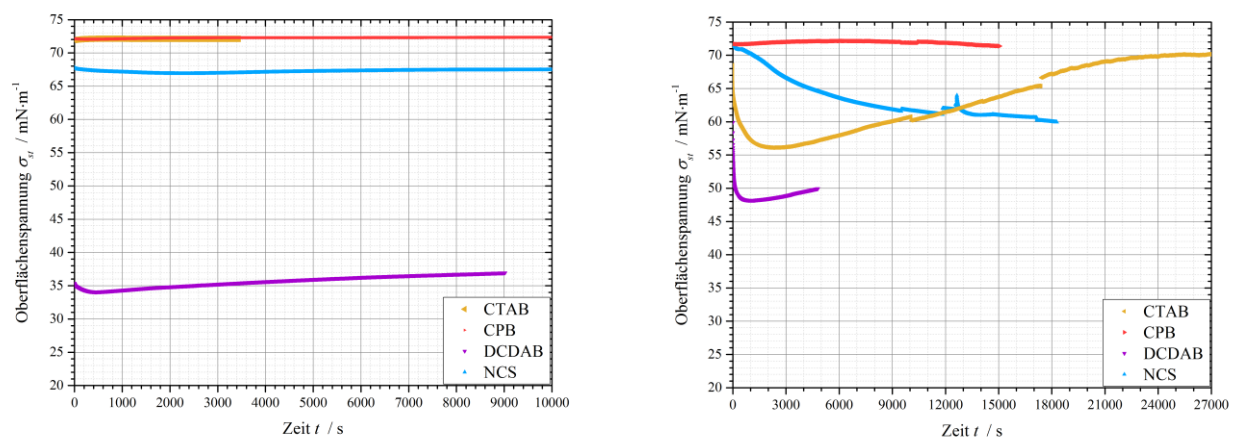


Abb. A81a, b: Repräsentative und gemittelte Verläufe der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Tenside; $c_{\text{Grzfl}}(\text{Tensid}) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, (a, links) ohne Salz-Zugabe und (b, rechts) $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

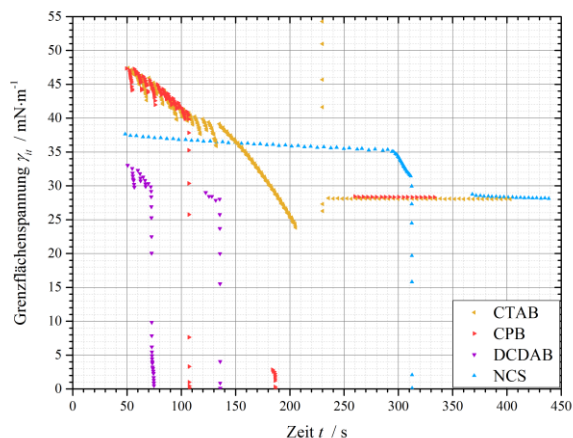
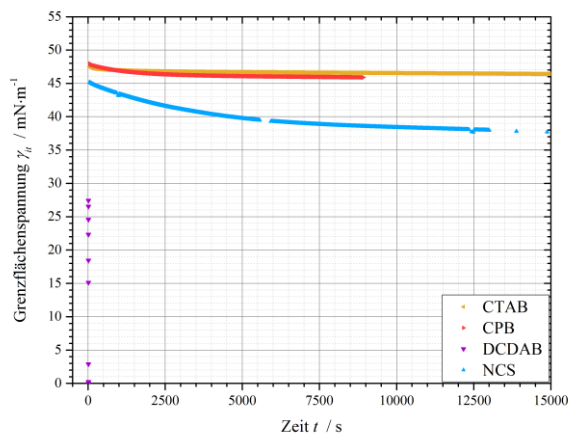


Abb. A82a, b: Repräsentative Verläufe der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Tenside; $c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96 \text{ Molekülenm}^{-2}$, **(a, links)** ohne Salz-Zugabe und **(b, rechts)** $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

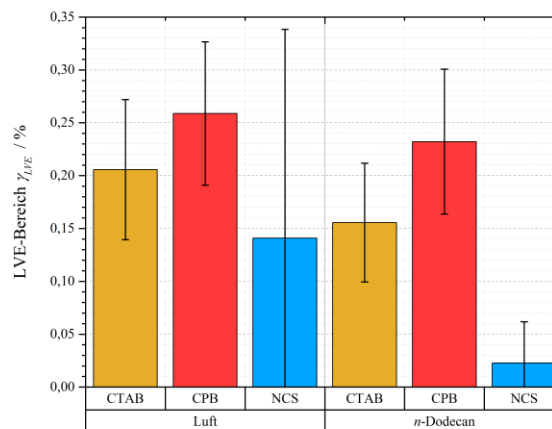
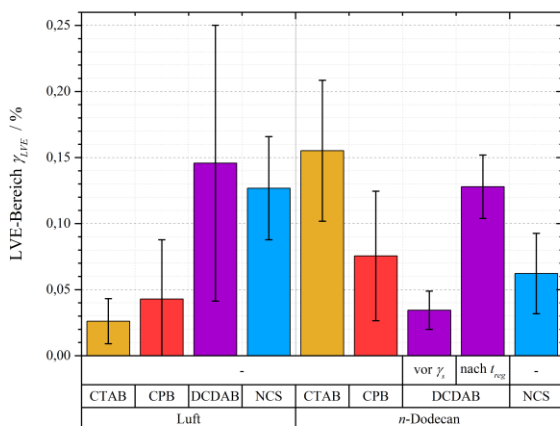


Abb. A83a, b: LVE-Bereiche in Abhängigkeit des verwendeten Tensids und im Vergleich zwischen der Wasser/Luft- und der Wasser/n-Dodecan-Grenzfläche; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$; **(a, links)** $c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$ und **(b, rechts)** $c_{Grzfl.}(Tensid) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$

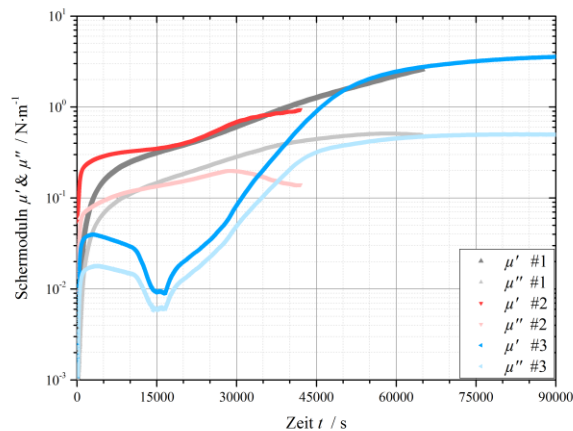
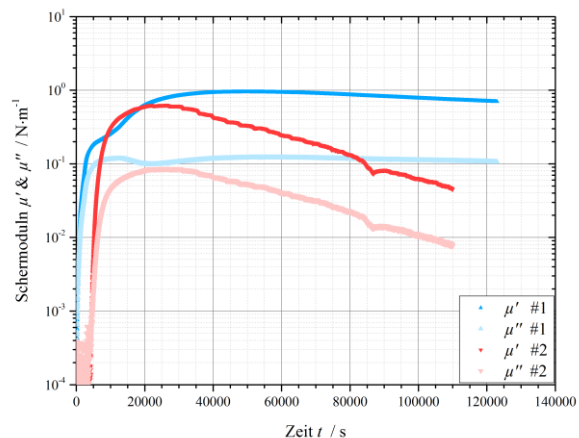


Abb. A84a, b: Verschiedene Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der Zeit; $c_{Grzfl.}(NCS) = 1,96$ Moleküle·nm⁻² [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹; an der **(a, links)** Wasser/Luft-Oberfläche und **(b, rechts)** Wasser/n-Dodecan-Grenzfläche;

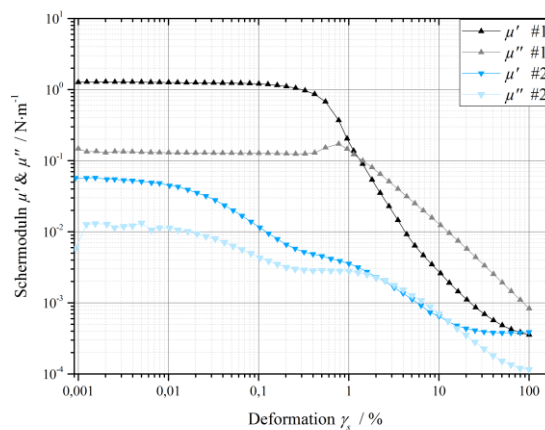
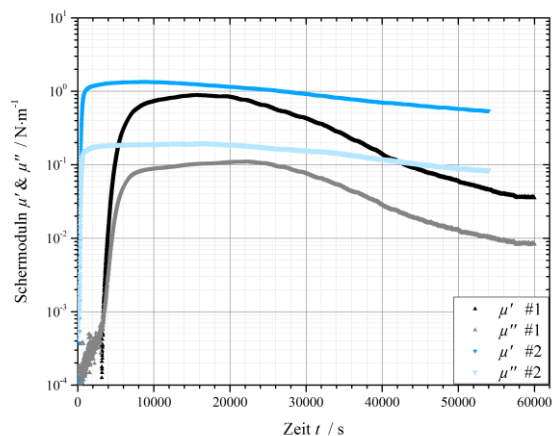


Abb. A85a, b: Verschiedene Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der **(a, links)** Zeit und **(b, rechts)** Scherdeformation; $c_{Grzfl.}(NCS) = 195,58$ Moleküle·nm⁻², [Ce(SO₄)₂] = 1,0 mmol·l⁻¹ an der Wasser/Luft-Oberfläche

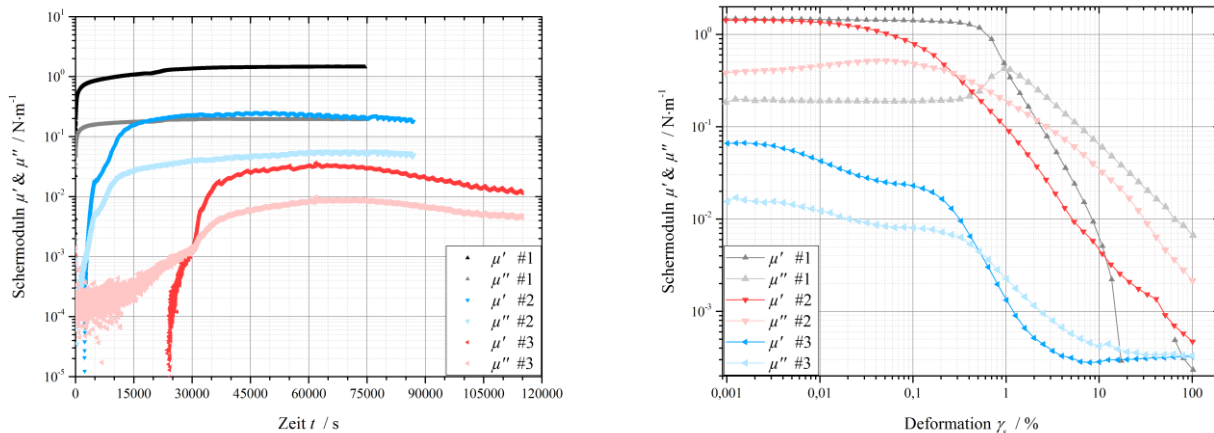


Abb. A86a, b: Verschiedene Verläufe der Schermoduln in Abhängigkeit der (a, links) Zeit und (b, rechts) Scherdeformation; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{NCS}) = 195,58 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche

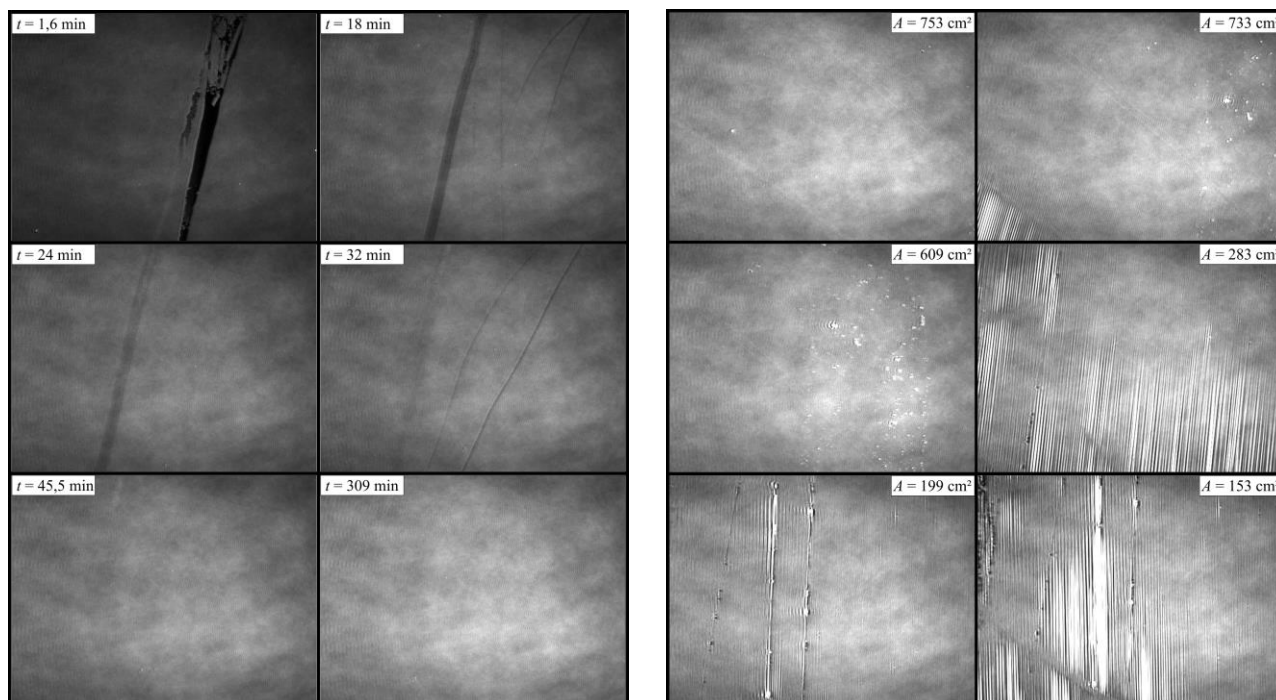


Abb. A87a, b: Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der (a, links) Netzwerkbildung und (b, rechts) Kompression; $c_{\text{Grzfl.}}(\text{CPB}) = 1,96 \text{ Molekülen}\cdot\text{m}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

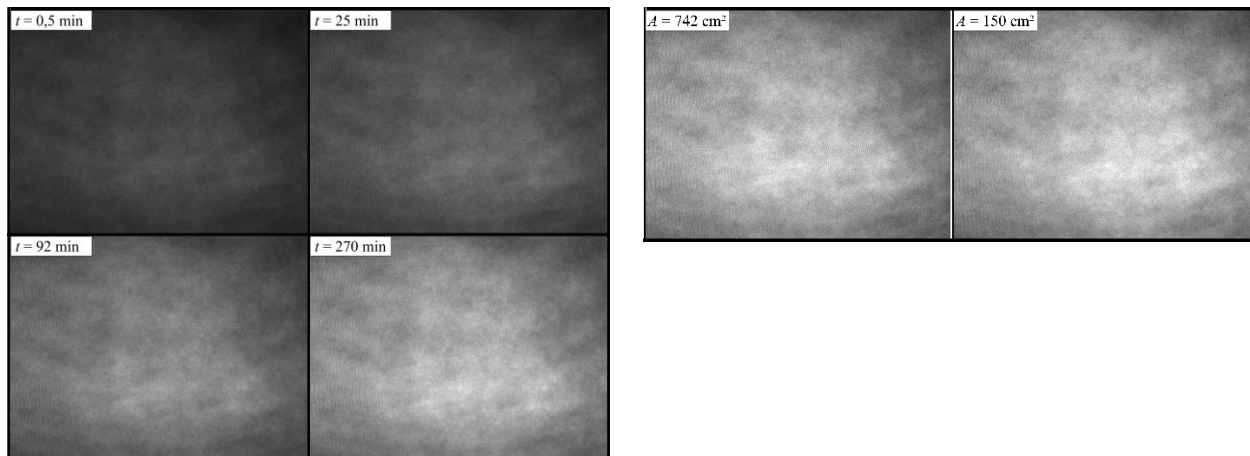


Abb. A88a, b: Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der **(a, links)** Netzwerkbildung und **(b, rechts)** Kompression; $c_{Grzfl.}(DCDAB) = 1,96 \text{ Molekülenm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

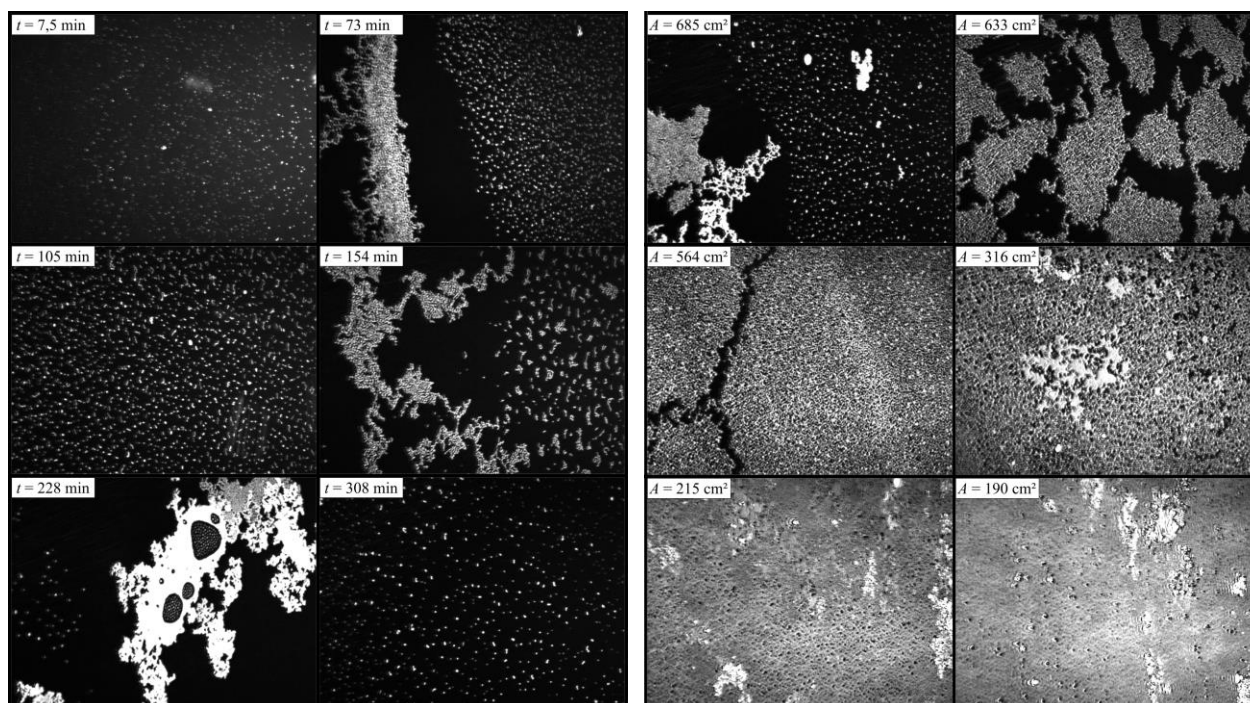


Abb. A89a, b: Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der **(a, links)** Netzwerkbildung und **(b, rechts)** Kompression; $c_{Grzfl.}(NCS) = 1,96 \text{ Molekülenm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

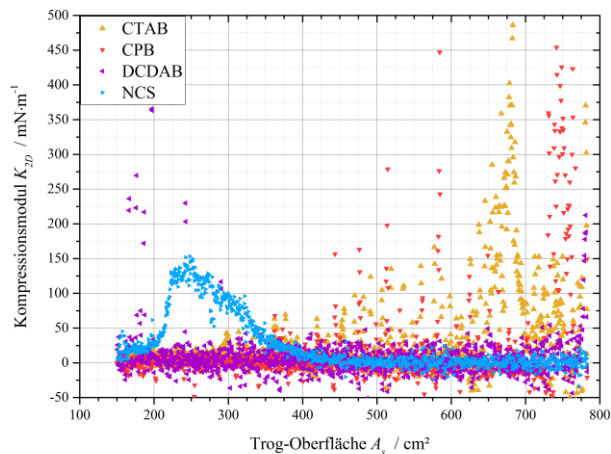


Abb. A90: Kompressionsmodul in Abhängigkeit der Fläche während der Kompression für verschiedene Tenside;
 $c_{Grzfl.}(Tensid) = 1,96 \text{ Moleküle}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

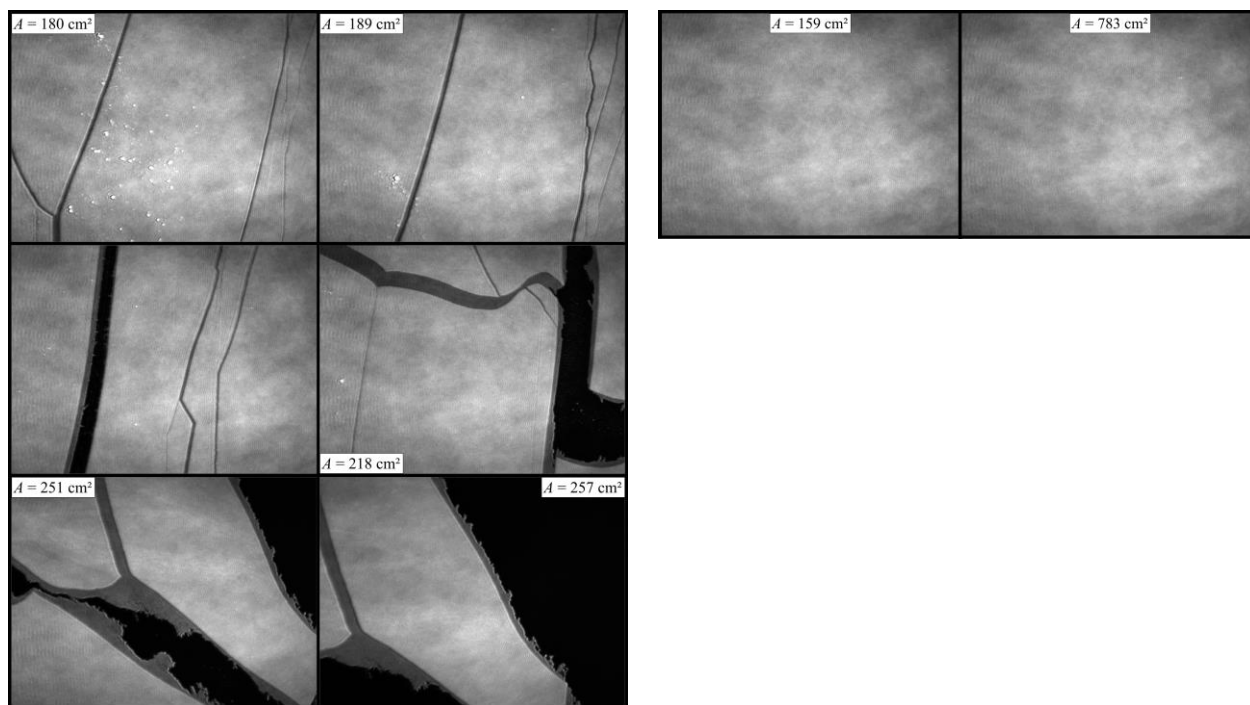


Abb. A91a, b: Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie für (a, links und b, rechts) zwei unterschiedliche
 Expansionsexperimente; $c_{Grzfl.}(CPB) = 1,96 \text{ Molekülen}\cdot\text{nm}^{-2}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$

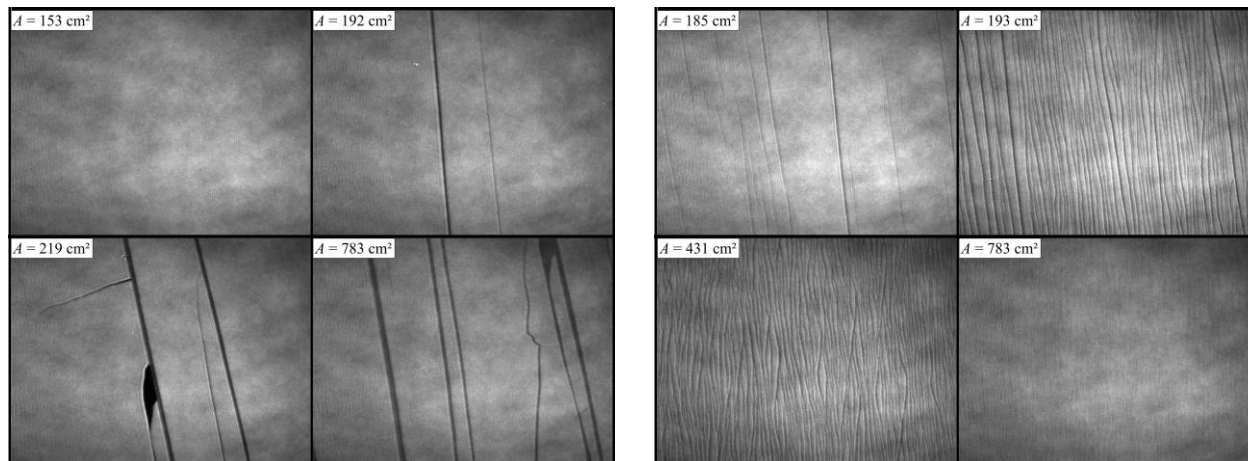


Abb. A92a, b: Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie für (a, links und b, rechts) zwei unterschiedliche Expansionsexperimente; $c_{Grzfl.}(DCDAB) = 1,96$ Molekülenm⁻², $[Ce(SO_4)_2] = 1,0$ mmol·l⁻¹

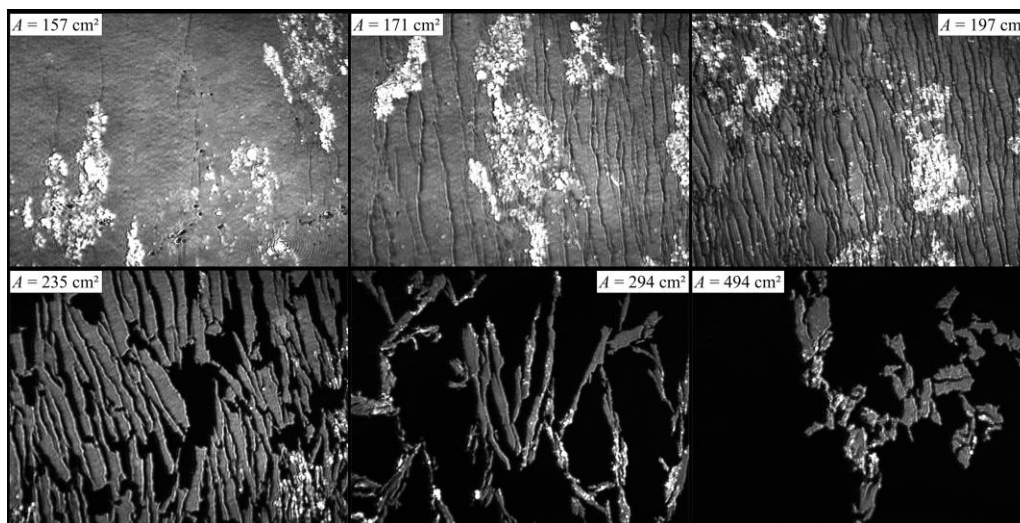


Abb. A93: Aufnahmen per BREWSTER-Winkel-Mikroskopie während der Expansion; $c_{Grzfl.}(NCS) = 1,96$ Molekülenm⁻², $[Ce(SO_4)_2] = 1,0$ mmol·l⁻¹

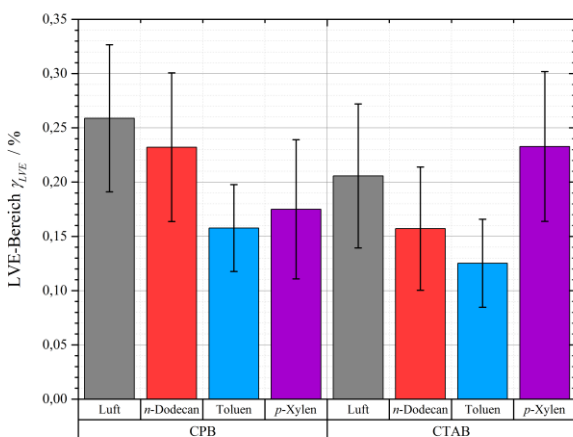


Abb. A94: Linear-viskoelastische Bereiche in Abhängigkeit der organischen Phase für verschiedene Tenside; $c_{Grzfl.}(Tensid) = 195,58$ Molekülenm⁻², $[Ce(SO_4)_2] = 1,0$ mmol·l⁻¹

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)