

**Physikalische Eigenschaften anionischer Tensidsysteme mit
zweiwertigen Gegenionen und ihre Mischungen mit zwitter-
ionischen Tensiden und Cotensiden**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Reiner Beck
aus Stadtsteinach

2004

Vollständiger Abdruck der vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

Abgabe der Arbeit: 1. März 2004

Wissenschaftliches Kolloquium: 19. Juli 2004

Prüfungsausschuß:

Prof. Dr. H. Hoffmann (Erstgutachter)

Prof. Dr. M. Ballauf (Zweitgutachter)

Prof. Dr. H. Alt (Vorsitzender)

Prof. Dr. A. Müller

Prof. Dr. C. Unverzagt

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von Juni 1998 bis September 2003 am Lehrstuhl Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hoffmann durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann möchte ich für die Überlassung der interessanten Thematik, für seine stete Diskussionsbereitschaft und seine vielen Anregungen und Ideen danken.

Desweiteren möchte ich allen Lehrstuhlmitgliedern für die angenehme Atmosphäre und inspirierende gute Zusammenarbeit danken. Hierbei gilt besonders herauszuheben Herr Priv. Doz. Dr. M. Gradzielski, Herr Dr. K. Horbascheck, Herr Dr. R. Abdel-Rahem und Frau A. Fischer für die Unterstützung bei der Neutronenkleinwinkelstreuung, der Anfertigung der TEM-Aufnahmen und der NMR-Messungen. Weiteren besonderen Dank gebührt den langjährigen Stützen des Lehrstuhls K. H. Lauterbach, U. Meyer, C. Bächer, R. Hammel und C. Thunig.

Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle meine Laborkollegen, die mich in all den Jahren mit Rat und Tat zur Seite standen, als da wären: Dr. M. Müller, Dr. F. Witte, Dr. S. Holzheu, O. Dürrschmidt, Dr. S. Schmölzer und die schon erwähnte A. Fischer.

Ein besonderer Dank außerhalb des Lehrstuhls gebührt auch Frau A. Kolesnikova, S. Forero, Dr. D. Kolovos-Vellianitis, Ch. Münch und Frau B. Köhler für die „fachliche“, „logistische“, „sportliche“ und „seelsorgerliche“ Unterstützung während dieser Arbeit.

Schließlich möchte ich meinen Eltern danken für die nicht „nur“ finanzielle Unterstützung während meines Studiums.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1. Phasenverhalten anionischer Tenside und der Einfluß der Gegen- ionenladung	4
2.1.1. Phasenverhalten von Tensiden	4
2.1.2. Einfluß der Gegenionenladung auf das Phasenverhalten anionischer Tenside	9
2.2. Krafft Temperatur und kritische Mizellbildungskonzentration (cmc)	12
2.2.1. Die Krafft-Temperatur T_K	12
2.2.2. Die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc)	12
2.3. Leitfähigkeitsmessung	14
2.4. Oberflächenspannung	18
2.5. Rheologie	19
2.6. Elektrodoppelbrechung (EDB)	22
2.7. Wärmeflußkalorimetrie (DSC)	27
2.8. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	28
2.9. Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	30
2.10. Deuteronen-NMR-Spektroskopie	32
3. Methoden und Substanzen	35
3.1. Probenpräparation	35
3.2. Leitfähigkeitsmessung	35
3.3. Oberflächenspannung	36
3.4. Rheologie	36
3.5. Elektrodoppelbrechung	37

3.6.	Wärmeflußkalorimetrie	38
3.7.	Transmissionselektronenmikroskopie	38
3.8.	Neutronenkleinwinkelstreuung	38
3.9.	Deuteronen-NMR-Spektroskopie	39
3.10.	Verwendete Chemikalien	40
4.	Experimenteller Teil	44
4.1.	Calciumalkyl- α -sulfonsäuremethylester	44
4.1.1.	Physikalische Eigenschaften der Tenside und Synergien in Tensidmischungen	45
4.1.2.	Das ternäre System $\text{Ca}(\text{C}_x\alpha\text{-MES})_2/\text{n-Hexanol/Wasser}$ ($x= 12, 14$)	50
4.1.3.	Das ternäre System $\text{Ca}(\text{C}_x\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG/Wasser}$ ($x= 12, 14$)	54
4.1.4.	Die L_3 -Phase und ihre makroskopischen Eigenschaften	68
4.1.4.1.	Die klassische L_3 -Schwammphase	68
4.1.4.2.	Physikalische Eigenschaften der neuartigen L_3 -Phase	72
4.1.4.3.	Der Phasenübergang L_α/L_3	79
4.1.5.	Das quaternäre Tensidsystem $\text{Ca}(\text{C}_x\alpha\text{-MES})_2/\text{TDMAO/Cotensid/Wasser}$ ($x= 12, 14$)	85
4.1.5.1.	Phasenverhalten des Systems 25 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/$ 50 mM TDMAO/n-Hexanol/Wasser	85
4.1.5.2.	Phasenverhalten des Systems 25 mM $\text{Ca}(\text{C}_{12}\alpha\text{-MES})_2/$ 50 mM TDMAO/n-Hexanol/ Wasser	87
4.1.5.3.	Phasenverhalten des Systems 25 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/$ 50 mM TDMAO/EHG/ Wasser	88
4.2.	Calciumdodecylsulfat	91
4.2.1.	Physikalische Eigenschaften und bisherige Forschungsergebnisse	91
4.2.2.	Das ternäre System $\text{Ca}(\text{DS})_2/\text{EHG/Wasser}$	92
4.2.3.	Das ternäre System $\text{Ca}(\text{DS})_2/\text{PPA/Wasser}$	102

4.2.4.	Das ternäre System Ca(DS) ₂ /kurzkettiges Cotenside/Wasser	105
4.3.	Magnesiumdodecylsulfat	109
4.3.1.	Physikalische Eigenschaften und bisherige Forschungsergebnisse	109
4.3.2.	Das ternäre System Mg(DS) ₂ /EHG/Wasser	109
4.3.3.	Das ternäre System Mg(DS) ₂ /kurzkettiges Cotenside/Wasser	122
4.3.4.	Das quartanäre System Mg(DS) ₂ /DDMAO/EHG/Wasser	124
4.3.5.	Das System Mg(DS) ₂ /DDMAO/EHG/n-Hexanol/ Wasser	130
4.3.5.1.	Variables Tensidverhältnis bei konstantem Verhältnis n-Hexanol:EHG = 1:1	131
4.3.5.2.	Variables Cotensidverhältnis bei konstantem Ver- hältnis Mg(DS) ₂ :DDMAO = 1:9	139
4.4.	Calciumdodecylethoxysulfat	143
4.4.1.	Calciumdodecylethoxysulfat im Gemisch mit den zwitterionischen Tensiden TDMAO und Tetradecylbetain	142
4.4.2.	Das ternäre System Ca(DES) ₂ /EHG/Wasser	147
5.	Zusammenfassung – Summary	149
5.1.	Zusammenfassung	149
5.2.	Summary	152
6.	Literatur	155

1. Einleitung

Calcium und Magnesium gehören zu den zehn häufigsten Elementen auf der Erde und sind zu 3,39% bzw. 1,94% am Aufbau der Erdkruste beteiligt [1]. Wegen ihrer hohen Reaktivität kommen sie jedoch nicht frei, sondern nur im kationisch gebundenen Zustand vor, vorwiegend als Carbonate, Silicate, Sulfate, Phosphate und Halogenide. Als mehrwertige Ionen sind Ca^{2+} und Mg^{2+} für nahezu alle Lebewesen lebensnotwendig und kommen dementsprechend überall in der Natur vor. Diese beiden Ionen sind es auch, die den Härtegrad des Wassers ausmachen. Für die Waschmittelindustrie stellten sie für lange Zeit ein großes Problem dar. Sie bilden in Wasser, zusammen mit Kohlendioxid, schwerlösliche Carbonate [2], die zu einer Reihe von Problemen im Waschprozeß führen. Zum einen bilden sich Verkrustungen auf dem zu reinigenden Gewebe und zum anderen lagern sie sich an den Leitungen und Rohrsystemen der Waschmaschine ab [3]. Um beidem entgegenzuwirken wurden Entkalker entwickelt, die die Bildung von Carbonaten verhindern sollten. Hierzu verwendete man zuerst Phosphate, die später jedoch durch die effektiveren Zeolithe ersetzt wurden.

Bei ionischen Tensiden existiert jedoch noch ein weiteres schwerwiegendes Problem, das durch sogenanntes „hartes“ Wasser hervorgerufen werden kann. Anionische Tenside mit einwertigen Gegenionen wie Natrium- oder Ammoniumdodecylsulfat, die zu den gebräuchlichsten und meistverwendeten Waschmitteln gehören, bilden mit zweiwertigen Gegenionen bei niedrigen Temperaturen schwerlösliche Niederschläge. Dies setzt die Effizienz des Waschmittels enorm herab. Das ausgefallene Tensid kann keinen Beitrag mehr zum Waschprozeß leisten [4]. Der Mehrverbrauch an Tensiden verursacht daher sowohl ökonomisch als auch ökologisch einen höheren Aufwand, den es zu vermeiden gilt.

Zum einen konnte man dem durch eine Erhöhung der Waschtemperatur entgegen wirken. Ab einer bestimmten Temperatur, der sogenannten Krafft-Temperatur, geht das ausgefallene Präzipitat wieder in Lösung. Zum anderen läßt sich das Löslichkeitsverhalten durch Zusatz von Additiven beeinflussen, die ähnlich wie eine Temperaturveränderung Einfluß auf die Gestalt der verschiedenen Tensidaggregate nehmen und somit eine Herabsetzung des Krafftpunktes bewirken.

An diesem Punkt setzt diese Arbeit an, die es sich zur Aufgabe gemacht hat, das Phasenverhalten und die physikalischen Eigenschaften von verschiedenen anionischen

Tensiden mit zweiwertigen Gegenionen im Gemisch mit Cotensiden und zwitterionischen Tensiden zu untersuchen.

In den letzten 30 Jahren wurde eine Vielzahl von Tensiden mit mehrwertigen Gegenionen bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht [5-8]. Die anfängliche Vermutung, daß es sich wegen der geringen Löslichkeit um Systeme mit einem relativ einfachen Phasenverhalten handelt, erwies sich schon nach kurzer Zeit als falsch. Es ist gelungen in zweiwertigen Systemen ein ebenso vielfältiges Phasenverhalten nachzuweisen, wie in einwertigen Systemen, wenngleich dennoch charakteristische Unterschiede zwischen den beiden Tensidsystemen existieren.

Aufgrund der stärkeren Bindung der zweiwertigen Ionen zur Tensidmembranoberfläche ist die sogenannte Sternschicht der elektrostatischen Doppelschicht relativ dünn. Die diffuse Doppelschicht besitzt deshalb nicht so viele Ladungsträger wie die eines einwertigen Gegenions. Das Verhalten der Calcium- bzw. Magnesiumtenside entspricht deshalb eher dem ungeladener bzw. zwitterionischer Tenside.

In dieser Arbeit wurden Calcium- und Magnesiumverbindungen verschiedener anionischer Tenside untersucht. Dabei handelte es sich um Alkylmethylestersulfonate, Dodecylsulfat und Dodecylethoxysulfat, die sich charakteristisch im Aufbau ihrer Kopfgruppe unterscheiden. Von besonderem Interesse war hier ihr Verhalten in Mischung mit zwitterionischen Tensiden wie Tetradecyldimethylammoniumoxid (TDMAO) oder Tetradecylbetain.

Ein weiterer wichtiger Punkt dieser Arbeit war die Untersuchung des Phasenverhaltens dieser Tenside mit sogenannten Cotensiden. Cotenside sind Moleküle, die ähnlich wie Tenside einen relativ amphiphilen Molekülaufbau besitzen, jedoch im Gegensatz zu diesen eine geringere Löslichkeit in Wasser aufweisen. Diese liegt unterhalb ihrer Mizellbildungskonzentration (cmc) und führt dazu, daß Cotenside für sich alleine nicht in der Lage sind, Aggregate zu bilden. In Anwesenheit von Tensiden werden sie jedoch in die Grenzfläche der Tensidaggregate eingebaut und beeinflussen deren Gestalt [9-12]. Ein Beispiel für Cotenside bildet die Gruppe der Alkohole, die einen hydrophoben Alkylrest und eine hydrophile polare OH-Gruppe besitzen. Gut wasserlösliche kurzkettige Alkohole (Ethanol bis Butanol) werden wegen ihrer kurzen Alkylkette bevorzugt in die Oberfläche von Mizellen eingebaut, was deren effektive Oberfläche vergrößert, die Mizellbildung an sich aber eher verhindert und zu kleineren Aggregaten führt [13-15]. Wasserunlösliche, länger-kettige Alkohole (Hexanol bis

Oktanol) werden aus geometrischen Gründen eher in die Mizellen eingebaut, was den mittleren Kopfgruppenplatzbedarf in der Mizelle verkleinert und zu einer verringerten Oberflächenkrümmung führt [16, 17]. Auf diese Weise kann es gelingen, die Krümmung der Tensidmembran beliebig einzustellen und so können schon bei geringen Tensidkonzentrationen neben kugel- oder stäbchenförmigen Mizellen auch klassische lamellare Phasen, Vesikelphasen und Schwammphasen erzeugt werden [18-21]. Im vorliegenden Fall wurde neben n-Hexanol, als Beispiel eines mittelkettigen Alkohols, noch eine Reihe anderer kurzkettig verzweigter Alkohole verwendet. Ein besonders interessantes Verhalten der anionischen Tenside wurde jedoch mit dem stark verzweigten Ethylhexylmonoglycerinether (EHG) und dem ebenso sterisch anspruchsvollen 1-Phenylpropylamin (PPA) festgestellt.

Im Verlauf der Untersuchungen wurde eine Reihe interessanter Phänomene entdeckt. Neben den erwarteten Phasenfolgen und Synergien in gemischten Tensidsystemen wurde eine neuartige L_3 -Phase in den Systemen mit stark verzweigten Cotensiden gefunden, deren Auftreten und Verhalten stark überraschte. Ihre Untersuchung nimmt einen Großteil dieser Arbeit in Anspruch.

Auch das System Calciumdodecylethoxysulfat im Gemisch mit EHG weist diese ungewöhnliche L_3 -Phase auf. Mit dem zwitterionischen Tensid Tetradecylbetain bildet es ein interessantes Phasenverhalten, in dem ein neuartiges, isotropes L_x -Gebiet auftritt, das von zwei lamellaren Gebieten umschlossen ist.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Phasenverhalten anionischer Tenside und der Einfluß der Gegenionenladung

2.2.1. Phasenverhalten von Tensiden

Mizellen:

Bei Tensiden handelt es sich um oberflächenaktive amphiphile Moleküle, bestehend aus einem hydrophoben und hydrophilen Anteil [22]. An Grenzflächen bilden sie dicht gepackte Einschichtsysteme. Im Lösungsinnen entstehen oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) typische Aggregate, sogenannte Mizellen. Diese können als Grenzschicht innerhalb der Lösung aufgefaßt werden.

Die Selbstaggregation ionischer Tensidmoleküle wird vorwiegend durch ihre hydrophoben Wechselwirkungen verursacht. Ihre elektrostatischen Eigenschaften hingegen schwächen eher deren Stabilität [23]. Die hydrophilen Kopfgruppen werden vom Lösungsmittel solvatisiert und tragen zur Löslichkeit der mizellaren Struktur bei. Die hydrophoben Alkylgruppen befinden sich im Inneren der Aggregate, abgegrenzt durch die Kopfgruppen, ohne jeglichen Kontakt mit den Lösungsmittelmolekülen.

Treten nun diese Mizellen in Kontakt mit Ölen oder anderen hydrophoben Flüssigkeiten, werden jene in das Innere der Mizellen eingebaut und solubilisiert. Auf diese Art und Weise bilden sich Mikroemulsionströpfchen. Die Krümmung dieser Tröpfchen hängt eng mit der Grenzflächenspannung des Systems zusammen [24]. Dem Minimum der Grenzflächenspannung entspricht ein Maximum der Solubilisationsfähigkeit [25, 26]. Abhängig von Art, Ladung und Konzentration des Tensids hat Israelachvili [27] auf Grund geometrischer Überlegungen eine einfache Theorie zur Beschreibung der unterschiedlichen Aggregationsformen von Tensiden in wässriger Lösung gefunden. Die letztendliche Gestalt der Mizellen wird durch den sogenannten Packungsparameter bestimmt, der sich aus dem Volumen der Kohlenwasserstoffkette (V_t), deren Länge (l_0) und des Kopfgruppenplatzbedarfs (a_0) abschätzen läßt:

Kugelmizelle: $\frac{V_t}{a_0 l_0} \leq \frac{1}{3}$

Stäbchenmizelle: $\frac{V_t}{a_0 l_0} \leq \frac{1}{2}$

Scheibchenmizellen: $\frac{V_t}{a_0 l_0} \leq 1$

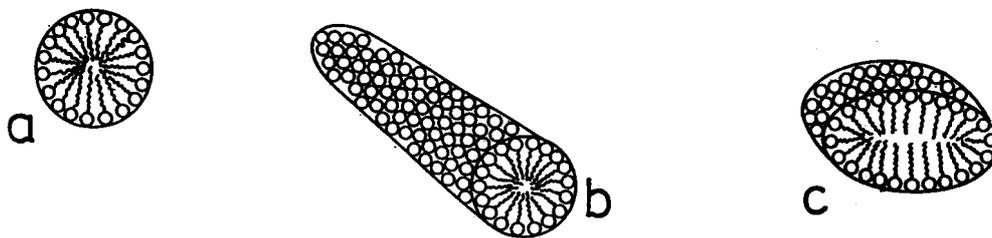


Abb. 2.1.: Mizellare Strukturen: a) Kugelmizelle b) Stäbchenmizelle c) Scheibchenmizelle

Die mizellare Phase wird auch L_1 -Phase genannt. Für Packungsparameter größer 1 existieren inverse Strukturen.

Während l_0 und V_t durch die Struktur der Alkylkette gegeben ist, wird der Faktor a vom Platzbedarf der Kopfgruppe des Tensids bestimmt. Handelt es sich um ein ionisches Tensid, so sind auch die elektrostatischen Wechselwirkungen, und bei sterisch anspruchsvollen Kopfgruppen, auch die sterischen Abstoßungskräfte, zu berücksichtigen. Daher ist der Faktor a meist auch sehr viel größer als der berechnete Kopfgruppenquerschnitt. Wegen der elektrostatischen Abstoßung erwartet man bei ionischen Systemen Kugelmizellen. Erhöht man jedoch die Tensidkonzentration, steigt ebenso die Ionenstärke in der Lösung. Es kommt zur Abschirmung der Ladungen auf der Kopfgruppe und damit zur Unterdrückung der Abstoßungskräfte, damit zur Erniedrigung des Faktors a und zur Erhöhung des Packungsparameters. Stäbchenmizellen werden gebildet [28].

Bei weiterer Erhöhung der Konzentration sind amphiphile Moleküle nicht nur in der Lage, Monoschichten zu bilden, sondern auch Doppelschichten. Abhängig von den Eigenschaften

des Systems kann man auch hier verschiedene Strukturen unterscheiden. Jedoch kann die Theorie des Packungsparameters von Israelachvili die verschiedenen Strukturen dieser Doppelmembranen nicht ausreichend genug erklären. Nachfolgend sollen diese kurz beschrieben werden.

Die klassische lamellare Phase

Die klassische lamellare Phase, auch $L_{\alpha h}$ -Phase genannt, besteht, wie der Name schon sagt, aus einer zweischichtigen Lamelle, bei der die hydrophoben Ketten des Tensids ins Innere der Lamelle ragen, während die hydrophilen Kopfgruppen die Außenseite bilden. Die Lamellendicke liegt gewöhnlich zwischen 20 und 50 Å und hängt stark von der Länge der Alkylkette ab. Der Abstand zwischen den einzelnen Lamellen kann bis auf 6000 Å anwachsen, je nachdem um welches System es sich handelt und wieviel Lösungsmittel oder Cotensid darin enthalten ist.

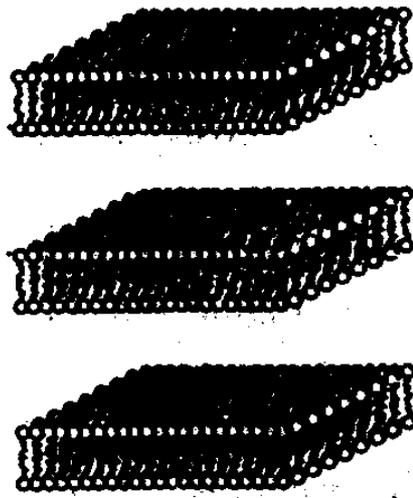


Abb. 2.2.: Schema der klassischen lamellaren Doppelschicht

Andere Tenside und Cotenside werden in die Membran eingebaut und beeinflussen damit deren Eigenschaften. Öle werden, ähnlich wie bei den Mizellen im Inneren, also zwischen den Schichten, angereichert, was zur Aufweitung der Lamellendicke führt. Zwischen gekreuzten Polfiltern existiert Doppelbrechung, die ein für diese Phase typisches Muster aufweist. Die Viskosität ist relativ niedrig, was darauf zurückzuführen ist, daß die Doppelschichten bei Einwirkung äußerer Kräfte aneinander abgleiten. Trotzdem besitzt diese Phase viskoelastische Eigenschaften. Eine spektakuläre Eigenschaft dieser Phase tritt auf, wenn die Abstände der einzelnen Schichten im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegen. Bei

Bestrahlung mit weißem Licht erkennt man dann ein markantes Schillern, was diesen Lösungen auch zu ihrem Namen, nämlich Schillerphasen, verholfen hat [29].

Die Vesikel Phase

Im Gegensatz zur klassisch lamellaren Phase sind Vesikel kugelförmige Gebilde, bei denen sich sowohl im Inneren als auch außerhalb der Kugel das Lösungsmittel befindet. Man unterscheidet zwischen unilamellaren Vesikeln, bestehend aus einer Doppelschicht, und multilamellaren Vesikeln, bei denen mehrere Doppelschichten wie bei einer Zwiebel ineinander verschachtelt sind. Diese Phase, auch L_{ol} -Phase genannt, ist zwischen gekreuzten Polarisatoren doppelbrechend, jedoch weist sie im Gegensatz zur klassisch lamellaren Phase ein typisches Schlierenmuster auf. Sie ist von höherer Viskosität, ebenfalls viskoelastisch und besitzt mitunter eine Fließgrenze.

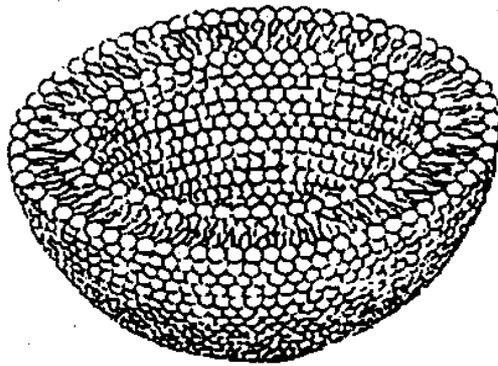


Abb. 2.3.: Schema einer unilamellaren Vesikel

Die Schwamm Phase

Die Schwamm- oder auch L_3 -Phase ist eine bikontinuierliche Phase, deren Struktur, wie der Name schon sagt, einem Schwamm ähnelt. Eine genauere Betrachtung der Struktur und der Eigenschaften dieser Phase soll aus gegebenem Anlaß an anderer Stelle dieser Arbeit erfolgen. Vorerst sei lediglich darauf hingewiesen, daß es sich um eine isotrope, niedrig viskose, unter Scherung doppelbrechende Phase handelt, deren Struktur in Abb. 2.4. gezeigt ist.

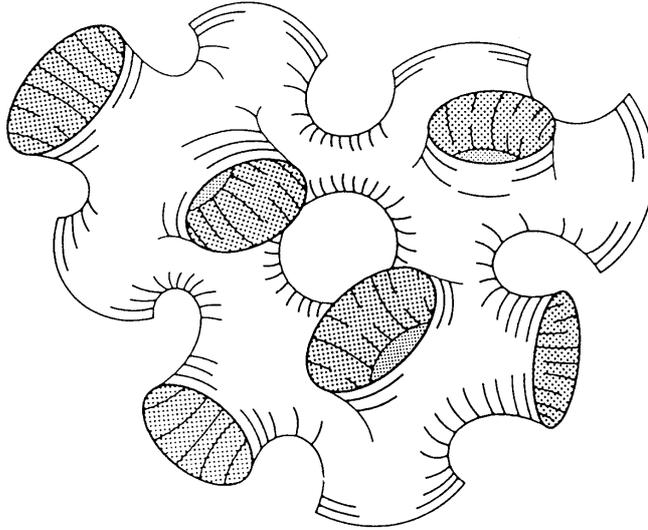


Abb. 2.4.: Schema einer klassischen Schwammphase

All den Bilayer-Strukturen ist gemein, daß sie thermodynamisch stabil sind. Wegen der unterschiedlichen Eigenschaften und Strukturen sind von verschiedensten Autoren unterschiedliche Ansätze gemacht worden, das Zustandekommen und Verhalten dieser Phasen zu erklären. Hierbei entwickelte Helfrich ein Modell, um bei der Verformung einer planaren Doppelschicht die Biegeenergie derselben zu berechnen. Er verwendete dabei die bei einer Membran grundsätzlich möglich auftretenden Krümmungen c_1 und c_2 , wobei die Summe c_1+c_2 die Hauptkrümmung und das Produkt $c_1 \cdot c_2$ die Gauß Krümmung darstellt. Die Biegeenergie F pro Flächeneinheit ist dann gegeben durch:

$$\frac{F}{dA} = \int \left(-\kappa c_0 (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} \kappa (c_1 + c_2)^2 + \bar{\kappa} c_1 \cdot c_2 \right) \quad (1)$$

wobei κ das Hauptbiegemodul, $\bar{\kappa}$ das Gaußsche Krümmungsmodul, c_0 die spontane Krümmung und dA das Oberflächenelement wiedergibt. Die Struktur der Membran wird von κ und $\bar{\kappa}$ bestimmt.

Die Module κ und $\bar{\kappa}$ wiederum können durch Variation der Oberflächenladungsdichte auf der Membran oder durch Veränderung der Debye-Länge, die man durch die Ionenstärke des Systems steuern kann, beeinflusst werden. Mit der Debye-Hückel- [30, 31] bzw. Poisson-

Boltzmann-Annäherung [32, 33] können beide Möglichkeiten der Veränderung abgeschätzt werden. Helfrich et al. [34] stellte fest, daß ein Anstieg der Ladungsdichte auf der Membranoberfläche die Vesikelbildung unterstützt, während eine Erhöhung der Ionenstärke diesen Effekt abschwächt und die Schwammphase bevorzugt gebildet wird. Auf Basis des Helfrichschen Krümmungsmodells beschrieb Lipowski [35] sowohl mögliche Konformationen der Doppelschichtmembran als auch die Formveränderung und Transformation von Vesikeln. Zur Berechnung führte er ein Kopplungsmodell für Doppelschichten ein, das dem zusätzlichen Beitrag der Flächendifferenz zweier Einfachschichten für unterschiedliche Strukturen Rechnung trug[36]. Cates [37] benutzte das Krümmungsmodell, um Voraussagen über die Stabilität von uni- und multilamellaren Vesikeln zu machen. Oberhalb einer bestimmten Überlappungskonzentration entstehen multilamellare Vesikel, die bei weiterer Konzentrationserhöhung einen Übergang zur klassischen L_{oh} -Phase vollführen. Morse [38, 39] entwickelte ein Modell für Vesikel, das Helfrichs Überlegungen zur Biegeenergie [40] auf die Vesikeldoppelschicht anwendete. Dieses Modell behält seine Gültigkeit sowohl bei entropisch stabilisierten Vesikeln [41], als auch bei enthalpisch stabilisierten Vesikeln, die aus gegensätzlich geladenen Tensidsystemen gebildet werden, in denen die Vesikelgröße nahezu unabhängig von der Tensidkonzentration ist [21, 42]. Auf dem Feld der statistischen Thermodynamik entwickelte Rusanov [43] einen Ansatz, die Stabilität von Vesikeln zu erklären. Safran [44] zeigte die Möglichkeit einer spontanen Vesikelbildung in gemischten Tensidsystemen, bestehend aus kat- und anionischen Tensiden. Er betrachtete die Biegeelastizität in der aus gemischten Tensidsystemen bestehenden Doppelschichtmembran und zeigte theoretisch auf, daß die Wechselwirkungen zwischen den geladenen Kopfgruppen zu einer energetischen Stabilisierung der gemischten Vesikel führt.

2.1.2 Einfluß der Gegenionenladung auf das Phasenverhalten anionischer Tenside

Die Entwicklung der DLVO-Theorie bedeutete im letzten Jahrhundert einen Meilenstein für die Kolloidwissenschaft. Das Verständnis empirisch gefundener Regeln, die gute bis sehr gute Voraussagen für das Phasenverhalten eines geladenen Systems treffen konnten, konnte sich erst ab diesem Zeitpunkt entwickeln. Zu diesen Regeln gehört auch die Schultze-Hardy Regel, bei der die kritische Koagulations-Konzentration in einer invers proportionalen Abhängigkeit

zur sechsten Potenz der Gegenionenwertigkeit gefunden wurde. Andererseits war aber zur damaligen Zeit das Interesse zur Untersuchung ionischer Tenside mit mehrwertigen Gegenionen eher gering. Der Hauptgrund ist wohl darin zu sehen, daß bei den damals benutzten Seifen die Krafft-Temperatur bei mehrwertigen Gegenionen um ein vielfaches höher war als bei den entsprechenden monovalenten Salzen. So besitzt die klassische Seife mit einer Carboxylat-Gruppe als Kopfgruppe bei bivalenten Gegenionen Krafft-Temperaturen oberhalb 100°C, was eine Untersuchung in wässrigen Systemen sehr behindert.

Eine Erhöhung der Ladung des Gegenions von 1 auf 2 verursacht eine dramatische Veränderung der elektrostatischen Wechselwirkungen und damit verbunden ebenfalls eine starke Veränderung im Phasenverhalten [45, 46].

Zur allgemeinen Beschreibung des elektrostatischen Effekts und der elektrischen Doppelschicht benutzt man am besten die Poisson-Boltzmann-Beziehung, um den Unterschied zwischen einwertigen und zweiwertigen Gegenionen aufzuzeigen. Eine zentrale Rolle spielt dabei die sogenannte Debyelänge κ^{-1} :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \sum_i z_i^2 c_i \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

In dieser Gleichung ist e die Elementarladung, $\epsilon_r \epsilon_0$ die dielektrische Permittivität des Lösungsmittels, c_i die Konzentration des Stoffes i und z_i dessen Ladung. Wegen des Faktors z_i^2 in Gl. (2) ist die Debyelänge bei zweiwertigen Gegenionen kürzer und damit die Wechselwirkung der Aggregate schwächer und von kürzerer Reichweite. Der Zusammenschluß solcher Tensidmoleküle führt daher zu einer hohen Oberflächenladungsdichte dieser Aggregate und damit zu starken repulsiven elektrostatischen Kräften. Der Beitrag der elektrostatischen freien Energie ist hier dann weniger positiv als bei einwertigen Gegenionen.

Nimmt man idealerweise eine planare geladene Oberfläche mit der Oberflächenladungsdichte σ und eine z:z Elektrolytlösung der Konzentration c an, dann kann die elektrostatische freie Energie im sogenannten Gouy-Chapman-Fall wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{G}{A} = \frac{2k_B T \sigma}{ze} \left(\ln \left(S + (S^2 + 1)^{\frac{1}{2}} \right) + \frac{1}{S} - \frac{(S^2 + 1)^{\frac{1}{2}}}{S} \right) \quad (3)$$

mit $S = \sigma (8k_B T c \epsilon_r \epsilon_0)^{-0.5}$.

Da nun eine Verdopplung der Gegenionwertigkeit von 1 auf 2 nicht nur eine Verringerung der Debyelänge, sondern auch ein Absinken der elektrostatischen Wechselwirkungen und effektiv sogar eine Halbierung der Wechselwirkungsreichweite zur Folge hat, muß auch bedacht werden, daß in flüssigkristallinen Systemen diese Gegenionen die einzig vorkommenden Ladungsträger sind. In diesem Fall ist die Verwendung der Debyelänge nicht weiter ratsam, da nun die elektrostatischen Kräfte weitreichender sind und nicht mehr exponentiell abfallen. Die Kräfte zwischen zwei planaren Oberflächen werden beschrieben mit:

$$\frac{F}{A} = \frac{2k_B T \epsilon_r \epsilon_0}{z^2 e^2} \left(\frac{S_1}{d} \right)^2 \quad (4)$$

wobei S_1 :

$$S_1 \tan S_1 = \frac{z^2 e^2 |\sigma| d}{2k_B T \epsilon_r \epsilon_0} \quad (5)$$

ist, σ die Raumladungsdichte und d den Schichtabstand wiedergibt. Die Kraft in Gl. (4) ist letztendlich für das Schwellen der lamellaren Phase verantwortlich [47].

2.2. Krafft-Temperatur und kritische Mizellbildungskonzentration (cmc)

2.2.1. Die Krafft-Temperatur T_K

Der Krafftpunkt für mizellare Lösungen ist als Tripelpunkt definiert, an dem ein Gleichgewicht zwischen dem festen hydratisierten Tensid, den Mizellen und einzelnen Tensidmolekülen vorliegt. Demzufolge ist die cmc oberhalb des Krafftpunkts kleiner als die Solubilität des Tensides. Am Krafftpunkt ist sie gleich und unterhalb des Krafftpunkts größer.

In Salzen anionischer Tenside mit mehrwertigen Gegenionen tritt oftmals das Problem auf, daß die Krafft-Temperatur T_K sehr viel höher als die Raumtemperatur ist und deshalb das Tensid im nicht gelösten Zustand vorliegt. Der bestimmende Faktor für die Größe der Krafft-Temperatur sind die Bindungskräfte im Tensidkristall. Bei zwei- oder mehrwertigen Gegenionen existieren starke attraktive elektrostatische Wechselwirkungen im Kristall, die kaum bis überhaupt nicht durch die Solvatationsenergie beim Lösen des Tensids überwunden werden können. Die attraktiven Wechselwirkungen werden sogar noch verstärkt, wenn die Ladungen am Tensid lokalisiert sind und keinerlei sterische Behinderungen vorliegen. Auf diese Weise steigt die Stabilität des Kristalls mit steigender Kettenlänge des Tensids. Treten jedoch Doppelbindungen oder Substituenten an der Tensidkette auf, stört das die Packung des Kristalls und es kommt zu dessen Destabilisierung.

Diese Effekte macht man sich zur Senkung der Krafft-Temperatur zu nutze. Um diese nämlich in einer moderaten Größenordnung trotz mehrwertiger Gegenionen zu halten, benutzt man entweder Tenside mit kürzeren Alkylketten [48, 49] oder welche, deren Ketten verzweigt sind [50, 51]. Eine elegante Lösung ist außerdem der Einsatz von Cotensiden oder Tensidmischungen [52], der ebenso die Packungsstruktur des Tensidkristalls stört. Durch Einbau von Ethylenoxid-Gruppen zwischen Alkylkette und ionischer Kopfgruppe [53, 54] kann durch die damit verbundene Delokalisierung der Ladung ebenfalls eine Selbstaggregation der Tenside in Lösung erleichtert werden.

2.2.2. Die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc)

Die Triebkraft einer ionischen Tensidlösung zur Ausbildung mizellarer Strukturen liegt in den hydrophoben Wechselwirkungen ihrer Schwanzgruppen begründet. Dem wirken die

elektrostatischen Abstoßungskräfte der Kopfgruppen entgegen. Quantitativ läßt sich dieser Zusammenhang folgendermaßen beschreiben:

$$RT \ln cmc \approx \Delta G_0^{Mizelle} \quad (6)$$

mit:

$$\Delta G_0^{Mizelle} = \Delta G_0^h + \Delta G_0^{el} \quad (7)$$

hier ist ΔG_0^h der hydrophobe Anteil der freien Enthalpie und ΔG_0^{el} der elektrostatische. Letzterer kann mittels der Poisson-Boltzmann Gleichung für kugelförmige Mizellen errechnet werden.

Ein Vergleich zwischen mono- und bivalenten Gegenionen führt zu folgender Gleichung:

$$RT \ln \frac{cmc_1}{cmc_2} = \Delta G_{cmc_1}^{el} - \Delta G_{cmc_2}^{el} \quad (8)$$

cmc_i bezeichnet die kritischen Mizellbildungskonzentrationen der Gegenionen mit der Wertigkeit i .

Wendet man diese Beziehung auf Dodecylsulfat an, so kann man eine recht gute Abschätzung der cmc für zweiwertige Gegenionen in diesem System treffen. Bei Natriumdodecylsulfat liegt die cmc bei ungefähr 8 mM. Die Mizellen besitzen eine Aggregationszahl von rund 60 und einen Radius von ungefähr 2 nm. Die Oberflächenladungsdichte beträgt $0,19 \text{ C/m}^2$. Unter Berücksichtigung von Gl. (3) erhält man für $\Delta G_1^{el} = 12,95 \text{ kJ/mol}$ pro Monomer. Mit Gl. (8) errechnet man nun für zweiwertige Gegenionen eine cmc_2 von 1,67 mM, was einen Abfall der cmc um etwa das 5-fache im Vergleich zum Natriumion entspricht. Die experimentellen Werte liegen zwischen 1,66 und 2,2 mM [54] für verschiedene zweiwertige Ionen. Eine numerische Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung führt zu einem ähnlichen Resultat ($cmc_2=2,4 \text{ mM}$) [55].

Beim Erreichen der cmc bilden sich Mizellen. Diese können die Form von Stäbchen, Kugeln oder Scheibchen besitzen. Werden zuerst Kugelmizellen gebildet, können bei weiterer Konzentrationserhöhung lange stäbchenförmige Mizellen entstehen. Im Verlauf dieses Prozesses muß es aus Gründen der geometrischen Packung der Moleküle zu einer Erhöhung der Oberflächenladungsdichte kommen. Bei zweiwertigen Gegenionen wird dieser Prozeß noch beschleunigt. Das Gleichgewicht zwischen Kugeln und Stäbchen wird hier stark von den Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite zwischen den Gegenionen und Mizellen beeinflusst. Außerdem existiert noch ein weiterer elektrostatischer Effekt, der sehr bestimmend wirkt. Das Innere einer Mizelle besitzt eine sehr niedrige dielektrische Permittivität. Ionen vermeiden es daher, sich in diesem Bereich aufzuhalten. Die weitreichenden Kräfte, die auf das einzelne Ion wirken, können durch ein Modell aus Bildladungen erklärt werden. Viele Gegenionen erzeugen viele Bildladungen. Auf der Mizelloberfläche sind viele monovalente Ladungen fixiert, was wichtige Konsequenzen für die Ausbildung eines Netzsystems hat. Im dielektrischen Medium Wasser ist die Coulomb-Wechselwirkung von bivalenten Ionen doppelt so groß wie bei einfach geladenen. Dieser Kurzreichweiteneffekt ist aber in der Poisson-Boltzmann-Gleichung nicht berücksichtigt. Man sollte also mit einer höheren Affinität einwertiger Gegenionen in der Nähe der Mizelloberfläche rechnen, als durch die Poisson-Boltzmann Gleichung beschrieben wird. Dieser Effekt nimmt auch Einfluß auf die Änderung der freien elektrostatischen Energie beim Kugel-Stäbchen-Übergang.

2.3. Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeitsmessung hat sich als hervorragendes Mittel zur Untersuchung des Phasenverhaltens geladener Tensidsysteme erwiesen. Wie aus dem soeben gesagten hervorgeht, spielen Ladungen und elektrostatische Kräfte für die Struktur von Aggregaten in Lösung eine sehr wichtige Rolle. Demzufolge kann man Phasenübergänge bei Konzentrations- oder Temperaturveränderungen in einem System durch Messung der Leitfähigkeit verfolgen und dadurch sogar Rückschlüsse auf die Struktur der Aggregate ziehen.

Die Leitfähigkeit L selbst ist als Reziprokwert des Ohmschen Widerstands R einer Lösung definiert. Gemessen wird aber die spezifische Leitfähigkeit κ , die über die Zellkonstante $C=d/A$ der Elektrode mit der Leitfähigkeit L zusammenhängt:

$$L = \frac{1}{R} = \kappa \frac{1}{C} = \kappa \frac{A}{d} \quad (9)$$

dabei ist d der Elektrodenabstand und A die Fläche der Elektroden.

Die spezifische Leitfähigkeit κ ist konzentrationsabhängig und errechnet sich aus der molaren Leitfähigkeit Λ_i der Spezies i und deren Konzentration c_i [56-59].

$$\kappa = \sum_i \Lambda_i c_i \quad (10)$$

Λ_i wiederum hängt von der Ladungszahl z_i und der Beweglichkeit u_i der entsprechenden Ionen ab.

$$\Lambda_i = u_i z_i^2 e_0^2 N_A = F u_i z_i^2 e_0 \quad (11)$$

wobei F die Faradaykonstante, e_0 die Elementarladung und N_A die Avogadrozahl ist.

Da nun über die Einstein-Beziehung ein Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient D und Beweglichkeit u besteht, ist natürlich auch die Leitfähigkeit eine Funktion von D ,

$$\text{Einsteinbeziehung: } D = \frac{u}{N_A} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \ln c} \quad (12)$$

wobei μ das chemische Potential darstellt. Da es aber gerade bei geladenen Teilchen zu starken Wechselwirkungen kommt, ist es besser über die Aktivitätskoeffizienten f der Teilchen den kollektiven Diffusionskoeffizienten D_k zu formulieren.

$$D_k = uk_B T \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \right) \quad (13)$$

Mit Hilfe der schon erwähnten Debye-Hückel-Theorie, läßt sich für den Zusammenhang von Aktivitätskoeffizient f_i und Ionenstärke I folgende Beziehung aufstellen:

$$\log f_i = -\frac{0,5z^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad \text{mit} \quad I = 0,5 \sum_i c_i z_i^2 \quad (14)$$

Für kleine Ionenstärken gilt:

$$\log f_i = -0,5z^2\sqrt{I} \quad (15)$$

Das Kohlrausche Quadratwurzelgesetz folgt schließlich als Resultat aus der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit bei kleinen Ionenstärken, wie sie etwa bei der cmc ionischer Tenside vorliegt.

$$\Lambda = \Lambda_\infty - A\sqrt{c} \quad (16)$$

Da nun, wie oben erwähnt, bei der Bildung der Mizellen die Tensidmoleküle assoziieren, kommt es in gleichem Maße zur Reassoziaton der Gegenionen, die dann nur noch innerhalb der elektrischen Doppelschicht an die Tensidaggregate gebunden sind. Dieser Vorgang drückt sich bei der Auftragung von κ gegen die Konzentration in unterschiedlichen Steigungen der

Leitfähigkeit vor und nach der cmc aus. Man kann auf diese Weise die cmc bestimmen und aus dem Verhältnis der Steigungen auch den Assoziationsgrad α abschätzen [56].

Während ein Teil der Gegenionen in der starren elektrischen Doppelschicht fest an die Mizellen gebunden sind, ist der andere Teil in der diffusen elektrischen Doppelschicht mehr oder weniger um die Aggregate frei beweglich, wobei natürlich die Konzentration der Ionen mit der Entfernung zur Membranoberfläche im Inneren der Lösung immer geringer wird. Für die Dicke der diffusen Doppelschicht und damit der Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkungen gibt die Debye-Länge aus Gl. (2) eine gute Abschätzung.

Durch Erhöhung der Ionenstärke des Systems mittels Salzzugabe oder Konzentrationserhöhung des ionischen Tensids verläßt man den Gültigkeitsbereich des Kohlrauschen Gesetzes. Es kommt gleichzeitig zu den oben besprochenen Abschirmungseffekten im geladenen Tensidsystem, dessen Eigenschaften sich dann immer mehr denen des ungeladenen Systems anpassen.

Kommt es nun zur Bildung anderer Strukturformen als Mizellen in der Tensidlösung, ist auch das mit der Leitfähigkeitsmessung festzustellen. Denn nicht nur Art und Konzentration der Ladungsträger ist für die Höhe der Leitfähigkeit verantwortlich, sondern auch Geometrie und Dimension der untersuchten Aggregate. Die relativ frei beweglichen Gegenionen in der mizellaren Phase können in der kontinuierlichen Wasserphase nahezu ungehindert transportiert werden, woraus auch eine relativ hohe Leitfähigkeit resultiert. Kommt man jedoch durch Phasenumwandlung in die lamellare Phase, sinkt der Wert für die Leitfähigkeit dramatisch. Die Tensiddoppelschicht erstreckt sich über das gesamte Probengefäß und behindert die Wanderung der Ionen. Bei Vesikeln befindet sich sogar ein Teil der Gegenionen im Inneren der Aggregate. Diese eingeschlossenen Ionen können keinen Beitrag mehr zum Ladungstransport leisten, so daß die Leitfähigkeit von Vesikellösungen sehr niedrig ist. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß die Membran der Vesikel nicht perforiert ist oder durch Umwandlung in Lamellen einen Ionenaustausch mit der Umgebung ermöglicht. In der bikontinuierlichen klassischen Schwammphase steigt der Wert für die Leitfähigkeit wieder an, bleibt aber noch ungefähr 1/3 unterhalb des Wertes einer mizellaren Lösung. Die niedrigste Leitfähigkeit weist selbstverständlich die invers mizellare Lösung auf, da hier nicht Wasser sondern Öl die kontinuierliche Phase bildet, worin selbstverständlich nur wenige Ionen gelöst sind.

Wie man sieht ist die Leitfähigkeitsmessung eine hervorragende Möglichkeit, das Phasenverhalten ionischer Tenside in wässrigen Lösungen zu verfolgen. In dieser Arbeit ist demzufolge jede Leitfähigkeitsmessung mit einem Phasendiagramm verbunden.

2.4. Oberflächenspannung

Als oberflächenaktiv bezeichnet man Substanzen, die durch Anlagerung an der Grenzfläche Flüssigkeit/Luft eine Erniedrigung der Oberflächenspannung σ bewirken. Dies ist bei Tensiden der Fall. Die Erniedrigung erfolgt linear mit dem Logarithmus der Konzentration [60, 61]. Liegt jene über der cmc, so bleibt wegen der Bildung von Mizellen im Lösungsmittellinneren die Oberflächenspannung konstant, da das chemische Potential μ zwischen der Grenzfläche und dem Lösungsmittellinneren nahezu konstant bleibt. Die Gibbsche Adsorptionsisotherme beschreibt dies [62]:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (17)$$

dabei ist $\Gamma_i = n_i/A$ die Grenzflächenkonzentration der Spezies i auf der Fläche A und μ das chemische Potential, das für kleine Konzentrationen als $d\mu_i = RT d \ln c_i$ gesetzt werden kann. Dies führt zur Gl. (18), mit der man schließlich die Grenzflächenkonzentration berechnen kann:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} \right)_T \quad (18)$$

Aus der Grenzflächenkonzentration kann man dann den Kopfgruppenplatzbedarf a_0 der Tenside berechnen:

$$a_0 = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad (19)$$

2.5. Rheologie

Die Viskosität beschreibt die innere Reibung, die bei der Bewegung von Teilchen in Flüssigkeiten und Gasen auftritt. Grundlage der Viskositätsmessung an Newtonschen Flüssigkeiten ist das Newtonsche Gesetz:

$$F_R = \eta \cdot A \cdot \left(\frac{dv}{dx} \right) \quad (20)$$

F_R ist die Kraft, mit der zwei ebene Platten gegeneinander bewegt werden. η die dynamische Viskosität, A die Fläche der Platten und $\frac{dv}{dx}$ das Geschwindigkeitsgefälle.

Somit stellt η also die Proportionalitätskonstante dar, mit deren Hilfe die Reibungskraft F_R berechnet werden kann.

Bei mizellaren Lösungen ist η stark von der Konzentration abhängig sowie von der Form der Mizellen und der Art ihrer Wechselwirkungen. Das Lösungsmittel hat auf die Viskosität kaum einen Einfluß, da dessen Moleküle im Vergleich zu den Kolloidmolekülen sehr klein sind und somit nur die Eigenschaften der Kolloide ausschlaggebend sind (Kontinuumstheorie). Die Beschreibung der einzelnen Wechselwirkungen, besonders der hydrodynamischen, sind theoretisch nur sehr schwer zu erfassen. Selbst im einfachsten Fall von starren Kugeln im kontinuierlichen Medium ist dies nicht möglich.

Das Einsteinsche Gesetz beschreibt die Viskosität von Lösungen für kleine starre Kugeln bei hoher Verdünnung und damit ohne gegenseitige Wechselwirkungen [63, 64]:

$$\eta_r = \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) = 1 + 2,5 \cdot \Phi \quad (21)$$

als η_r bezeichnet man die reduzierte Viskosität, η_0 ist die Viskosität des Lösungsmittels und Φ der Volumenbruch.

Diese Formel gilt allerdings nur für harte Kugeln, ohne gegenseitige Wechselwirkung und für kleine Volumenbrüche [65]. Für höhere Konzentrationen mit größeren Teilchen, sind die Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden nicht mehr zu vernachlässigen. Deshalb muß in diesem Fall für die Viskosität ein Virialansatz entwickelt werden:

$$\eta_r = 1 + 2,5 \cdot \Phi + A \cdot \Phi^2 + B \cdot \Phi^3 + \dots \quad (22)$$

Für hochkonzentrierte Lösungen steigt der Fließwiderstand enorm an, wenn sich der Volumenbruch der suspendierten Partikel einer dichten Kugelpackung nähert. Für solche Systeme wurde eine Reihe von empirischen Formeln entwickelt zu denen unter anderem auch die Dougerty-Krieger-Formel [66] zählt:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-2,5 \cdot \Phi_m} \quad (23)$$

Auch hier ist zu beachten, daß der effektive Volumenbruch (Hydrathülle, assoziierte Gegenionen u.s.w.) größer als der Einwaagevolumenbruch ist.

Zur Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten können die obigen Gleichungen nicht verwendet werden. In der Tensidlösung liegen übergeordnete Strukturen vor, die bei Scherungen der Probe zerstört werden können. Um dies zu vermeiden, werden die Proben mit sinusförmigen Deformationen belastet.

Die elastischen Deformationen können mit dem Hook'schen Gesetz beschrieben werden. Hierbei hängt die Schubspannung p_{21} über dem Schubelastizitätsmodul G mit der Deformation γ_{21} zusammen:

$$p_{21} = G \cdot \gamma_{21} \quad (24)$$

Die viskosen Deformationen werden mit dem Newton'schen Gesetz beschrieben:

$$p_{21} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (25)$$

dabei ist $\dot{\gamma}$ die Schergeschwindigkeit.

Bei rein elastischen Lösungen beträgt die Phasenverschiebung φ zwischen Schubspannung und resultierender Deformation 0° , während bei rein viskosem Verhalten die Phasenverschiebung 90° beträgt. Bei viskoelastischen Lösungen treten somit Phasenwinkel φ zwischen 0° und 90° auf. Um nun die viskoelastischen Lösungen vollständig beschreiben zu können, muß der Schubmodul G^* komplex formuliert werden, damit die elastischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung berücksichtigt werden:

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (26)$$

mit dem Speichermodul (Realteil) G' , dem Verlustmodul (Imaginärteil) G'' und mit

$$\tan \varphi = \frac{G''}{G'}$$

Der Betrag des komplexen Schubmoduls G^* berechnet sich zu:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (27)$$

Zur Beschreibung der viskosen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung wird die komplexe Viskosität η^* eingeführt:

$$\eta^* = \eta' + i \cdot \eta'' \quad (28)$$

wobei zwischen dem komplexen Schubmodul und der komplexen Viskosität folgender Zusammenhang besteht:

$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega} \quad (29)$$

mit der Kreisfrequenz ω , $\eta' = \frac{G''}{\omega}$ und $\eta'' = \frac{-G'}{\omega}$.

Zur Beschreibung viskoelastischer Systeme wird häufig das Maxwell-Modell verwendet, das die viskosen und elastischen Komponenten in Reihe schaltet. Die Differentialgleichung hierfür lautet:

$$\dot{p}_{21} + \frac{p_{21}}{\tau} = G \cdot \dot{\phi} \quad (30)$$

Als Lösung der Differentialgleichung erhält man den Speichermodul G' und den Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω .

$$G' = G \cdot \frac{\omega^2 \cdot \tau^2}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (31)$$

$$G'' = G \cdot \frac{\omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (32)$$

2.6. Elektrodoppelbrechung (EDB)

Liegen in einem Körper Atome oder Atomgruppen in einer asymmetrischen Anordnung vor, kann es vorkommen, daß das eingestrahelte Licht in zwei verschiedenen Richtungen gebeugt wird. In diesem Fall wird der Körper als optisch anisotrop bezeichnet, da die Lichtbeugung

von der Beobachtungsrichtung des Experimentators abhängig ist. Dieses Phänomen wurde erstmals am isländischen Kalkspatkristall (CaCO_3) entdeckt [67] und wird als Doppelbrechung bezeichnet.

Dieser Effekt existiert nicht nur in Kristallen, sondern auch in isotropen Gasen und Flüssigkeiten. Bedingung hierfür ist jedoch das Vorliegen anisotroper Teilchen in der Probe und ein von außen angelegtes Feld, um diese Teilchen auszurichten.

Die auf diese Weise künstlich induzierte Doppelbrechung kann auf verschiedenen Wegen erzeugt werden. Je nachdem wie sie nun entstanden ist, unterscheidet man zwischen Elektrodoppelbrechung, Magnetdoppelbrechung, akustischer Doppelbrechung, Strömungsdoppelbrechung und Spannungsdoppelbrechung.

Für kolloidale Systeme ist besonders die von Kerr (1875) [68] entwickelte Elektrodoppelbrechung von Bedeutung, da auf diese Weise Aussagen über die Größe und Beweglichkeit der Aggregate getroffen werden können.

Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wird ein permanenter oder induzierter Dipol in der Lösung entlang dieses Feldes ausgerichtet, was letztlich zur optischen Anisotropie der Lösung führt.

Das Maß für die Elektrodoppelbrechung ist Δn . Es ergibt sich aus der Differenz der Brechungsindizes parallel und senkrecht zum E – Feld:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (33)$$

Experimentell erfolgt die Messung mit linear polarisiertem Licht, dessen Schwingungsebene mit dem elektrischen Feld einen Winkel von 45° einschließt. Der Schwingungsvektor des einfallenden Lichts kann in eine senkrechte und parallele Komponente zum E - Feld zerlegt werden. Beide schwingen mit gleicher Phase.

Nach dem Durchdringen der doppelbrechenden Probe erfolgt eine Phasenverschiebung δ , die direkt mit der Doppelbrechung Δn zusammenhängt:

$$\delta = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \Delta n \cdot l \quad (34)$$

wobei λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts und l die Länge der Kerrzelle ist.

Die Doppelbrechung für kleine Feldstärken E ist proportional zum Quadrat der angelegten Feldstärke und ergibt die sogenannte Kerr – Konstante B :

$$B = \lim_{E \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta n}{\lambda \cdot E^2} \right) \quad (35)$$

Die Elektrodoppelbrechungsmessungen werden meist bei verdünnten Konzentrationen durchgeführt, um die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen vernachlässigen zu können.

Grundsätzlich lassen sich, je nach Art der Ausrichtung der anisometrischen Teilchen, zwei Methoden der Elektrodoppelbrechung unterscheiden.

Werden die Partikel durch ein Gleichspannungsfeld ausgerichtet, so spricht man von transienter Elektrodoppelbrechung. Handelt es sich um ein Wechselfeld, spricht man von dynamischer Elektrodoppelbrechung.

Bei der transienten EDB besteht auf Grund der Gleichspannung die Gefahr der Elektrolyse der Probe auf der Elektrodenoberfläche. Die dynamische EDB verringert diese Gefahr, da hier sinusförmige Wechselfelder mit definierter Pulslänge angelegt werden, so daß auch Proben mit hoher Ionenstärke ohne Zersetzung untersucht werden können.

Nach Durchtritt des Lichts durch einen Polarisator und der Probe ist dies nicht mehr linear sondern elliptisch polarisiert. Gelangt dieses elliptisch polarisierte Licht nun zum um 90° verdrehten Analysator, wird dieses auf Grund der Phasenverschiebung nicht mehr vollständig ausgelöscht. Somit stellt also die hierbei gemessene Intensität ein Maß für die Phasenverschiebung dar. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 2.5 wiedergegeben.

Die Intensität I berechnet sich wie folgt:

$$I = I_0 \cdot \sin^2 \left(\frac{\delta}{2} \right) \quad (36)$$

wobei I_0 die Lichtintensität bei Parallelstellung der Polarisatoren ist.

Setzt man nun für δ Gleichung (34) ein, so erhält man für die Elektrodoppelbrechung:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi \cdot l} \cdot \arcsin \sqrt{\frac{I}{I_0}} \quad (37)$$

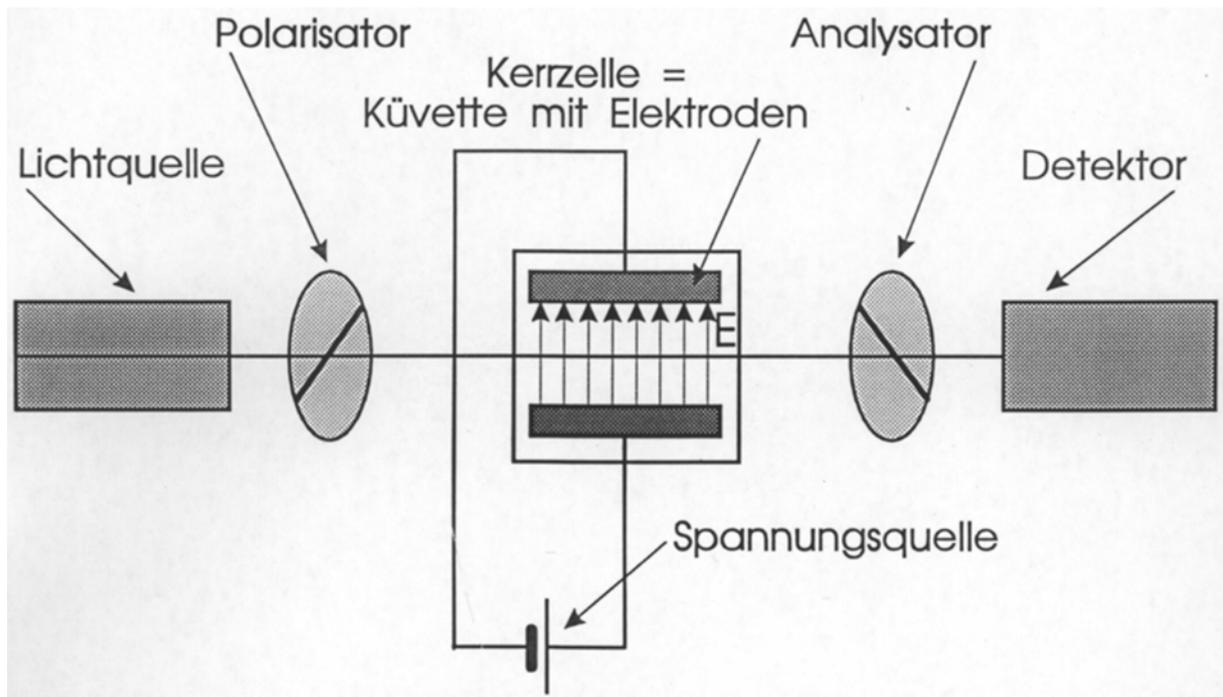


Abb. 2.5.: Schematischer Aufbau der Elektrodoppelbrechungsapparatur

Bei der Auswertung der Elektrodoppelbrechungssignale kann man Informationen sowohl aus der Relaxation als auch aus dem Aufbau des Signals gewinnen.

Der Aufbau des Signals erfolgt für monodisperse starre Teilchen bei hoher Verdünnung monoexponentiell:

$$\Delta n = \Delta n_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (38)$$

wobei τ die Zeitkonstante für den Aufbau der Elektrodoppelbrechung darstellt.

Diese Beziehung gilt jedoch nur für niedrige Feldstärken. Für höhere Feldstärken benutzt man zur Berechnung des Rotationsdiffusionskoeffizienten die Relaxation, die ebenfalls monoexponentiell verlaufen sollte:

$$\Delta n = \Delta n_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (39)$$

Diesmal ist τ die Zeitkonstante für den Abbau der Elektrodoppelbrechung.

Die auf diese Weise erhaltene Zeitkonstante τ verwendet man nun zur Berechnung des Rotationsdiffusionskoeffizienten D_r :

$$D_r = \frac{1}{6 \cdot \tau} \quad (40)$$

Mit dem Rotationsdiffusionskoeffizienten kann die Länge der Partikel abgeschätzt werden. Für Stäbchen existiert eine von Newman [69] entwickelte Gleichung:

$$D_r = \frac{3 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot \eta \cdot L} \cdot \left(\ln p - 0,76 + 7,5 \cdot \left(\frac{1}{\ln 2p} - 0,27 \right)^2 \right) \quad (41)$$

mit η der Lösungsmittelviskosität, p dem Achsenverhältnis der Stäbchen $p=L/a$, L der Stäbchenlänge und a der Stäbchenbreite.

Aus Gleichung (40) und (41) kann man die Stäbchenlänge ermitteln, indem man nach L auflöst und die Gleichung iterativ löst. Das Achsenverhältnis p bei stäbchenförmigen mizellaren Lösungen ist dabei immer größer als 5.

Für dünne scheibchenförmige Aggregate ist der Rotationsdiffusionskoeffizient unabhängig vom Achsenverhältnis und Gleichung (41) vereinfacht sich zu:

$$D_r = \frac{3 \cdot k_B \cdot T}{4 \cdot \eta \cdot L^3} \quad (42)$$

Kleine Änderungen von L verursachen eine starke Änderung der Relaxationszeit.

Bei polydispersen oder flexiblen Teilchen kann es vorkommen, daß eine monoexponentielle Auswertung der Relaxationszeiten wie in Gleichung (39) nicht möglich ist.

Die Relaxationskurve muß dann mit Hilfe von eventuell zwei Exponentialfunktionen angefitet werden, so daß für die Doppelbrechung Δn nunmehr gilt:

$$\Delta n = \Delta n_{01} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \Delta n_{02} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (43)$$

Dabei stehen Δn_{01} und Δn_{02} für die Doppelbrechungsamplituden der biexponentiellen Funktion.

In manchen Fällen ist es auch möglich die Relaxation mittels einer gestreckten Exponentialfunktion anzupassen. Für geladene mizellare Systeme hat diese aber nur eine untergeordnete Bedeutung, da dieses Modell nur für wechselwirkungsfreie Systeme anwendbar ist und selbst bei zwitterionischen Tensiden nur annäherungsweise gilt.

2.7. Wärmeflußkalorimetrie (DSC)

Die Wärmeflußkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist eine isotherme Meßmethode, mit der Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung untersucht werden können. Während des Heizvorgangs werden die Temperaturen in der Meßzelle und der Referenzzelle gleich gehalten. Die beim Phasenübergang mehr umgesetzte Wärmemenge wird durch zusätzliche Heizelemente ausgeglichen. Meßgröße ist dann der Wärmefluß dH/dt in Abhängigkeit von der Zeit.

Phasenübergänge erster Ordnung sind durch Unstetigkeiten in der ersten Ableitung der Gibbschen freien Energie $G=H-TS$ definiert. Beispiele wären Schmelz- und Siedevorgänge,

Kristallisationsprozesse und Phasenseparationen. Volumen, Entropie und Enthalpie besitzen Unstetigkeiten beim Phasenübergang:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (44)$$

Bei konstanter Heizrate erhält man bei Auftragung von dH/dt gegen die Zeit beim Phasenübergang einen Peak, aus dessen Fläche man die Übergangsenthalpie ΔH berechnen kann:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{Probe}} - \Delta H_{\text{Referenz}} = \int \frac{\partial H}{\partial t} dt \quad (45)$$

Im Gegensatz dazu sind Phasenübergänge zweiter Ordnung durch Unstetigkeiten in der zweiten Ableitung der Gibbschen freien Energie gekennzeichnet. Man erhält bei der Auftragung von dH/dt gegen die Zeit einen stufenförmigen Übergang. Unstetigkeiten treten hier beim Phasenübergang beispielsweise beim Expansionskoeffizient α , der Kompressibilität κ , oder der Wärmekapazität c_p auf:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (46)$$

2.8. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Elektronenmikroskopie ist eine wertvolle Unterstützung zur Untersuchung von Tensidlösungen. Sie beruht darauf, daß Teilchen, die im Lichtmikroskop aufgrund der großen Wellenlängen nicht mehr sichtbar sind, beobachtet werden können.

Dies erfolgt durch Bestrahlen der Probe mit Elektronenstrahlen, die durch das Anlegen einer Spannung beschleunigt werden. Das Auflösungsvermögen des Mikroskops ist abhängig von

der Stärke der Beschleunigung des Elektronenstrahls und damit von der angelegten Spannung. Durch die Beschleunigung nimmt dessen Wellenlänge ab und das Auflösungsvermögen des Mikroskops zu.

Mittels Gefrierbruchtechnik werden Präparate der Proben hergestellt. Die Präparation erfolgt in mehreren Schritten, die in Abb. 2.6. aufgezeigt sind.

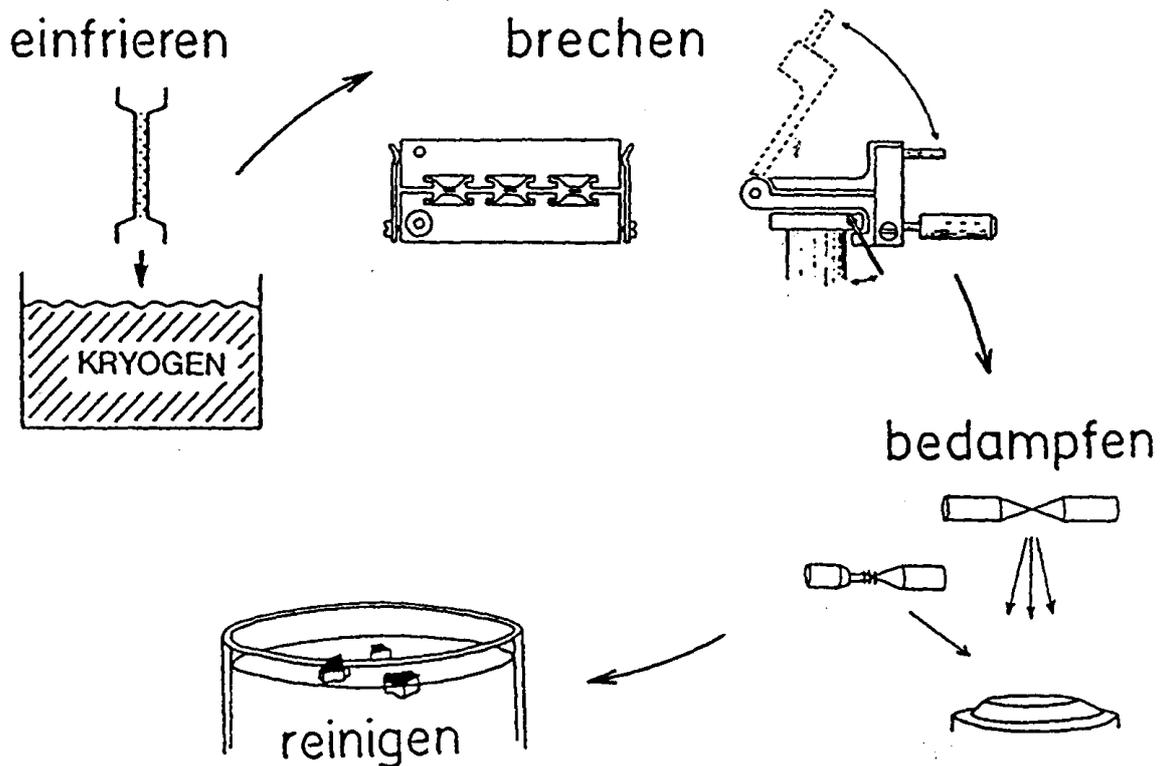


Abb. 2.6.: Übersicht über die einzelnen Schritte bei der Probenpräparation

Zuerst wird ein Tropfen der zu untersuchenden Tensidlösung zwischen zwei 0,1 mm starke Kupferbleche gegeben und in flüssigem Propan schockartig eingefroren. Ziel dieses Schockgefrierens ist zum einen, die Probe möglichst „in vivo“ einzufrieren, um keine Veränderungen der Form oder Verteilung der Aggregate zu verursachen. Ebenfalls wird durch das schnelle Einfrieren die Bildung von Eiskristallen vermieden.

Danach wird die Probe in einer Bruchapparatur unter Stickstoffkühlung im Vakuum gebrochen. Der Bruch erfolgt auf der Linie, die den geringsten Widerstand bietet. Dies ist entlang der hydrophoben Gebiete der lipophilen Schichten der Fall, in denen die entstehenden Methylgruppen nur durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Bei Vesikeln

können zwei verschiedene Arten des Bruchs auftreten. Der Flächenbruch verläuft entlang der Oberfläche der Vesikel, während der Querbruch auch einen Einblick in das Innere eines Vesikels bietet.

Nach dem Brechen wird die Probe zur Erzeugung einer Kontrastschicht mit Pt/C unter einem Winkel von 45° bedampft. Dies ist notwendig, um eine feste Stützschiicht zu erhalten, damit das Replika im Elektronenmikroskop betrachtet werden kann.

Zuletzt wird dieses dann aufgetaut, im Wasser gereinigt und getrocknet.

2.9. Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Vom theoretischen Gesichtspunkt muß man bei der Neutronenkleinwinkelstreuung, anders als etwa bei der Lichtstreuung, nicht von elektromagnetischen Wellen, sondern von massebehafteten Partikeln ausgehen.

Es gilt die Beziehung von de Broglie [70]:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (47)$$

Die Wellenlänge der Neutronen bei der Neutronenkleinwinkelstreuung liegt zwischen 4 und 20 Å⁰ und ist somit um einen Faktor von 200 bis 1000 kleiner als bei der Lichtstreuung.

Aus diesem Grund ist das Auflösungsvermögen der SANS wesentlich größer als bei der Lichtstreuung. Während sich letztere auf Dimensionen von 20 bis 30 nm beschränkt, kann man mit der Neutronenkleinwinkelstreuung auch noch sehr kleine Partikel untersuchen [71].

Analog dem Rayleigh - Faktor in der Lichtstreuung, bezieht man die Neutronenstreuung auf den differentiellen Streuquerschnitt $d\delta/dQ$ als normierten Intensitätsmaßstab.

Der Streuquerschnitt gibt die Anzahl der Teilchen wieder, die pro Zeiteinheit in einem Raumwinkel dQ bezogen auf die Primärstrahlung I_0 gestreut wurden [72].

Oftmals erfolgt noch eine Normierung auf das Streuvolumen V , was zu einem von der Meßapparatur unabhängigen differentiellen Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ führt [73].

Es gilt:

$$\frac{d\sigma(\underline{q})}{d\Omega} = \frac{I_s(\underline{q}) \cdot r^2}{I_0} \quad (48)$$

$$\frac{d\Sigma(\underline{q})}{d\Omega} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\sigma(\underline{q})}{d\Omega} \quad (49)$$

Im Gegensatz zur Lichtstreuung ist bei der Neutronenstreuung der Brechungsindex unabhängig vom Medium praktisch immer gleich 1 [74]. Somit verändert sich bei Durchtritt der Neutronen deren Wellenlänge nicht.

Zur Berechnung der Streuintensität wird angenommen, daß jedes Atom der Probe Ausgangspunkt einer neuen gestreuten Kugelwelle ist.

Durch die Summierung über alle Streuwellen, und der damit verbundenen Berücksichtigung ihrer Interferenzen, sowie dem Heranziehen der statistischen Näherung, durch die man die Impulsübertragung zwischen Neutron und dem streuenden System vernachlässigt, erhält man für die Streuintensität folgende Gleichung:

$$\frac{d\sigma(\underline{q})}{d\Omega} = \left\langle \left| \sum_{l=1}^N f_l \cdot e^{i\mathbf{q} \cdot \underline{r}_l} \right|^2 \right\rangle \quad (50)$$

Hierbei ist f_l die Streulänge des l -ten Kerns und \underline{r}_l der Positionsvektor dieses Kerns. Die eckigen Klammern bedeuten eine zeitliche Mittelung, welche einer Mittelung über alle möglichen Konfigurationen entspricht.

Besteht das System aus einzelnen Partikeln, wie es bei kolloidalen Systemen der Fall ist, so kann man Gleichung (51) dahingehend umschreiben, daß man sowohl die intra- als auch die interpartikulären Interferenzen berücksichtigt. Dies erfolgt, indem man die Summe aus Gleichung (51) als Produkt der Summe über alle Streuzentren \underline{x}_m eines individuellen Teilchens mit der Summe über alle Schwerpunkte aller Teilchen ausdrückt [73]. Diese beiden

Terme stellen dann nichts anderes als die aus der Lichtstreuung bekannten Form - und Strukturfaktoren $P(\underline{q})$ und $S(\underline{q})$ dar:

$$\frac{d\sigma(\underline{q})}{d\Omega} = \left\langle \left| \sum_{l=1}^{N_p} e^{i\underline{q} \cdot \underline{R}_l} \cdot \sum_m f_{lm} \cdot e^{i\underline{q} \cdot \underline{x}_m} \right|^2 \right\rangle \quad (51)$$

mit der Streulängendichte ρ : $\rho = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^N b_i$ N : Anzahl der Kerne im Volumensegment

erhält man für den differentiellen Streuquerschnitt pro Volumen:

$$\frac{d\Sigma(\underline{q})}{d\Omega} = {}^1N \cdot (\rho - \rho_s)^2 \cdot \langle V^2 \cdot P(\underline{q}) \rangle \cdot S(\underline{q}) \quad (52)$$

wobei $\langle V^2 \cdot P(\underline{q}) \rangle$ die Mittelwertbildung bei der Polydispersität darstellt, 1N die Teilchenzahldichte und ρ_s die Streulängendichte des Lösungsmittels.

Dies alles gilt allerdings nur für den kohärenten Anteil der Neutronenstreuung. Da sich aber der inkohärente Anteil bei der Streuung nur bei H - Atomen als konstanter Untergrund äußert, besitzt er hier nur eine untergeordnete Bedeutung [75].

2.10. Deuteronen-NMR-Spektroskopie

Die wesentlichen Wechselwirkungen, die bei ${}^2\text{H}$ -NMR-Experimenten an Kernen mit magnetischem Moment in flüssigkristallinen Systemen auftreten, sind die Zeeman-Wechselwirkung, die Quadrupolwechselwirkung und die Dipol-Dipolwechselwirkung.

Befindet sich eine Probe im Magnetfeld, findet eine makroskopische Magnetisierung in Richtung des Feldes \vec{B}_0 statt, wobei die magnetische Dipolausrichtung unabhängig von der Ausrichtung der Molekülbindungen ist. Bei Kernen mit dem Spin $\vec{I} \neq 0$ können

Wechselwirkungen zwischen dem magnetischen Moment und dem äußeren Feld auftreten. Diese nennt man Zeeman-Wechselwirkungen [76, 77].

Das magnetische Kerndipolmoment $\vec{\mu}$ eines Atomkerns mit Spin \vec{I} führt im statischen Magnetfeld \vec{B}_0 wegen der Richtungsquantelung zu $2I + 1$ Energiezuständen mit folgenden Energiewerten:

$$E_m = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \cdot m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (53).$$

Dabei ist γ das gyromagnetische Verhältnis. Wegen der Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ sind nur Übergänge zwischen benachbarten Energiezuständen erlaubt und die Energiedifferenz beträgt demzufolge:

$$E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 = \omega_0 \cdot \hbar \quad (54)$$

Da nun die Zeeman-Wechselwirkung proportional dem angelegten Feld ist, steigt bei größer werdendem Feld die Aufspaltung der Energieniveaus an und damit die Populationsdifferenz zwischen den Energieniveaus. Das Signal – Rausch Verhältnis des Spektrums nimmt zu.

Die elektrische Quadrupolenergie ist durch folgende Gleichung gegeben [77, 78]:

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{d^2V}{dx_i dx_j} Q_{ij} \quad (55)$$

Dabei beschreibt der Quadrupolmomententensor Q_{ij} eine 3 x 3 Matrix und der Feldgradiententensor $\frac{d^2V}{dx_i dx_j}$ das ortsabhängige Potential V eines Systems im elektrischen Feld.

Die Quadrupolwechselwirkungsenergie ist 0, wenn eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung vorliegt. Bei Kernen mit Spin ≥ 1 ist das Quadrupolmoment von Null verschieden. Der Kern befindet sich in einem definierten Spinzustand und die Ladungsverteilung im Kern muß demzufolge rotationssymmetrisch sein.

Bei der Berechnung der Quadrupolwechselwirkungsenergie ist die Orientierung des Quadrupolmomententensors Q_{ij} zum Feldgradiententensor zu berücksichtigen.

Bei der quantenmechanischen Behandlung des Deuterium im Magnetfeld [79] findet man für die drei möglichen Einstellungen des Kernspins auch drei Energieeigenwerte. Erlaubte Übergänge sind dabei die von $m = -1$ nach $m = 0$ und von $m = 0$ nach $m = 1$. Daraus resultiert ein Dublett mit der Energieaufspaltung:

$$\Delta\nu = \frac{3}{8} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) (3 \cos^2 \vartheta - 1 + \eta \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi) \quad (56)$$

$\Delta\nu$ bezeichnet die Aufspaltung des Dubletts in Frequenzeinheiten, ϑ den Winkel zwischen den Hauptachsenkomponenten des elektrischen Feldgradiententensors und dem Magnetfeld.

$\left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)$ ist die Quadrupolkopplungskonstante [80] und beträgt für die Bindungen O-D 220 kHz und für die Einfachbindung C-D 170 kHz, jeweils in D_2O .

Da die Winkel ϑ und φ nur in orientierten kristallinen Systemen definiert sind, tritt auch nur dort eine Doublettaufspaltung auf. Die Doublettaufspaltung ist dabei unabhängig von der angelegten Feldstärke des Magneten, da sie nur durch die Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment des Kerns und dem Feldgradienten entsteht. Durch den NMR-Magneten wird nur die Richtungsquantelung des Kernspins verursacht. Translationsbewegungen verändern die Quadrupolaufspaltungen nicht. Bei langsamen Rotationen wird die Quadrupolaufspaltung zu den jeweiligen Winkeln ϑ und φ nur nacheinander gemessen und besitzen bei sehr schnellen Bewegungen einen gemittelten Wert. Bei sehr schneller freier Rotation verschwindet die Quadrupolaufspaltung völlig, da dann $\cos \varphi = 0$ und $\cos^2 \vartheta = \frac{1}{3}$ ist.

3. Methoden und Substanzen

3.1. Probenpräparation

Von den Tensiden wurden Stammlösungen mit den jeweiligen Gesamtkonzentrationen von 25, 50 und 100 mM hergestellt. Die Stammlösungen wurden leicht erwärmt und geschüttelt. Für die Versuche mit Mischungen aus mehreren Tensiden wurden entsprechende Mischungen aus diesen Stammlösungen im jeweiligen Mischungsverhältnis hergestellt.

In 7 cm hohen Schraubverschlußröhrchen wurden mit Hilfe der Stammlösungen Proben mit verschiedenem Cotensidgehalt angesetzt. Hierbei variierte die Cotensidkonzentration in einem Bereich zwischen 10 und 1200 mM mit einer Schrittweite von 10 mM. Zur genaueren Bestimmung einzelner Phasengrenzen wurden auch kleinere Schritte von 2,5 mM Cotensid gewählt. Die so erhaltenen Proben wurden dann über Wochen im Wasserbad bei konstanter Temperatur temperiert.

Mittels gekreuzten Polarisatoren konnten einzelne anisotrope doppelbrechende Phasen von isotropen Phasen unterschieden werden, die im Phasendiagramm eingetragen werden. Auch durch Leitfähigkeitsmessungen konnten die Phasengrenzen bestimmt werden.

3.2. Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an der Leitfähigkeitsbrücke Wayne Kerr, B90 sowie an einem Mikroprozessor Conductivity Meter LF 2500 CON der Firma WTW, Weilheim (Deutschland), durchgeführt.

Die benutzten Glaselektroden, LTA/S, stammten ebenfalls von der Firma WTW bzw. waren Eigenbau, hergestellt in der Glasbläserei der Universität Bayreuth.

Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt. Zuerst wurde mittels einer 10 mM KCl-Lösung die Zellkonstante der Elektrode bestimmt. Danach wurden 15 bzw. 20 ml der Tensidlösung in einem temperierbaren Probenbehälter vorgelegt und sukzessive mit dem jeweiligen Cotensid in Schritten von 10 mM, bezogen auf das jeweils vorgelegte Volumen des Tensids, zugesetzt. Das Cotensid wurde mit der Mikropipette Pipetman P 200

hinzugefügt. Nach jeder Zugabe wurde die Lösung ca. 5 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt, um ein ausreichendes Durchmischen der Substanzen zu gewährleisten. Die Messungen selbst wurden ebenfalls unter Rühren durchgeführt.

3.3. Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannungsmessungen wurden mit Hilfe eines Tropfenvolumentensimeters durchgeführt. Hierbei wird das Volumen eines Tropfens bestimmt, der an der Kapillare definierten Durchmessers gebildet wird. Die Tensidlösung wird durch die Kapillare mit einer einzustellenden definierten Geschwindigkeit gepreßt. Mit Hilfe einer Lichtschranke wird der Tropfenabriss bestimmt und aus der Tropfenbildungsdauer kann dann das Tropfenvolumen berechnet werden. Aus diesem wiederum kann man die Oberflächenspannung ableiten [81]:

$$\sigma = \frac{V \cdot g \cdot \Delta\rho \cdot K}{2\pi \cdot r_{Kap}} \quad (57)$$

dabei ist V das Tropfenvolumen, g die Erdbeschleunigung, $\Delta\rho$ der Dichteunterschied zwischen Tensidlösung und Luft, K ein gerätespezifischer Korrekturfaktor und r_{Kap} der Kapillarradius.

Das verwendete Tropfenvolumentensimeter TVT 1 stammte von der Firma Lauda, Königshofen, und führte die Messung vollautomatisch inklusive Datenverarbeitung durch.

3.4. Rheometrie

Die niedrigviskosen Tensidlösungen bis zu 100 mPas wurden mit dem vollautomatischen Kapillarviskosimeter OCR-D der Firma Paar aus Graz (Österreich) vermessen.

Im Gerät werden hierbei sinusförmige Schwingungen erzeugt, die auf die Probe in einer Kapillare mit einer konstanten Frequenz von 2 Hz über eine Kapillarflüssigkeit übertragen wird. Die komplexe Viskosität η^* wird in einen elastischen und viskosen Anteil aufgeteilt.

Die Messungen an den viskoelastischen Tensidsystemen wurden am Bohlin-CS-Rheometer der Firma Bohlin aus Lund (Schweden) durchgeführt. Dabei wurde die Kegel-Platte- bzw. die Doppelspalt-Meßanordnung verwendet [82].

Es wurden oszillierende Messungen bei konstanter Schubspannung p_{21} als Funktion der Frequenz durchgeführt. Der Frequenzbereich reichte von 0,001 bis 10 Hz.

3.5. Elektrodoppelbrechung

Die verwendete Elektrodoppelbrechungsapparatur wurde ausführlich in [83] beschrieben. Als Lichtquelle diente ein Helium-Neon-Laser, der monochromatisches Licht der Wellenlänge 632,8 nm emittierte. Zwischen den gekreuzten Polarisatoren (Glanprisma der Firma Halle, Berlin) und zwei Lochblenden zum Schutz der Polarisatoren, befindet sich die thermostierbare Kerr - Zelle. Diese besteht aus einer 5 cm langen Quarzküvette, in die Stahlelektroden der gleichen Länge eingesetzt werden können. Der Elektrodenabstand beträgt 5 mm. Zwischen der Kerr - Zelle und dem Analysator befindet sich das $\lambda/4$ - Plättchen, mit dessen Hilfe das Vorzeichen der Elektrodoppelbrechung bestimmt werden kann.

Die Doppelbrechung selbst wird durch einen Photomultiplier der Firma Hamamatsu detektiert. Um den Photomultiplier vor zu hoher Lichtintensität zu schützen, können kalibrierte Graufilter in den Strahlengang gestellt werden. Zur Justierung der Anlage dient ein Chopper, der zwischen Laser und Polarisator geschaltet ist. Mit seiner Hilfe kann die Restlichtkomponente, die zum Beispiel durch die Küvettendoppelbrechung verursacht wird, bestimmt werden.

Mit einem Hochspannungsgenerator werden Spannungen bis zu 2 kV erzeugt und an die Kerr-Zelle angelegt. Dabei ist darauf zu achten, daß sich die Probe bei so hohen Spannungen nicht zersetzt.

Mit dem Spannungsimpuls wird auch ein Triggerimpuls ausgelöst, der das Elektrodoppelbrechungssignal im Transientrecorder DL - 920 speichert und auf dem Oszilloskop sichtbar macht. Die Daten werden danach auf dem Rechner gespeichert und ausgewertet.

3.6. Wärmeflußkalorimetrie

Für die Wärmeflußkalorimetrie wurde eine Micro-DSC-Apparatur der Firma Setaram aus Lyon (Frankreich) eingesetzt, das Messungen im Temperaturbereich 5 °C bis 80 °C gestattete. Die Heiz- und Kühlrate betrug 0,2 °C/min und die Registrierempfindlichkeit 1 µW. Das Probenvolumen belief sich auf 0,8 ml, wobei als Referenz eine Probenzelle mit der entsprechenden Menge destillierten Wassers diente.

3.7. Transmissionselektronenmikroskopie

Die FF - TEM (Freez Fracture Transmission Electron Microscopy) Aufnahmen wurden in einem CEM 902 Elektronenmikroskop der Firma Zeis angefertigt.

Zu diesem Zweck wurde eine kleine Menge der Probe auf einen 0,1 mm dicken Kupfer - Träger gegeben und mittels der Doppelbruchtechnik nach vorherigem Einfrieren in flüssigem Propan in einer Balzers - Gefrierbruchanlage, BAF 400 Freez Etching System, bei -140°C gebrochen und bedampft. Die Bedampfung erfolgte unter einen Winkel von 45° mit Pt / C.

3.8. Neutronenkleinwinkelstreuung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten SANS-Messungen wurden am Kleinwinkelstreugerät D 11 am Institut Max-von-Laue-Paul-Langevin (ILL) in Grenoble durchgeführt. Der Aufbau dieser Apparatur ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

Der vom Hochflußreaktor erzeugte Neutronenstrom (ca. 10^{15} 1/cm²s) wird durch einen Moderator (D₂O) auf subthermische Energien abgebremst, wobei die dabei entstandenen Neutronen eine Wellenlänge von ca. 6 Å besitzen. Durch einen mechanischen Geschwindigkeitsselektor werden die Neutronen monochromatisiert. Bevor die Neutronen an der Probe gestreut werden, erfolgt eine Kollimation, wobei die Kollimatorlänge zwischen 3 und 20 m Länge gewählt werden kann. Nach dem Streuvorgang werden die Neutronen an einem Detektor bestehend aus 3800 Ionisationskammern mit jeweils 1 cm² großer Oberfläche, die in einer zweidimensionalen Matrix angeordnet sind, detektiert. Die Detektorelemente sind

mit $^{10}\text{BF}_3$ gefüllt, das nach dem Neutroneneinfang als α -Strahler zerfällt und über die Ionisationskammer detektiert wird. Der Wellenlängenbereich der Neutronen liegt zwischen 2 und 20 Å, der Neutronenfluß bei 10^5 bis 10^8 $1/\text{cm}^2\text{s}$. Zugleich ist der Detektorabstand zur Probe zwischen 1,1 und 36,7 m frei wählbar, so daß der zugängliche Bereich des Streuvektors q zwischen 10^{-4} und $0,3$ Å $^{-1}$ liegt. Die Auswertung erfolgt über einen Rechner (VAX 8600). Hierbei wird der Untergrund bestimmt und von der Messintensität abgezogen, normiert und radialisiert. Die zu messenden Proben befanden sich in 1mm Quarzküvetten der Firma Hellma.

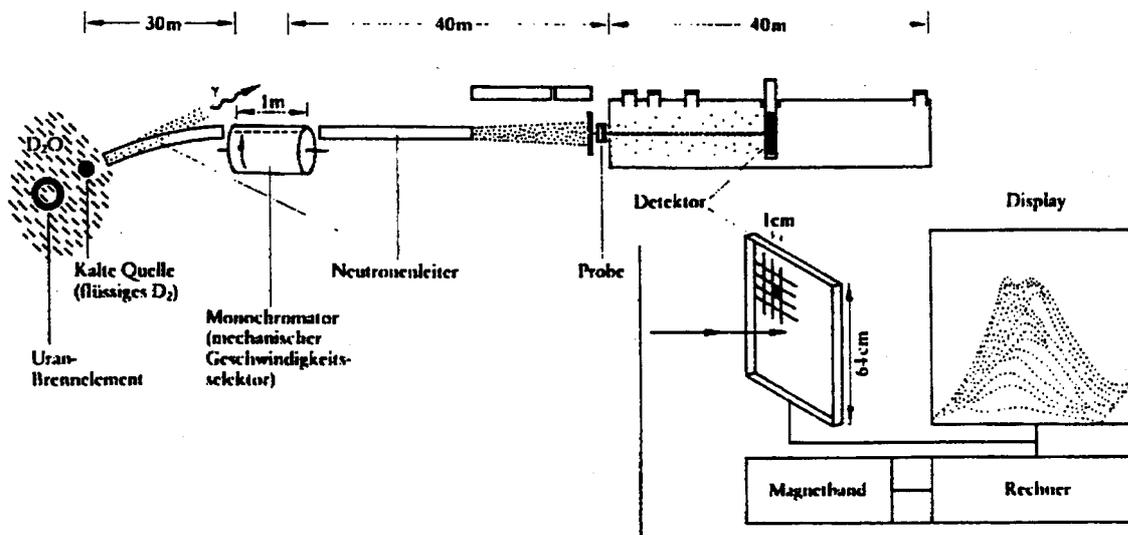


Abb. 3.3.: Schematische Darstellung des D 11 am ILL in Grenoble [84]

3.9. Deuteronen-NMR-Spektroskopie

Die ^2H -NMR-Messungen am System $\text{Ca}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ wurden am AVANCE DSX 400-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die Feldstärke des Kryomagneteten betrug 9,4 Tesla. Das entspricht einer Protonenresonanzfrequenz von 400 MHz und einer Deuteronenresonanzfrequenz von etwa 61,43 MHz [85].

Die Proben wurden in einen High-Power-Breitbandprobenkopf der Firma Bruker eingeführt. Die Probenröhrchenlängsachse befand sich senkrecht zum Magnetfeld. Das Magnetfeld wurde von einer mit flüssigem Stickstoff und Helium gekühlten supraleitenden Spule erzeugt. Eine zweite Spule umgibt die Probe und dient zur Erzeugung und Detektion der Pulse. Die

Temperierung des Probenkopfes erfolgt durch die Verdampfung von flüssigem Stickstoff, der mittels einer Heizung auf die gewünschte Temperatur erwärmt wurde.

3.10. Verwendete Chemikalien

Die Cotenside 1-Hexanol (1), 1-Phenyl-1-propylamin (2), 1-Phenyl-1-propanol (3), 2-Methyl-2-pentanol (4), 3-Ethyl-3-pentanol (5), 2,4-Dimethyl-3-pentanol (6), 2-Ethylhexan-1,3-diol (7) und 2-Ethylhexanol (8) wiesen p. a. Qualität auf und wurden von der Firma Fluka Chemie AG, Buchs (Deutschland), bezogen. Das Cotensid 2-Ethylhexylmonoglyceridether (EHG) (9) wurde von der Firma Schülke & Mayr aus Norderstedt (Deutschland) mit einer Reinheit von 99% bezogen.

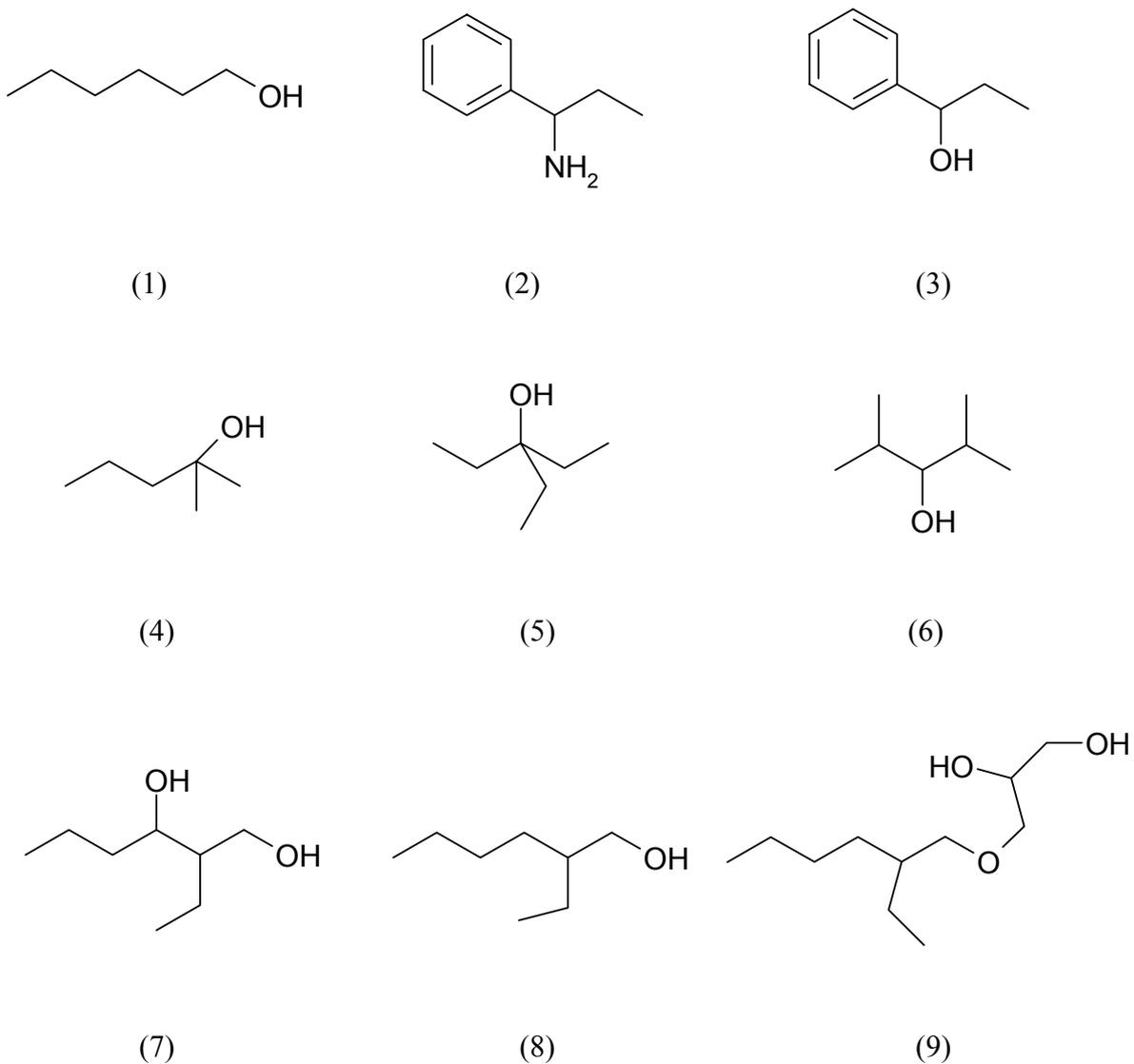


Abb. 3.4.: Strukturen der verwendeten Cotenside

Die zwitterionischen Alkyldimethylaminoxide Tetradecyldimethylaminoxid (TDMAO) (10) und Dodecyldimethylaminoxid (DDMAO) stammen von der Firma Clariant AG, Gendorf (Deutschland). Diese wurden als 25 %ige Lösung geliefert. Zur Aufbereitung und Reinigung wurden sie gefriergetrocknet und anschließend zweimal in Aceton umkristallisiert.

Das ebenfalls zwitterionische Tetradecylbetain (11) wurde aus N,N-Dimethyltetradecylamin und Natriumchloracetat der Firma Fluka und einer Mischung aus Acetonitril und Ethanol der Firma Merck nach folgender Vorschrift synthetisiert [86].

Eine Mischung aus 10 g Natriumchloracetat und 21 g N,N-Dimethyltetradecylamin in 100 ml Ethanol und 100 ml Acetonitril wurde 40 h unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Salz (NaCl) wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und mit Diethylether weitere 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung fällt das Betain aus und kann in einem 1:1 Gemisch von Essigester/Aceton umkristallisiert und im Vakuum getrocknet werden. Zur vollständigen Entfernung von NaCl aus dem Betain wurde zuerst mit dem Anionenaustauscher III der Firma Merck die Chloridionen durch Hydroxydionen ersetzt und danach die Natriumionen mit dem Kationenaustauscher I ebenfalls von Merck durch Protonen ausgetauscht. Die Betainlösung wurde danach an einem Gerät der Firma Christ gefriergetrocknet, um das Tensid als festes kristallines Pulver zu erhalten.

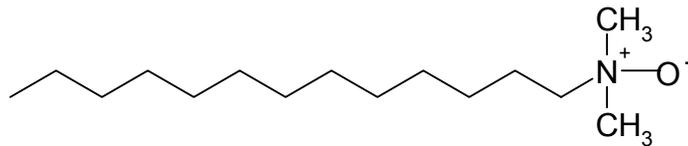
Die verwendeten Calcium- und Magnesiumtenside wurden alle aus den entsprechenden Natriumverbindungen gewonnen, wobei diese von folgenden Firmen bezogen wurden:

Die Natriumestersulfonate (12) wurden allesamt von der Firma Lion Corporation aus Tokio (Japan) zur Verfügung gestellt. Das Natriumdodecylsulfat (13) wurde von der Firma Serva bezogen und das Natriumdodecylethoxysulfat (Texapon N70) (14) von der Firma Henkel AG, Düsseldorf (Deutschland).

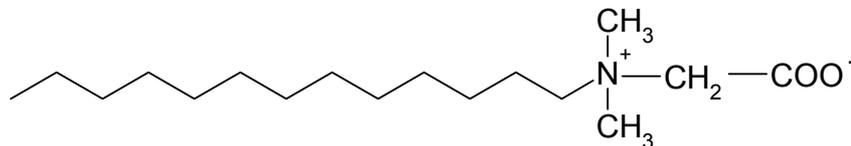
Bei der Synthese der Calcium- bzw. Magnesiumsalze dieser Tenside trat lediglich beim Calciumdodecylethoxysulfat ($\text{Ca}(\text{DES})_2$) das Problem auf, daß dessen Krafft-Temperatur unterhalb von 0 °C lag und dieses somit nicht durch einfache Ausfällung aus einer Lösung des Natriumsalzes durch Zugabe der entsprechenden Menge Calciumsalz gewonnen werden konnte. Dieses Problem wurde durch Ionenaustausch gelöst. Der oben schon beschriebene Kationenaustauscher I wurde durch Spülen mit einer HCl-Lösung mit Protonen aufgeladen. Die Säule wurde dann mit der Natriumdodecylethoxysulfat-Lösung beschickt. Die so entstandene Säure wurde sogleich mit einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung titriert und anschließend gefriergetrocknet.

Die übrigen Calcium- und Magnesiumsalze wurden nach folgender Methode hergestellt:

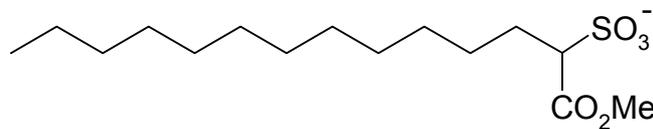
Zuerst löst man 0,05 mol des entsprechenden Natriumtensids in destilliertem Wasser und gibt die äquimolare Menge (0,025 mol) von in Wasser gelöstem CaCl_2 bzw. MgCl_2 hinzu. Diese Mischung wurde gut geschüttelt und über Nacht bei etwa $5\text{ }^\circ\text{C}$ im Kühlschrank aufbewahrt. Der ausgefallene Niederschlag wird dann abfiltriert und mit ca. 2 l kaltem destilliertem Wasser gewaschen. Die feste kristalline Substanz wird anschließend im Hochvakuum getrocknet.



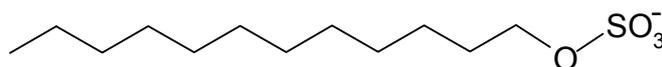
(10)



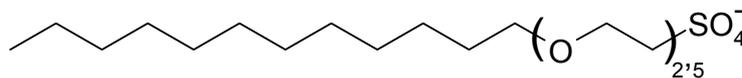
(11)



(12)



(13)



(14)

Abb. 3.5.: Strukturen der verwendeten Tenside

Zur Herstellung der Lösungen wurde ausschließlich demineralisiertes und bidestilliertes Wasser (H_2O) verwendet.

Das zur Neutronenkleinwinkelstreuung und den NMR-Experimenten benötigte Deuteriumoxid (D_2O) besitzt einen Reinheitsgrad von 99,9 atom% und stammt von der Firma Sigma Chemical Co. aus St. Louis (USA).

4. Experimenteller Teil

In diesem Abschnitt sollen die verschiedenen anionischen Tensidsysteme mit ihren jeweiligen bivalenten Gegenionen, deren physikalischen Eigenschaften, ihrem Phasenverhalten mit Cotensiden bzw. zwitterionischen Tensiden oder im Gemisch mit beiden untersucht und diskutiert werden. Die Untersuchungsmethoden und auch die Herkunft der verwendeten Materialien wurden schon im vorherigen Kapitel ausführlich beschrieben, so daß hier darauf nur noch periphär eingegangen werden muß.

4.1. Calciumalky- α -sulfonsäuremethylester

Alky- α -sulfonsäuremethylester und ihre Salze (Esthersulfonate) (Struktur vgl. Abb. 3.5) rückten in den letzten Jahren immer mehr in den Vordergrund der Forschung. Im Gegensatz zu den später noch zu behandelnden Dodecylsulfaten, besitzen sie kein so großes Anwendungsgebiet und werden auch in weit geringerem Umfang wie dieses produziert. Trotzdem weisen sie einige interessante Eigenschaften auf, derentwegen diese Tensidgruppe dem Dodecylsulfat vorangestellt sein soll.

An erster Stelle ist auf ihre herausragende Waschqualität hinzuweisen, die andere Tenside in ihrer Effizienz weit übertrifft [87]. Als Hauptursache dafür ist die enorme Calciumionen-Toleranz der Estersulfonate auszumachen, die sich nicht nur in einem sehr niedrigen Krafftunkt der Calcium-Salze ausdrückt (vgl. Tab. 4.1.), sondern auch durch eine kinetische Hemmung, die eine Verzögerung der Präzipitatbildung beim Waschvorgang bewirkt und damit eine Ausfällung der waschaktiven Substanz zeitlich hinauszögert. Dies führt zur Steigerung der Waschleistung in hartem Wasser [88].

Neben diesen rein ökonomischen Vorteilen zeichnet sich das Esthersulfonat noch wegen der leichten biologischen Abbaubarkeit aus. Gewonnen aus einem Naturprodukt (Kokosnußöl), trägt es bei der Zersetzung nicht zur Verschmutzung oder Belastung der Umwelt bei, sondern läßt sich in Kläranlagen leicht abbauen[89, 90].

4.1.1. Physikalische Eigenschaften der Tenside und Synergien in Tensidmischungen

Wie schon erwähnt, zeichnet sich das Calcium-Estersulfonat (abgekürzt durch $\text{Ca}(\text{C}_x\alpha\text{-MES})_2$ $n=12, 14, 16, 18$ für Calcium $\text{C}_x\alpha$ -Methylestersulfonat) durch seinen niedrigen Kraffttemp. aus, der, im Vergleich zu anderen Tensiden vergleichbarer Kettenlängen, sehr viel niedriger liegt. Wie aus Tabelle 4.1. zu entnehmen ist befindet sich der Kraffttemp. für die Estersulfonate mit Kettenlängen $n = 12$ bzw. 14 knapp unter bzw. knapp über Raumtemperatur von 25°C . Nicht zuletzt aus diesem rein praktischen Grund wird bei den folgenden Untersuchungen das Hauptaugenmerk auf diesen beiden Tensiden liegen und zwar speziell auf das mit der Kettenlänge $n = 14$. Wie wir später noch sehen werden, weist diese eine zusätzliche Besonderheit in ihrem Phasenverhalten mit einem Cotensid auf.

Wie erwartet steigt der Kraffttemp. mit der Länge der Alkylkette an.

Neben dem Kraffttemp. ist die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) ein Maß für die Triebkraft von Tensiden, sich zu Mizellen zusammen zu lagern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die cmc der Natrium- und Calcium-Salze des $\text{C}_{14}\alpha$ -Methylestersulfonats durch Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit κ gegen die Tensidkonzentration bestimmt. Das Resultat hierfür ist in Abbildung 4.1. zu sehen und für die homologe Reihe der Estersulfonate der Tab. 4.1. zu entnehmen. In der Tabelle 4.1. sind auch im Vorgriff auf die später zu untersuchenden Systeme die Kraffttemp. und cmc des Dodecylsulfats (Na-, Ca- und Magnesiumsalze) und des n-Dodecylethoxysulfats (Texapon N70, Na- und Calciumsalze) aufgeführt.

An Hand der Tab. 4.1. läßt sich leicht die Richtigkeit der in Kapitel 2.2. getroffenen Aussagen nachweisen. Mit steigender Alkylkettenlänge, sowohl des Natrium- als auch des Calciumsalzes des Estersulfonats, steigt auch die Krafft-Temperatur an und gleichzeitig fällt die cmc (wobei zu beachten ist, daß die cmc temperaturabhängig ist und hier teilweise bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurde). Ein Vergleich der Kraffttemperaturen der verschiedenen Tensidsysteme untereinander ergibt, daß diese beim Natriumsalz in der Reihenfolge Dodecylmethylestersulfonat, Dodecylethoxysulfat und Dodecylsulfat ansteigt und beim Calciumsalz bei den ersten beiden nahezu gleich ist (15 bzw. 17°C), aber beim Dodecylsulfat auf 50°C steigt.

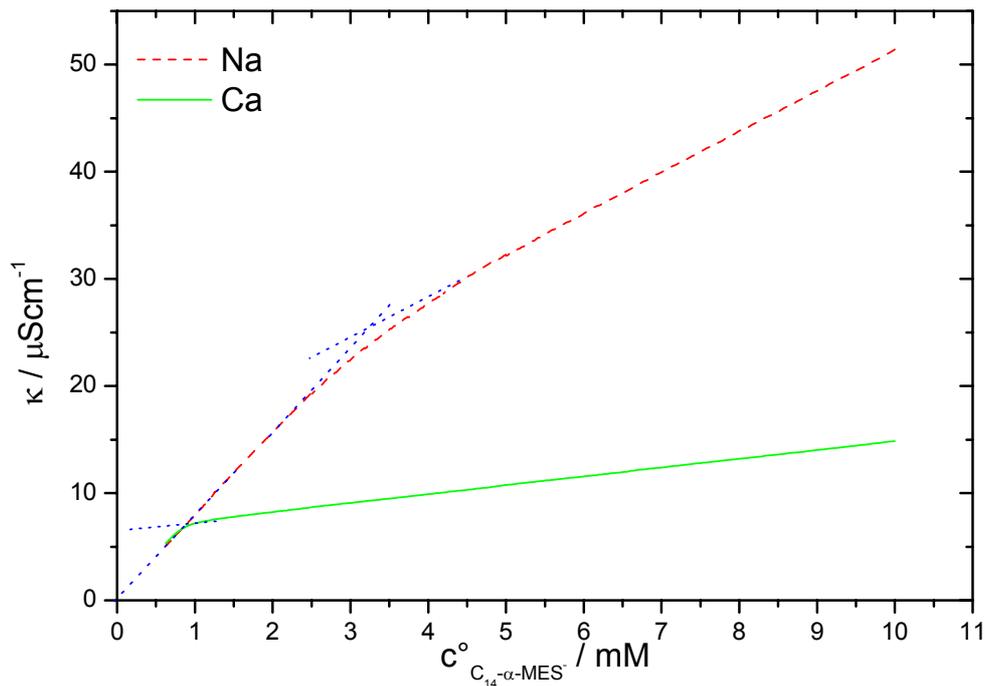


Abb. 4.1.: Leitfähigkeit, aufgetragen gegen die Konzentration von $\text{NaC}_{14}\alpha\text{-MES}$ und $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$. Die Pfeile markieren die cmc.

Der Grund hierfür ist ebenfalls schon in 2.2. angesprochen worden. Durch Einbau der Ethoxygruppe im $\text{Ca}(\text{DES})_2$ kommt es zu einer Delokalisierung der Ladung, was dazu führt, daß sich die Gegenionen nicht nur auf der Oberfläche der Mizelle anordnen können, sondern sogar im hydratisierten Ethylenoxid-Kern. Dies erklärt nicht nur den niedrigen Krafftunkt, sondern auch die niedrige cmc.

Beim $\text{Ca}(\text{C}_{12}\alpha\text{-MES})_2$ tritt eine andere Erscheinung auf. Hier wird durch die relativ große und sperrige α -Methylestersulfonatgruppe die Kristallisation bei der Präzipitatbildung so sehr gehindert, daß der Krafftunkt noch unterhalb der Raumtemperatur liegt. Beim Calciumdodecylsulfat hingegen kann es zur ungehinderten Kristallisation kommen, woraus dann die relativ hohe Krafft-Temperatur von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultiert. Beim Magnesiumdodecylsulfat findet man ein ähnliches Kristallisationsverhalten. Der Krafftunkt liegt aber mit $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sehr viel niedriger, was auf eine kinetische Hemmung des Ausfalls des Präzipitats zurückzuführen ist [91, 92]. Die beim Übergang von Natrium auf zweiwertige Ionen zurückzuführende

Erhöhung der Krafft-Temperatur und Erniedrigung der cmc wurde in Kapitel 2.2. ausführlich erläutert.

Tenside	Krafftunkt in °C	cmc in mM	cmc Temperatur in °C	Literatur
NaC ₁₂ α-MES	<0			hier
NaC ₁₄ α-MES	6	3,3	30	hier
NaC ₁₆ α-MES	17	0,73	23	[88]
NaC ₁₈ α-MES	30	0,18	33	[88]
Ca(C ₁₂ α-MES) ₂	17			hier
Ca(C ₁₄ α-MES) ₂	28	0,75	30	hier
Ca(C ₁₆ α-MES) ₂	41	0,19	45	[88]
Ca(C ₁₈ α-MES) ₂	49	0,042	50	[88]
NaDS	9	8,4	30	[91]
Mg(DS) ₂	25	1,8	25	[91]
Ca(DS) ₂	50	2,4	60	[91]
NaDES	5	4,8	35	hier
Ca(DES) ₂	15	0,92	25	hier

Tab. 4.1.: cmc und Krafftunkt verschiedener Natrium- und Calciumtenside

Eine Besonderheit von Tensidmischungen, die im folgenden Abschnitt Gegenstand der Untersuchungen sein wird, ist das Auftreten sogenannter Synergismen. Mischt man nämlich zwei Tenside miteinander in Wasser, so kann es vorkommen, daß sich ihre physikalischen Eigenschaften dahingehend verändern, daß etwa ihre Oberflächen- oder Grenzflächenspannung niedrigere Werte aufweist, als bei den reinen, nicht gemischten Tensiden. Dieser Effekt tritt auch bei der Mischung Tensid/Cotensid auf.

In Abb. 4.2. wurde die Oberflächenspannung des Systems TDMAO, Ca(C₁₄α-MES)₂ in Wasser bei einer konstanten Gesamttensidkonzentration von $c_0 = 10$ mM und einer Temperatur von 30 °C aufgetragen.

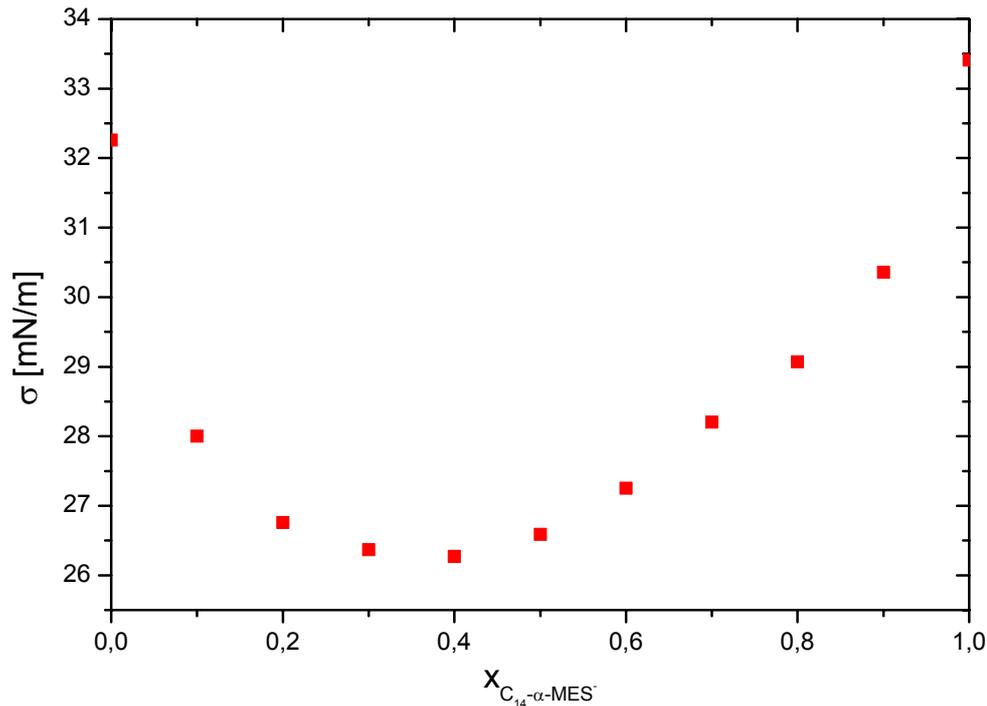


Abb. 4.2.: Oberflächenspannung des gemischten Systems TDMAO, $Ca(C_{14}\alpha-MES)_2$ in Wasser mit der Gesamttensidkonzentration $c_0 = 10$ mM und $T = 30$ °C: $x_{C_{14}\alpha-MES^-}$ ist dabei der Molenbruch des anionischen Tensids $C_{14}\alpha-MES^-$.

Man erkennt hier ein breites Minimum, das bei $x_{C_{14}\alpha-MES^-} = 0,4$ sein absolutes Minimum mit $\sigma = 26,2$ mN/m aufweist. Die beiden Tenside können in der Mischmizelle enger zusammenrücken als in den einzelnen Mizellen der Reinstoffe. Der Hauptgrund für diesen Synergismus liegt in den Wechselwirkungen zwischen dem anionischen und dem zwitterionischen Tensid und ist ein Hinweis auf die sehr gute Mischbarkeit beider, die selbst auf molekularer Ebene zu keiner Entmischung neigen. Durch Zugabe des anionischen $C_{14}\alpha-MES^-$ zum TDMAO wird die zuerst rein zwitterionisch besetzte Oberfläche leicht aufgeladen, was zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen dem dann positiv aufgeladenen TDMAO und dem $C_{14}\alpha-MES^-$ -Ion führt. Überschreitet man jedoch beim Molenbruch den Wert von 0,4, wirken sich die abstoßenden Kräfte zwischen den Molekülen des anionischen Tensids wieder stärker aus und die Oberflächenspannung steigt. Ein Vergleich mit den Werten der schon untersuchten Systeme TDMAO/NaDS und TDMAO/ $Ca(DS)_2$ [93] ergibt, daß sich in allen Systemen das Oberflächenspannungsminimum in ungefähr der selben Größenordnung befindet. Die Oberflächenspannung im System TDMAO/ $Ca(DS)_2$ ist in der Literatur zwar mit

22,5 mN/m angegeben, und damit extrem niedrig, wegen des hohen Kraftpunkts von $\text{Ca}(\text{DS})_2$ sind diese Messungen allerdings auch bei 60°C durchgeführt worden, was wegen der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung naturgemäß zu niedrigeren Werten führt.

Bei anderen Eigenschaften, wie etwa der Viskosität, ist ebenfalls ein Synergismus zu beobachten. Dieser drückt sich jedoch in einem Maximum aus. Die entsprechende Auftragung der Nullviskosität gegen den Molenbruch, bei einer Gesamtkonzentration von diesmal $c_0 = 100 \text{ mM}$ bei 25°C , ist in Abb. 4.3. abgebildet:

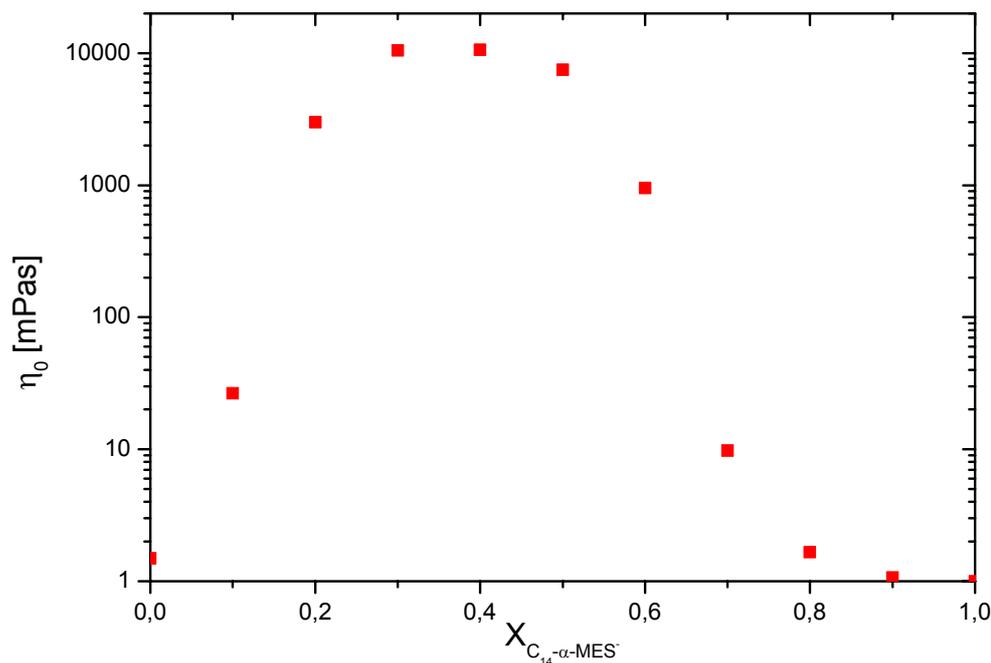


Abb. 4.3.: Nullviskosität des gemischten Systems TDMAO, $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ in Wasser mit der Gesamttensidkonzentration $c_0 = 100 \text{ mM}$ und $T = 25^\circ\text{C}$: $X_{\text{C}_{14}\alpha\text{-MES}^-}$ ist dabei der Molenbruch des anionischen Tensids $\text{C}_{14}\alpha\text{-MES}^-$.

Wie man leicht erkennen kann, liegt hier das breite Maximum der Viskosität wieder bei einem Molenbruch von $X_{\text{C}_{14}\alpha\text{-MES}^-} = 0,4$, was darauf hindeutet, daß bei diesem Gemisch die synergetischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen am größten sein müßten. Betrachtet man nun den Absolutwert der Nullviskosität, so liegt dieser an der Stelle bei 10^4 mPas und damit um 4 Größenordnungen höher als der Wert, der reinen Tenside - deren 100, bzw. beim Ca-Salz 50, millimolare Lösungen wasserviskos sind. Das Viskositätsmaximum

kann als Folge der Änderung der Stäbchenmizellenlänge gedeutet werden, die nach Zusatz des anionischen Tensids zunimmt und ab dem Maximum, wegen der abstoßenden Kräfte der geladenen Tenside, wieder abnimmt. Wird die sogenannte Überlappungskonzentration, die die Konzentration bezeichnet, bei der die Stäbchenlänge in etwa dem mittleren Abstand der Mizellen entspricht, überschritten, bildet sich ein verschlaufes Netzwerk aus, das hochviskose ist und in seinem rheologischen Verhalten einem klassischen Maxwell-Element entspricht. Auch hier lohnt sich ein Vergleich mit den Systemen TDMAO/NaDS und TDMAO/Ca(DS)₂. Während beim Calciumdodecylsulfatsystem das etwas schmalere Maximum schon bei einem wesentlich geringeren Molenbruch erscheint, aber zumindest die gleiche Größenordnung aufweist wie das Esthersulfonatsystem, liegt das Maximum des Natriumdodecylsulfatsystems bei lediglich 20 mPas und einem Molenbruch von $x_{DS^-} = 0,1$ [93].

Beim Überschreiten des Viskositätsmaximums werden die Stäbchen wegen der elektrostatischen Abstoßung der anionischen Tenside wieder kürzer und es kommt zum Abfall der Viskosität.

In den nächsten beiden Abschnitten wird das Phasenverhalten von Esthersulfonaten in Verbindung mit den Cotensiden n-Hexanol und Ethylhexylmonoglyceridether (EHG) untersucht. Auch Cotenside werden nämlich wie normale Tenside in die Aggregate von Tensiden eingebaut, können aber selbst keine Tenside bilden.

4.1.2. Das ternäre System Ca(C_xα-MES)₂/n-Hexanol/Wasser (x= 12, 14)

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit die Systeme Ca(C_xα-MES)₂ (x=12, 14) + n-Hexanol untersucht. Mittellange unverzweigte Alkylalkohole sollten sich ohne Probleme in die Mizellen der hier verwendeten Calciumestersulfonate einbauen lassen. Der Kraftpunkt beider Tenside liegt unter bzw. bei Raumtemperatur und wird durch Zugabe des Cotensids noch erniedrigt. Nachfolgend wird das Leitfähigkeitsverhalten mit zunehmendem Cotensidgehalt beschrieben.

Es wurden die Leitfähigkeitskurven des Systems Ca(C₁₂α-MES)₂ und Ca(C₁₄α-MES)₂ mit dem Cotensid Hexanol aufgenommen (Abb. 4.4. und 4.5.). Die Konzentration der Tenside betrug 50 mM. Hierzu legte man 15 ml der 50 millimolaren Lösung in einem auf 25 °C voreingestellten thermostierbaren Gefäß vor und tropft das EHG hinzu. Ein Vergleich beider Kurven ergibt einen nahezu ähnlichen Verlauf bei steigendem Hexanolgehalt.

Bei geringem Hexanolgehalt bis ca 130 mM existiert eine klare, isotrope, niedrigviskose - zwischen gekreuzten Polfiltern nicht doppelbrechende - L_1 -Phase, deren Leitfähigkeitskurve einen S-förmigen Verlauf besitzt.

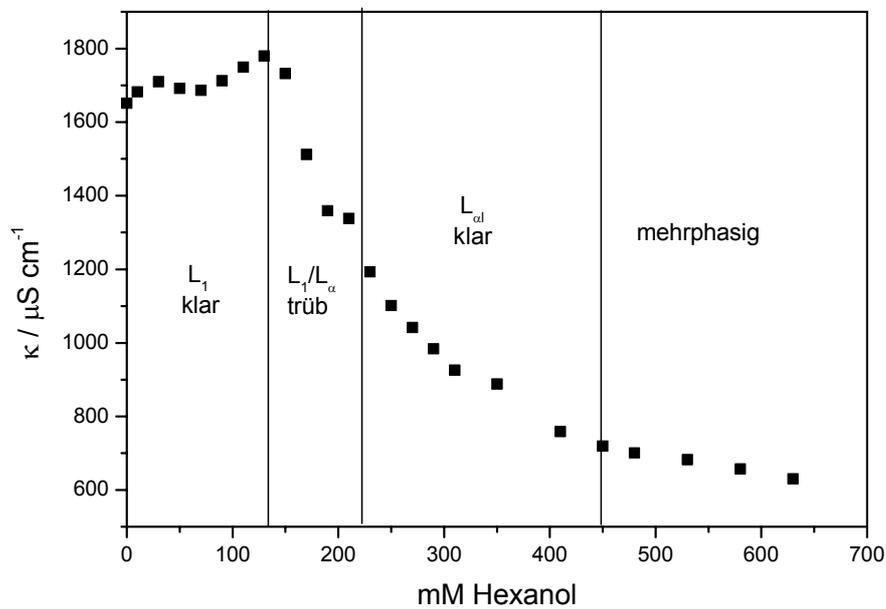


Abb. 4.4.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die n-Hexanol Konzentration aufgetragen für das System $\text{Ca}(\text{C}_{12}\alpha\text{-MES})_2/\text{n-Hexanol}/\text{Wasser}$, bei einer konstanten Tensidkonzentration von 50 mM und $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

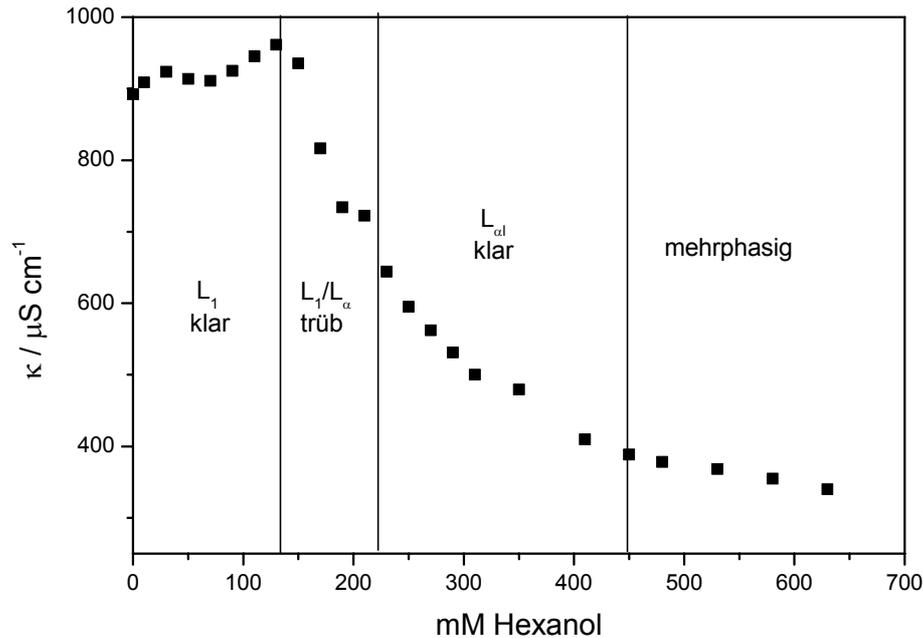


Abb. 4.5.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die n-Hexanol Konzentration aufgetragen für das System $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{n-Hexanol/Wasser}$, bei einer konstanten Tensidkonzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

Die L_1 -Phase wird abgelöst von einem trüben, zweiphasigen Gebiet, dessen Leitfähigkeit sich durch einen abrupten Abfall auszeichnet. In diesem Gebiet bildet sich nach längerem Stehen eine doppelbrechende trübe Phase im oberen Bereich des Probenröhrchens und eine klare, isotrope, nicht doppelbrechende Phase darunter.

An diese Phase schließt sich ein klares Einphasengebiet an, das diesmal jedoch zwischen gekreuzten Polarisatoren eine starke Doppelbrechung aufweist. Es handelt sich dabei also um eine L_α -Phase. Die Leitfähigkeit in diesem Bereich nimmt weiterhin stetig ab.

Erst oberhalb einer Hexanolkonzentration von 400mM beginnt ein sehr trüber, alkoholreicher Zweiphasenbereich, bei dem die Löslichkeitsgrenze des Cotensids erreicht wurde.

Wie schon erwähnt, erstreckt sich im System 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{12}\alpha\text{-MES})_2 + \text{Hexanol}$ die L_1 -Phase auf einen Hexanolbereich zwischen 0 und 120mM. Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve ist S-förmig und beginnt mit einem Wert von $1660\text{ }\mu\text{Scm}^{-1}$ bei 0mM Hexanol, führt über ein Maximum von $1718\text{ }\mu\text{Scm}^{-1}$ bei 30mM zu einem Minimum von $1690\text{ }\mu\text{Scm}^{-1}$ bei 60 mM schließlich bis zum höchsten Wert der Leitfähigkeit von $1732\mu\text{Scm}^{-1}$ bei 100mM Hexanol. Dieser leicht ansteigende S-förmige Verlauf der Leitfähigkeit kann dadurch erklärt werden,

daß ein Kugel-Stäbchen-Übergang mit steigendem Hexanolgehalt bewirkt wird. Anfangs liegen in der Lösung noch kleine Kugelmizellen vor, die jedoch mit steigendem Cotensidgehalt immer größer werden und sich schließlich nach dem Maximum bei 30mM Hexanol zu kleinen Stäbchen verformt haben, die ihrerseits wieder zu wachsen beginnen. Dieses Wachstum endet schließlich bei der Ausbildung von Vesikeln, die dann ab 120 mM Hexanol erstmals auftreten und zu dem abrupten Abfall der Leitfähigkeit führen. Dieser zweite Bereich in Abb. 4.4. erstreckt sich von 120 mM bis 170mM. Die Proben sind zweiphasig. Die obere ist eine doppelbrechende, aus Vesikel bestehende, trübe Phase, während die untere klar und einphasig ist und keine Doppelbrechung aufweist. Der steile Abfall in der Leitfähigkeit ist auf die Bildung von Vesikeln zurückzuführen, die in ihrem Inneren Ladungsträger einschließen, die dann nicht mehr zum Ladungstransport beitragen können. Dieser steile Abfall kommt erst bei ca. 150 mM Hexanol zum Stocken. Hier bildet sich eine kleine Stufe, ab der dann wieder ein erneuter Abfall beginnt, der in ein klares Einphasengebiet führt.

Dieses Gebiet erstreckt sich von 170mM bis zu 400 mM Hexanol und weist unter gekreuzten Polarisatoren eine starke Doppelbrechung auf. Beim Punkt 350 mM Hexanol und der Leitfähigkeit $858 \mu\text{Scm}^{-1}$ ist wiederum eine leichte Stufe zu erkennen. An diesem Punkt könnte es einen Übergang zwischen der $L_{\alpha l}$ und der $L_{\alpha h}$ - Phase geben, da hier die Proben zwischen gekreuzten Polarisatoren die für $L_{\alpha h}$ - Phasen typische Domänenstruktur ausbilden.

Jedoch beginnt schon ab einer Hexanolkonzentration von 400 mM das sehr trübe, alkoholreiche Zweiphasengebiet, in dem es zur Abscheidung des Cotensids aus den Probenlösungen kommt.

Das System 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ + Hexanol weist im Großen und Ganzen das gleiche Phasenverhalten auf, wie schon das vorher behandelte. Jedoch sind hier die Phasengrenzen zu höheren Hexanolkonzentrationen verschoben.

Auch hier weist die L_1 -Phase einen S-förmigen Verlauf auf. Sie beginnt mit einem Leitfähigkeitswert von $890 \mu\text{Scm}^{-1}$, durchläuft ihr erstes Maximum bei $920 \mu\text{Scm}^{-1}$ und 30 mM Hexanol, kommt schließlich zum Minimum bei $910 \mu\text{Scm}^{-1}$ und 70 mM Hexanol, bevor die L_1 -Phase im Maximum bei 130 mM Hexanol und $960 \mu\text{Scm}^{-1}$ endet. Es bildet sich ein Zweiphasengebiet.

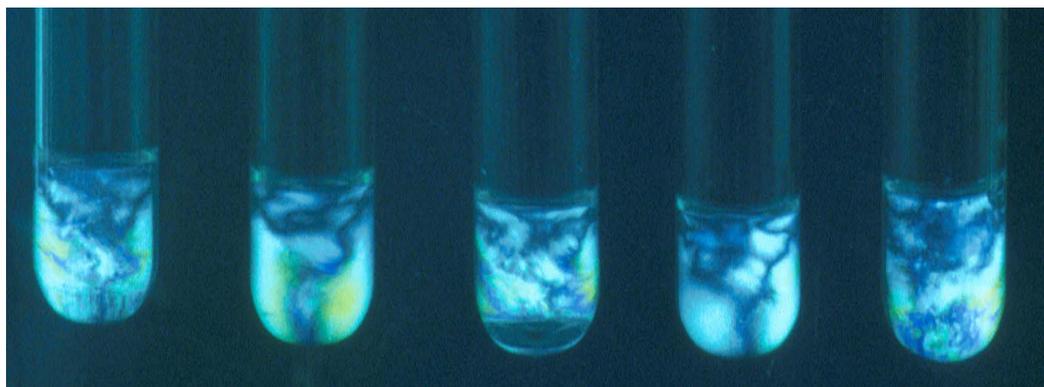
Dieses erstreckt sich ab 130 mM bis 230 mM Hexanol. Sowohl das Phasen-, als auch das Leitfähigkeitsverhalten ist mit dem obigen System identisch. Man erkennt beim Abfall der

Leitfähigkeit eine kleine Stufe bei ca 210 mM Hexanolgehalt. Ab hier beginnt ein erneuter stetiger Abfall der Leitfähigkeit.

Auch in diesem System existiert dieses klare, stark doppelbrechende Einphasengebiet, das sich zwischen Hexanolkonzentrationen von 230 und 450 mM erstreckt. Bei ca 350 mM Hexanol ist eine Stufe in den Leitfähigkeitswerten zu erkennen, die wiederum auf einen $L_{\alpha l}/L_{\alpha h}$ -Übergang hindeutet.

Ab 450 mM Hexanol nimmt die Leitfähigkeit nur langsam ab und es entsteht wieder das alkoholreiche Zweiphasengebiet.

In Abb. 4.6. sind exemplarisch Proben dieses Systems zwischen gekreuzten Polfiltern abgebildet, an denen man das Phasenverhalten der doppelbrechenden Bereiche nachvollziehen kann:



$c_{\text{Hexanol}}/\text{mM}$: 210 250 270 350 400

Abb. 4.6.: Proben des Systems $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{n-Hexanol/Wasser}$, aufgenommen zwischen gekreuzten Polarisatoren.

4.1.3. Das ternäre System $\text{Ca}(\text{C}_x\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG/Wasser}$

Um einen Überblick über die einzelnen Phasenübergänge zu erhalten, wurde zuerst die Leitfähigkeit vermessen.

Die Meßkurve für das System $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ ist in Abb. 4.7. zu sehen. Sie unterscheidet sich sehr von dem System in Abb. 4.5.

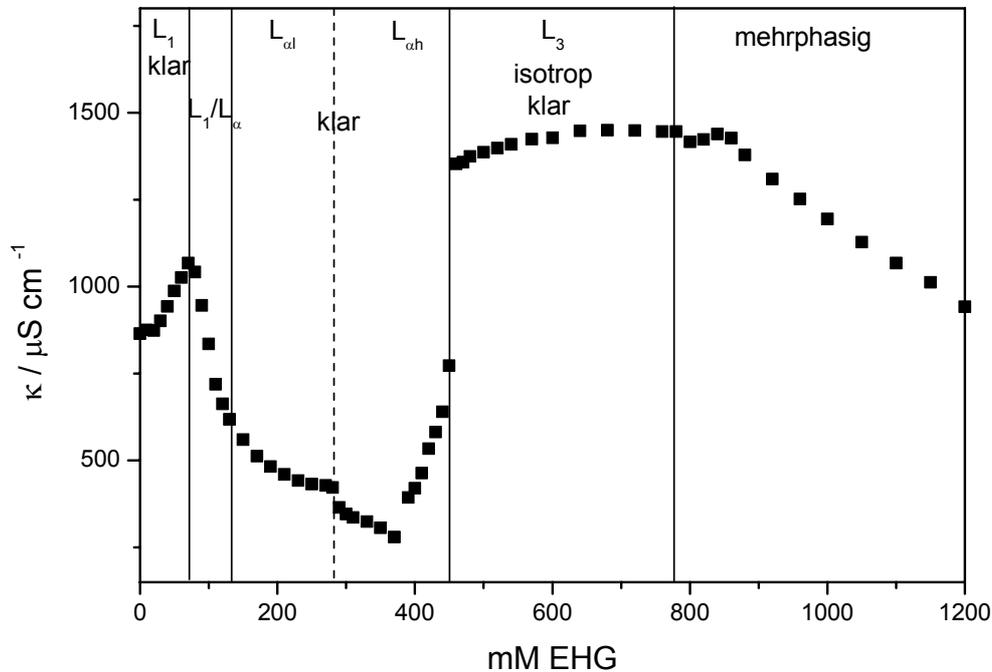


Abb. 4.7.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die EHG Konzentration aufgetragen für das System $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$, bei einer konstanten Tensid-konzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

Bis zu einem EHG-Gehalt von 70 mM erfolgt ein steiler Anstieg der Leitfähigkeit im L_1 Gebiet. Dieser findet sein Maximum bei $1070\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$. Der Anstieg ist damit zu begründen, daß durch Zugabe des Cotensides ein Mizellenwachstum stattfindet. Das hinzugefügte Cotensid baut sich in die Mizellen ein und führt zu einer Ladungsseparierung auf deren Oberfläche. Die Ladungstrennung erniedrigt die Ladungsdichte und verringert so die Dicke der am Ladungstransport nicht beteiligten, starren Doppelschicht. Es werden Ca^{2+} -Ionen von der starren in die diffuse Doppelschicht freigesetzt, was zu dem beobachteten Leitfähigkeitsanstieg führt.

Danach erfolgt ein starker Leitfähigkeitsabfall. Dieser wird begleitet von der Ausbildung eines $L_1/L_{\alpha 1}$ Zweiphasengebiets, das sich bis zu einer EHG-Konzentration von 130 mM erstreckt.

Ab diesem Punkt beginnt die einphasige $L_{\alpha 1}$ -Phase. Die Leitfähigkeit nimmt immer noch ab, jedoch nicht mehr so stark wie zuvor.

Das Absinken der Leitfähigkeit ist eine Folge der Ausbildung von Vesikeln. Diese besitzen die Möglichkeit, in ihrem Inneren die Ca^{2+} -Ionen einzuschließen und somit vom Ladungstransport auszuschließen.

Der $L_{\alpha 1}$ - Bereich endet schließlich bei einer Cotensidkonzentration von 280 mM und einer Leitfähigkeit von 420 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Hier tritt ein kleiner Sprung im Verlauf der Leitfähigkeitskurve auf. Bei 290 mM EHG beträgt diese nur noch 360 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Es findet ein erneuter Phasenübergang statt. Diesmal bildet sich die planare $L_{\alpha h}$ -Phase. Im Bereich zwischen 290 und 370 mM EHG fällt die Leitfähigkeit weiter ab. Die Ursache hierfür liegt weitgehend darin, daß das Cotensid unter Rühren eingebracht wird. Durch die auftretenden Scherkräfte erfolgt eine Umwandlung der planaren $L_{\alpha h}$ Lamellen in Vesikel, was zu dem beobachteten Effekt führt. Es liegt also eigentlich ein $L_{\alpha 1}/L_{\alpha h}$ Zweiphasengebiet vor. Die Lösung ist aber nach wie vor klar.

Bei einer EHG-Konzentration von 370 mM erfolgt ein erneuter Sprung im Verlauf der Leitfähigkeitskurve. Vom Tiefpunkt bei 280 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht sie nun einen Wert von 390 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bei 390 mM EHG. Auch diese Phase ist klar. Die Leitfähigkeit steigt bis zu einer EHG-Konzentration von 450 mM rapide bis auf 770 $\mu\text{S}/\text{cm}$ an. Dies weist darauf hin, daß sich die zuvor gebildeten Vesikel auflösen. In diesem Gebiet existiert nach wie vor die $L_{\alpha h}$ -Phase.

Der Wert von 770 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ist insofern interessant, da dieser ungefähr 2/3 der Leitfähigkeit der mizellaren L_1 -Phase beträgt, was in der Größenordnung in etwa der Leitfähigkeit einer L_3 -Phase entspräche.

Wie der weitere Verlauf der Leitfähigkeitskurve jedoch zeigt, reagiert das System auf weitere Zugabe des Cotensids völlig anders.

Bei 460 mM EHG erfolgt eine extrem große Erhöhung der Leitfähigkeit. Diese steigt auf 1840 $\mu\text{S}/\text{cm}$ an. Dieser Wert ist sogar um fast 1/3 höher als der der mizellaren Lösung.

Es ist offensichtlich, daß hier eine Veränderung der Struktur der Lösung stattgefunden haben muß. Wegen der enormen Leitfähigkeit wurde zuerst angenommen, daß es sich nicht um eine L_3 -Phase handelt. Diese wurde auch bis jetzt nur in nichtionischen, oder zumindest mit Elektrolyten abgeschirmten, Tensidsystemen gefunden.

Außerdem erstreckt sich diese Phase über einen relativ großen Bereich. Bis zu einer EHG-Konzentration von 780 mM bleibt die Lösung einphasig klar. Ihre Leitfähigkeit steigt nur leicht an. Sie ist relativ niedrigviskos.

Andererseits ist diese Phase extrem temperaturempfindlich. Schon eine Abkühlung um 1-2°C verschiebt die Phasengrenze zu 10-20mM höheren EHG-Konzentrationen. Dementsprechend führt eine Temperaturerhöhung zu einer Verschiebung in Richtung niedrigerer EHG-Konzentrationen.

Dies ist wiederum ein Befund, wie er für eine L_3 -Phase typisch ist. Auch hier kann man durch Temperaturerhöhung die planaren Lamellen der $L_{\alpha h}$ -Phase in die schwammartige Phase überführen.

Ebenfalls bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Phasenübergang fast ohne jegliches Übergangsgebiet bzw. Zweiphasengebiet stattfindet.

Verfolgt man nun den weiteren Verlauf der Leitfähigkeitskurve über 800 mM EHG hinaus, sinken deren Werte wiederum. Es bildet sich ein Mehrphasensystem, das anfangs bei 800 mM noch zweiphasig ist und später dann schließlich sogar dreiphasig wird.

Soweit nun zum Leitfähigkeitsverhalten. Im nachfolgenden soll das Phasenverhalten der angesetzten Proben genauer beschrieben werden. Hierzu wurden für jedes Phasengebiet repräsentative Proben angesetzt und bei 25°C mit gekreuzten Polfiltern untersucht.

Im L_1 -Gebiet wurden die Proben mit einem EHG-Gehalt von 10, 25, 50 und 60 mM hergestellt. Alle Proben sind niedrigviskos und klar. Sie weisen keine Doppelbrechung auf.

Im $L_1/L_{\alpha 1}$ -Zweiphasengebiet wurde nur die Probe mit 100 mM EHG hergestellt. Diese ist nach der Präparation trüb und niedrigviskos. Sie weist zwischen den Polfiltern eine leichte Strömungsdoppelbrechung auf. Nach einigen Tagen im Thermostat trennt sie sich auf und die doppelbrechende, vesikelreiche Phase setzt sich am Boden ab, während die L_1 -Phase, die ca. 80% des Volumens einnimmt, sich darüber befindet.

Die untersuchten Proben des $L_{\alpha 1}$ -Gebiets hatten Konzentrationen von 200 und 250 mM EHG. Diese Proben schimmerten bläulich und streuten das Licht leicht. Sie waren zwischen

Polfiltern stark doppelbrechend, mit den für diese Phase typischen Schlieren. Alle Proben sind viskoelastisch.

Im $L_{\alpha l}/L_{\alpha h}$ -Zweiphasengebiet wurden die Konzentrationen 300, 330 und 350 mM betrachtet. Zwischen den Polfiltern erkennt man bei allen drei Proben recht schön die für die $L_{\alpha h}$ typische Domänenstruktur, nachdem man die Proben schon mehrere Tage im Thermostat hat stehen lassen. Durch Schütteln verschwindet diese wieder und es entstehen die für eine Vesikelphase typischen Schlieren, die erst nach einiger Zeit wieder Domänen bilden. Lediglich bei der Probe mit 300 mM bleibt an der Oberfläche der Lösung ein Schlierenbereich zurück.

Die Proben sind niedrigviskoser als in der $L_{\alpha l}$ -Phase, aber immer noch viskoelastisch. Sie sind alle klar.

Im $L_{\alpha h}$ -Gebiet wurden die Proben mit 400, 445 und 450 mM EHG angesetzt. Zur Präparation dieser und auch der im folgenden Gebiet verwendeten Proben wurden Stammlösungen des Systems mit 400 und 500 mM EHG angesetzt und die Lösungen zur Erstellung der dazwischenliegenden Konzentrationen entsprechend gemischt.

Alle drei Lösungen bildeten zwischen den Polfiltern die Domänenstruktur aus. Selbst nach heftigem Schütteln bildeten sie sich unmittelbar wieder zurück. Alle Proben waren isotrop. Sie wiesen leichte Viskoelastizität auf.

Das nachfolgende, ausgestreckte, einphasige Gebiet, das sich später als neuartige L_3 -Phase herausstellte, wurde am intensivsten untersucht, um die Phasengrenze des vorhergehenden Gebiets exakt zu bestimmen. Folgende EHG-Konzentrationen wurden erstellt: 455, 460, 462,5, 465, 470, 475, 480, 490 und 500 mM.

Alle Proben waren klar isotrop und niedrigviskos. Sie hatten weder einen bläulichen Schimmer, noch streuten sie das Licht. Sie wiesen keinerlei Doppelbrechung mehr auf. Lediglich wenn man sie rasch zwischen den Polfiltern bewegte, konnte man eine leichte Scherdoppelbrechung wahrnehmen, was wiederum auf eine L_3 -Phase hindeutet. Eine genauere Untersuchung der Eigenschaften dieser Phase und ein Vergleich mit herkömmlichen klassischen L_3 -Phasen soll im nachfolgenden Kapitel 4.1.4. erfolgen.

Im darauffolgenden Mehrphasengebiet werden nur die Proben mit 800 mM und 1200 mM EHG untersucht. Erstere ist unmittelbar nach dem Mischen trüb und bildet erst nach einiger Zeit im Thermostat zwei etwa gleich große Phasen aus. In der 1200 mM Probe liegen dann schon 3 Phasen vor, deren Zuordnung nicht mehr so leicht erfolgen kann.

Zum besseren Überblick sind in Abb. 4.8. auch hier exemplarisch die Phasen des $L_1/L_{\alpha l}$ -Zweiphasengebiets, der $L_{\alpha l}$ -Phase, des $L_{\alpha h}$ -Gebiets und der neuartigen L_3 -Phase zwischen gekreuzten Polarisatoren abgebildet. Selbst nach mehrmonatigem Temperieren im Wasserbad und dem Ansetzen weiterer Proben zwischen 450 und 470 mM EHG, wurde kein Zweiphasengebiet zwischen dem $L_{\alpha h}$ -Gebiet und der neuartigen L_3 -Phase gefunden.

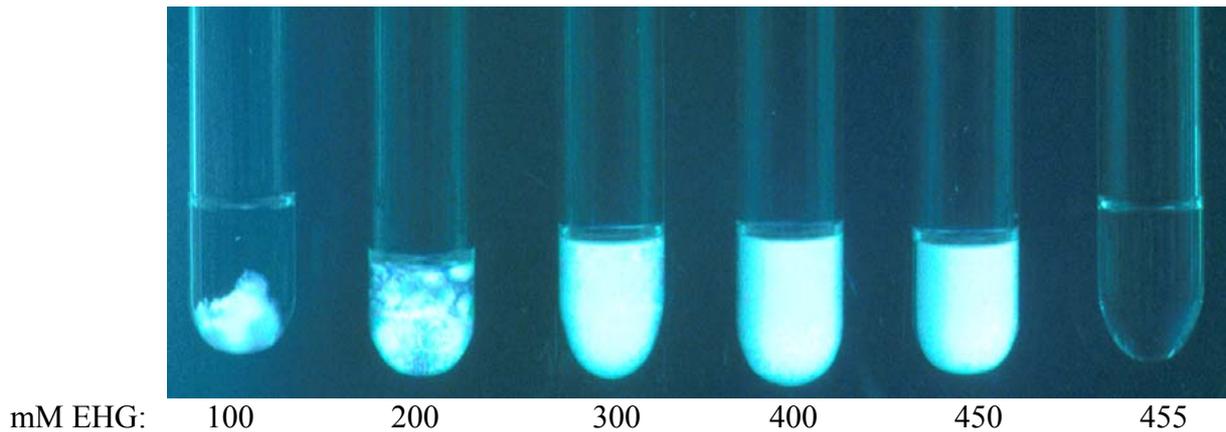


Abb. 4.8.: Proben des Systems $\text{Ca}(\text{C}_{14\alpha}\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$, aufgenommen zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Um einen vollständigen Überblick über das Phasenverhalten der Calciumestersulfonate mit dem Ethylhexylmonoglyceridether zu erhalten, wurden ebenfalls die Leitfähigkeitsdiagramme der Esthersulfonate mit den Kettenlängen $x=12, 16$ und 18 aufgenommen, die in den Abbildungen 4.9. – 4.11. zu sehen sind.

Das System $\text{Ca}(\text{C}_{12}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ (Abb. 4.9.) ähnelt dem vorher besprochenen sehr.

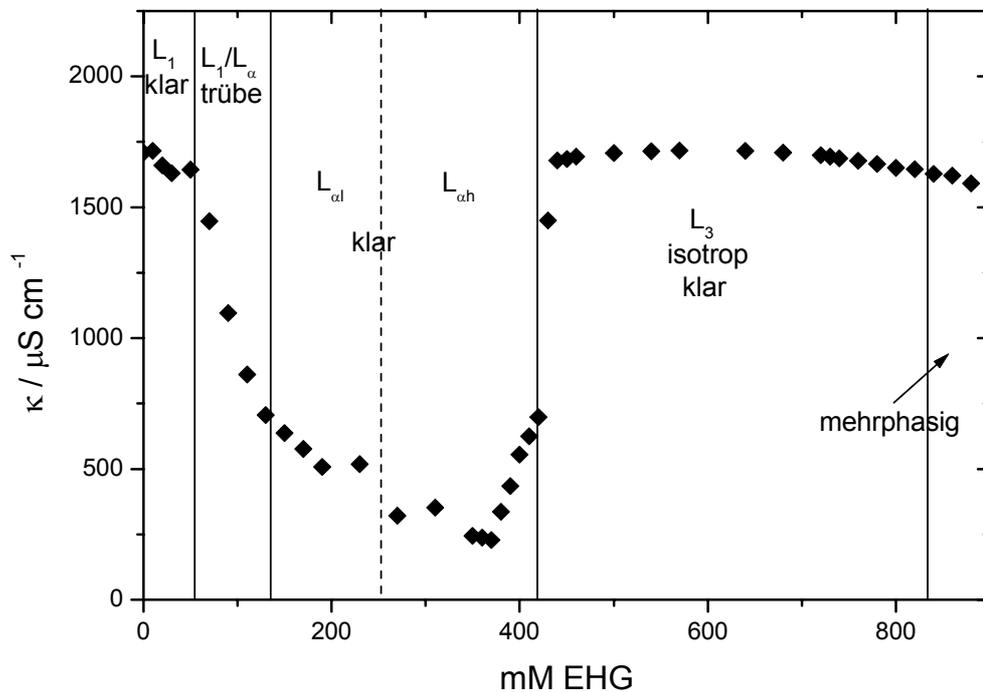


Abb. 4.9.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die EHG-Konzentration aufgetragen für das System $\text{Ca}(\text{C}_{12}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$, bei einer konstanten Tensid-konzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

Auch hier tritt wieder zwischen 420 mM und 830 mM EHG diese neuartige Phase über einen langgestreckten Cotensidbereich auf, gefolgt von einem glyceridreichen Mehrphasengebiet. Auch hier existiert kein Zweiphasengebiet zwischen dem $L_{\alpha h}$ -Gebiet und der L_3 -Phase. Das $L_{\alpha h}$ -Gebiet, das sich zwischen 230 mM und 420 mM EHG erstreckt, besitzt auch hier die geringste Leitfähigkeit und weist wie im System $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ ein ähnliches Muster der Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren auf. Die zwischen gekreuzten Polfiltern schlierig wirkende $L_{\alpha l}$ -Phase reicht von 170 mM EHG bis 260 mM EHG, wobei natürlich der Übergang zwischen $L_{\alpha l}$ -Phase und $L_{\alpha h}$ -Phase fließend und nicht klar zu bestimmen ist. Das $L_1/L_{\alpha l}$ -Zweiphasengebiet erstreckt sich von 60 bis 130 mM EHG und trennt sich ebenfalls nach einigen Tagen makroskopisch in einen doppelbrechenden und einen isotropen Teil auf.

Ein wesentlicher Unterschied der Systeme $\text{Ca}(\text{C}_{12}\alpha\text{-MES})_2$ und $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ zeigt sich jedoch in der mizellaren L_1 -Phase. Im C_{12} -System, liegt diese bei nahezu doppelt so hohen Leitfähigkeitswerten wie im C_{14} -System und im Gegensatz zu diesem fallen die Leitfähigkeitswerte bei Zugabe von weiterem EHG sogar leicht ab. Ebenfalls ist auffällig, daß der absolute Leitfähigkeitswert der L_1 -Phase ungefähr dieselbe Größenordnung besitzt, wie die L_3 -Phase. Ein Grund hierfür ist sicherlich in der Form der Mizellen zu suchen und sicherlich auch darin zu finden, daß in der mizellaren Phase des $\text{Ca}(\text{C}_{12}\alpha\text{-MES})_2$ die Calciumionen nicht so fest an die Mizellen gebunden zu sein scheinen, wie in der $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ -Lösung.

Den Systemen $\text{Ca}(\text{C}_{16}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ (Abb. 4.10.) und $\text{Ca}(\text{C}_{18}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ (Abb. 4.11.) ist gemein, daß die Calciumestersulfonate beider einen Krafftunkt oberhalb von $25\text{ }^\circ\text{C}$ besitzen.

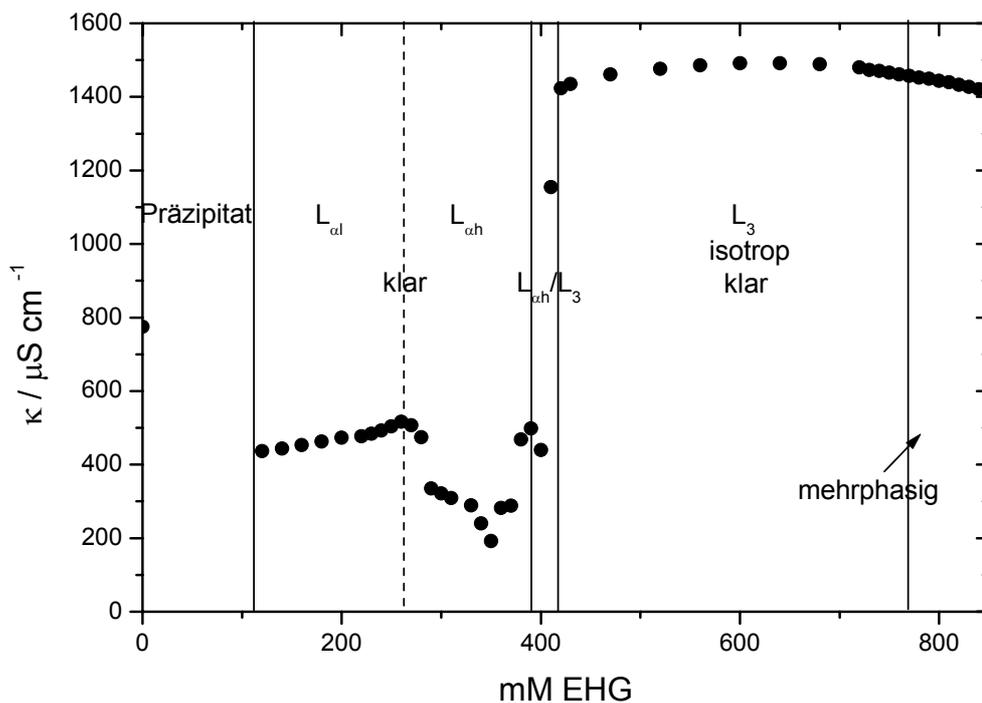


Abb. 4.10.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die EHG-Konzentration aufgetragen für das System $\text{Ca}(\text{C}_{16}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$, bei einer konstanten Tensid-konzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

Deshalb bilden sie bei Raumtemperatur - trotz Cotensidzugabe - anstatt einer mizellaren Phase nur ein Präzipitat aus, das bei beiden erst bei einer EHG-Konzentration von 110 mM aufgelöst wird.

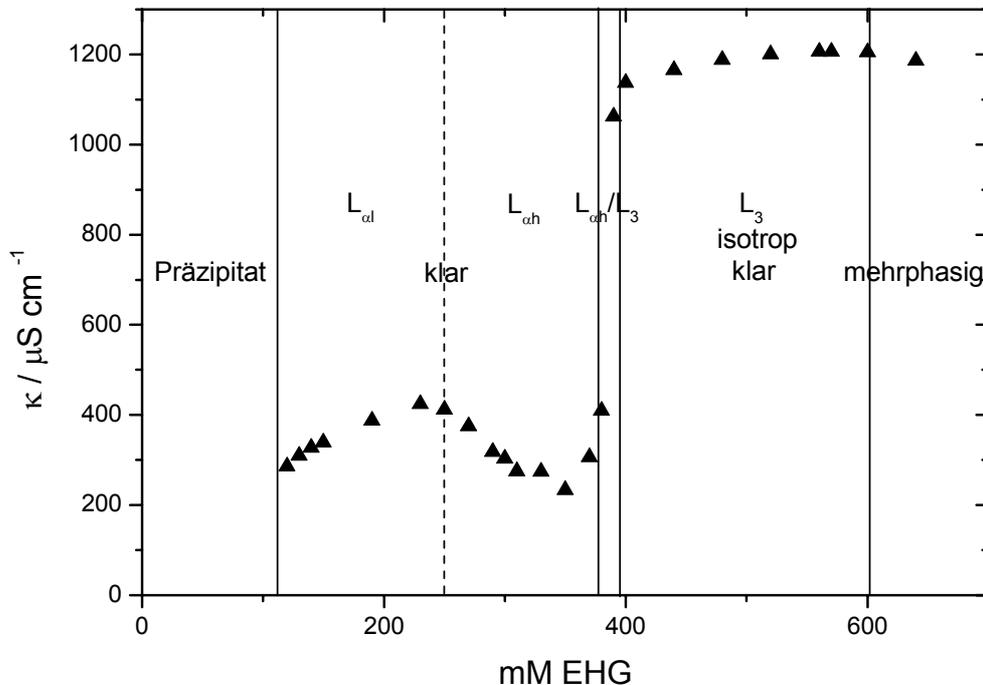


Abb. 4.11.: Die elektrische Leitfähigkeit κ gegen die EHG-Konzentration aufgetragen für das System $\text{Ca}(\text{C}_{18}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ bei einer konstanten Tensidkonzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25\text{ °C}$.

Bei beiden existiert kein $L_1/L_{\alpha l}$ -Zweiphasengebiet, sondern das Phasendiagramm geht bei 25 °C vom Präzipitat gleich zur vesikulären $L_{\alpha l}$ -Phase über. Diese erstreckt sich dann bis 260 (C_{16}) bzw. 240 mM (C_{18}) EHG, um dann die lamellare $L_{\alpha h}$ -Phase bis zu EHG-Werten von 390 bis 370 mM zu bilden, die auch hier den niedrigsten Leitfähigkeitswert aufweist. Interessant ist, daß in der $L_{\alpha l}$ -Phase die Leitfähigkeit mit steigendem EHG-Gehalt zunimmt, während sie bei den beiden kürzerkettigen Esthersulfonaten in diesem Bereich abgenommen hat. Eine Ausnahme zu den beiden vorherigen Systemen stellt auch das Zweiphasengebiet zwischen

lamellarer und schwammartiger L_3 -Phase dar. Dieses ist zwar recht schmal, aber wie in Abb. 4.12. gezeigt, deutlich zu erkennen:



C_{EHG}/mM :	100	230	340	380	400
------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----

Abb. 4.12.: Proben des Systems $\text{Ca}(\text{C}_{18}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$, aufgenommen zwischen gekreuzten Polarisatoren.

In dieser Abbildung zeigt sich das manifoldige Phasenverhalten des Systems $\text{Ca}(\text{C}_{18}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ zwischen gekreuzten Polarisatoren. In der ersten Probe mit 100 mM EHG liegt noch ein Präzipitat vor, das sich am Boden des Probenröhrchens absetzt. Einzelne Kristalle schwimmen auch an der Oberfläche. In der 230 mM EHG-Probe liegt die vesikuläre $L_{\alpha l}$ -Phase vor, gefolgt von der $L_{\alpha h}$ -Phase bei einer EHG-Konzentration von 340 mM. Das Zweiphasengebiet $L_{\alpha h}/L_3$ ist hier bei der Konzentration 380 mM EHG abgebildet. Ihm schließt sich unmittelbar die isotrope L_3 -Phase (400 mM EHG) an.

Das Zweiphasengebiet erstreckt sich beim C_{16} - System von 390 bis 415 mM und im C_{18} - System von 370 bis 395 mM EHG. Innerhalb dieses Gebietes vollzieht sich auch der Leitfähigkeitssprung zu den gewohnt hohen Leitfähigkeiten der L_3 -Phase, die sich bei beiden wieder über einen extrem weiten Tensidbereich erstreckt. Und zwar im C_{16} - System von 415-770 mM EHG und im C_{18} - System von 395 bis 600 mM EHG. Danach folgt wiederum das Mehrphasengebiet, in dem die Löslichkeit des Cotensids überschritten ist. Die Absolutwerte der Leitfähigkeit im L_3 -Gebiet steigt von den längerkettigen zu den kürzerkettigen Tensiden an. Sie sind: ca. 1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im $\text{Ca}(\text{C}_{18}\alpha\text{-MES})_2$ -System, ca. 1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im $\text{Ca}(\text{C}_{16}\alpha\text{-MES})_2$ -System und ca. 1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ -System. Eine Ausnahme bildet

lediglich das $\text{Ca}(\text{C}_{12}\alpha\text{-MES})_2$ -System, dessen Leitfähigkeit mit $1600 \mu\text{S}/\text{cm}$ genau zwischen den Systemen C_{14} und C_{16} liegt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abb. 4.13. sämtliche Phasenfolgen der Calciumesthersulfonate mit EHG in wässriger Lösung bei 25°C schematisch aufgezeigt. Man erkennt bei kürzer werdenden Alkylketten einen deutlichen Shift der Phasengrenzen zu höheren EHG-Konzentrationen. Des weiteren fällt auf, daß die Breite der L_3 -Phase vom C_{12} - zum C_{18} - System abnimmt:

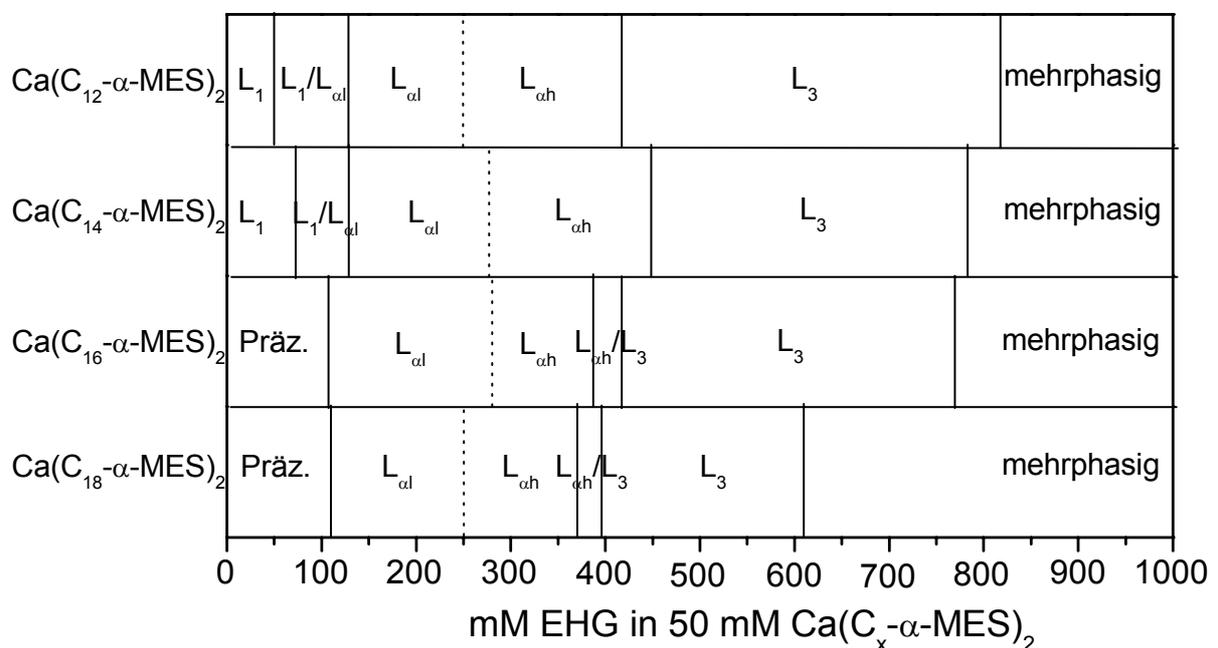


Abb. 4.13.: Phasenschema der Systeme $\text{Ca}(\text{C}_x\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ ($x= 12, 14, 16, 18$).

Um das Bild dieses doch sehr überraschend vielfältigen Phasenverhaltens zu vervollständigen, soll an dieser Stelle noch kurz auf das rheologische Verhalten der einzelnen Einphasengebiete eingegangen werden, bevor im nächsten Kapitel die neuartige L_3 -Phase eingehend untersucht und mit anderen klassischen L_3 -Phasen verglichen wird.

Es wurde die Nullviskosität der L_1 -Phase bei steigender Cotensid-Konzentration untersucht. Dabei stieg die Viskosität mit steigendem Cotensidgehalt bei 25°C an. Die Nullviskosität dieses Gebiets ist in Abb. 4.14. dargestellt.

Der Grund für den Anstieg ist klar. Das Cotensid wird in die Mizellen eingebaut und bewirkt deren Wachstum. Größere Mizellen führen zu einer höheren Viskosität. Allerdings spielt sich das ganze bei sehr niedrigen Viskositäten ab. Sie reichen von 1,08 mPas bei 10 mM EHG bis zu 3,92 mPas bei 60 mM EHG:

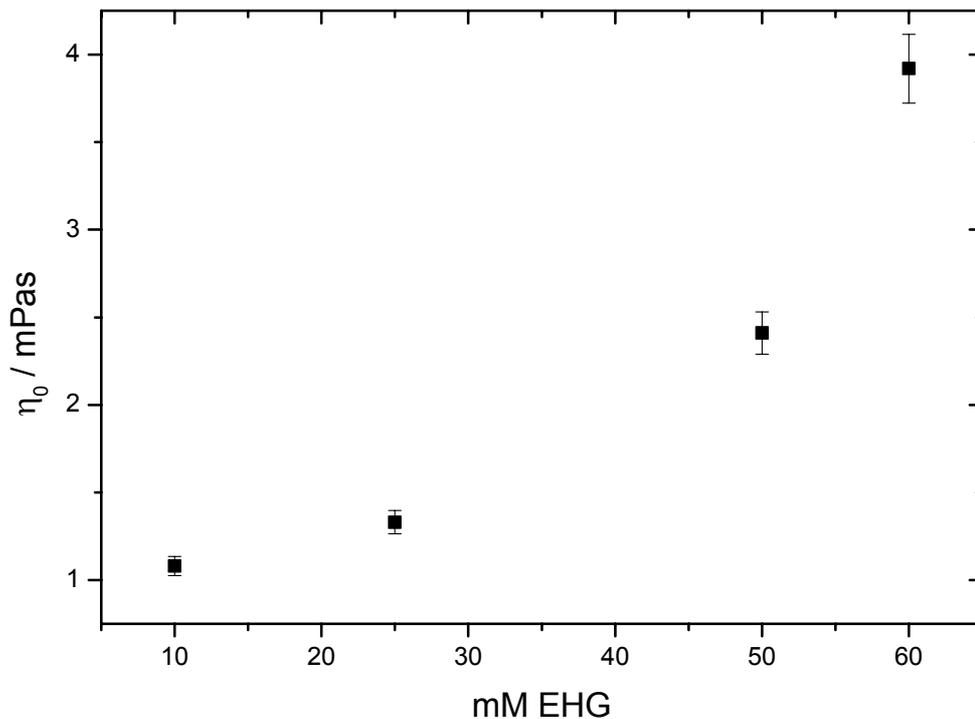


Abb. 4.14.: Nullviskosität des Systems $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ in der L_1 -Phase mit der Tensidkonzentration 50 mM bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; die Cotensid Konzentration wurde variiert.

In den Abbildungen 4.15. bis 4.16 sind die Rheogramme der $L_{\alpha 1}$ - und $L_{\alpha h}$ - und L_3 -Phase dargestellt. Dabei sind der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' zusammen mit der komplexen Viskosität η^* als Funktion der Frequenz einer 50 millimolaren $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ -Lösung mit unterschiedlichen EHG-Konzentrationen aufgezeigt.

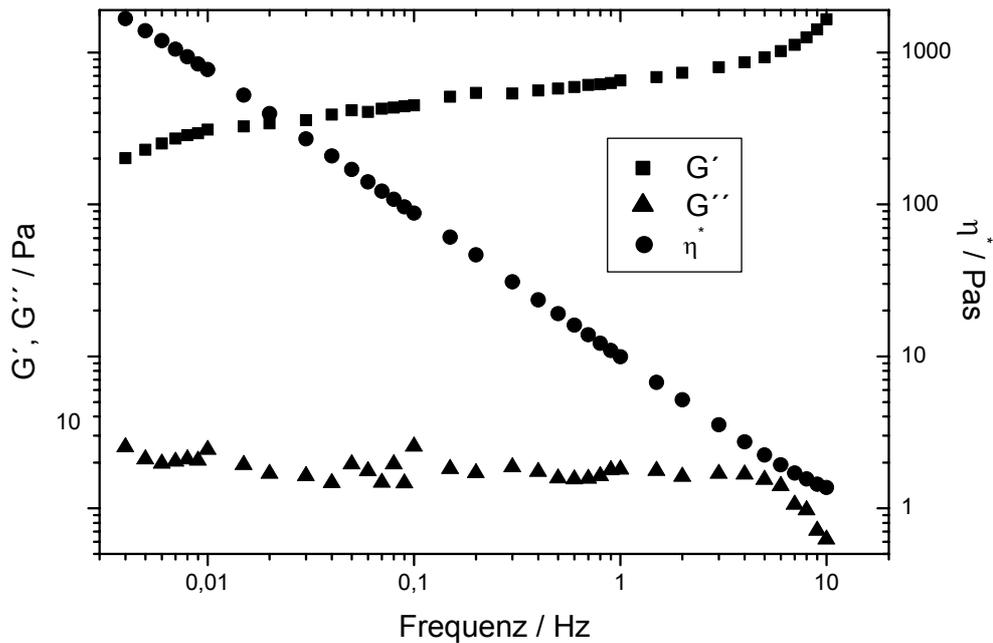


Abb. 4.15.: Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und komplexe Viskosität η^* als Funktion der Frequenz für die Probe 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$, 250 mM EHG in Wasser im Bereich der $L_{\alpha 1}$ -Phase bei $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

Die $L_{\alpha 1}$ -Phase bei 250 mM EHG bildet Vesikel aus und weist über den gesamten Frequenzbereich einen konstanten und parallelen Verlauf von G' und G'' auf. G' ist dabei um etwa eine Größenordnung größer als G'' . Demgegenüber sinkt die komplexe Viskosität linear bei höheren Frequenzen, wie es auch für ein viskoelastisches Verhalten typisch ist. Das System weist eine Fließgrenze auf, das heißt, es besitzt keine endliche Strukturrelaxationszeit, was man makroskopisch daran erkennen kann, daß in der Phase eingeschlossene Luftbläschen selbst nach einigen Wochen nicht vermögen, an die Oberfläche zu steigen.

Diese Fließgrenze verschwindet oberhalb von 280 mM EHG, da ab hier die klassische lamellare Phase beginnt. Das typische Rheogramm für eine solche Phase ist in Abb. 4.16. bei einer EHG-Konzentration von 400 mM zu sehen.

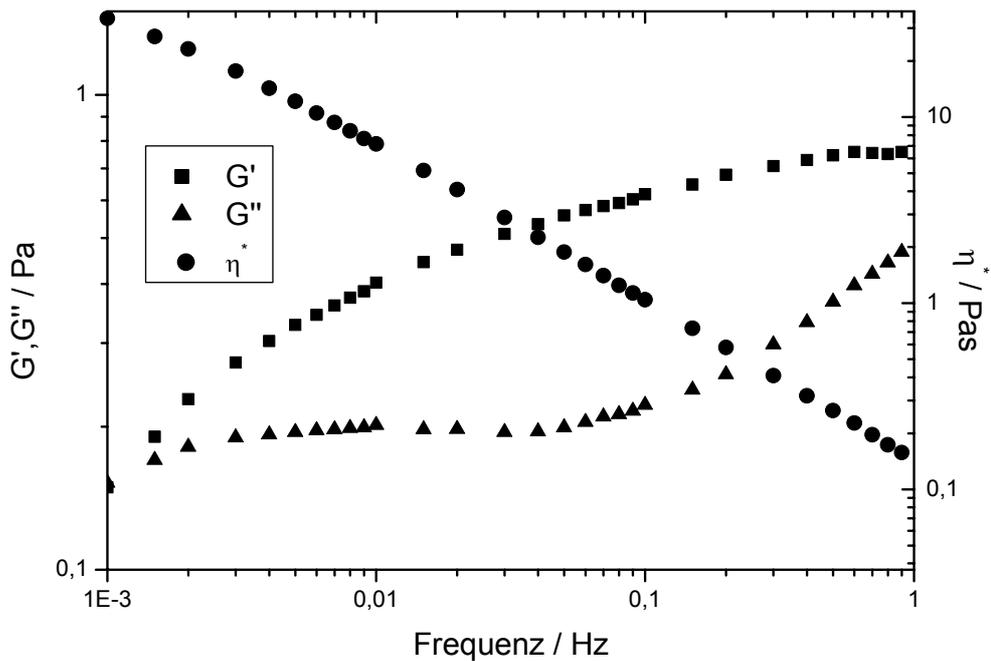


Abb. 4.16.: Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und komplexe Viskosität η^* als Funktion der Frequenz für die Probe 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$, 400 mM EHG in Wasser im Bereich der $L_{\alpha h}$ -Phase bei $T=25\text{ °C}$.

Auch hier sinkt die komplexe Viskosität η^* mit zunehmender Frequenz. Trotzdem verhalten sich die Fließeigenschaften eines Systems, welches aus einem ausgedehnten Bilayersystem besteht, anders, als die Vesikelphase. Der Speichermodul ist sehr viel niedriger als im $L_{\alpha l}$ -System und zudem noch frequenzabhängig. G' und G'' befinden sich in weitgehend derselben Größenordnung.

Ab einer EHG-Konzentration von 450 mM tritt ein völlig anderes rheologisches Verhalten auf. Jetzt befinden wir uns bei 500 mM EHG im Gebiet der neuartigen L_3 -Phase.

In diesem System ist der Verlustmodul frequenzabhängig und insgesamt wieder in der Größenordnung von G' . Die komplexe Viskosität verhält sich indes über den gesamten Frequenzbereich konstant, was darauf schließen läßt, daß es sich um eine Newtonsche Flüssigkeit handelt, deren Fließverhalten analog dem klassischer Flüssigkeiten sein sollte.

4.1.4. Die L₃-Phase und ihre makroskopischen Eigenschaften

In diesem Kapitel soll ein kurzer Abriß über die Herstellung und physikalischen Eigenschaften sowohl der herkömmlichen klassischen Schwammphase, als auch der neuartigen L₃-Phase gegeben werden. Es sollen die Gemeinsamkeiten, aber auch die wesentlichen Unterschiede angesprochen werden. Des Weiteren soll am System Ca(C₁₄α-MES)₂/EHG/Wasser der Übergang zwischen lamellarer L_{αh}-Phase und L₃-Phase näher beleuchtet werden.

4.1.4.1. Die klassische L₃-Schwammphase

Seit ihrem ersten Auftreten im System C₁₀E₄/Wasser [94] wurde die L₃-Phase noch in vielen anderen amphiphilen Systemen entdeckt [95, 96]. Es wurde schnell klar, daß man diese aus der verdünnten L_α-Phase eines Systems dadurch gewinnen kann, indem man sie durch Veränderung ihrer physikalischen Eigenschaften lipophiler macht. In nichtionischen Tensid-Systemen geschieht das am einfachsten durch eine Erhöhung des Cotensid/Tensid-Verhältnisses, bei Alkylpolyglycosiden durch Temperaturerhöhung und in gemischten Tensid-Systemen, in denen ein ionisches Tensid vorliegt, durch Zugabe von Elektrolyten [95-98]. Sogar aus Blockcopolymeren wie Poloxamere [99] kann diese gebildet werden. Dabei stellte aber man manchmal auch fest, daß diese Arten der Herstellung einer Schwammphase nicht immer funktioniert [100]. Während die L₃-Phase gewöhnlich in zwitterionischen Tensiden mit mittelkettigen (jedoch nicht langkettigen) Alkoholen als Cotensid auftauchte [101], wurde sie in ähnlichen Systemen mit Perfluortensiden bis jetzt noch nicht gefunden [102].

Nach anfänglichen Kontroversen über die Struktur dieser Phase [103] stellte sich schnell heraus, daß es sich bei der L₃-Phase um ein zusammenhängendes Netzwerk aus Röhren und Kanälen handelt [104], dessen Struktur sowohl durch experimentelle Studien [105], als auch durch theoretische Überlegungen [106] verifiziert wurde. Hilfreich für die experimentelle Strukturbestimmung waren dabei vor allem die Neutronenkleinwinkelstreuung [19, 107], die Röntgenkleinwinkelstreuung [108-112], die Lichtstreuung [113, 114], die Leitfähigkeitsmessung [115, 116], Selbstdiffusions-NMR [101, 117] und natürlich die Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie [101, 117], mit der man sich letztendlich ein Bild dieser Phase machen konnte.

Auf Grund dieser Untersuchungen und Überlegungen, kann man sich die L₃-Phase als eine Art geschmolzene lamellare Phase vorstellen, in der der wässrige- und auch der Tensid-Teil

im Grunde eigene kontinuierliche Phasen bilden, weswegen die Gesamtstruktur auch als bikontinuierlich bezeichnet wird. Sie besteht aus vielfach mit einander verbundenen Bilayer-Rohrsystemen, die das Lösungsmittel in zwei von einander getrennte verwobene Labyrinth teilt. Die verzweigten, bikontinuierlichen Tuben erinnern an ein schwamm-ähnliches Gebilde, das in diesem Fall jedoch aus flüssigen Membranen besteht. Vergleichbar mit dieser Struktur sind in etwa bikontinuierliche Mikroemulsionen, die jedoch nicht aus Bilayern, sondern Monolayern bestehen, oder auch die hochgeordnete, hochviskose, kubische Phase.

Im Gegensatz zur letzteren, weist die L_3 -Phase keinerlei weitreichende Ordnung auf [118] und ist auch relativ niedrigviskos, wobei die Viskosität überraschenderweise extrem konzentrationsunabhängig ist. Sie besitzt ein Newtonsches Fließverhalten im niedrigen Scherbereich [119] und Strömungsdoppelbrechung bei hohen Scherraten [120]. Ihr Existenzbereich erstreckt sich auf ein großes Konzentrationsgebiet bzw. über einen großen Volumenbruch, aber trotzdem nur innerhalb eines schmalen Bereichs im Cotensid/Tensid-Verhältnis [121, 122]. Die klassische L_3 -Phase wird von zwei Zweiphasengebieten eingeschlossen. Auf der einen Seite von einem schmalen L_α/L_3 -Gebiet und auf der anderen von einem L_1/L_3 -Gebiet. Sie reagiert äußerst sensibel auf Ladungsträger im System. So reichen schon kleinste Mengen ionischer Tenside aus, um die Schwammphase eines nichtionischen Tensidsystems zu destabilisieren. Auch durch Scherung kann ein Übergang der L_3 -Phase in eine metastabile $L_{\alpha h}$ -Phase induziert werden, der bei Beendigung der Scherung wieder zurück relaxiert [123-125]. Der Übergang zwischen lamellarer $L_{\alpha h}$ -Phase und L_3 -Phase ist dabei von größtem Interesse.

Die L_α -Phase stellt einen Stapel paralleler Schichten dar, deren interlamellarer Abstand mit d_α und deren Schichtdicke mit ξ_α als charakteristische Größen gegeben sind (Abb. 4.17.), während die L_3 -Phase durch die Länge d_3 und die Schichtdicke ξ_α beschrieben wird.

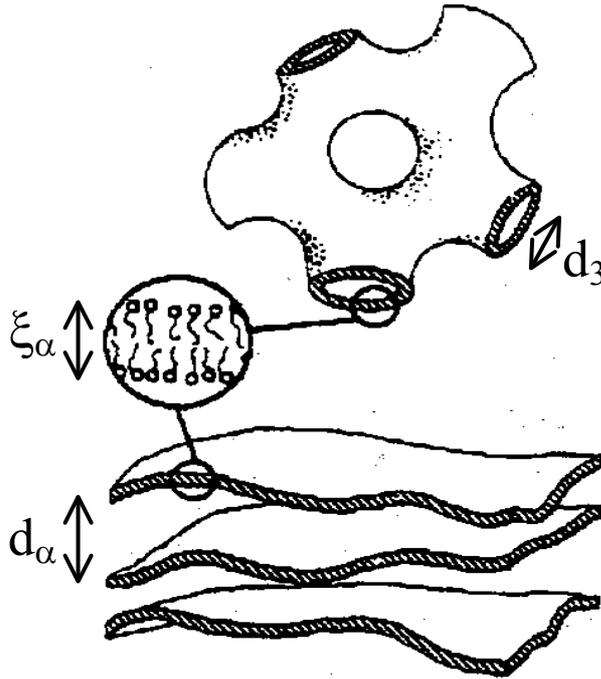


Abb. 4.17.: Vergleich der Struktur einer lamellaren und einer schwammartigen Phase mit den charakteristischen Längen d_α , d_3 und ξ_α [126].

Letztere ist unorientiert und optisch isotrop. Beide Phasen haben dieselben Strukturelemente (Membranen), aber unterschiedliche charakteristische Längen d . Im Grenzgebiet zwischen den beiden Phasen entsteht eine starke Anisotropie der Grenzflächenspannung als Funktion der Ausrichtung der L_α -Schichten [126]. Sie kann durch den Winkel beschrieben werden, der sich aus der Geometrie der L_α -Schichten und den charakteristischen Längen d_α und d_3 ergibt [127]:

$$\Theta_0 = \arcsin \frac{d_\alpha}{d_3} \quad (58)$$

Die L_3 -Phase ist dabei mit der L_α -Phase über Brücken und Passagen verbunden (Abb.4.18.) [128].

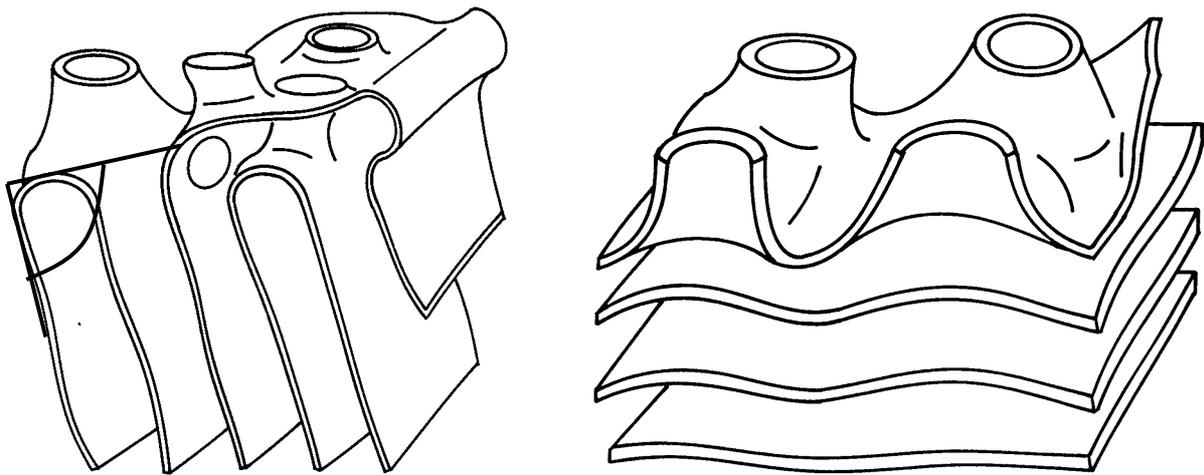


Abb. 4.18.: Mögliche Übergangsformen im Grenzgebiet zwischen lamellarer L_{α} - und Schwammphase.

Hoffmann et al. gelang es, bemerkenswerte FF-TEM-Fotos dieses Grenzgebiets aufzunehmen, die die flache Grenzfläche mit geneigten L_{α} -Bilayern an der Grenze L_{α}/L_3 zeigt [101].

Der Gruppe Hoffmann, Platz et al. gelang es auch, eine klassische L_3 -Phase in dem geladenen System $\text{Ca}(\text{DS})_2/\text{n-Pentanol}$ bzw. n-Hexanol und Wasser zu finden, das erneut nur innerhalb eines engen Cotensid/Tensid-Verhältnisses auftrat [129]. Später wurde diese Art der L_3 -Phase im gleichen System auch mit den Cotensiden n-Heptanol und n-Oktanol entdeckt.

4.1.4.2. Physikalische Eigenschaften der neuartigen L₃-Phase [130, 131]

Viele Eigenschaften der L₃-Phase können durch einfache Potenzgesetze beschrieben werden [105, 110, 111, 162]. Eine Ursache hierfür liegt darin, daß bei solchen Gesetzmäßigkeiten meist einige charakteristische Größen trotz räumlicher Veränderungen unveränderlich bleiben. Im Fall von flüssigen und elastischen Membranen, wie in der L₃-Phase, ist eine dieser Größen die freie Biegeenergie F aus Gl. (1) in Kapitel 2.1.1.. Die räumliche Veränderung ist dabei oft lediglich ein Ausdehnen der Struktur in alle drei Raumrichtungen. Bei flüssigen Membranen spricht man in diesem Zusammenhang vom Schwellverhalten der Membran. Schwillt nämlich eine Struktur an, vergrößert sich auch die Größe der Zelle des eingeschlossenen Lösungsmittels und gleichzeitig verkleinert sich der Volumenbruch Φ bzw. die Konzentration des Systems.

Elektrodoppelbrechung

Um diesen Effekt zu belegen und herauszustreichen, daß es sich bei der neuartigen Struktur eindeutig um eine L₃-Phase handelt, sind an dieser Elektrodoppelbrechungsexperimente durchgeführt worden. Dabei wurden Proben der neuartigen Phase mit verschiedenen Konzentrationen, aber dem gleichen Verhältnis Cotensid/Tensid, einem elektrischen Feld ausgesetzt. Dieses führte zu einer Ausrichtung der Strukturen in der L₃-Phase. Diese Strukturen weisen in ihrem physikalischen Verhalten ein fast identisches Verhalten wie Scheibchenmizellen auf, so daß bis zur endgültigen Aufklärung der L₃-Struktur durch Porte et al. [105] das Scheibchenmodell das gängige Modell war [103]. In der L₃-Phase gelten also dieselben Gesetzmäßigkeiten im elektrischen Feld wie für Scheibchenmizellen. Nach der Ausrichtung der Strukturen im elektrischen Feld kommt es beim Abschalten des Feldes durch die thermische Energie und die Brownsche Molekularbewegung zu einer Desorientierung dieser „Scheibchen“, die man durch die Abnahme der Doppelbrechung des ausgerichteten Systems messen kann. Aus dieser kann man dann die Relaxationszeit τ berechnen. Dies ist in Abb. 4.20 für das System Ca(C₁₈ α -MES)₂/EHG/Wasser geschehen. Der Logarithmus der Relaxationszeit wurde gegen die Tensidkonzentration aufgetragen. Das Verhältnis Cotensid/Tensid betrug 10:1.

Wie ersichtlich, besteht ein linearer Zusammenhang. Die Steigung der Gerade beträgt -3 , was im obigen Zusammenhang bedeutet, daß ein Anschwellen der Strukturen, und damit eine Verdünnung, zu größeren „Scheibchen“ führt, die einem Potenzgesetz gehorchen. Die Relaxationszeit ist also proportional c^{-3} bzw. Φ^{-3} .

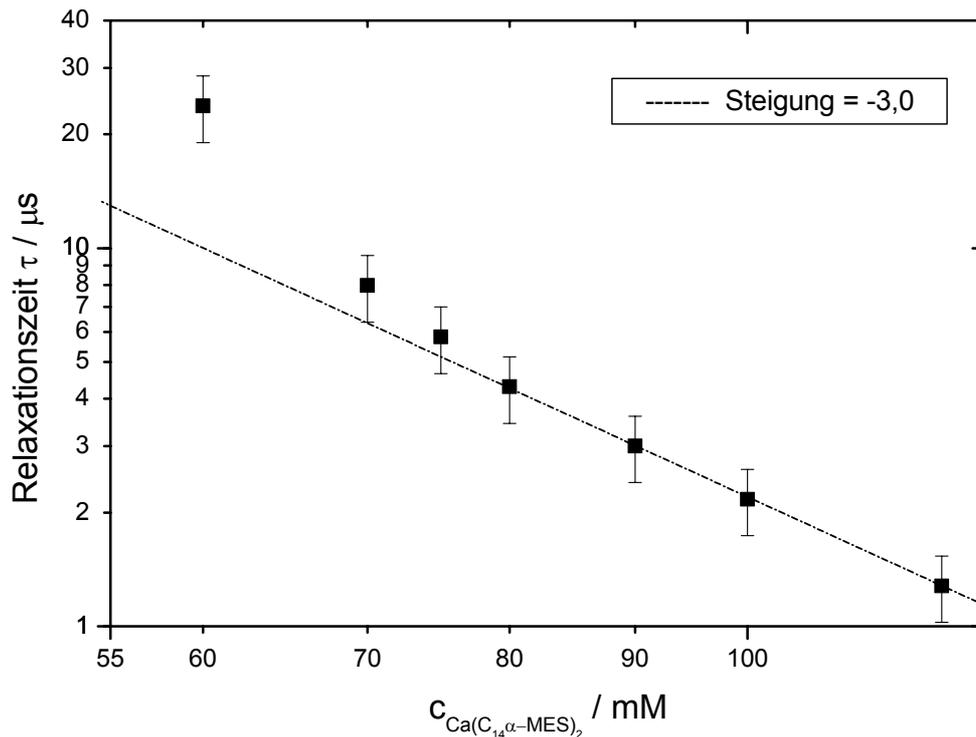


Abb. 4.19.: Relaxationszeit τ gegen die Konzentration von $\text{Ca}(\text{C}_{18}\alpha\text{-MES})_2$ für die L_3 -Phase bei $T=25^\circ\text{C}$; doppellogarithmische Auftragung.

Diesen Zusammenhang wollen wir hier nochmals genauer klären. Dazu müssen wir wieder Bezug auf Gl. (1) in Kapitel 2.1.1. nehmen. Eine Ausdehnung der Struktur um den Faktor λ in jede Raumrichtung beeinflusst Gl. (1) dahingehend, daß das Oberflächenelement dA zu $\lambda^2 dA$ wird und jedes c_i zu c_i/λ . Wie schon oben erläutert, bleibt die freie Biegeenergie F damit identisch [110]. Das heißt, daß beide Systeme, das Ausgedehnte und das nicht Ausgedehnte, sich zwar um den Ausdehnungsfaktor λ unterscheiden, aber trotzdem dieselbe Konfiguration, dieselbe elastische Energie, dieselbe statistische Gewichtung und damit denselben Beitrag zur freien Energie liefern. Für hohe kT und der Annahme, daß auf der Membranoberfläche keine eigenen wellenartigen Strukturen existieren, die die theoretische Behandlung des Systems nur erschweren würden, gilt die aus Gl. (1) unmittelbar abzuleitende Gl. (59) für die freie Energie E [110]:

$$E = \mu_A A + B_A \frac{A^3}{V^2} \quad (59)$$

A ist die Oberfläche, V das Volumen, μ_A das chemische Potential und B_A eine Funktion von $\kappa, \bar{\kappa}$ und T. A/V ist proportional zu Φ , was unmittelbar zu Gl. (60) führt [110]:

$$\frac{F}{V} = \mu_\Phi \Phi + B_\Phi \Phi^3 \quad (60)$$

Der lineare Term nimmt dabei keinerlei Einfluß auf die Stabilität und die physikalischen Eigenschaften der Phase.

Betrachten wir nun wieder unseren konkreten Fall der Elektrodoppelbrechung. Im elektrischen Feld richtet sich die an und für sich isotrope Schwammphase aus. Sie wird optisch doppelbrechend, was durch das Kerrsche Gesetz (vgl. Gl. (35)) beschrieben wird mit:

$$\Delta n = BE^2 \lambda_0 \quad (61)$$

mit der Doppelbrechung Δn , der Kerrkonstanten B, dem elektrischen Feld E und der Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichts λ_0 .

In Abb. 4.20. ist das Verhalten des Systems beim Einschalten und nach dem Abschalten des elektrischen Feldes bei einer Spannung von 1,1 kV abgebildet. Der Abfall erfolgt exponentiell und dient zur Ermittlung der Relaxationszeit. Da sich das System beim Abschalten von einem geordneten Zustand zu einem ungeordneteren Zustand verändert, lohnt es sich, die Thermodynamik und speziell die erzeugte Entropie anzuschauen [110]:

$$T\Delta S \sim \eta_0 V \left(\frac{\partial \beta}{\partial t} \right)^2 \quad (62)$$

dabei ist η_0 die Viskosität des Lösungsmittels und V das betrachtete Volumenelement. $\partial \beta / \partial t$ ist ein Maß für die Deformationsrate, das proportional zum Geschwindigkeitsgradienten des Relaxationsprozesses ist. Der Geschwindigkeitsgradient bleibt im Gegensatz zur Geschwindigkeit selbst, trotz Verdünnung, unverändert. Damit ist also auch die Entropie

gegenüber der Verdünnung und damit gegenüber Φ unabhängig. Für kurze Zeiten ist die Relaxation des Systems adiabatisch und damit:

$$\Delta U = 0 = \Delta E + T\Delta S \quad (63)$$

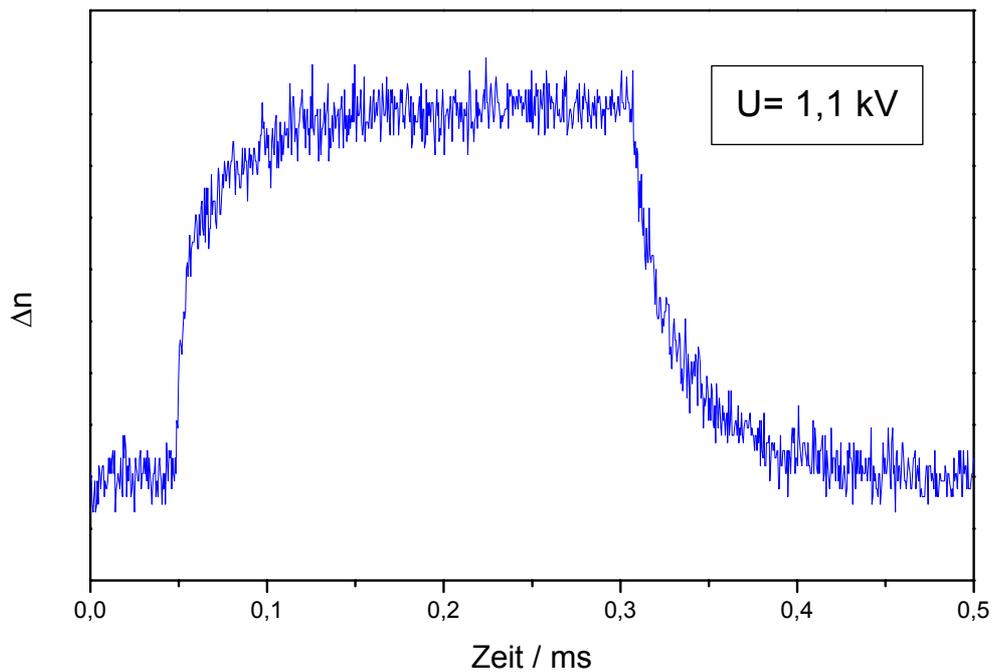


Abb. 4.20.: Elektrisches Doppelbrechungssignal für die Probe 60 mM $\text{Ca}(\text{C}_{18}\alpha\text{-MES})_2$ + 625 mM EHG bei $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Wie oben gesehen, hängt die freie Energie von der Verdünnung der Lösung mit Φ^3 ab und somit erhalten wir für die Relaxationszeit τ :

$$\tau \sim \Phi^{-3} \quad (64)$$

was für L_3 -Phasen typisch ist und damit auch einen Hinweis darauf gibt, daß die neue hier vorliegende Phase eine L_3 -Phase sein muß.

Viskosität

Wie aus Abb. 4.17. ersichtlich, verhält sich die L_3 -Phase wie eine Newtonsche Flüssigkeit. Sie besitzt eine niedrige Viskosität, die betragsmäßig ungefähr zehnmal so groß ist wie die von Wasser. Bedenkt man die Komplexität der Struktur und die hohe Konzentration einer bikontinuierlichen Schwammphase, so ist beides doch sehr verwunderlich. Mit ähnlichen Überlegungen wie im vorherigen Abschnitt zur Doppelbrechung kann man vergleichbare Potenzgesetze für die Viskosität von L_3 -Phasen herleiten [119]. Hierbei ergibt sich mit steigender Verdünnung ein linearer Zusammenhang zwischen Viskosität η und Volumenbruch Φ . Der Exponent für das Potenzgesetz ist damit also 1:

$$\eta(\Phi) = A\eta_0(1 - \Phi) + B\eta_s\Phi \quad (65)$$

mit den Vorfaktoren A und B, der Nullviskosität η_0 der gesamten Lösung und der Viskosität η_s des Lösungsmittels. Die Viskositätswerte liegen hierbei zwischen 5 und 10 mPas. In der konzentrierten L_3 -Phase kann diese aber auch bis zu 20 mPas betragen. In diesen Regionen folgt die Viskosität aber nicht mehr dem linearen Zusammenhang von Gl. (65), sondern steigt exponentiell mit dem Volumenbruch an [119]:

$$\eta(\Phi) = Ce^{D\Phi} \quad (66)$$

wobei C und D konstante Vorfaktoren sind. Der exponentielle Anstieg ähnelt dem von Mikroemulsionen [163], worin wiederum die Verwandtschaft beider Strukturen erkennbar ist.

In Abb. 4.21. ist die Nullviskosität als Funktion des Cotensidgehalts des $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ -Systems aufgetragen.

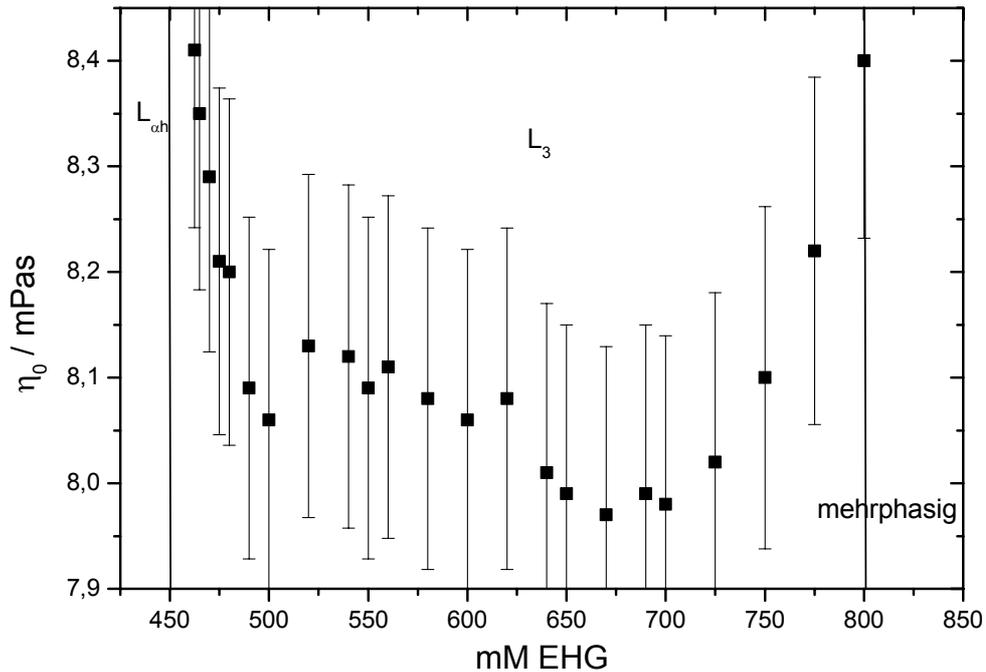


Abb. 4.21.: Nullviskosität η_0 des Systems $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ in der L_3 -Phase mit der Tensidkonzentration 50 mM bei $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$; die Cotensid Konzentration wurde variiert.

Es ergibt sich folgendes Bild: Im Bereich zwischen 455 und 800 mM EHG nimmt η_0 leicht ab. Allerdings ist diese Abnahme extrem gering. Sie erfolgt nämlich lediglich zwischen 8,41 mPas bei 455 und 7,97 mPas bei 510 mM EHG. Sie ist bemerkenswert konstant über den gesamten Bereich und zeigt nur an den Phasengrenzen Anstiege, die aber im Rahmen der Messgenauigkeiten liegen. Dieses Ergebnis ist sehr überraschend. Das bedeutet, daß die neuartige Phase zwar eine L_3 -Phase ist, aber ihr dynamisches Verhalten weitgehend konstant bleibt, selbst wenn man das Cotensid/Tensid-Verhältnis verdoppelt. Normalerweise würde man für ein steigendes Cotensid/Tensid-Verhältnis eine Zunahme der Flexibilität erwarten. Andererseits ist auch denkbar, daß dieser Effekt durch einen höheren Dissoziationsgrad der Phase beim höheren Cotensid/Tensid-Verhältnis kompensiert wird und so eine Versteifung der Doppelschichtmembran bewirkt wird.

TEM

In Abb. 4.22. ist schließlich noch eine TEM-Aufnahme der neuartigen Phase mit der Zusammensetzung 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ + 600 mM EHG abgebildet:

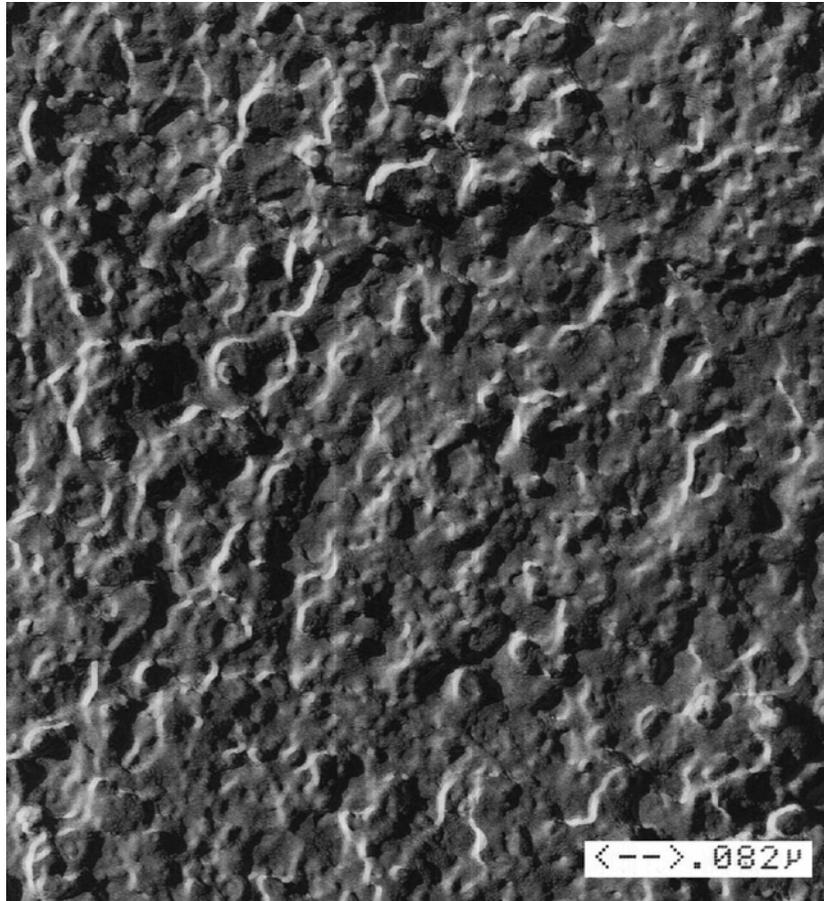


Abb. 4.22.: FF-TEM Aufnahme für das System 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ + 600 mM EHG

Im Gegensatz zu Aufnahmen herkömmlicher L_3 -Phasen [101, 117, 132] sieht diese eher etwas verwischt und undeutlich aus. Man könnte beinahe den Eindruck gewinnen, diese neue Phase sei eine zusammengebrochene oder beschädigte L_3 -Phase. Andererseits weist sie aber auch die für eine L_3 -Phase typischen Strukturelemente auf. Auf dem Bild sind sattelförmige Strukturen zu erkennen und keinerlei Lamellen oder Vesikel. Die charakteristische Länge d kann aus dem Foto mit ca. 230 Å bestimmt werden, was eine gute Übereinstimmung mit den ermittelten Werten aus den Neutronenstreuversuchen ergibt und auch im Bereich herkömmlicher L_3 -Phasen liegt.

4.1.4.3. Der Phasenübergang L_α/L_3

SANS

In Abb. 4.23. ist die radial gemittelte Streuintensität einer 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ Tensidlösung mit verschiedenen Cotensidkonzentrationen gegen den Streuvektor q aufgetragen.

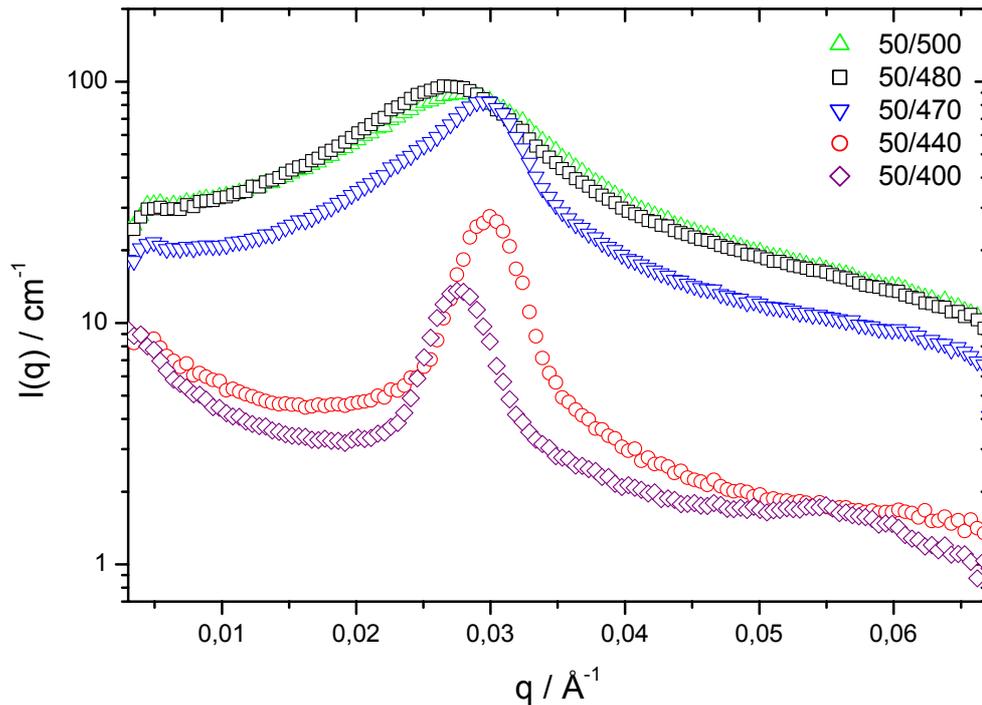


Abb. 4.23.: Radial gemittelte SANS Streuintensität I als Funktion des Streuvektors q . Die Probenzusammensetzung enthält das Inset, wobei die erste Zahl die Konzentration von $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ und die zweite die Konzentration des EHG in mM wiedergibt.

Die Kurven mit EHG-Konzentrationen von 400 und 440 mM zeigen die $L_{\alpha h}$ -Phase während die 470, 480 und 500 mM EHG-Kurven die L_3 -Phase abbilden.

In der L_α -Phase erkennen wir den Korrelationspeak bei $q = 0,029$ bzw. $0,031 \text{ \AA}^{-1}$, der den interlamellaren Abstand d_α dieses Systems widerspiegelt. Gleichzeitig kann man eine schwach ausgebildete Schulter bei etwa dem doppelten Wert des Streuvektors des Hauptpeaks

beobachten. Dieses Streuverhalten ist für die lamellare Phase mit geladenen Doppelschichten typisch. Der Korrelationspeak verschiebt sich mit höheren EHG-Konzentrationen zu höheren q -Werten. Mit der Bragg-Beziehung $q_{\max} = 2\pi/d_\alpha$ und $d_\alpha = \xi/\Phi$ kann man den Schichtabstand d_α mit 230 Å bestimmen. Wegen der Breite des Signals ist es jedoch höchst problematisch, diese Beziehung noch auf dieses relativ ungeordnete System anzuwenden, obgleich der erhaltene Wert sich ungefähr mit den Abständen aus den TEM-Bildern zu decken scheint und auch in ähnlichen Größenordnungen, wie es für solche Phasen üblich ist, liegt.

Für die L_3 -Phase gilt dies besonders, da hier das Signal noch breiter ist und so die charakteristischen Längen d_3 und ξ nicht genau zu bestimmen sind. d_3 gibt die Größe der Zellen und ξ die Schichtdicke der Membran wieder. Anders als bei der L_α -Phase existiert keine Schulter bei höherem Streuvektor. Allgemein gilt, daß die Streuintensität in zwei Bereiche aufgeteilt werden kann. Einen weiten q -Bereich mit einem langen, abfallenden Kurvenverlauf (hier nicht dargestellt) und einen schmalen q -Bereich, in dem die Wechselwirkungen der Bilayer zu einem breiten Korrelationspeak führen. Der breite Bereich fällt dabei anfangs mit $1/q^2$ ab, mit $q < 2\pi/\xi$, und für $1/q^4$ für noch größere q . Die Schichtdicke ξ kann aus diesen Daten errechnet werden. In der L_3 -Phase verschiebt sich der Korrelationspeak, im Gegensatz zur L_α -Phase, mit höheren Konzentrationen zu kleineren q und der Peak selbst ist viel breiter als bei der lamellaren Phase. Allerdings befindet sich der Peak, ganz im Kontrast zu herkömmlichen L_3 -Phasen, in etwa an den selben Positionen, wie für die lamellare Phase ($q = 0,03, 0,027$ und $0,026 \text{ \AA}^{-1}$). Normalerweise sollte er zu etwa $1/3$ kleineren q -Werten verschoben und viel schmaler sein. So kann man aus der Lage des Peaks eine ähnlich große Zellengröße d_3 abschätzen, wie für die lamellare Phase. Die Schichtdicke ξ muß jedoch mit einem Vorfaktor versehen werden, da es sich bei der Schwammphase um eine weniger geordnete Phase als bei der klassischen L_{oh} -Phase handelt [111]. d_3 ist somit: $d_3 = \alpha\xi/\Phi$. α ist dabei größer als 1 und liegt zwischen 1,4 und 1,6. Trotz alledem liegt auch hier mit der Φ^{-1} -Abhängigkeit der Peakposition wieder ein Potenzgesetz vor.

Das besondere Streuverhalten dieser Phase wirft natürlich die Frage auf, ob es sich bei den untersuchten Proben nicht auch um Mischungen aus L_3 - und einer kleinen Menge L_{oh} -Phase handeln könnte, die sich noch nicht entmischt haben. Dieser Annahme widerspricht aber die Tatsache der bemerkenswerten Peakhöhe der L_{oh} -Phase. Eine Lösung dafür könnte darin liegen, daß die untersuchte Phase eher als asymmetrische L_3 -Phase zu sehen ist [133].

Eine asymmetrische Schwammphase stellt eine besondere L_3 -Phase dar, in der die theoretisch vorhandene Symmetrie der Phase nicht mehr aufrecht erhalten ist. Wie oben schon gesagt, teilt die bikontinuierliche Schwammphase die Flüssigkeit des Probengefäßes in zwei separate Teile auf. Aus geometrischen Überlegungen sollten diese sogar zwei gleich große Hälften sein, da sich die Krümmungen des Schwammsystems c_1 und c_2 alles in allem ergänzen müssen und schließlich eine Gesamtkrümmung von 0 ergeben. Ist dies der Fall, spricht man von einer symmetrischen Schwammphase. Bei einer asymmetrischen L_3 -Phase treten Defekte in der Struktur auf, so daß zahlreiche Durchgänge durch die eigentlich getrennten Untervolumina existieren [113, 134]. Dieses Phänomen kann man auch in folgendem Verhalten der L_3 -Phase wiedererkennen.

Leitfähigkeit

Ein Übergang zwischen $L_{\alpha h}$ -Phase und L_3 -Phase kann nicht nur durch Veränderung der Cotensidkonzentration [105, 111, 135] oder des Salzgehaltes [136, 137] induziert werden, sondern auch durch Variation der Temperatur [95, 138, 139]. In Abb. 4.24. wurde dies für das System 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ und 440 mM EHG getan.

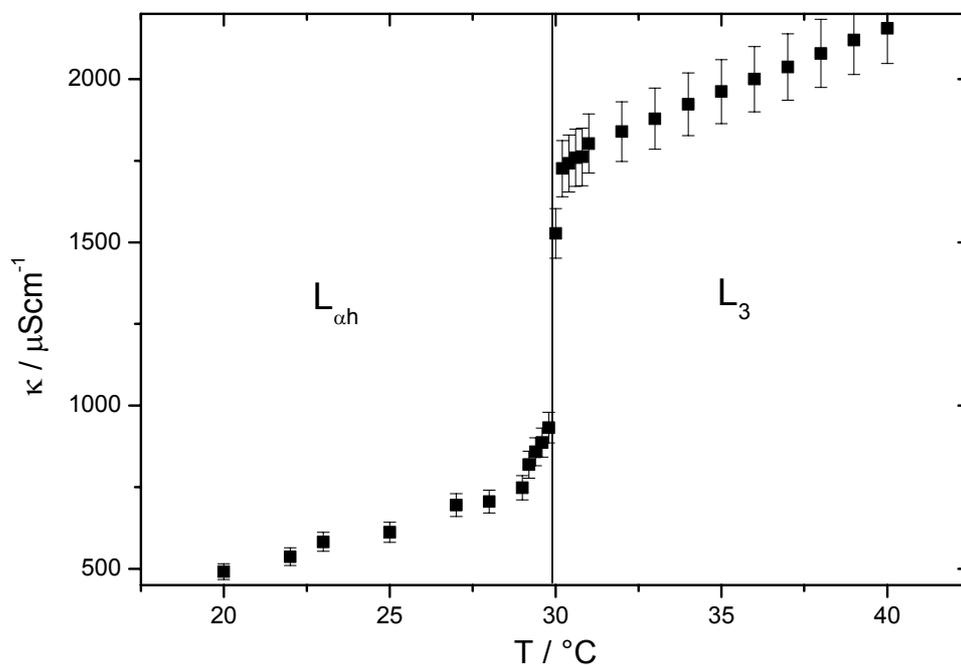


Abb. 4.24.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , aufgetragen gegen die Temperatur T für die Probe 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ + 440 mM EHG.

Der Übergang wurde nicht nur optisch mit gekreuzten Polarisatoren verfolgt, sondern auch an Hand der Leitfähigkeit. Dabei startete man bei einer Temperatur von 20°C in der $L_{\alpha h}$ -Phase und steigerte diese sukzessiv bis auf 40 °C, wo sich die L_3 -Phase befindet. Zwischen 28°C und 32 °C wurde die Temperatur in 0,2 °C-Schritten gesteigert und jeweils mehrere Stunden gewartet, bis sich ein Gleichgewicht einstellen konnte, da hier der Übergang erwartet wurde.

Es wurde beim Phasenübergang kein Zweiphasengebiet gefunden. Die Leitfähigkeitswerte steigen bei 29,8 °C sprunghaft an. Vor und nach dem Phasenübergang ist dagegen ein allmähliches lineares Ansteigen der Leitfähigkeit zu beobachten, das jedoch darauf zurückzuführen ist, daß die Leitfähigkeit temperaturabhängig ist und bei einer entsprechenden Auftragung sich eben diese Abhängigkeit linear niederschlägt. Wie kann man sich nun diesen Sprung zu so extremen Leitfähigkeitswerten erklären?

Liegen in der L_3 -Phase Ladungsträger vor, können durch Leitfähigkeitsmessungen auf Grund der unterschiedlichen Beweglichkeit der Ionen, Rückschlüsse auf die Struktur der Phase gezogen werden. In einer wässrigen Schwammphase wirkt das Lösungsmittel dabei als Leiter, während die Membranen Isolatoren sind. Da die Leitfähigkeit dieser Phase viel höher ist als die der L_{α} -Phasen, kann man mit der relativ freien Mobilität der Ladungsträger auch leicht die schon bekannte Struktur des gewundenen Netzwerks aus Membranröhren erklären, in dem ein zusammenhängender Wasserpfad existiert, auf dem die Ionen transportiert werden. Trotz alledem liegt die Leitfähigkeit der herkömmlichen klassischen L_3 -Phase bei etwa 2/3 des Wertes, der beim Freisetzen der äquivalenten Menge Ladungsträger in reinem Wasser erreicht wird [19, 105]. Dieser Befund wird damit erklärt, daß in einem gewundenen System durch ein dielektrisches Medium, gefüllt mit zufällig verteilten isolatorisch wirkenden Oberflächenelementen, der Ladungstransport behindert wird. Erhöht man die Konzentration des Systems (bei gleicher Anzahl der Ladungsträger), wird dieses Labyrinth an Gängen noch gewundener und enger, so daß eine Erniedrigung der Leitfähigkeit erfolgen sollte. Für verdünnte L_3 -Phasen trifft dies auch sehr gut zu. Höher konzentrierte L_3 -Phasen zeigen jedoch ein ganz anderes Verhalten. Ab einer gewissen Konzentration kommt es zu einer sprunghaften Erhöhung der Leitfähigkeit, die dann auf diesem konstanten Level bei weiterer Konzentrationserhöhung verharrt. Das ist also dasselbe Leitfähigkeitsverhalten, wie es schon vorher im System $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}$ beobachtet wurde, nur daß hier der Übergang bei steigendem Cotensidgehalt bzw. steigender Temperatur erfolgt. In der Literatur [140] wird dies mit dem Übergang der symmetrischen Schwammphase zur asymmetrischen erklärt.

Durch die Fehlstellen und Passagen im Netzwerk wird den freien Ionen eine höhere Mobilität ermöglicht und damit eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkt.

Der Phasenübergang, symmetrisch – asymmetrisch kann erster Ordnung (diskontinuierlich) oder zweiter Ordnung (kontinuierlich) sein [141]. Für beides gibt es zahlreiche theoretische Modelle [106, 113, 134, 142, 143]. Der hier vorliegende Fall vom Übergang der L_α -Phase zur Schwammphase wird gemeinhin als Übergang erster Ordnung angesehen [144], das heißt, es müßte unbedingt ein Zweiphasengebiet zwischen den beiden Strukturen existieren. Dies ist auch auf den ersten Blick einleuchtend. Schließlich vollzieht sich ja ein enormer Strukturwandel von einer geordneten L_α -Phase zu einer ungeordneten L_3 -Phase. Die L_α -Phase hat im Gleichgewicht eine andere Zusammensetzung als die L_3 -Phase. Der Volumenbruch Φ_α zeigt einen diskontinuierlichen Sprung zu Φ_3 beim Übergang.

Aber dennoch gibt es auch gute Gründe, mit denen man diesen Übergang als Übergang zweiter Ordnung ausmachen kann. Es ist zumindest plausibel, daß an der Phasengrenze beim Übergang der Strukturen wie in Abb. 4.19 gezeigt, kein Sprung im Volumenbruch existieren kann. Die Tensiddoppelschicht muß sich sowohl aus energetischen, als auch aus topologischen Gründen allmählich, eventuell durch eine Übergangsschicht, in die andere Struktur umwandeln. Aus den gleichen Gründen kann es auch keinen sprunghaften Übergang des Volumenbruches des Lösungsmittels von Φ_α zu Φ_3 in diesem Gebiet geben. Betrachtet man das Bild 4.18. genauer, so erkennt man, daß sich der Übergang in der Modellvorstellung von der $L_{\alpha h}$ -Phase durch Ausbildung von Röhren, Brücken und Passagen zu einer L_3 -Phase wandelt. Es treten also dieselben Strukturelemente wie bei einer asymmetrischen Schwammphase auf. Geht man dann noch davon aus, daß im System 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}$ in Wasser nur eine asymmetrische Schwammphase existiert und daher keine ideal klassische symmetrische L_3 -Phase (mit entsprechenden $2/3$ Leitfähigkeitswerten) vorliegt, so kann man die Tatsache des Fehlens eines L_α/L_3 -Zweiphasengebiets gut erklären. Das stärkste Argument für einen kontinuierlichen Übergang zweiter Ordnung eröffnete sich in den letzten Jahren durch die Möglichkeit des scherinduzierten L_α/L_3 -Phasenübergangs. Während Phasenübergänge durch Konzentrations- und Temperaturänderungen von den Gleichgewichtszuständen thermodynamisch stabiler Phasen ausgehen, wird unter Scherung die Symmetrie des Systems gebrochen und Fluktuationen der Membran unterdrückt. Diese Fluktuationen tragen jedoch enorm zur freien Enthalpie der lamellaren Phase bei, die ja für den Grad der Ordnung des Übergangs verantwortlich ist (vgl Kapitel 2.7.). Je nach Scherung

müßte es also möglich sein, diese Fluktuationen so zu unterdrücken, daß ein Wechsel vom Übergang erster zur zweiter Ordnung möglich ist [125, 145, 146]. Für den Übergang $L_\alpha - L_3$ existieren zwei energetische Hauptfaktoren. Der eine ist der rein entropiegesteuerte Übergang vom geordneten zum ungeordneten Zustand [106], während der andere ein durch die Gaußsche Krümmung gesteuerter topologischer Übergang ist [111, 114, 147, 148]. Ohne letzteren wäre die Phasenumwandlung rein fluktuationinduziert und damit erster Ordnung [149, 150]. Die elastische Energie, verbunden mit der Gaußschen Krümmung, ist jedoch in der Lage, den Charakter des Phasenübergangs zu verändern, da selbst die Schwammphase eine nicht völlig ungeordnete Phase darstellt.

DSC

Mittels Wärmeflußkalorimetrie sollte es eindeutig möglich sein, zwischen einem Übergang erster und zweiter Ordnung zu unterscheiden. Bei ersterem sollte sich in der Aufheiz- und Abkühlkurve ein deutlicher, scharfer Peak einstellen, während beim letzteren lediglich eine Stufe zu sehen sein sollte. In Abb. 4.25. ist die DSC-Kurve des Systems 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ 440 mM EHG in Wasser zu sehen.

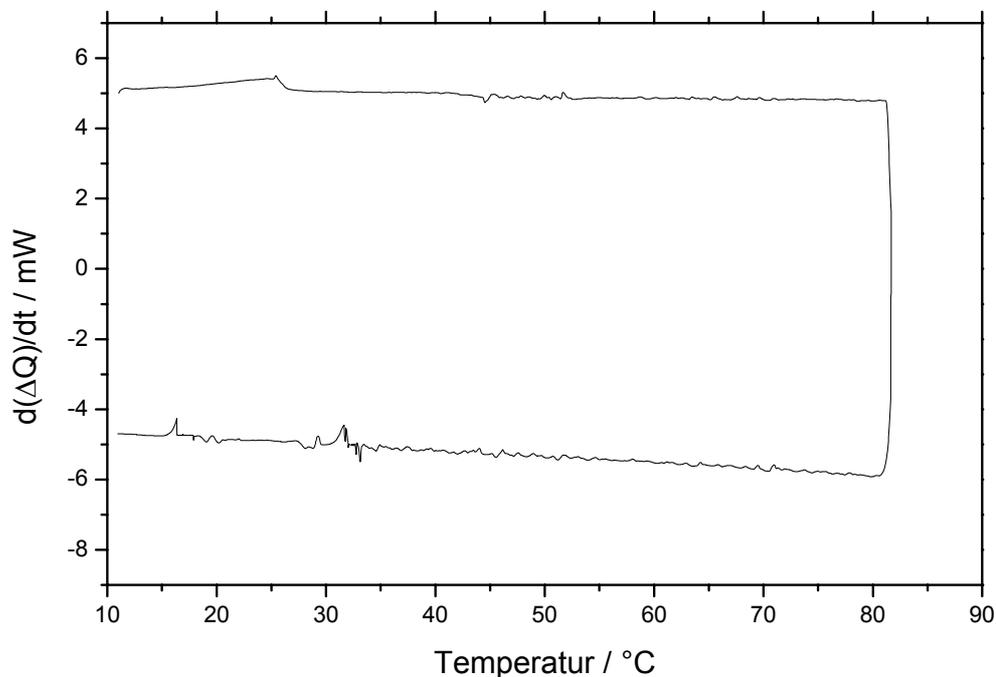


Abb. 4.25.: DSC-Messung im System 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ + 440 mM EHG.

Leider ist der energetische Unterschied beim Übergang L_α - L_3 sehr klein, so daß das Signal beim Übergang ebenfalls nur sehr klein sein sollte. Oben ist die Aufheizkurve zu sehen, während unten die Abkühlkurve verläuft. Auf der oberen Kurve ist zwar eine kleine Stufe bei einer Temperatur von 27°C zu sehen, allerdings geht diese im Rauschen der Kurve unter. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann man also mittels der hier verwendeten DSC-Apparatur nicht klären, welcher Ordnung der Phasentübergang in diesem System ist.

Durch die Entdeckung dieser außerordentlichen Phase im System $\text{Ca}(\text{C}_x\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ stellt sich natürlich die Frage, ob diese noch in anderen Systemen mit anderen Cotensiden erzeugt werden kann und ob es letztlich auf Ca-Salze anionischer Tenside beschränkt ist. Um dem auf den Grund zu gehen, wurde nachfolgend noch ein ähnliches, mit einem zwitterionischen Tensid versetztes, quaternäres System mit Hexanol und EHG untersucht, bevor ein Wechsel zu anderen Tensiden vorgenommen wurde.

4.1.5. Das quaternäre Tensidsystem $\text{Ca}(\text{C}_x\alpha\text{-MES})_2/\text{TDMAO}/\text{Cotensid}/\text{Wasser}$ ($x=12, 14$)

Auch diese beiden Systeme weisen große Ähnlichkeit sowohl in ihrem Phasen-, als auch ihrem in Leitfähigkeitsverhalten auf, unterscheiden sich aber hinsichtlich ihres Leitfähigkeitsverhaltens grundsätzlich von den zuvor behandelten Systemen $50\text{ mM Ca}(\text{C}_x\alpha\text{-MES})_2/\text{n-Hexanol}/\text{Wasser}$.

4.1.5.1. Phasenverhalten des Systems $25\text{ mM Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/ 50\text{ mM TDMAO}/\text{n-Hexanol}/\text{Wasser}$

Wie man in Abb. 4.26. sehen kann, ist der L_1 -Bereich unter Hinzufügung des zwitterionischen Tensids TDMAO bei gleichbleibender Gesamttensidkonzentration von 100 mM wesentlich kleiner, als im vergleichbaren System ohne TDMAO. Außerdem weist er keinen S-förmigen Verlauf mehr auf und steigt beinahe linear steil an.

Nach dieser klaren isotropen Phase erfolgt ein starker Abfall der Leitfähigkeit bei 30 mM EHG und die Ausbildung eines $L_1/L_{\alpha 1}$ -Zweiphasengebiets bis 90 mM EHG, das in ein klares, einphasiges, zwischen gekreuzten Polarisatoren stark doppelbrechendes $L_{\alpha 1}$ -Gebiet übergeht, in dem die Leitfähigkeit nahezu konstant bleibt und bis 250 mM EHG eher etwas ansteigt.

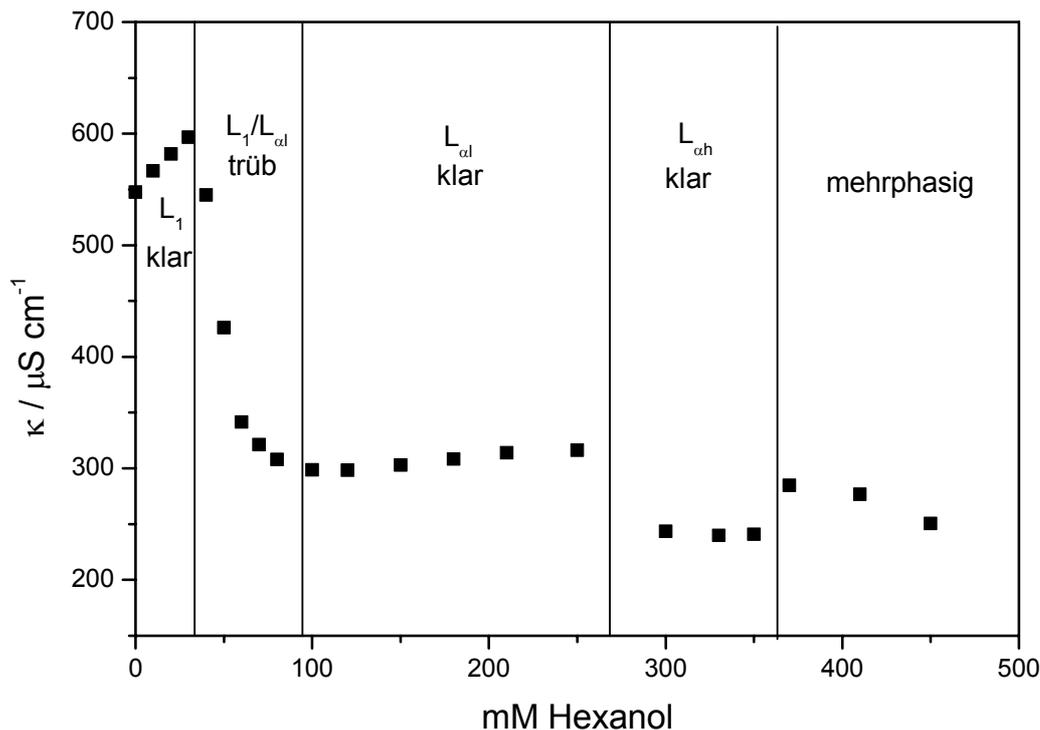
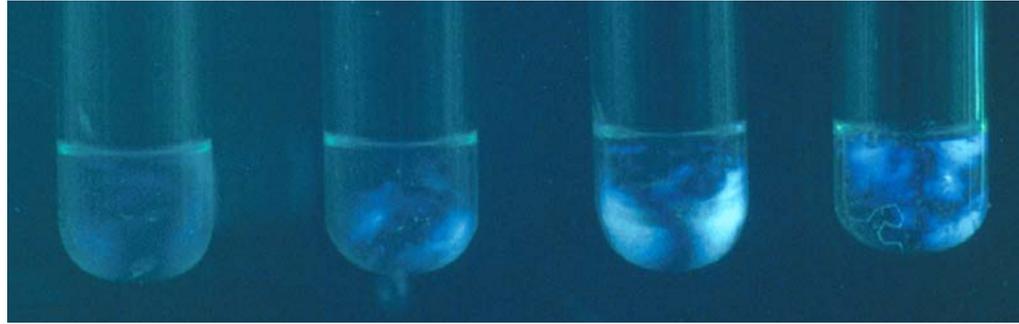


Abb. 4.26.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die n-Hexanol Konzentration aufgetragen für das System 25 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ + 50 mM TDMAO + n-Hexanol in Wasser, bei einer Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$.

Bei höheren Hexanolkonzentrationen kommt es aber auch hier zu einer deutlichen Stufe mit einer niedrigeren Leitfähigkeit, die auch hier das Auftreten einer $L_{\alpha h}$ -Phase markiert. Diese geht schließlich bei 370 mM EHG wieder in ein alkoholreiches Zweiphasengebiet über. Es erfolgt zwar ein kleiner Anstieg der Leitfähigkeit, der aber in keinsten Weise die Annahme der Existenz einer L_3 -Phase rechtfertigt. Die Leitfähigkeit bleibt niedrig.

In Abb. 4.27. sind die Proben der L_{α} -Phasen zwischen gekreuzten Polarisatoren abgebildet.

Die Proben 150, 210 und 250 mM liegen im $L_{\alpha l}$ -Phasengebiet und die Probe 300 mM im $L_{\alpha h}$ -Phasengebiet. In der $L_{\alpha l}$ -Phase ist sehr schön die Entwicklung der Doppelbrechung bei Erhöhung der Cotensidkonzentration zu beobachten. Die Schlieren nehmen allmählich sowohl in ihrer Häufigkeit, als auch in ihrer Intensität zu.



mM Hexanol: 150 210 250 300

Abb. 4.27.: Proben des Systems 25 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ + 50 mM TDMAO + n-Hexanol in Wasser, aufgenommen zwischen gekreuzten Polarisatoren.

4.1.5.2. Phasenverhalten des Systems 25 mM $\text{Ca}(\text{C}_{12}\alpha\text{-MES})_2$ / 50 mM TDMAO/n-Hexanol/ Wasser

In diesem System erstreckt sich der klare, isotrope, niedrigviskose L_1 - Bereich bis zu einer Hexanolkonzentration von 30 mM (Abb. 4.28.). Hierbei steigt die Leitfähigkeit linear steil von einem Ausgangswert von 645 bis 710 μScm^{-1} an. Danach erfolgt ein Abfall bis auf den Wert von 340 μScm^{-1} . Dieser Abfall spielt sich in einem Hexanolbereich zwischen 30 und 80 mM ab. In diesem Bereich beginnt die Ausbildung von Vesikeln, die zu einer Phasenseparation bei den Proben führt. In den jetzt zweiphasigen Proben ist die oberliegende Phase stark trübe und doppelbrechend, während die untere klar und isotrop erscheint.

Erst ab einer Konzentration von 90 mM bildet sich ein $L_{\alpha 1}$ -Einphasengebiet aus, das zwischen gekreuzten Polarisatoren eine starke Doppelbrechung aufweist. Dieses erstreckt sich bis zu einer Cotensidkonzentration von 240 mM. Die Leitfähigkeit nimmt in dieser Zeit langsam aber stetig bis zu einem Wert von 370 μScm^{-1} zu.

Bei 240 mM – 280 mM Hexanol kommt es zu einem sichtbaren stufenartigen Abfall der Leitfähigkeit von 370 μScm^{-1} auf einen Wert von 345 μScm^{-1} , der dann jedoch nahezu konstant bleibt. An dieser Stelle erkennt man in den Proben zwischen gekreuzten Polarisatoren die Ausbildung von Domänenstrukturen, die für eine $L_{\alpha h}$ -Phase typisch sind. Diese klare $L_{\alpha h}$ -Phase reicht bis zu einer Hexanolkonzentration von 320 mM, bevor sich die Proben wieder stark antrüben und eine alkoholreiche Phase ausbilden.

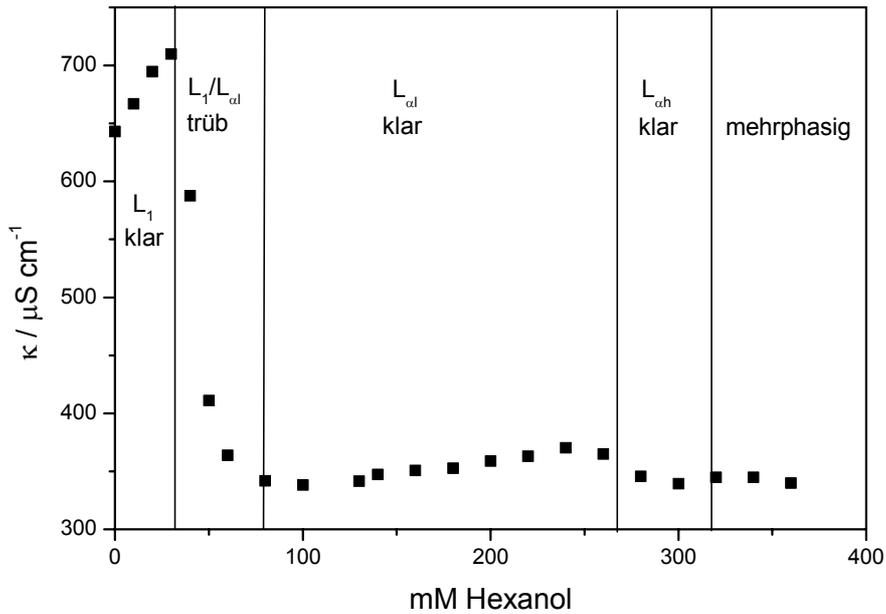


Abb. 4.28.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die n-Hexanol Konzentration aufgetragen für das System 25 mM $\text{Ca}(\text{C}_{12}\alpha\text{-MES})_2$ + 50 mM TDMAO + n-Hexanol in Wasser, bei einer Temperatur $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.5.3. Phasenverhalten des Systems 25 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ / 50 mM TDMAO/EHG/ Wasser

Ausgangspunkt für die Untersuchung dieses Systems waren Überlegungen, nach denen sowohl das System $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ /EHG/Wasser, als auch das System TDMAO/n-Hexanol/Wasser L_3 -Phasen bildeten (das eine eine neuartige, das andere eine klassische). Die Mischung beider Tensidsysteme sollte auf das Auftreten von L_3 -Phasen geprüft werden. Mit n-Hexanol gab es, wie schon gesehen, keinen Erfolg, so daß nun EHG als Cotensid verwendet wurde.

In Abb. 4.29. ist das Leitfähigkeitsdiagramm für das System 25 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ / 50 mM TDMAO/EHG/Wasser mit seinen Phasengrenzen abgebildet.

Einen Vergleich mit dem System aus 4.1.5.2 ergibt gravierende Unterschiede. Die mizellare L_1 -Phase erstreckt sich über ein sehr schmales Gebiet bis zu 10 mM EHG. Diesem folgt ein breites $L_1/L_{\alpha l}$ -Zweiphasengebiet, das nach einem starken Abfall bei 30 mM EHG sein

Minimum der Leitfähigkeit erreicht hat, die dann bis zu dessen Grenze bei 110 mM EHG wieder leicht ansteigt.

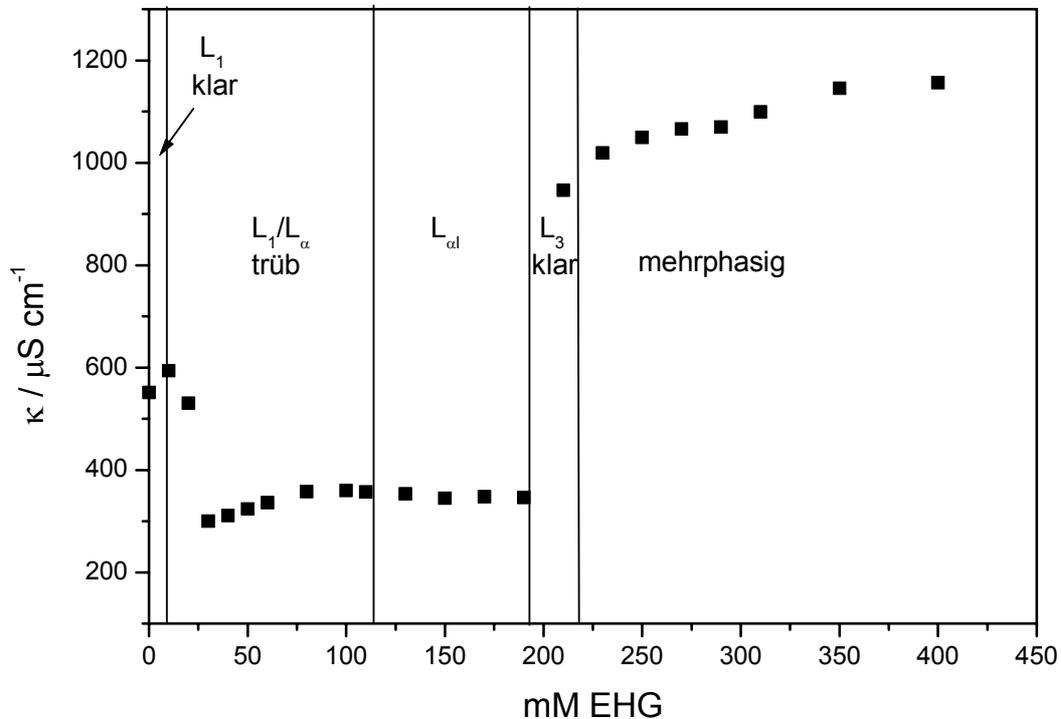
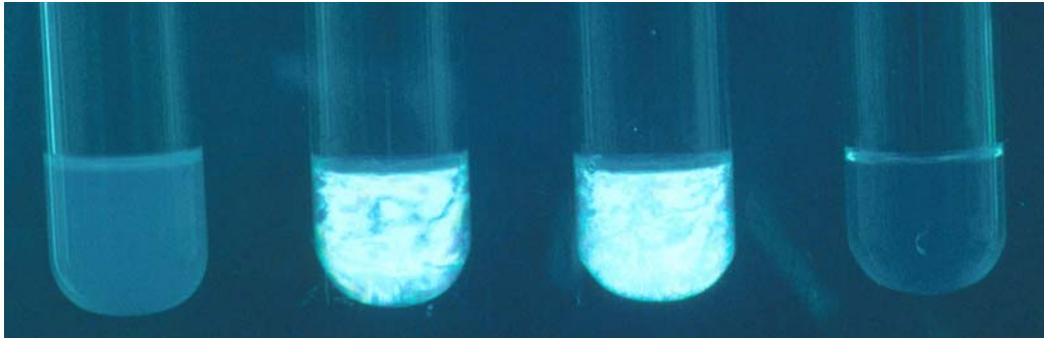


Abb. 4.29.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die EHG-Konzentration aufgetragen für das System 25 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ + 50 mM TDMAO + EHG in Wasser, bei einer Temperatur $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

Die einzelnen Proben bleiben in diesem Gebiet selbst nach einigen Wochen bläulich trüb und zeigen zwischen den gekreuzten Polfiltern lediglich Scherdoppelbrechung. Es erfolgt keine makroskopische Auftrennung in separate Phasen. Dem Zweiphasengebiet schließt sich ein hochviskoses, doppelbrechendes L_α -Gebiet bis 190 mM EHG an, in dem die Leitfähigkeit konstant bleibt. Das Foto, welches zwischen gekreuzten Polfiltern aufgenommen wurde (Abb. 4.30.) weist zumindest für die Probe mit 150 mM EHG eine für Vesikelphasen typische Schlierentextur auf.

Am Ende dieser Phase bei 180 mM EHG existiert eine kleine Stufe, die zu einem klaren einphasigen niedrigviskosen System mit noch geringerer Leitfähigkeit führt. Die Probe mit 180 mM EHG kann auf Grund ihres feinstrukturierten Muster als $L_{\alpha h}$ -Probe angesehen werden. Danach erfolgt wie schon im System $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ ein enormer

Sprung der Leitfähigkeit. Auch hier entsteht eine neuartige L_3 -Phase, deren Existenzbereich jedoch, im Gegensatz zum reinen Estersulfonat System, sehr eng ist und sich von 190 mM bis 220 mM EHG erstreckt (vgl Abb. 4.30.).



mM EHG: 40 150 180 210

Abb. 4.30.: Proben des Systems 25 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ + 50 mM TDMAO + EHG in Wasser, aufgenommen zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Aus diesem Ergebnis kann man folgern, daß der Zusatz eines weiteren Tensids in diesem Fall die neue L_3 -Phase eher stört und zu einer Verkleinerung ihres Existenzbereichs beiträgt. Genauere Untersuchungen zu diesem Thema werden in einem späteren Kapitel ausführlich erläutert.

4.2. Calciumdodecylsulfat

4.2.1. Physikalische Eigenschaften und bisherige Forschungsergebnisse

Calciumdodecylsulfat ist seit jeher eines der meist untersuchten Calciumtenside. Dies liegt vor allem an der weiten Verbreitung und wirtschaftlichen Bedeutung seines zugrundeliegenden Natriumsalzes. Die Problematik des hohen Krafftpunktes, seine cmc und die synergetischen Effekte in Mischungen mit anderen Tensiden wurde bereits in Kapitel 4.1.1. angesprochen. An dieser Stelle soll kurz auf das Phasenverhalten dieses Tensids in Mischungen mit Cotensiden eingegangen werden, sofern dieses schon in anderen Arbeiten untersucht wurde. Eines der herausragenden Ergebnisse der Forschungen an Calciumdodecylsulfat in den letzten Jahren war wohl die Entdeckung, daß dieses sehr wohl in der Lage ist, mit n-Alkoholen hochgequollene lamellare Phasen zu bilden [159]. Der Zusatz der Alkohole wirkt auf das Tensidsystem wie eine Temperaturerhöhung, so daß dadurch der Krafftunkt auf Raumtemperatur erniedrigt werden kann. Bei Alkoholen der Kettenlänge $n = 5-8$ finden sich lamellare Phasen, die bei weiterer Konzentrationserhöhung sogar in L_3 -Phasen übergehen. Das Quellungsverhalten der lamellaren Phasen ist in Systemen mit Hexanol am stärksten ausgeprägt. Im System mit Heptanol ist es gelungen, lamellare Phasen zu erzeugen, deren Lamellenabstände in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichts waren [159]. Es kam zur Ausbildung von Schillerphasen. Die Stabilität der hochgequollenen lamellaren Phasen kann auf Fluktuationen und elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 2.). Die Tatsache, daß die Quellung der lamellaren Phasen im Calciumdodecylsulfat stärker ausgeprägt ist als in den entsprechenden Natriumdodecylsulfat-Systemen, kann durch die Kondensation der Ca^{2+} -Gegenionen auf der Lamellenoberfläche erklärt werden [161].

In den nächsten Abschnitten soll das Phasenverhalten und die Eigenschaften von Calciumdodecylsulfat in Mischungen mit EHG, 1,1-Phenylpropylamin (PPA) und verschiedenen kurzkettigen, verzweigten Cotensiden besprochen werden.

4.2.2. Das ternäre System $\text{Ca}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$

Leitfähigkeit

In Abb. 4.31. sehen wir das Leitfähigkeits-/ Phasendiagramm des Systems 50 mM $\text{Ca}(\text{DS})_2$ + EHG in Wasser, aufgenommen bei einer Temperatur von 25 °C.

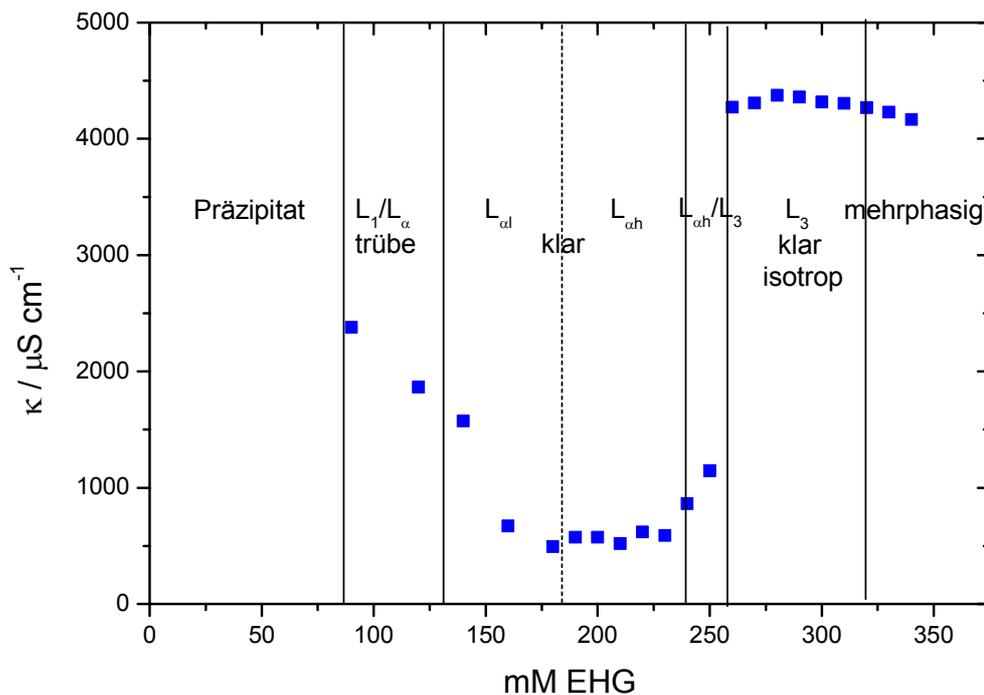


Abb. 4.31.: Die elektrische Leitfähigkeit κ gegen die EHG-Konzentration aufgetragen für das System $\text{Ca}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ bei einer konstanten Tensidkonzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25\text{ °C}$.

Durch den hohen Krafftunkt von 50 °C gelingt es anfangs trotz Zugabe eines Cotensids nicht, den Krafftunkt des Systems unter 25 °C herabzusenken. Erst nach Zugabe von 90 mM EHG lösen sich die Kristalle des $\text{Ca}(\text{DS})_2$ auf und bilden eine trübe zweiphasige L_1/L_α Mischung, die sich oberhalb 130 mM EHG in ein Einphasengebiet umwandelt. Auffallend ist schon an dieser Stelle die hohe Leitfähigkeit des Systems. Das deutet darauf hin, daß in diesem System die Calciumionen nicht so fest an die Membran der Aggregate gebunden sind und sich mehr in der diffusen Doppelschicht befinden, in der sie einen

größeren Beitrag zur Leitfähigkeit liefern. Die Leitfähigkeit sowohl im Zweiphasen- als auch im darauffolgenden Einphasengebiet fällt stetig. Die Proben des Zweiphasengebiets trennen sich nach längerer Zeit im Thermostaten in eine zwischen gekreuzten Polarisatoren doppelbrechende obere und eine isotrope untere Schicht auf.

Beim Einphasengebiet handelt es sich um eine hochviskose, klare, vesikuläre $L_{\alpha l}$ -Phase, mit dem für diese Phase typischen Schlierenmuster zwischen den Polfiltern. Das Absinken der Leitfähigkeit in diesem Gebiet endet bei 180 mM EHG. Hier beginnt die nächste Phase - die klassische $L_{\alpha h}$ -Phase. Die Leitfähigkeit ist in ihr am niedrigsten und bleibt über den gesamten Konzentrationsbereich konstant. Die Proben weisen zwischen den Polfiltern die feinstrukturierten Doppelbrechungsmuster einer lamellaren Phase auf. Die Viskosität ist deutlich niedriger als in der $L_{\alpha l}$ -Phase. Die Probe ist aber trotzdem noch viskoelastisch, was man durch leichtes Drehen des Gefäßes zwischen den Händen prüfen kann. Wird die Drehung nämlich beendet, bewegt sich die Lösung im Gefäß leicht gegen die ursprüngliche Drehrichtung zurück. Dies deutet auf das Vorhandensein einer Relaxationszeit hin.

Bei 240 mM EHG tritt ein schmales Zweiphasengebiet auf. Es handelt sich um das schon aus den Systemen $\text{Ca}(\text{C}_{16/18}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ bekannte L_{α}/L_3 -Zweiphasengebiet, in dem sich die doppelbrechende Phase am Boden des Probenröhrchens ablagert, während die isotrope Phase, die zudem noch eine geringere Viskosität besitzt, obenauf schwimmt. Dieses Gebiet endet bei 260 mM EHG mit einem Sprung in der Leitfähigkeit. Die isotrope, klare, niedrigviskose L_3 -Phase ist erreicht. Sie reicht bis zu einer EHG-Konzentration von 320 mM. Ab da bildet sich dann wieder eine cotensidreiche Multiphasenregion.

In diesem System ist die neuartige L_3 -Phase auf ein relativ enges Gebiet begrenzt, das gerade mal 60 mM EHG umfaßt. Trotzdem weist sie dieselben makroskopischen und auch mikroskopischen Eigenschaften der L_3 -Phasen wie im Esthersulfonatsystem auf.

TEM

In den Abb. 4.32. – 4.34. ist der strukturelle Aufbau des Systems aus den TEM-Aufnahmen ersichtlich.

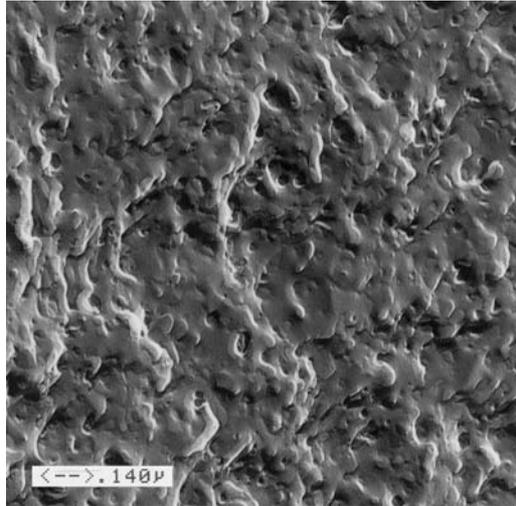


Abb. 4.32.: FF-TEM Aufnahme für das System 50 mM Ca(DS)₂ + 280 mM EHG

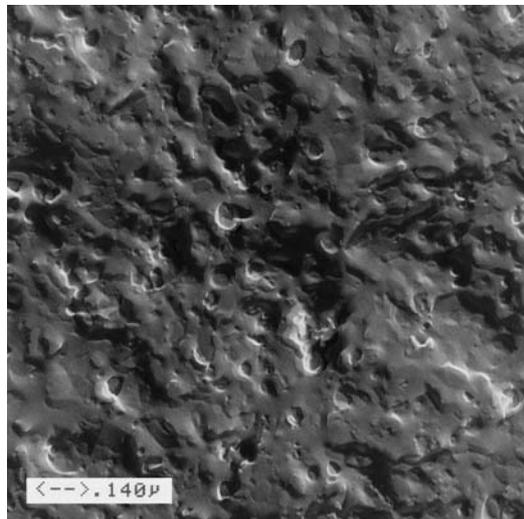


Abb. 4.33.: FF-TEM Aufnahme für das System 50 mM Ca(DS)₂ + 300 mM EHG

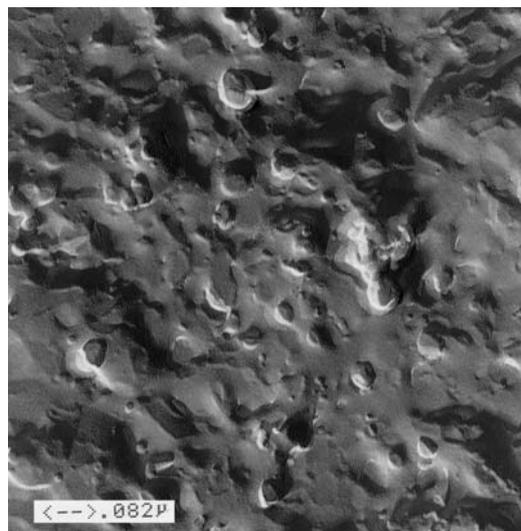


Abb. 4.34.: FF-TEM Aufnahme für das System 50 mM Ca(DS)₂ + 300 mM EHG

Die Probe mit 50 mM $\text{Ca}(\text{DS})_2$ + 280 mM EHG von Abb. 4.32. weist dabei die größte Ähnlichkeit mit Abb. 4.22. des Systems 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2$ + 600 mM EHG auf, und das, obwohl die Glyceridkonzentration nur halb so groß ist und damit auch das Verhältnis Cotensid/Tensid kleiner ist. Auch auf diesem Foto ist eine verwischte, beinahe wellenartige Struktur zu erkennen. Es sind Löcher und Auswölbungen vorhanden, die erahnen lassen, daß auch diese L_3 -Phase aus einem verbundenen Rohrsystem mit Passagen und gekrümmten Kanälen besteht. Allerdings sehen diese Gefrierbruchaufnahmen nicht so kantig und körnig aus wie die klassischer Schwammphasen [101].

Bei einer höheren EHG-Konzentration von 300 mM - wie in Abb. 4.33.- werden die Rundungen schon größer. Es sind mehr Löcher zu erkennen und weniger Wellen. Das ganze ähnelt jetzt eher einer Mondlandschaft. Eine Vergrößerung der Aufnahme in Abb. 4.34. verstärkt diesen Eindruck. Das Bild wirkt grobkörnig und ist von Löchern verschiedenster Größe übersät. Oberhalb des Maßstabbalkens erkennt man Hügel mit kantigen Sätteln und immer wieder kraterartige Löcher. Am oberen Bildrand sind die Sättel wieder runder und fließender.

Um deutlich zu machen, daß es sich in dieser Phase auf keinen Fall um eine L_{oh} -Phase handelt, sei in Abb. 4.35. noch die TEM-Aufnahme einer solchen im gleichen System mit der Konzentration 50 mM $\text{Ca}(\text{DS})_2$ + 210 mM EHG gezeigt.

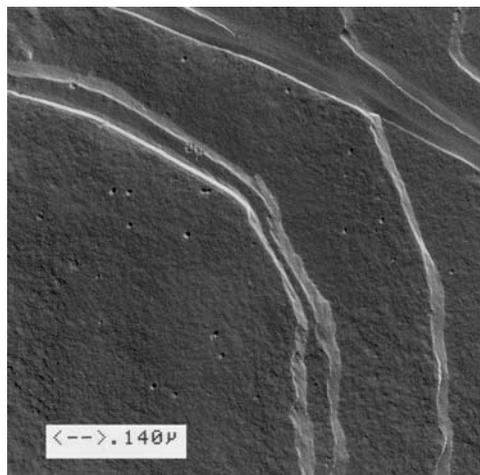


Abb. 4.35.: FF-TEM-Aufnahme für das System 50 mM $\text{Ca}(\text{DS})_2$ + 210 mM EHG

Sie weist klare, großflächige Lamellen auf, die eindeutig an ihren Bruchkanten als solche erkannt werden können. Vereinzelt sind auch kleine Löcher oder Krater zu sehen, die entweder von kleinen unilamellaren Vesikeln herrühren, die noch in der Lösung vorliegen

bzw. bei der Replicaproduktion entstanden sein können, oder eventuell auch Passagen durch die Lamellen darstellen.

Rheologie

Nach dem Vergleich der elektromikroskopischen Aufnahmen der $L_{\alpha h}$ -Phase und der L_3 -Phase, ist in Abb. 4.36. und 4.38 nun ein Vergleich der Rheogramme dieser Phasen bei exakt denselben Konzentrationen vorgenommen worden.

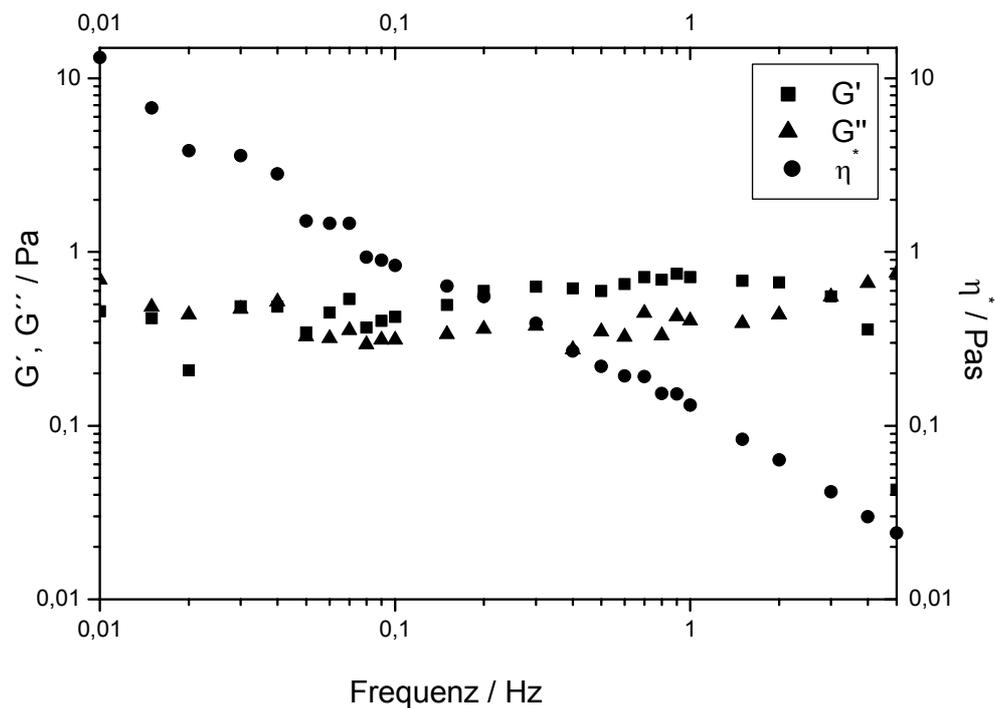


Abb. 4.36.: Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und komplexe Viskosität η^* als Funktion der Frequenz für die Probe 50 mM $\text{Ca}(\text{DS})_2$, 210 mM EHG in Wasser im Bereich der $L_{\alpha h}$ -Phase bei $T=25\text{ °C}$.

Die Ergebnisse der oszillierenden Messungen entsprechen ganz den Ergebnissen, die man bei Phasen einer Maxwell'schen Flüssigkeit erwartet.

Die komplexe Viskosität der klassischen Lamellenphase fällt mit der Frequenz linear ab (Abb. 4.36.). Verlust- und Speichermodul besitzen dieselbe Größenordnung. Das System besitzt eine niedrige Viskosität und keine Fließgrenze, da beim Schütteln der Probe die entstandenen Luftbläschen rasch zur Oberfläche aufsteigen.

Im Gegensatz dazu steht das Rheogramm der Newtonschen Flüssigkeit der L_3 -Phase. Hier ist die Viskosität konstant über den gesamten Frequenzbereich und besitzt einen Wert von ca. 9 mPas. Das Verlustmodul ist, wie von der Theorie postuliert, frequenzabhängig und steigt mit dieser linear an. G' besitzt ungefähr dieselbe Größenordnung wie G'' .

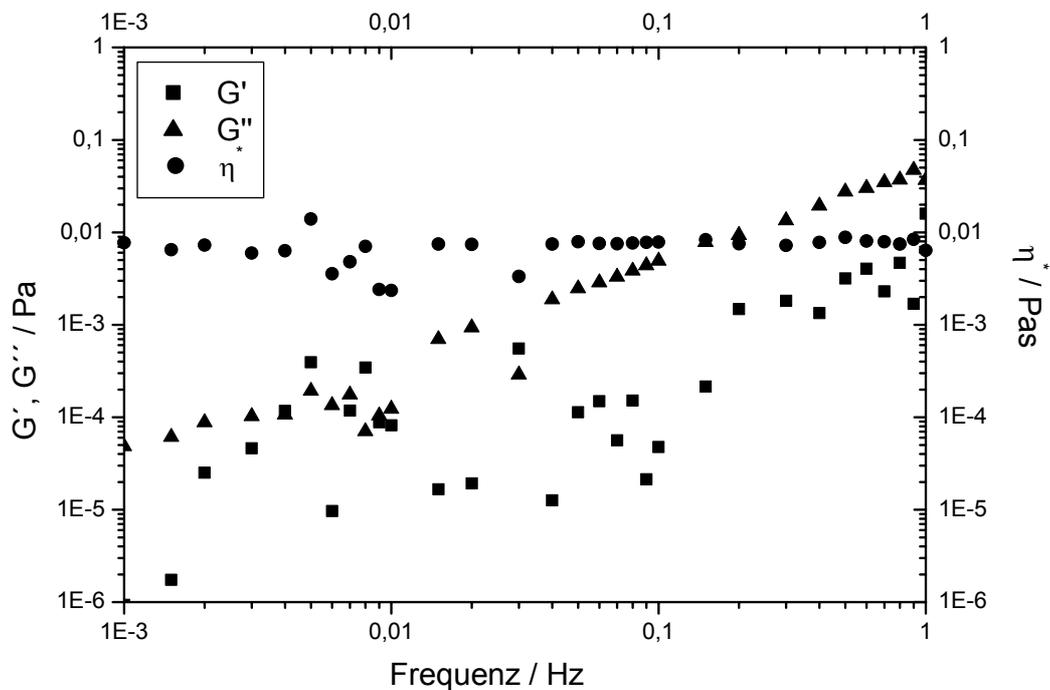


Abb. 4.37.: Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und komplexe Viskosität η^* als Funktion der Frequenz für die Probe 50 mM $\text{Ca}(\text{DS})_2$, 280 mM EHG in Wasser im Bereich der L_3 -Phase bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Sowohl die Abweichungen der Viskosität, als auch die Abweichungen von G' vom linearen Verhalten sind gerätebedingt. Von der Tendenz her gilt jedoch das oben gesagte.

NMR

Um den Phasenübergang zwischen der L_{oh} -Phase und der L_3 -Phase zu beobachten, wurde bei diesem System eine für diese Zwecke interessante und neuartige Methode angewandt.

Da es sich beim Phasenübergang von einer Lamellen- in eine Schwammphase um einen Übergang von einem geordneten zum weniger geordneten Zustand handelt, ist es möglich, dies durch Experimente zu verfolgen, die zwischen diesen beiden Zuständen unterscheiden können. Eine hervorragende und elegante Methode ist hier die ^2H -NMR-Spektroskopie.

Dabei wird die Form des erhaltenen NMR-Signals durch die Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment des ^2H -Kerns und dessen lokalen elektrischen Feldgradienten bestimmt (vgl. Kapitel 2.10.). Dieser ergibt sich aus der Ladungsverteilung der entsprechenden chemischen Bindungen. Das erhaltene Spektrum gibt dann Auskunft über den Orientierungsgrad des elektrischen Feldgradiententensors in Bezug auf das externe magnetische Feld [151]. Weil die NMR-Frequenz von der Orientierung abhängt, wird das ^2H -NMR-Spektrum stark durch die Dynamik der Moleküle geprägt. In der isotropen L_3 -Phase mitteln die schnellen Molekülbewegungen die Quadrupolwechselwirkungen auf null und so wird im Spektrum nur ein einzelner scharfer Peak beobachtet. In flüssigkristallinen Phasen kann die Wechselwirkung nicht auf Null gemittelt werden, so daß ein Restbetrag resultiert. In einem genügend flüssigen System wird der Direktor im Magnetfeld ausgerichtet und im Spektrum wird ein Dublett sichtbar. Die Quadrupolaufspaltung hängt vom Ordnungsgrad der deuterierten Moleküle und von den Molekularbewegungen in den einzelnen Phasen ab [152].

Um eine ausreichende Intensität der Signale zu erreichen und die lamellare Phase im Magnetfeld genügend auszurichten, war es nötig, eine Probe mit relativ hoher Konzentration für dieses Experiment zu verwenden. Auch in dieser wurde, bei Veränderung der Temperatur zwischen den einphasigen Ausgangs- und Endsystemen, ein Zweiphasengebiet gefunden, das zwischen ca. 10 und 15 °C auftrat und sich während des Aufwärmens der Probe bildete. Makroskopisch konnte dieses schon mit bloßem Auge an der Probe erkannt werden, wenn man diese gegen das Licht hielt. Bei der Übergangstemperatur bildeten sich in der vorher klaren Lösung ölige Schlieren, die Hinweise auf eine strukturelle Veränderung der Phase gaben. Diese lösten sich wieder auf, wenn die L_3 -Phase erreicht wurde. Schlierig sah es deswegen aus, weil dem System nicht genug Zeit gegeben wurde, sich vollständig makroskopisch zu entmischen. Da die L_3 -Phase eine andere optische Dichte und damit einen anderen Brechungsindex als die L_{oh} -Phase besitzt, bilden sich Schlieren. Während des Trennungsvorgangs blieb die Lösung klar. Erst durch Schütteln der Probe wurde diese trüb, da sich durch die starken Scherkräfte, die auf mikroskopischer Ebene entstandenen getrennten L_3 -Tröpfchen, zu größeren Tröpfchen verbinden konnten, die dann wieder durch ihre Größe das Licht so stark streuen konnten, daß eine Trübung auftritt.

Auch zwischen gekreuzten Polfiltern kann man diese Auftrennung beobachten. Speziell bei hohen Konzentrationen tritt in diesem System noch ein weiterer interessanter Effekt auf, der in Abb. 4.38. abgebildet ist. Die Farbe der doppelbrechenden L_{oh} -Phase ändert sich bei Veränderung der Temperatur.

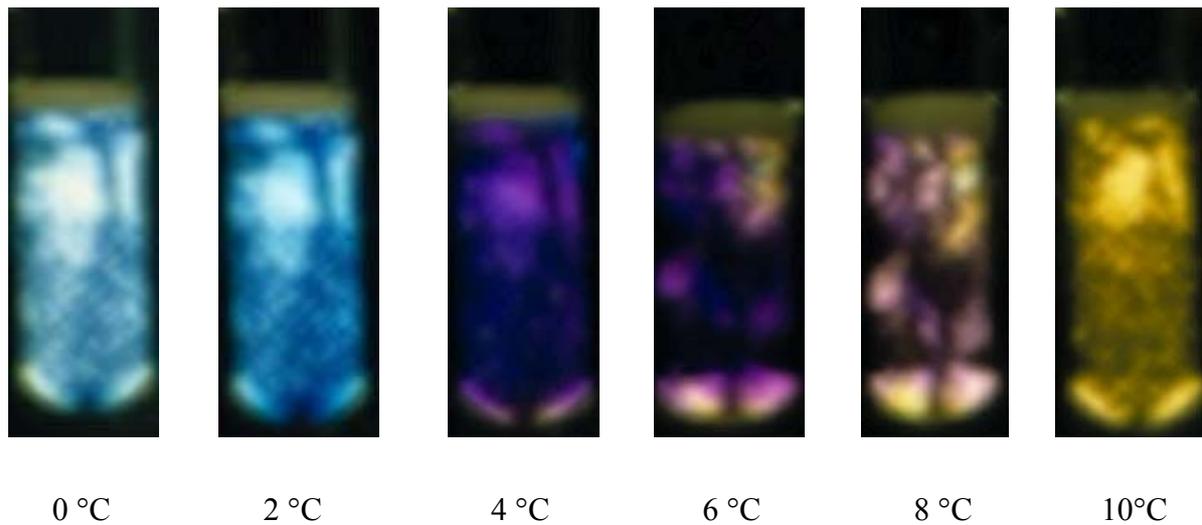


Abb. 4.38.: Temperaturbedingte Farbänderung der Doppelbrechung zwischen gekreuzten Polarisatoren in der Probe 135 mM Ca(DS)₂ + 634 mM EHG in Wasser

Dabei durchläuft sie das gesamte Regenbogenspektrum von blau, bei den niedrigen Temperaturen, über rot und grün bis zu gelb-orange und weiß. All diese Farben weisen die typischen feinstrukturierten Muster der L_{αh}-Phase auf.

Der Grund für dieses Phänomen wurde in der Literatur schon ausführlich diskutiert [153-156]. Die ungewöhnlichen Farbeffekte sind auf einen Nulldurchgang der Doppelbrechung zurückzuführen. Die Probe befindet sich an der Grenzfläche zwischen einem lamellaren, doppelbrechenden Gebiet und einem isotropen Gebiet. Zwischen diesen beiden findet nun eine Brechungsindexanpassung statt. Form- und Eigendoppelbrechung in den lamellaren Aggregaten besitzen unterschiedliche Vorzeichen. Durch die Anpassung des Brechungsindex verschwindet die Formdoppelbrechung in der lamellaren Phase. Die Gesamtdoppelbrechung errechnet sich aber aus der Differenz zwischen Form- und Eigendoppelbrechung. Durch die Brechungsindexanpassung in der Volumenphase kommt es daher zum Nulldurchgang der Gesamtdoppelbrechung in der L_{αh}-Phase. Dies trifft aber nur eine bestimmte Wellenlänge, deren Farbe dann in der verbleibenden Doppelbrechung fehlt. Das Interessante an diesem System ist, daß dieser Nulldurchgang an der Grenze zu einer isotropen L₃-Phase stattfindet und nicht wie in anderen Systemen in isotropen Vesikeldispersionen [159]. Daher erklärt sich auch die - für das Grenzverhalten bei einer L₃-Phase typische - hohe Temperaturabhängigkeit

des Nulldurchgangs in der lamellaren Phase, während in Vesikeldispersionen dieses Verhalten weitgehend unabhängig von der Temperatur auftritt.

Das NMR-Experiment selbst ist in Abb. 4.39. gezeigt. Die Probe besitzt die Konzentration 135 mM Ca(DS)₂ + 634 mM EHG in Wasser.

Alle ²H-NMR-Spektren wurden unter Verwendung einer Solid-Echopulsfolge mit der $\pi/2$ Pulslängen von 2,6 μ s und einer Verzögerung von 40 μ s zwischen den Pulsen in einem 9,3 T Magnetfeld erhalten.

Bei 275 K ist ein klares Dublett zu erkennen. Wie aus Abb. 4.38. hervorgeht, existiert hier die geordnete, im Magnetfeld ausgerichtete lamellare Phase. Durch Temperaturerhöhung durchläuft diese das Zweiphasengebiet. Im Spektrum wird das bei den Temperaturen 283 K und 285 K durch das Auftreten von Übergangszuständen sichtbar. In der Mitte des Dubletts bildet sich ein weiterer Peak. Während die beiden Dublettpeaks bei 300 K schließlich verschwunden sind, existiert lediglich noch der mittlere Peak. Dieser weist eindeutig auf eine isotrope Schwammphase hin.

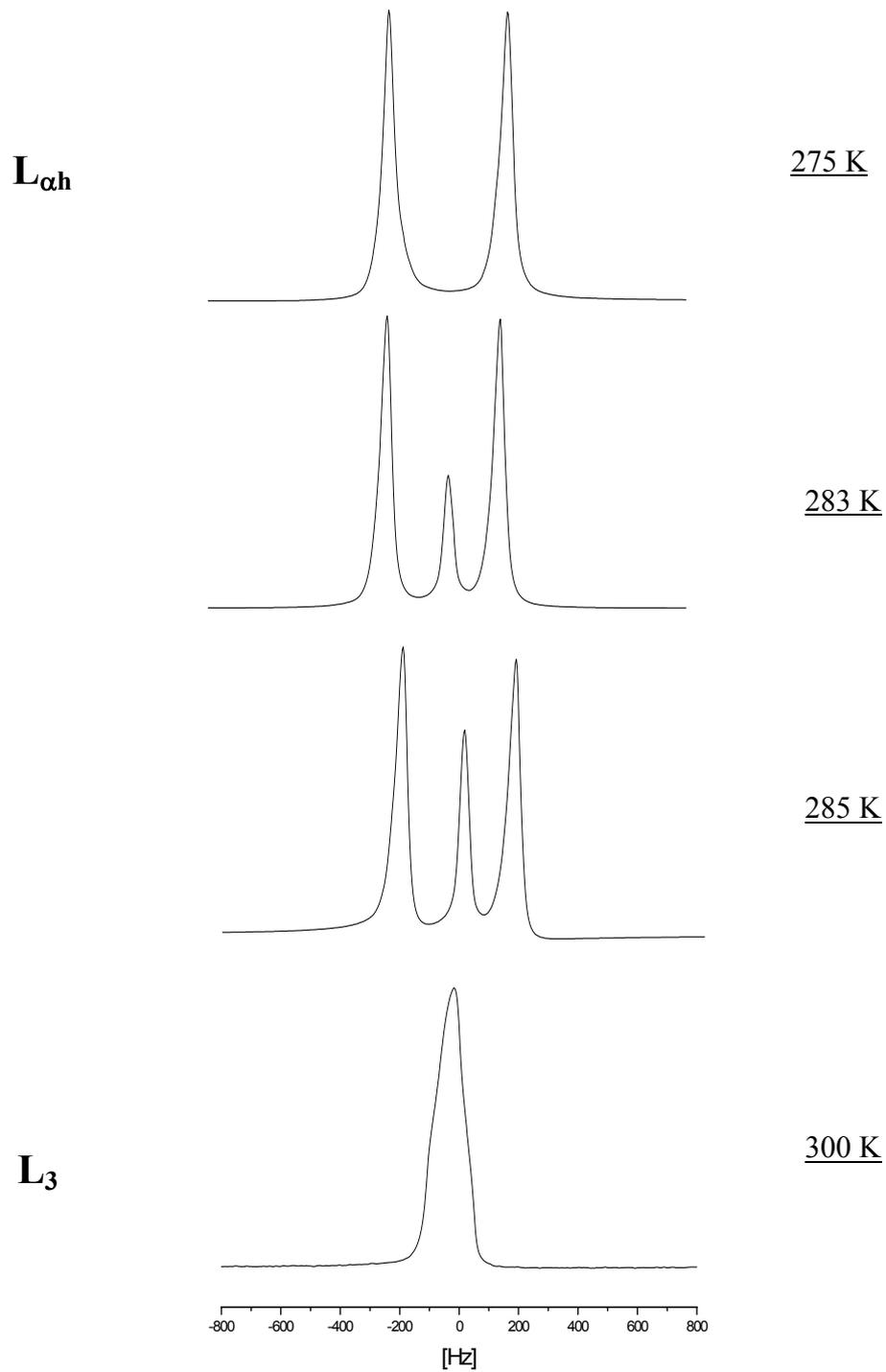


Abb. 4.39.: ^2H -NMR-Spektren der Probe 135 mM $\text{Ca}(\text{DS})_2$ + 634 mM EHG in Wasser bei vier verschiedenen Temperaturen im Phasenübergangsbereich

4.2.3. Das ternäre System $\text{Ca}(\text{DS})_2/\text{PPA}/\text{Wasser}$

In den bisherigen Systemen wurde die neuartige Phase stets nur mit dem Cotensid EHG erzeugt. Dies liegt neben der relativ großen Kopfgruppe, die ja aus zwei Hydroxyd- und einer Ethergruppe besteht, vor allem auch an der verzweigten hydrophoben Alkylkette. Aus diesem Grund lag es auf der Hand, auch andere Cotenside mit verzweigtem bzw. sterisch anspruchsvollem hydrophoben Teil zu verwenden. In diesem Abschnitt soll nun das System $\text{Ca}(\text{DS})_2/1\text{-Phenylpropylamin (PPA)}/\text{Wasser}$ untersucht werden. Dessen Phasenverhalten und die entsprechenden Leitfähigkeiten sind in Abb.4.40. abgebildet.

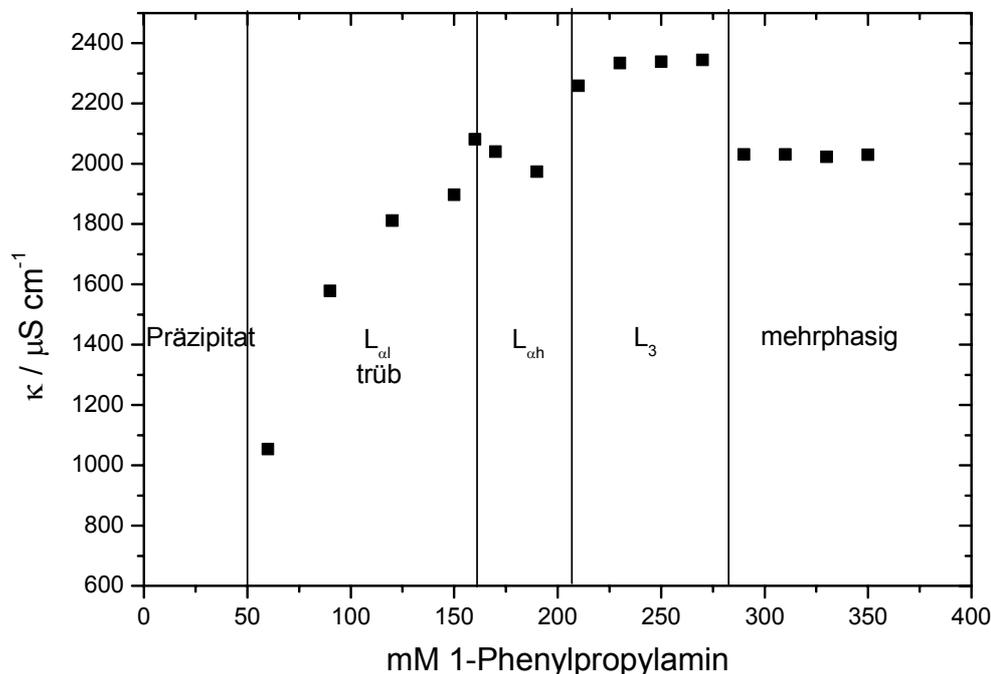


Abb. 4.40.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die PPA Konzentration aufgetragen, für das System $\text{Ca}(\text{DS})_2/\text{PPA}/\text{Wasser}$ bei einer konstanten Tensidkonzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25\text{ °C}$.

Wie üblich bei Systemen mit Calciumdodecylsulfat bei 25 °C , liegt auch hier bei niedrigen PPA-Konzentrationen zunächst ein Präzipitat vor. Dieses löst sich dann bei 60 mM vollständig auf. Es bildet sich eine trübe Phase, die zwischen gekreuzten Polarisatoren das schlierige Doppelbrechungsbild einer $L_{\alpha l}$ -Phase zeigt. Dieses Gebiet liegt bei für Vesikel überraschend hohen Leitfähigkeitswerten. Noch überraschender ist der weitere Anstieg bei erhöhter Cotensidkonzentration. Normalerweise sollten sich die Vesikel vergrößern und damit

die Leitfähigkeit sinken. Der Anstieg dauert bis 160 mM PPA an. Ab hier bleibt die Leitfähigkeit nahezu konstant bzw. sinkt sogar etwas. Die $L_{\alpha h}$ -Phase ist erreicht. Sie zeigt das für diese Phase typische Muster zwischen gekreuzten Polfiltern. Die Viskosität ist deutlich niedriger als bei der Vesikelfase. Ab 210 mM PPA steigt die Leitfähigkeit sprunghaft an. Im Verhältnis zu den vorherigen Systemen jedoch nicht so stark. Ihre Werte sind konstant. Die Phase erstreckt sich nur bis zu einer PPA-Konzentration von 280 mM. Auch hier tritt ein Zweiphasengebiet zwischen $L_{\alpha h}$ -Phase und L_3 -Phase auf. Nichtsdestotrotz ähneln die Eigenschaften des Einphasengebiets denen einer L_3 -Phase. Sie ist isotrop, niedrigviskos, ohne jegliches viskoelastisches Verhalten. Auch die TEM-Bilder weisen ähnliche Strukturen wie in den EHG-Systemen auf.

In Abb. 4.41. und 4.42. werden Aufnahmen der Probe 50 mM $\text{Ca}(\text{DS})_2$ + 270 mM PPA in Wasser mit verschiedenen Vergrößerungen präsentiert.

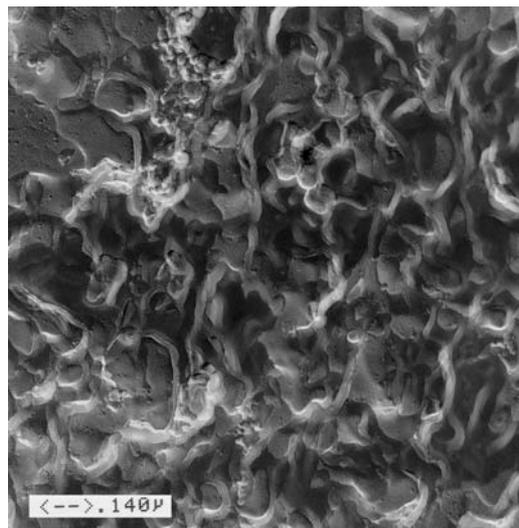


Abb. 4.41.: FF-TEM-Aufnahme für das System 50 mM $\text{Ca}(\text{DS})_2$ + 270 mM PPA

Obwohl beide Aufnahmen von derselben Probe stammen, sieht man auf beiden unterschiedliche, aber dennoch typische Charakteristika der L_3 -Phase. In Bild 4.41. ist ein Wirrwarr von Falten und Überwerfungen abgelichtet, welches das labyrinthartige Röhrensystem dieser Phase erahnen läßt. Im linken oberen Eck des Bildes geht dieser Bereich in einen weniger Ungeordneten über. Hier ist die Probe beim Gefrierbruchverfahren offensichtlich anders gebrochen, so daß deren Struktur anders abgebildet wird. Während im unteren Teil des Bildes eine zerfurchte, an eine Walnußschale erinnernde, faltige Oberfläche

erscheint, ist der Teil links oben eher flach und ungefaltet. Lediglich ein Relief aus schwachen, kantigen Erhebungen ist sichtbar. Die Vertiefungen deuten ebenfalls auf Durchgänge und Passagen in der Membran hin. Es handelt sich aber um keine $L_{\alpha h}$ -Phase mit den typischen flachen Lamellen.

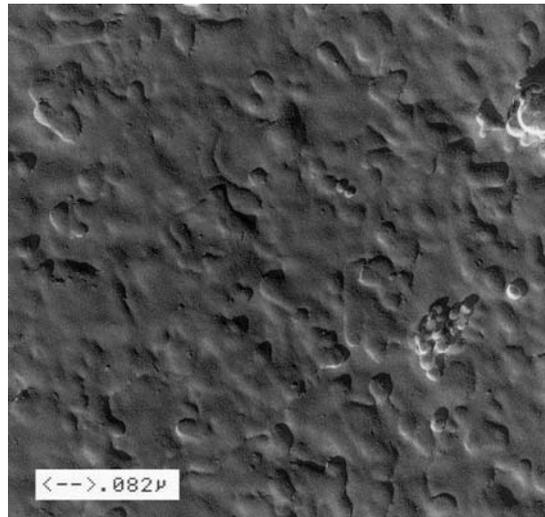


Abb. 4.42.: FF-TEM-Aufnahme für das System 50 mM $\text{Ca}(\text{DS})_2$ + 270 mM PPA

Abb. 4.42. zeigt die L_3 -Phase bei einer stärkeren Vergrößerung und an einer anderen Stelle des Replicas. Diese Struktur scheint verwischt. Sie ähnelt wieder der Kraterlandschaft von Abb. 4.35.. Auch hier sind reliefartige Erhöhungen und Vertiefungen zu sehen. Allerdings sind diese Vertiefungen nicht grobkörnig und kantig, sondern eher rund und abgeflacht.

Trotz ihrer Unterschiede sprechen beide Aufnahmen auch in diesem System mit dem ebenfalls sterisch anspruchsvollen Cotensid PPA für die neuartige L_3 -Phase.

4.2.4. Das ternäre System $\text{Ca}(\text{DS})_2$ /kurzkettiges Cotenside/Wasser

In Abb. 4.43. wurde die Leitfähigkeit von Calciumdodecylsulfat der Reihe nach mit drei unterschiedlichen, verzweigten Pentanolderivaten gegen die Konzentration aufgetragen und das Phasenverhalten bestimmt. Die Alkohole waren: 2-Methyl-2-Pentanol, 3-Ethyl-3-Pentanol und 2,4-Dimethyl-3-Pentanol.

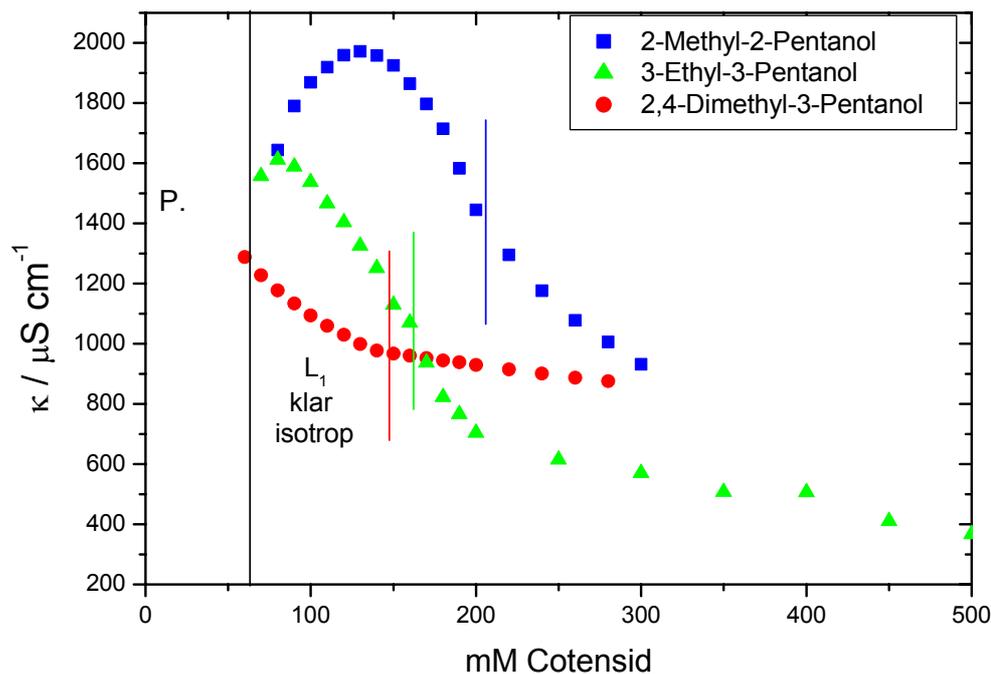


Abb. 4.43.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration aufgetragen für das System $\text{Ca}(\text{DS})_2$ /Cotensid/Wasser, bei einer konstanten Tensidkonzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25^\circ\text{C}$.

Bis zur Konzentration von 70 mM Cotensid lag bei 25°C festes $\text{Ca}(\text{DS})_2$ in der Lösung vor. Oberhalb von 70 mM bildete sich bei allen drei Cotensiden eine klare, isotrope mizellare L_1 -Phase. In den Systemen mit 2-Methyl-2-Pentanol und 3-Ethyl-3-Pentanol steigt in dieser Phase die Leitfähigkeit an und überschreitet ein Maximum. Beim Methylpentanol liegt dieses bei 130 mM, während beim Ethylpentanol das Maximum schon bei 80 mM auftritt. Beim Dimethylpentanol existiert hingegen erst gar kein Maximum. Die Leitfähigkeit in der mizellaren Phase beginnt von Anfang an zu sinken. Selbst an der Phasengrenze zum

alkoholreichen, gesättigten und trüben Zweiphasengebiet bei 150 mM Diemethylpentanol sinkt die Leitfähigkeit stetig weiter. Auch bei den anderen beiden Cotensiden fällt diese nach dem Maximum stetig und bildet an der Zweiphasengrenze zum alkoholübersättigten Bereich keinerlei Knick aus. Beim 2-Methyl-2-Pentanol liegt diese Phasengrenze bei 200 mM, während sie beim 3-Ethyl-3-Pentanol schon bei 160 mM auftritt.

In den Systemen wurden weder L_α -Phasen, noch eine L_3 -Phase gefunden. Entsprechende Versuche eventuell im Calciumestersulfonat-System ein reichhaltigeres Phasenverhalten zu finden, fielen negativ aus.

Um den Versuch, sterisch anspruchsvolle Cotenside mit neuartiger L_3 -Phase in einem System zu finden, nicht zu schnell aufzugeben, wurde ein weiteres Ethylhexyl-Cotensid, diesmal allerdings mit 2 Alkoholgruppen, getestet. Es handelt sich dabei um 2-Ethylhexan-1,3-diol. In Abb. 4.44. ist dessen Phasen- und Leitfähigkeitverhalten mit einer 50 millimolaren $\text{Ca}(\text{DS})_2$ -Lösung wiedergegeben.

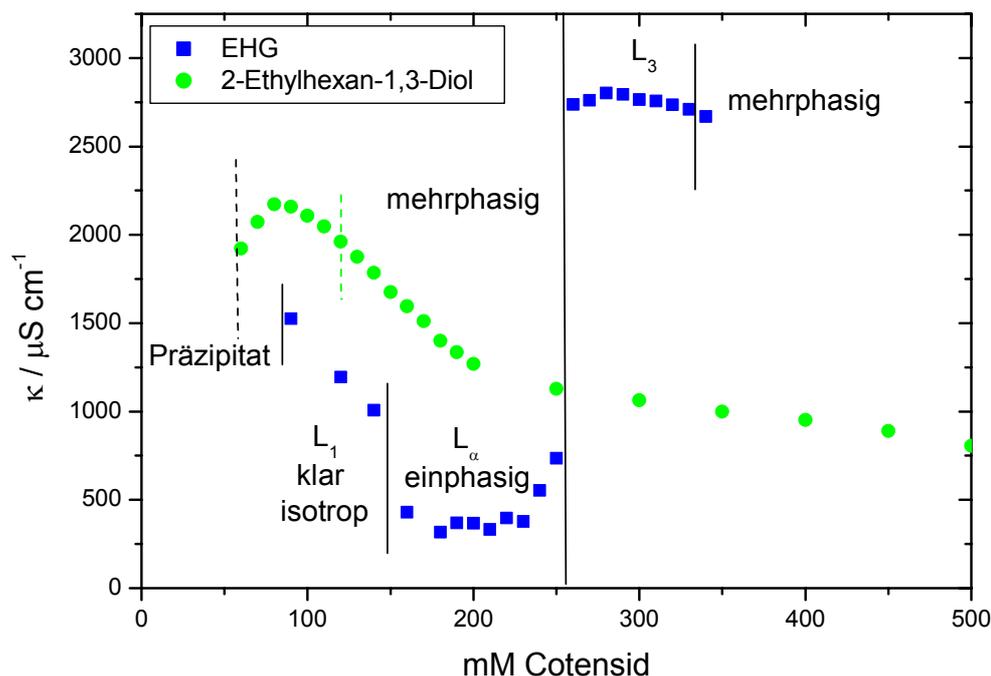


Abb. 4.44.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration aufgetragen für das System $\text{Ca}(\text{DS})_2/2\text{-Ethylhexan-1,3-diol}$ bzw. EHG/Wasser, bei einer konstanten Tensidkonzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

Zum Vergleich wurde auch die Kurve vom EHG ins Diagramm aufgenommen. Auch im Diol-System tritt ein relativ einfaches Phasenverhalten auf, das dem der Pentanole sehr ähnelt. Auch hier löst sich das Präzipitat bei 60 mM auf.

Der Krafftunkt wird also durch das Diol wesentlich stärker als im entsprechenden EHG-System erniedrigt. Allerdings erreicht das 2-Ethylhexan-1,3-diol System schon bei 120 mM die alkohlübersättigte Phase, in der sich das Cotensid an der Oberfläche der Probe abscheidet. Es existiert also, wie schon bei den Pentanol Derivaten, nur ein mizellares L_1 -Gebiet.

In Abb. 4.45. ist das Phasenschema der kurzkettigen Cotenside nochmals dem des EHG gegenübergestellt.

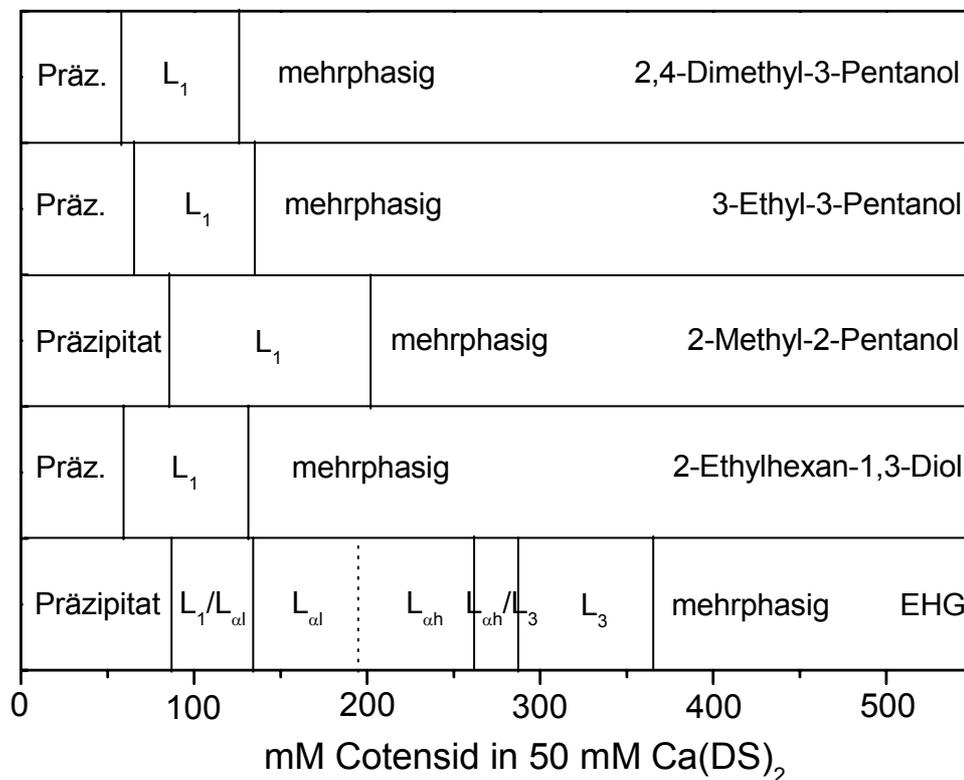


Abb. 4.45.: Phasenschema der kurzkettigen Pentanol und Hexandiol Derivate im Vergleich zum EHG

Bei allen Cotensiden liegt anfangs festes $Ca(DS)_2$ vor, das von einer mehr oder weniger breiten mizellaren Phase gefolgt wird. Als Trend für die Breite dieser L_1 -Phase könnte man

vielleicht anführen, daß diese Phase umso schmaler ist, je sperriger das Cotensid ist. Das sterisch am wenigsten anspruchsvolle Cotensid ist daher mit dem 2-Methyl-2-Pentanol auch das mit der breitesten L_1 -Phase. Alle anderen sind in etwa ähnlich sterisch kompliziert, so daß die mizellaren Phasen auch bei ähnlichen Konzentrationen und in ähnlichen Ausmaßen auftreten. Lediglich das EHG ist wesentlich größer und raumerfüllender. Es verwundert also auch nicht, daß nach dem Präzipitat-Gebiet keine L_1 -Phase folgt, sondern gleich die Bilayerstrukturen gebildet werden. Diese treten dann bei Cotensidkonzentrationen auf, in denen bei den anderen Cotensiden schon längst die Solubilitätsgrenze überschritten ist. Eine Ursache dafür ist nicht zu letzt darin zu finden, daß EHG schon fast selbst an der Grenze zu einem echten Tensid steht und in der Lage ist, eigene Aggregate zu bilden. Nähere Untersuchungen haben aber ergeben, daß dies in Wasser nicht der Fall ist.

4.3. Magnesiumdodecylsulfat

4.3.1. Physikalische Eigenschaften und bisherige Forschungsergebnisse

Magnesiumdodecylsulfat ist wie Calciumdodecylsulfat bei Raumtemperatur unlöslich [5]. Sein Krafftunkt liegt aber erheblich niedriger als der der Calciumverbindung (vgl Tab. 4.1.). Es nimmt somit eine Zwischenstellung zwischen den Natrium- und Calciumsalzen des Dodecylsulfats ein. Im $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{Wasser}$ System wurden im Vergleich zum herkömmlichen SDS niedrigere Ladungen und höhere Aggregationszahlen gefunden [157], was darauf hindeutet, daß das Magnesiumion, wie auch das Calciumion, besser an die Mizelle gebunden ist [158]. Ein Grund für dieses ähnliche Verhalten von Mg^{2+} und Ca^{2+} ist nicht nur ihre gleiche Ladung, sondern auch die Tatsache, daß beide Ionen relativ klein sind und so im Wasser eine große Hydrathülle besitzen. Diese verursacht eine geringere Hydratisierungsenthalpie [159], die mit 1908 kJ/mol beim Magnesiumdodecylsulfat größer als bei der entsprechenden Calciumverbindung (1577 kJ/mol) ist [160], was den um etwa 20 °C niedrigeren Krafftunkt erklärt. Calciumionen sind daher stärker an die Tensidlamelle gebunden. Deshalb ist auch zu vermuten, daß sich das Phasenverhalten der Systeme in Mischungen mit dem Cotensid EHG unterschiedlich verhalten kann. Im Nachfolgenden soll dies überprüft werden.

4.3.2. Das ternäre System $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ [164]

Auch in diesem System wurde eine 50 millimolare Lösung Magnesiumdodecylsulfat vorgelegt. Die Tensidgesamtconzentration betrug also wiederum 100 mM DS^- . Das Leitfähigkeitsverhalten ist in Abb. 4.46. zusammen mit dem Phasenverhalten gezeigt.

Schon mit geringem Zusatz des Cotensids wurde eine Erniedrigung des Krafftpunkts erreicht. Das System bildet bei 25 °C mit 10 mM EHG eine mizellare Phase. Die Leitfähigkeit dieser L_1 -Phase durchläuft ein kleines Minimum bei 30 mM EHG und steigt bis zum Erreichen des L_1/L_α -Zweiphasengebiets linear an. Bei 80 mM EHG erfolgt auf Grund des Entstehens von Vesikeln der schon bekannte Abfall der Leitfähigkeit.

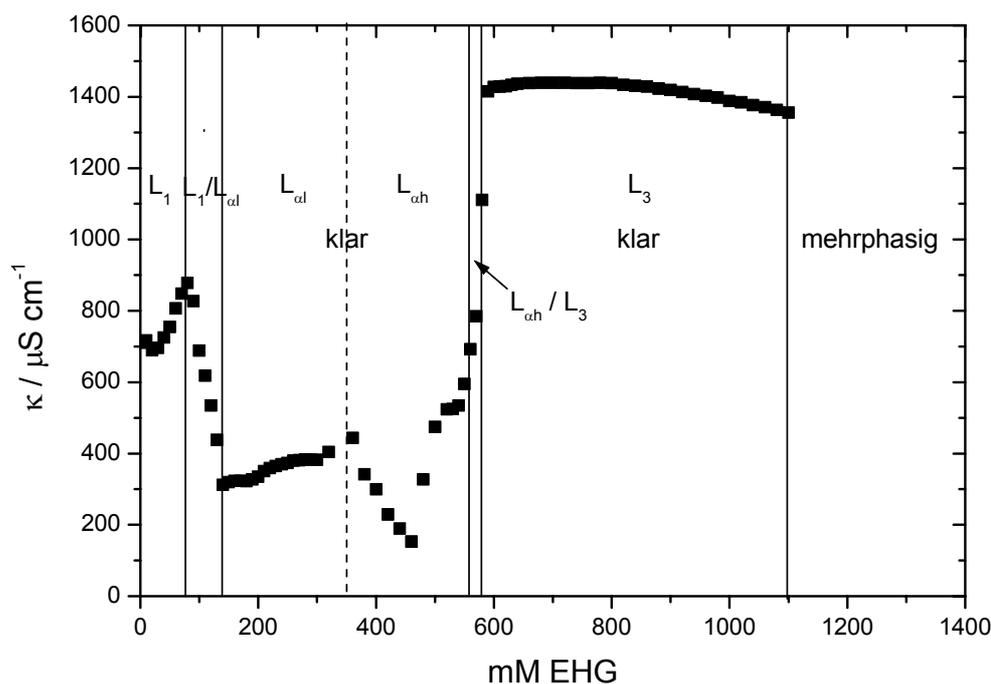


Abb. 4.46.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die EHG-Konzentration aufgetragen, für das System $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ bei einer konstanten Tensidkonzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25\text{ °C}$.

Das Zweiphasengebiet verhält sich analog zum Calciumestersulfonatsystems. Auch hier setzt sich die vesikelreiche Phase nach einiger Zeit als weißlich trüber Flaum am Boden der Lösung ab, während die obere Phase klar und wasserviskos ist. Bei 140 mM EHG endet das Zweiphasengebiet und das vesikuläre $L_{\alpha l}$ -Einphasengebiet beginnt. Dessen Eigenschaften wurden in dieser Arbeit hinreichend beschrieben. Es ist viskoelastisch, besitzt eine Fließgrenze und zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigt es eine typische, schlierenartige, stationäre Doppelbrechung. Die Leitfähigkeit in dieser Phase steigt leicht an, bis bei 360 mM EHG mit dem Maximum auch die Phasengrenze zur $L_{\alpha h}$ -Phase erreicht ist. Wobei gerade diese Phasengrenze zwischen gekreuzten Polfiltern schwer exakt zu bestimmen ist. Ab hier sinkt die Leitfähigkeit linear bis zu einer Cotensidkonzentration von 470 mM. Nach diesem absoluten Tiefpunkt der Leitfähigkeit steigt diese an, ohne das $L_{\alpha h}$ -Einphasengebiet zu verlassen. Zwischen 500 und 550 mM EHG bildet sich in der Leitfähigkeitskurve eine kleine Schulter aus. Wir befinden uns immer noch in der lamellaren Phase, und der

Leitfähigkeitswert beträgt mit ca. $520 \mu\text{S}/\text{cm}$ ungefähr $2/3$ des Anfangswertes bei 10 mM EHG ($720 \mu\text{S}/\text{cm}$) in der mizellaren Phase. Erst ab 550 mM EHG beginnt ein schmales aber deutliches L_α/L_3 -Zweiphasengebiet, in dem die Leitfähigkeit wieder zu steigen beginnt. Bei 580 mM endet das L_α/L_3 -Zweiphasengebiet und die bekannte neuartige L_3 -Phase beginnt. Ihre Leitfähigkeit ist weitgehend konstant und liegt mit $1400 \mu\text{S}/\text{cm}$ um das Doppelte höher als in der L_1 -Phase. Dieses Gebiet erstreckt sich wie im Esthersulfonat-System über einen extrem weiten Bereich. Erst bei Cotensidkonzentrationen oberhalb 1100 mM beginnt sich eine EHG-übersättigte Lösung mit mehreren Phasen zu bilden.

In Abb. 4.47.a) wird das Phasenverhalten zwischen gekreuzten Polfiltern und in 4.47.b) das ohne Polfilter aufgezeigt.

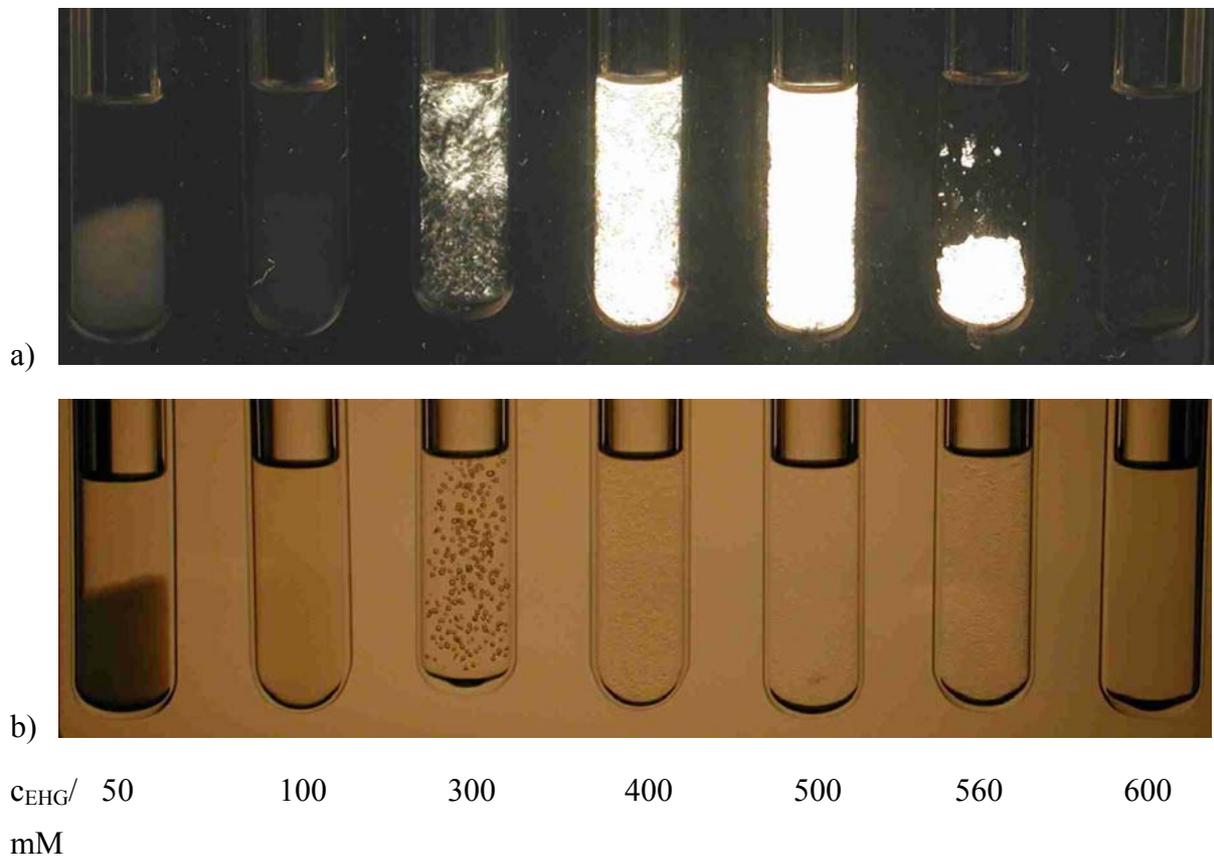


Abb. 4.47.: Proben des Systems $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$, aufgenommen zwischen a) gekreuzten Polarisatoren und b) ohne Polarisatoren

Sowohl die mizellare L_1 -Phase bei 50 mM EHG, als auch die schwammartige L_3 -Phase bei 600 mM EHG zeigt keinerlei Doppelbrechung. Die L_α -Phase bei 300 mM EHG ist doppelbrechend. Auf dem Foto ohne Polfilter sind Luftbläschen zu erkennen, die auf Grund

der Fließgrenze in der Phase eingeschlossen sind und nicht aufsteigen können. Bei 400 und 500 mM EHG befindet man sich schon in der $L_{\alpha h}$ -Phase. Die Proben weisen die typische feinstrukturierte Maserung zwischen den Polarisatoren auf. Bei 560 mM ist eine Probe des L_{α}/L_3 -Zweiphasengebiets abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die lamellare Phase am Boden des Reagenzröhrchens abgesetzt hat, während sich darüber die L_3 -Phase bildet.

In diesem Abschnitt soll auch die Abhängigkeit des Phasenverhaltens von der Gesamtkonzentration des Tensids untersucht werden. Bisher wurden nur 50 millimolare Lösungen der Calcium- bzw. Magnesiumsalze der Tenside untersucht, also einer 100 millimolare Konzentration des einwertigen anionischen Tensids. In Abb. 4.48. ist deshalb die Leitfähigkeitskurve samt Phasengrenzen einer 25 mM $Mg(DS)_2$ -Lösung gegen die EHG-Konzentration aufgetragen.

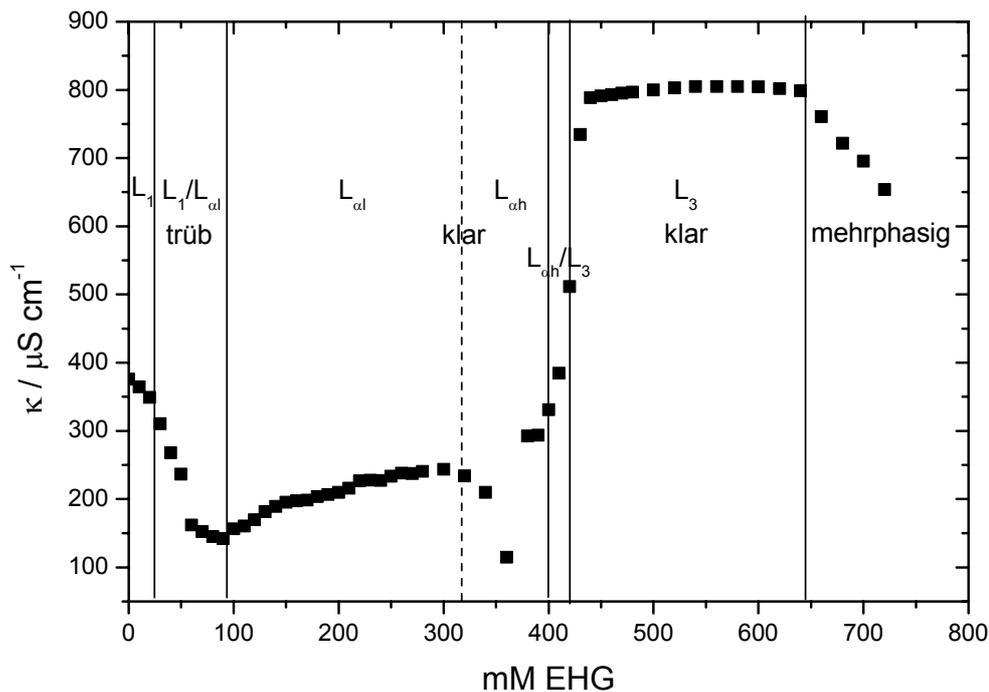


Abb. 4.48.: Die elektrische Leitfähigkeit κ gegen die EHG-Konzentration aufgetragen für das System $Mg(DS)_2$ /EHG/Wasser bei einer konstanten Tensidkonzentration von 25 mM und einer Temperatur $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

Bezüglich der Phasenfolge ähneln sich Abb. 4.46. und 4.48. Die Mizellare L_1 -Phase wird vom L_1/L_α -Zweiphasengebiet, der L_{ol} -Phase, der L_{oh} -Phase, dem L_α/L_3 -Zweiphasengebiet und der L_3 -Phase gefolgt. Auch der Verlauf der Kurven ähnelt sich, wenn man davon absieht, daß die Absolutwerte der Leitfähigkeit wegen der geringeren Konzentration des anionischen Tensids im System 25 mM $Mg(DS)_2$ /EHG/Wasser naturgemäß ungefähr halb so groß sind, wie in der 50 mM Lösung. Lediglich in der L_1 -Phase ist eine starke Abweichung vom 50 mM System zu erkennen. Dieses Gebiet erstreckt sich über einen relativ kleinen Bereich bis 30 mM EHG. Anders als im 50 mM-System fällt die Leitfähigkeit stetig. Sie erreicht kein Maximum, sondern geht unmittelbar in den stärkeren Abfall des L_1/L_α -Zweiphasengebiets über, das bis 90 mM EHG reicht. Der Grund hierfür könnte darin liegen, daß bei niedrigen Tensidkonzentrationen der Einbau des Cotensids nicht zu einer Stäbchenmizellenbildung führt und die kleinen Kugelmizellen gleich in Vesikel übergehen. Der restliche Verlauf der Kurve ähnelt beinahe einer Kopie des 50 mM Systems. Nach der L_{ol} -Phase, die bis 300 mM EHG reicht und in ihrer Leitfähigkeit leicht ansteigt, folgt die L_{oh} -Phase. Auch diese besitzt ein ähnliches Minimum wie das doppelt so hoch konzentrierte System. Sie endet bei 400 mM. Zwischen 400 und 420 mM liegt auch hier ein kleines, durchaus nachweisbares L_α/L_3 -Zweiphasengebiet. Die L_3 -Phase beginnt bei 440 mM EHG mit konstant hoher Leitfähigkeit und reicht bis 640 mM EHG. Danach folgt das Mehrphasengebiet, in dem die Leitfähigkeit wieder abfällt.

Bei einer niedrigeren Gesamttensidkonzentration werden also die Phasengrenzen zu geringeren Cotensidkonzentrationen verschoben und der Existenzbereich der Phasen verkleinert sich nahezu proportional mit der Konzentration. Lediglich in der L_3 -Phase findet eine stärkere Reduzierung des Existenzbereichs statt.

Im Gegensatz dazu ist in Abb. 4.49. die Leitfähigkeit und das Phasenverhalten des Systems 100 mM $Mg(DS)_2$ /EHG/Wasser dargestellt. Die Gesamttensidkonzentration an Dodecylsulfat beträgt also 200 mM/l.

Auch in diesem Diagramm ist die Phasenfolge die gleiche wie in den beiden niedriger konzentrierten Lösungen. Diesmal verhält sich die L_1 -Phase ähnlich wie im System 50 mM $Mg(DS)_2$ /EHG/Wasser. Sie bildet ebenfalls ein schwaches lokales Minimum bei 30 mM EHG aus und steigt daraufhin bis zum Beginn des L_1/L_α -Zweiphasengebiets bei 150 mM EHG linear an. Der Konzentration entsprechend liegen die Absolutwerte der Leitfähigkeit selbstverständlich ungefähr doppelt so hoch wie beim 50 millimolaren System.

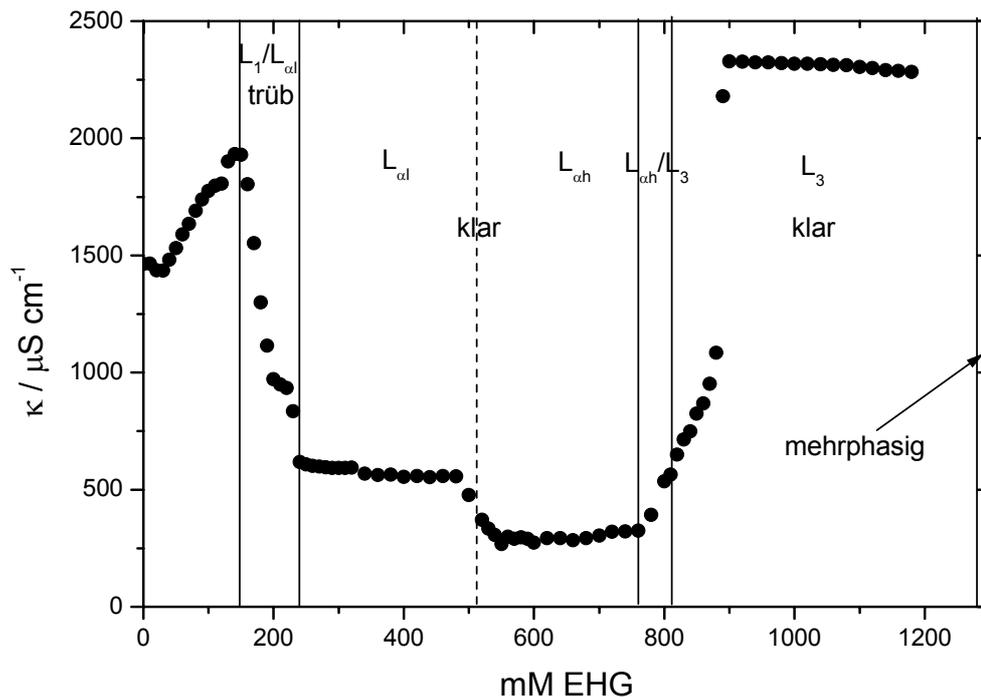


Abb. 4.49.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die EHG-Konzentration aufgetragen, für das System $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ bei einer konstanten Tensidkonzentration von 100 mM und einer Temperatur $T=25\text{ °C}$.

Im Zweiphasengebiet erfolgt wegen der beginnenden Vesikelbildung ein stetiger Abfall der Leitfähigkeit bis 230 mM EHG. Bei diesem Wert fällt die Leitfähigkeit sprunghaft ab. Es bildet sich das vesikuläre Einphasengebiet, dessen Leitfähigkeit über den gesamten Bereich mehr oder minder konstant bleibt. Bei ca. 500 mM endet diese $L_{\alpha l}$ -Phase, was im Diagramm durch eine weitere sprunghafte Reduzierung der Leitfähigkeit auffällt. Bei der lamellaren Phase unterscheidet sich jetzt der Verlauf dieser Kurve mit denen der niedriger konzentrierten Tensidlösungen. Die Leitfähigkeit bleibt nämlich im gesamten Bereich der $L_{\alpha h}$ -Phase konstant und bildet, im Gegensatz zu den vorher behandelten Systemen, keinerlei Minimum aus. Sie besitzt in diesem Gebiet ihren absolut niedrigsten Wert und beginnt erst wieder bei Erreichen des L_{α}/L_3 -Zweiphasengebiets bei 750 mM EHG anzusteigen. In diesem Zusammenhang ist nochmals ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß die Leitfähigkeit von der Struktur des gemessenen Systems abhängt. Die Struktur aber in einem lamellaren und auch

vesikulären System hängt sehr stark von deren Vorbehandlung ab. Alle Messungen wurden unter Rühren und damit unter Scherung durchgeführt.

Das Zweiphasengebiet bei 750 mM reicht bis 810 mM und verhält sich wie die schon zuvor behandelten Mehrphasengebiete. Am Boden des Probenröhrchens sammelt sich die lamellare Phase an, während die neugebildete isotrope Phase sich darüber schichtet. Zwischen gekreuzten Polfiltern ergibt sich das selbe Bild, wie schon in Abb. 4.47. gezeigt. Anders als in den bisher betrachteten Systemen steigt in diesem zwar die Leitfähigkeit von der $L_{\alpha h}$ -Phase bei 750 mM EHG zu den gewohnt hohen Werten der neuartigen Schwammphase an, jedoch erstreckt sich dieser Anstieg über einen sehr viel größeren Cotensidbereich bis zu einem Wert von 900 mM EHG. Noch interessanter ist die Tatsache, daß sich das Zweiphasengebiet nicht über den gesamten Anstiegsbereich erstreckt, sondern sich nur auf dessen Beginn beschränkt. Das bedeutet also, daß die neuartige L_3 -Phase auch mit sehr viel geringeren Leitfähigkeiten auftreten kann. Letztendlich erreicht sie jedoch auch hier eine immens hohe Leitfähigkeit, die sich dann im weiteren Verlauf bei höheren EHG-Konzentrationen bis zur Phasengrenze des Mehrphasengebiets bei 1290 mM EHG nicht mehr verändert.

In Abb. 4.50. ist ein Überblick über das Phasenverhalten im System $Mg(DS)_2$ /EHG/Wasser gegeben. Hierbei ist auf der x-Achse die Konzentration des Magnesiumdodecylsulfats von 25 bis 100 mM aufgetragen. Auf der y-Achse wurde die Konzentration des Cotensids aufgetragen. Aus diesem Phasendiagramm können nun eine Reihe von interessanten Informationen bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit des Phasenverhaltens dieses Systems gezogen werden. Die grundlegende Phasenfolge ist demzufolge: mizellare L_1 -Phase, L_1/L_α -Zweiphasengebiet, $L_{\alpha l}$ -Phase, $L_{\alpha h}$ -Phase, L_α/L_3 -Zweiphasengebiet, L_3 -Phase, Mehrphasengebiet. Dabei ist interessant, daß das L_α/L_3 -Zweiphasengebiet bei allen betrachteten Tensidkonzentrationen auftritt und es also keine Konzentration gibt, wie etwa im 50 mM Calciumestersulfonat System, bei der dieses verschwindet und deshalb ein Phasenübergang zweiter Ordnung existieren muß. Weiterhin erkennt man recht gut, daß sich die Phasengrenzen bei niedrigeren Tensidkonzentrationen fast linear zu niedrigeren Cotensidkonzentrationen verändern. Dabei wird selbstverständlich auch der gesamte Existenzbereich der Phasen verkleinert. Lediglich die Phasengrenze zwischen der neuartigen L_3 -Phase und dem glyceridetherreichen Mehrphasengebiet verhält sich anders. Bis zu Tensidkonzentrationen von 60 mM $Mg(DS)_2$ verläuft diese linear. Bei niedrigeren Konzentrationen nimmt diese überproportional schneller ab, so daß im Endeffekt die neue

Schwammphase bei niedrigeren Tensidkonzentrationen einen weitaus kleineren Existenzbereich auch im Verhältnis Cotensid/Tensid aufweist.

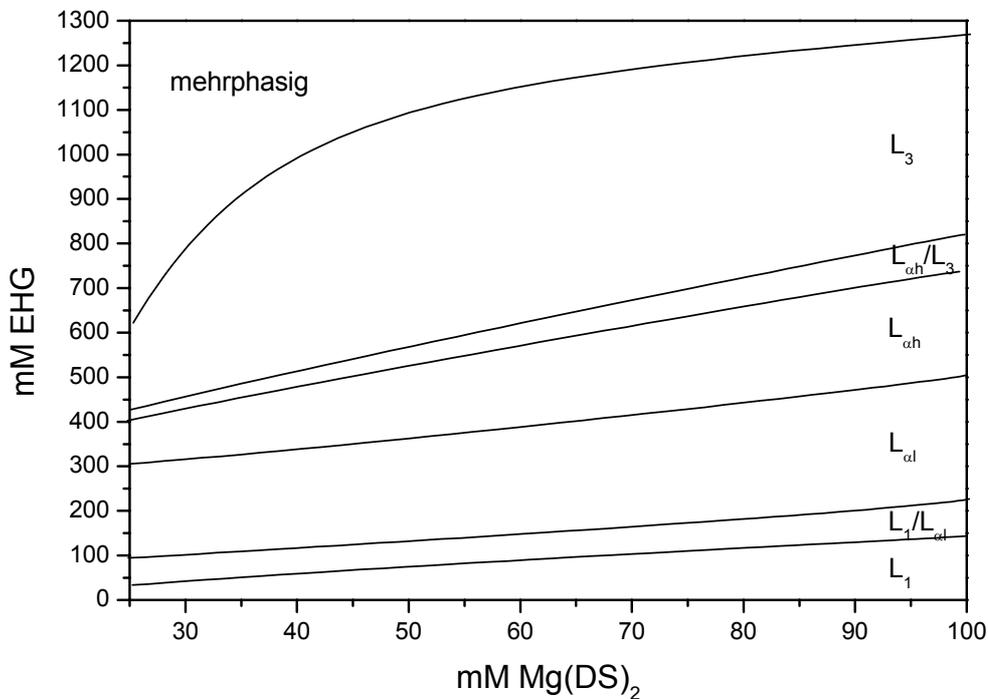


Abb. 4.50.: Phasendiagramm des Systems Mg(DS)₂/EHG/Wasser im Tensidkonzentrationsbereich von 25 bis 100 mM, aufgetragen gegen die Cotensidkonzentration bei der Temperatur T= 25 °C.

Rheogramme

In den Abbildungen 4.51. bis 4.53. sind zur Verdeutlichung des rheologischen Verhaltens die Rheogramme der L_{αl}-, L_{αh}-, und L₃-Einphasenbereiche exemplarisch gezeigt.

In Abb 4.51. ist das Rheogramm einer Vesikelphase mit der Zusammensetzung 50 mM Mg(DS)₂/300 mM EHG in Wasser am Rande des L_{αl}-Gebiets aufgezeigt.

Dem viskoelastischen Verhalten dieser Phase folgend, weist die komplexe Viskosität η^* ein starkes linear frequenzabhängiges Verhalten auf. G' und G'' sollten idealerweise frequenzunabhängig sein und sich um circa eine Größenordnung in ihren Werten unterscheiden. Bei genügend hohen Frequenzen ab 0,1 Hz trifft dies auch zu.

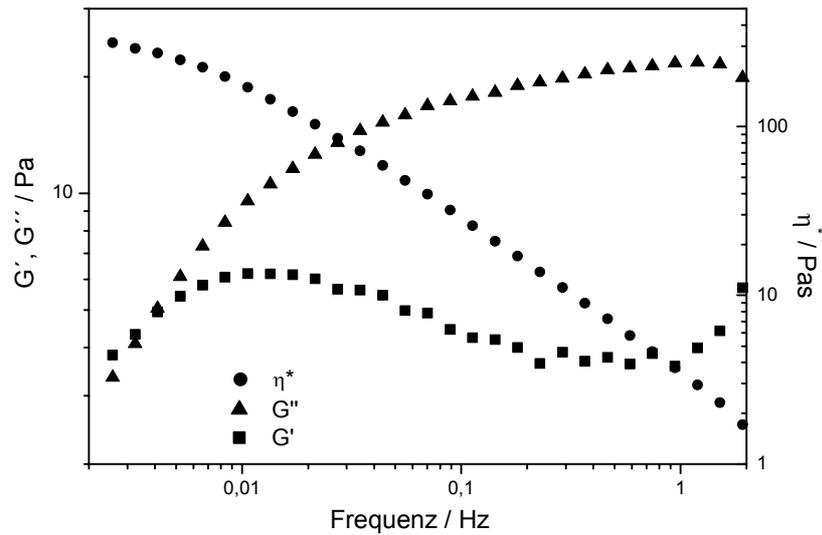


Abb. 4.51.: Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und komplexe Viskosität η^* als Funktion der Frequenz für die Probe 50 mM $\text{Mg}(\text{DS})_2$, 300 mM EHG in Wasser im Bereich der $L_{\alpha l}$ -Phase bei $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Das rheologische Verhalten der $L_{\alpha h}$ -Phase ist in Abb. 4.52. erkennbar.

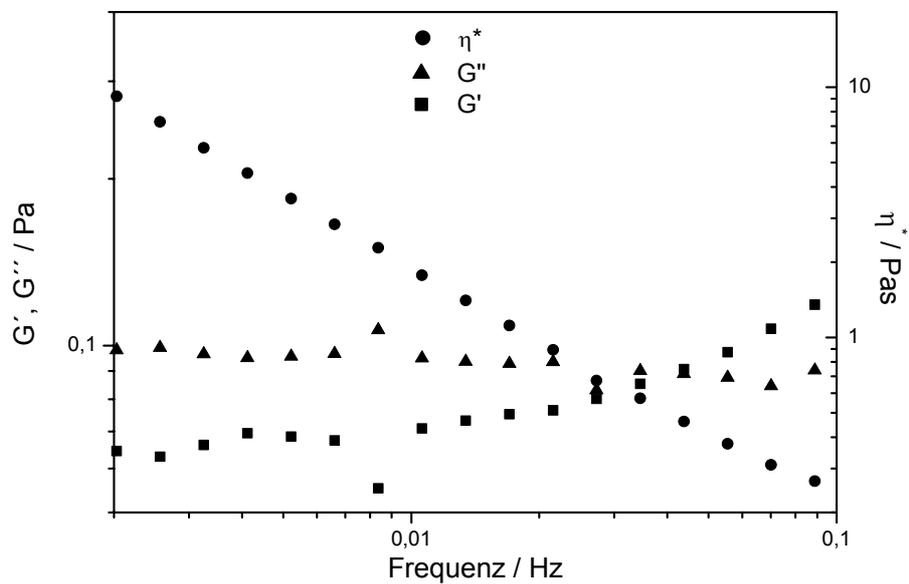


Abb. 4.52.: Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und komplexe Viskosität η^* als Funktion der Frequenz für die Probe 50 mM $\text{Mg}(\text{DS})_2$, 400 mM EHG in Wasser im Bereich der $L_{\alpha h}$ -Phase bei $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Es handelt sich dabei um die Probe 50 mM $\text{Mg}(\text{DS})_2/400$ mM EHG in Wasser. Auch bei dieser tritt das für eine viskoelastische Probe typische frequenzabhängige Verhalten von η^* und das frequenzunabhängige Verhalten von G' und G'' auf. Letztere besitzen aber im Gegensatz zu der hochviskosen Vesikelphase in etwa die gleiche Größenordnung über den gesamten Frequenzbereich.

Bei der neuartigen L_3 -Phase der Konzentration 50 mM $\text{Mg}(\text{DS})_2/600$ mM EHG in Wasser handelt es sich, wie bei der mizellaren Phase, um eine Newtonsche Flüssigkeit. Ein entsprechendes Verhalten läßt sich auch aus dem Rheogramm in Abb. 4.53. ablesen.

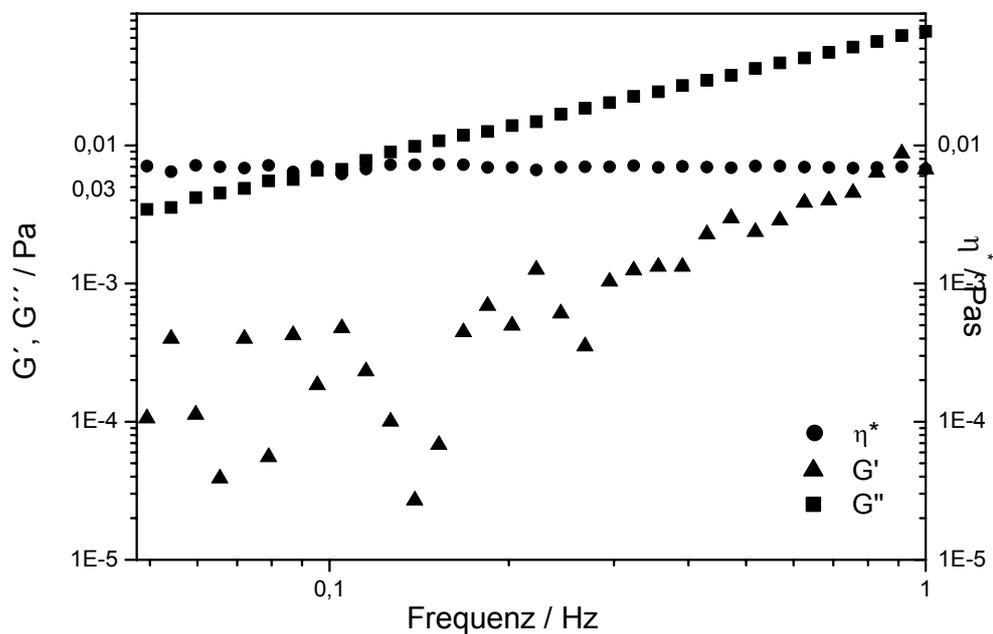


Abb. 4.53.: Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und komplexe Viskosität η^* als Funktion der Frequenz für die Probe 50 mM $\text{Mg}(\text{DS})_2$, 600 mM EHG in Wasser im Bereich der L_3 -Phase bei $T=25$ °C.

Die Module G' und G'' verlaufen linear in Abhängigkeit von der angelegten Frequenz. Die Viskosität besitzt über den gesamten Frequenzbereich einen konstanten Wert von ca. 7,2 mPas. Die Ursache für den unsteten Verlauf von G' bei niedrigen Frequenzen ist gerätebedingt.

Trotz der höheren Konzentration liegt der Wert der Viskosität der Schwammphase in derselben Größenordnung wie bei Kugelmizellen. Wie schon bei den vorher besprochenen Systemen ist auch bei dieser L_3 -Phase der Absolutwert der Viskosität weitgehend unabhängig von der Cotensidkonzentration, was auch aus Abb. 4.54. hervorgeht. Lediglich im Übergangsbereich kann es zur Abweichung vom konstanten Verlauf der Nullviskosität kommen. Auch in diesem System erstreckt sich das besondere rheologische Verhalten über das gesamte Gebiet und ist ähnlich groß, wie das im Calciumethersulfonat-System.

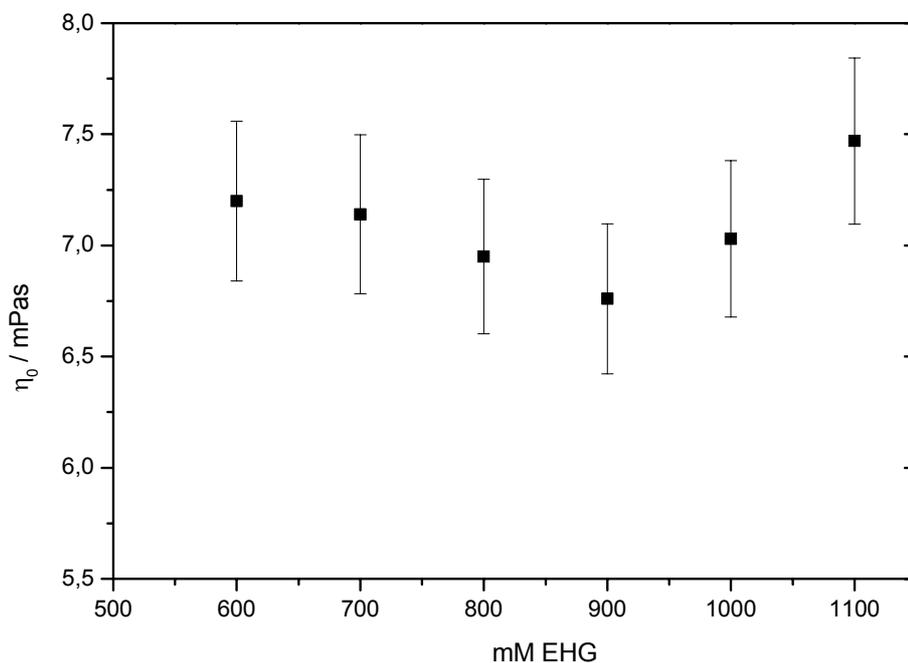


Abb. 4.54.: Nullviskosität η_0 des Systems $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ in der L_3 -Phase mit der Tensidkonzentration 50 mM bei $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$; die Cotensid-Konzentration wurde variiert.

In der viel kleineren mizellaren Phase hingegen verändert sich die Viskosität mit steigender EHG-Konzentration. Durch den Einbau des Cotensids in die Mizellen werden diese größer, so daß die Viskosität zwischen 20 mM EHG und 50 mM EHG von annähernd 1 mPas bis ungefähr 9 mPas ansteigt (Abb. 5.56.). Die L_1 -Phase bleibt trotz Zugabe des Cotensids relativ niedrigviskos.

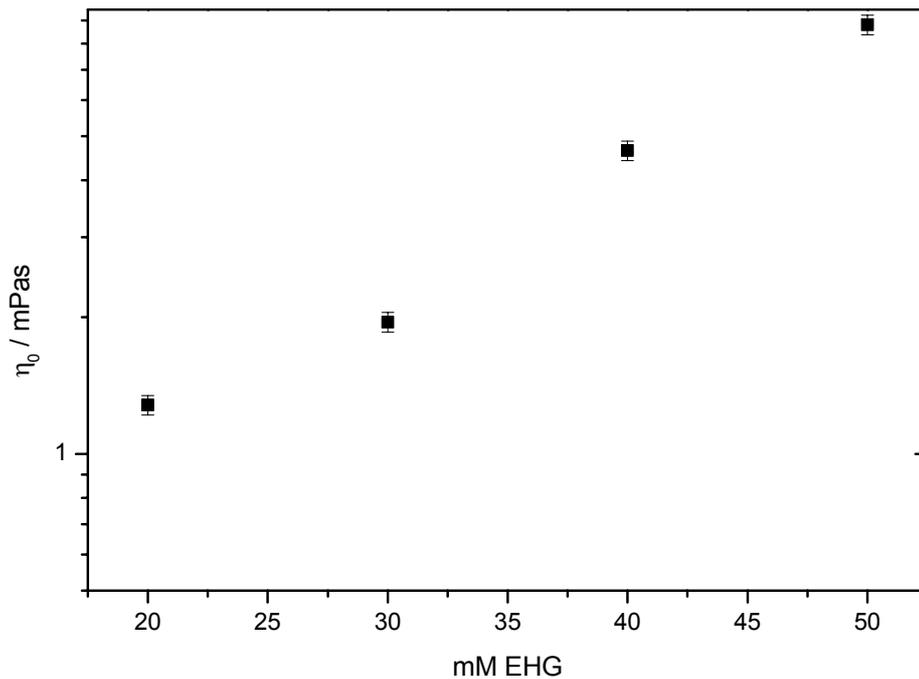


Abb. 4.55.: Nullviskosität η_0 des Systems $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ in der L_1 -Phase mit der Tensidkonzentration 50 mM bei $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$; die Cotensidkonzentration wurde variiert.

Nichtsdestotrotz vermag die Zugabe von EHG nicht nur die Viskosität der L_1 -Phase zu erhöhen, sondern auch deren Oberflächenspannung herabzusetzen. In Abb. 4.56. ist deshalb eben dieses Verhalten aufgetragen.

Die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Flüssigkeitslösung/Luft fällt bis auf einen Wert von $24,75\text{ mN m}^{-1}$. Ein Wert, der in der Größenordnung der typischen Werte einer mizellaren Tensidlösung liegt.

Interessant ist in diesem Zusammenhang aber das Verhalten der Oberflächenspannung bei Phasenübergängen zwischen den einzelnen Strukturen des Systems. Daher wurde im wässrigen System 50 mM $\text{Mg}(\text{DS})_2 + \text{EHG}$ in Abb. 4.57. die Oberflächenspannung über die Phasengrenzen aller Bilayer Strukturen gegen die steigende Cotensidkonzentration aufgetragen.

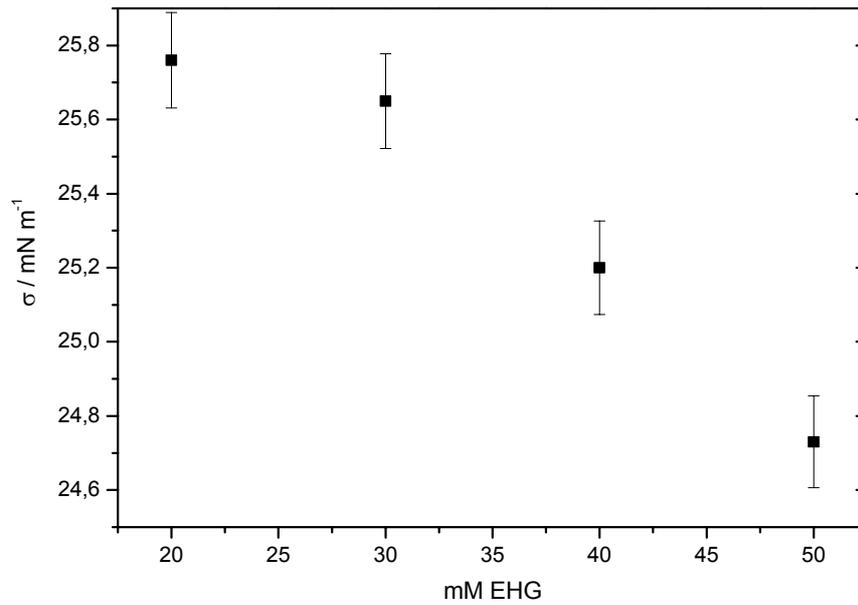


Abb. 4.56.: Auftragung der Oberflächenspannung σ der Mizellenphase im System $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ gegen die EHG-Konzentration.

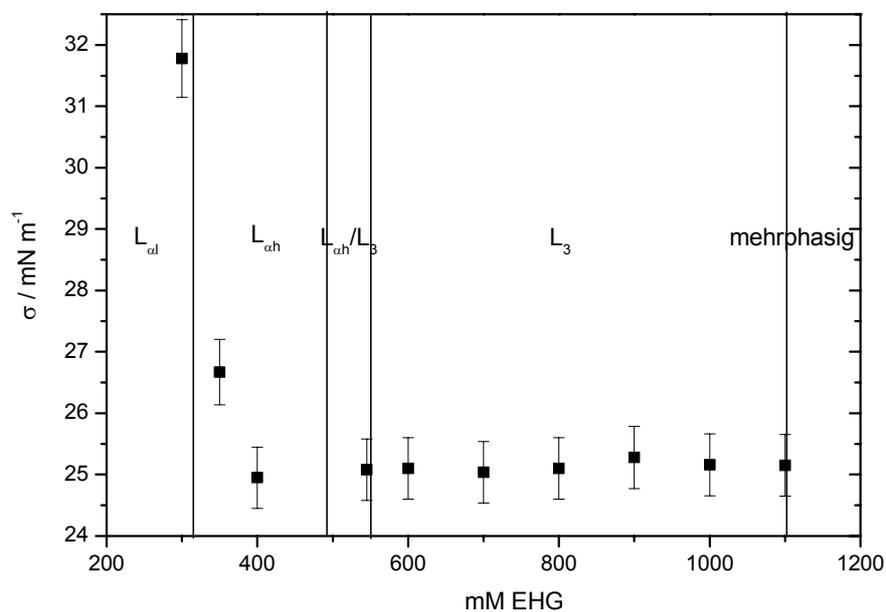


Abb. 4.57.: Auftragung der Oberflächenspannung σ der Bilayer-Phasen im System $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ gegen die EHG-Konzentration über die einzelnen Phasengrenzen hinaus.

Dem rheologischen Verhalten entsprechend erwartet man in der L_3 -Phase nicht nur konstante Viskositätswerte, sondern man kann auch damit rechnen, daß die Oberflächenspannung des Systems trotz Variation des Cotensids über den gesamten Bereich konstant bleibt. Dies entspricht auch der Realität. Der Wert der Oberflächenspannung liegt bei etwa 25 mN cm^{-1} und entspricht in etwa dem der L_1 -Phase. Selbst im Zweiphasengebiet zwischen lamellarer und schwammartiger Phase ist die Oberflächenspannung noch dieselbe. Erst unterhalb 400 mM EHG beginnt diese in Richtung niedriger Cotensidkonzentrationen zu steigen. Die Vesikelphase weist dann mit ungefähr 32 mN cm^{-1} eine bedeutend höhere Oberflächenspannung, als alle andere Phasen dieses Systems auf.

4.3.3. Das ternäre System $\text{Mg}(\text{DS})_2$ /kurzkettige Cotenside/Wasser

Das System Magnesiumdodecylsulfat/Hexanol/Wasser wurde bereits in früheren Arbeiten eingehend untersucht [159]. Im Phasenverhalten wurden neben mizellaren, vesikulären und lamellaren Phasen auch eine klassische L_3 -Phase entdeckt, die sich, wie für diese üblich, auf einen engen Cotensid/Tensid Bereich beschränkt, sich jedoch über ein großes Konzentrationsgebiet erstreckt. Ausgehend von diesen Untersuchungen und der Tatsache, daß eine neue L_3 -Phase auftritt, soll in diesem Abschnitt die Wirkung von zwei unterschiedlichen Cotensiden auf das Phasenverhalten einer 50 millimolaren Magnesiumdodecylsulfatlösung untersucht werden. Für die Auswahl der Cotenside ausschlaggebend war die Struktur des EHG und des PPA, mit denen diese neuartigen L_3 -Phasen erzeugt werden konnten.

Bei den Cotensiden handelt es sich um das schon im System Calciumdodecylsulfat/Wasser verwendete 2-Ethylhexan-1,3-diol und um das dem PPA ähnelnde 1-Phenyl-1-propanol. Die Leitfähigkeitskurven mit den auftretenden Phasen sind in den Abbildungen 4.59 und 4.60 dargestellt.

Beide Kurven weisen im Groben einen ähnlichen Verlauf auf. Es existieren im 50 mM $\text{Mg}(\text{DS})_2$ /Wasser-System bei beiden Cotensiden im betrachteten Konzentrationsbereich nur eine isotrope mizellare Phase und ein cotensidreiches Mehrphasengebiet. Die Leitfähigkeit steigt in beiden Systemen steil an und fällt an der Phasengrenze fast linear ab. Das Maximum der Leitfähigkeit bildet in etwa den Übergangsbereich von der L_1 -Phase zur Mischphase. Dabei liegt die Phasengrenze des Diolsystems noch kurz vor dem Maximalwert bei 520 mM 2-Ethylhexan-1,3-diol, während das Maximum sich bei 600 mM befindet.

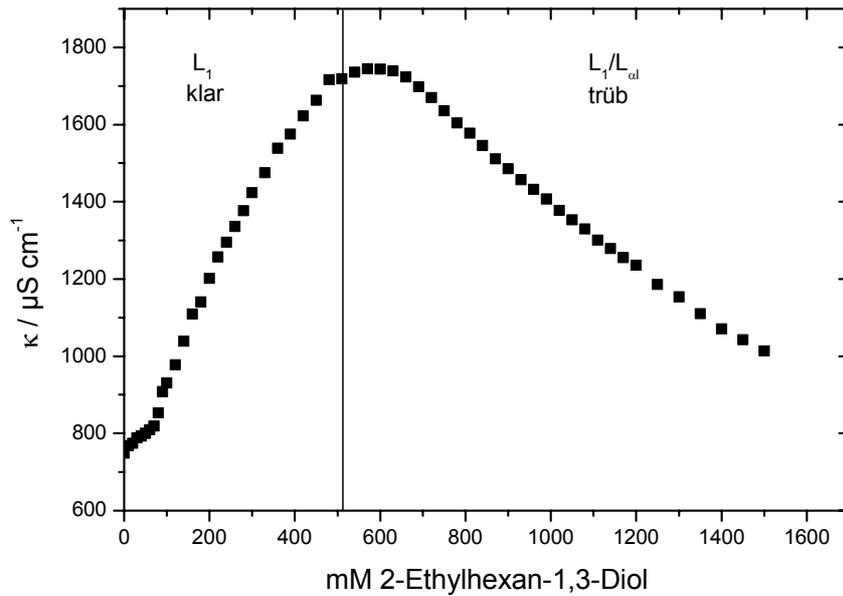


Abb. 4.58.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration für das System $\text{Mg}(\text{DS})_2/2\text{-Ethylhexan-1,3-diol/Wasser}$, bei einer konstanten Tensidkonzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

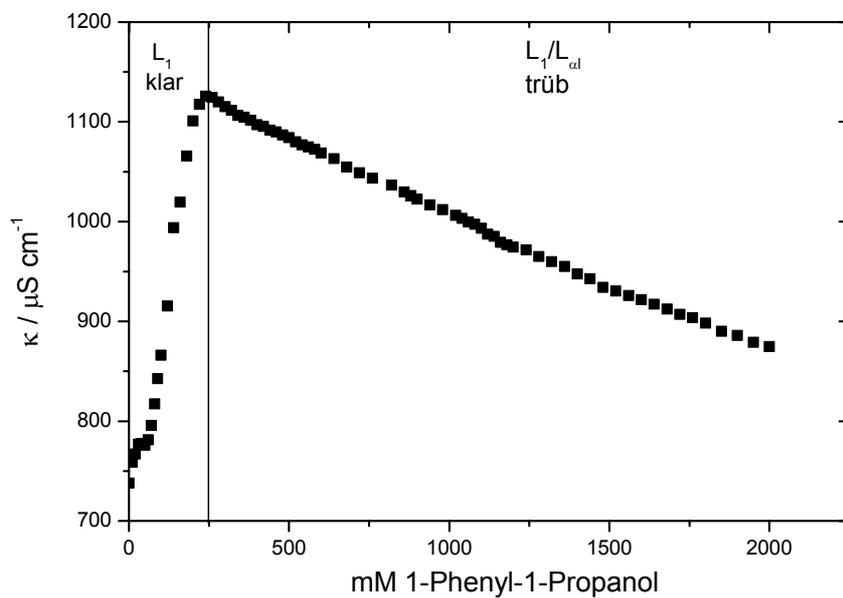


Abb. 4.59.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration für das System $\text{Mg}(\text{DS})_2/1\text{-Phenyl-1-propanol/Wasser}$, bei einer konstanten Tensidkonzentration von 50 mM und einer Temperatur $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

Im Phenylpropanolsystem liegt die Phasengrenze bei 200 mM 1-Phenyl-1-propanol und damit bei wesentlich geringeren Cotensidkonzentrationen als im Diol-System. Das Maximum wird bei etwa 250 mM erreicht, wiederum um mehr als die Hälfte niedriger als beim Diolsystem. Auch die Absolutwerte der Leitfähigkeit sind im 1-Phenyl-1-propanol-System mit $1920 \mu\text{Scm}^{-1}$ wesentlich niedriger als die Maximalwerte des Diolsystems mit $3000 \mu\text{Scm}^{-1}$.

Der Kurvenverlauf und das Phasenverhalten dieser Systeme ähneln somit stark denen im Calciumdodecylsulfatsystem von Kapitel 4.2.4. Auch hier existierte neben dem Mehrphasengebiet bei den verzweigten Cotensiden lediglich die L_1 -Phase. Beim Vergleich des Magnesiumdodecylsulfats in der Mischung mit 2-Ethylhexan-1,3-diol und dem entsprechenden Calciumsalz in Abb. 4.44. existieren einige Unterschiede. Beide weisen zwar ein Maximum bei relativ hohen Leitfähigkeitswerten auf, jedoch erstreckt sich im Magnesiumsystem die mizellare Phase über einen nahezu viermal so großen Cotensidbereich wie im Calciumsalz. Dies ist sicherlich ausschließlich auf die unterschiedliche Bindungsstärke der zweiwertigen Gegenionen zurückzuführen. So ist im EHG-System beim Vergleich des Mg mit dem Ca-Dodecylsulfat eine Aufweitung des Phasenverhaltens zu beobachten.

4.3.4. Das quartanäre System $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{DDMAO}/\text{EHG}/\text{Wasser}$

Das System Magnesiumdodecylsulfat, EHG und Wasser eignet sich wegen des geringen Kraftpunkts und den vielfältigen Phasenverhalten zu weiteren interessanten Experimenten, um das Wesen der L_3 -Phase zu untersuchen.

Ähnlich wie beim $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}$ -System wurden auch in diesem System Mischungen mit einem zwitterionischen zweiten System erstellt, um dessen Auswirkungen auf das Phasenverhalten festzustellen. Als zwitterionisches Tensid wurde diesmal Dodecyldimethylaminoxid verwendet, da es wie das Dodecylsulfat eine Alkylkette mit zwölf C-Atomen besitzt. Dieses zwitterionische Tensid vermag mit Alkoholen mittlerer Kettenlänge ebenfalls ein vielfältiges Phasenverhalten zeigen und bildet mit Hexanol bzw. Heptanol sogar klassische Schwammphasen aus. Insofern wäre es interessant, das Verhalten von DDMAO allein mit EHG in wässriger Lösung zu untersuchen. Es wurden feste Mischungsverhältnisse der beiden Tenside mit einer Gesamttensidkonzentration von 50 mM hergestellt und mit EHG versetzt. Die kombinierten Leitfähigkeits- und Phasendiagramme von zwei ausgewählten Tensidmischungen sind in Abbildung 4.60. und 4.61. dargestellt. Dabei wurde mit dem

Tensidverhältnis $\text{Mg}(\text{DS})_2$:DDMAO von 9:1 ein relativ stark aufgeladenes System nahe dem reinen System $\text{Mg}(\text{DS})_2$ /EHG/Wasser ausgewählt und mit dem System $\text{Mg}(\text{DS})_2$:DDMAO = 3:7 ein eher gering aufgeladenes System in der Phasendiagrammecke des reinen Dodecyldimethylaminoxids.

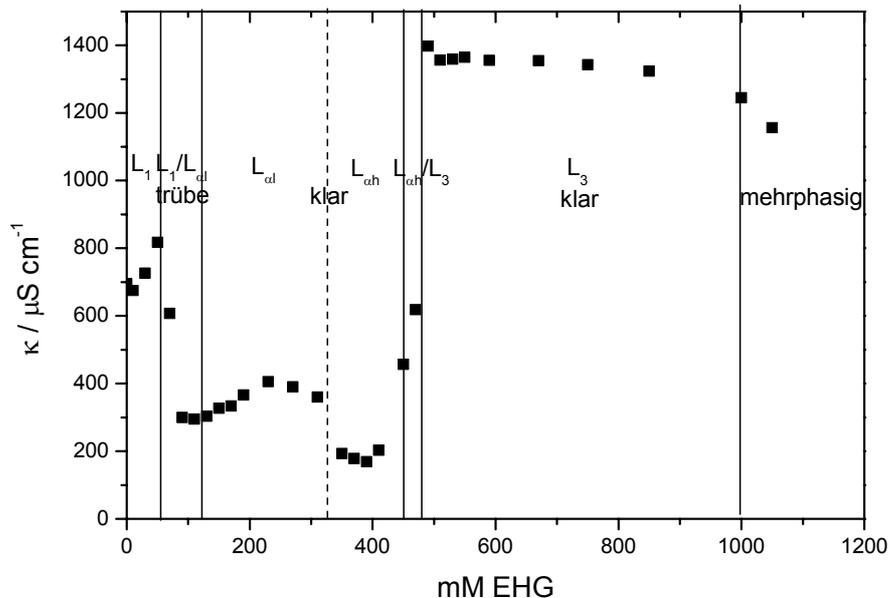


Abb. 4.60.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration aufgetragen für die Tensidkombination $\text{Mg}(\text{DS})_2$:DDMAO = 9:1 in Wasser, bei einer Gesamttensidkonzentration von 50 mM und einer Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$.

Beide weisen die gleiche Phasenfolge auf: L_1 , $L_1/L_{\alpha l}$ zweiphasig, $L_{\alpha l}$, $L_{\alpha h}$, $L_{\alpha h}/L_3$ zweiphasig, L_3 und mehrphasig.

Wenden wir uns zuerst dem System $\text{Mg}(\text{DS})_2$:DDMAO = 9:1 von Abb. 4.60. zu. Ein Vergleich mit dem reinen System $\text{Mg}(\text{DS})_2$ /EHG/Wasser von Abb. 4.46. läßt die Ähnlichkeit dieser beiden Systeme offenbar werden. Beide besitzen die gleiche Phasenfolge und auch ein weitreichendes, neuartiges L_3 -Gebiet.

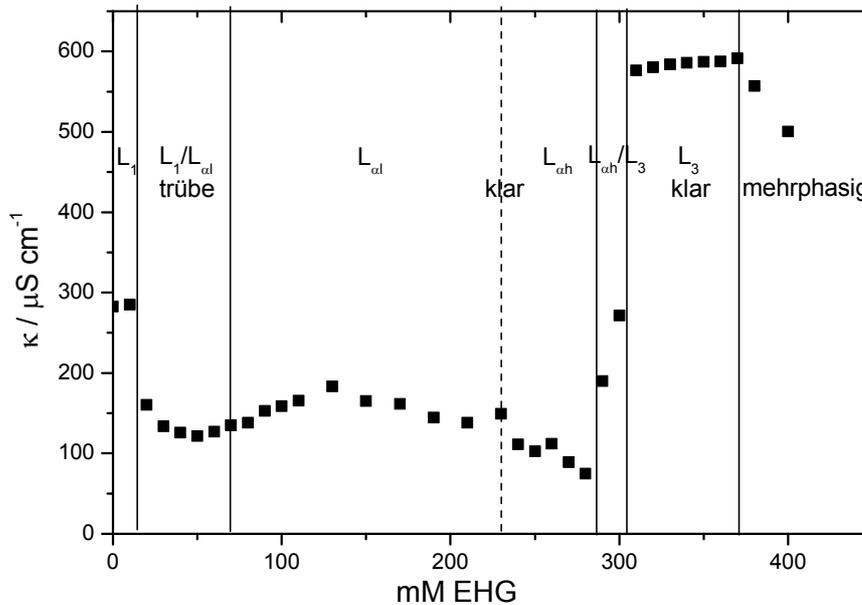


Abb. 4.61.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration aufgetragen für die Tensidkombination $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 3:7$ in Wasser, bei einer Gesamttensidkonzentration von 50 mM und einer Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$.

Der größte Unterschied zwischen den Systemen besteht darin, daß sich im gemischten Tensidsystem die Phasengrenzen speziell des L_3 -Gebiets um etwa 100 mM zu niedrigeren EHG-Werten verschieben. Die Grenzen zwischen dem L_1 -Gebiet und der L_α -Phase hingegen bleiben in etwa gleich. So ist der Übergang zwischen L_1 - und dem $L_1/L_{\alpha I}$ - Zweiphasengebiet ähnlich wie im System von Abb. 4.46. bei etwa 50 mM EHG zu finden und der Beginn der Vesikelphase bei 120 mM EHG. Der Knickpunkt in der Leitfähigkeit, der den Beginn der $L_{\alpha h}$ -Phase markiert, liegt bei 320 mM EHG und ist damit nur unwesentlich zu geringeren Cotensidkonzentrationen verschoben. Demgegenüber liegt das Zweiphasengebiet $L_{\alpha h}/L_3$ zwischen 450 und 480 mM EHG und damit rund 100 mM niedriger als im System $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$. Ebenso verhält es sich mit der Grenze zum EHG-reichen Mehrphasengebiet, die bei 1000 mM EHG verläuft. Die des reinen $\text{Mg}(\text{DS})_2$ -Systems liegt bei 1100mM. Es ist also anzunehmen, daß bei einer Erhöhung des zwitterionischen- und damit ungeladenen- Anteils in der Tensidmischung, die Phasengrenzen zu niedrigeren

Cotensidkonzentrationen verschoben werden und gleichzeitig die Existenzbereiche der einzelnen Phasen immer enger werden.

Tatsächlich wird diese Vermutung durch das Verhalten der Mischung $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 3:7$ in Abb. 4.61. bestätigt. Auch hier ist eine Ähnlichkeit der Leitfähigkeitskurven und des Phasenverhaltens mit den Abbildungen 4.46. und 4.60. unverkennbar, und ebenfalls ist das gesamte Phasenspektrum vorhanden. Dieses ist aber hier zu sehr viel niedrigeren EHG-Konzentrationen verschoben. Die mizellare Phase endet schon bei 20 mM EHG, während das nachfolgende Zweiphasengebiet von seinen Ausmaßen in etwa denen der zuvor betrachteten Systeme entspricht. Trotzdem beginnt die klare, optisch doppelbrechende $L_{\alpha I}$ -Phase schon bei 70 mM EHG. Der Leitfähigkeitsknick zur $L_{\alpha h}$ -Phase befindet sich dann bei 230 mM EHG und das $L_{\alpha h}/L_3$ -Zweiphasengebiet zwischen 290 und 310 mM EHG. Die Breite der darauf folgenden L_3 -Phase ist in diesem System schon wesentlich geschrumpft, da diese schon bei 370 mM EHG in das Mehrphasengebiet übergeht. Wegen des geringeren Anteils des ionischen Tensids am gesamten System, sinken natürlich auch die Absolutwerte der Leitfähigkeit. Nichtsdestotrotz bleiben die Verhältnisse dieser Werte zueinander aber dieselben. So ist im System der Abb. 4.61. der Leitfähigkeitswert der L_3 -Phase um etwa 50% höher, als der der L_1 -Phase. Auch der Leitfähigkeitssprung von $L_{\alpha h}$ zu L_3 erfolgt nur innerhalb eines engen EHG-Konzentrationsbereiches.

Im Schema von Abb. 4.62. ist das Bild der Tensidmischungen zwischen $\text{Mg}(\text{DS})_2$ und DDMAO graphisch aufgezeigt.

Dazu wurden die Mischungen beider Systeme im Verhältnis $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO}$ 0:10 bis 10:0 mit EHG gemischt und das Phasenverhalten beobachtet. Im Diagramm ist der Molenbruch des zwitterionischen Tensids gegen die Cotensidkonzentration aufgetragen. Wie in der Besprechung der obigen Diagramme schon vermutet, engen sich die Phasengebiete bei Zunahme des DDMAO-Anteils im Tensidgemisch ein. In der Tat sind bei einem Molenbruch von 1, also im System DDMAO/EHG/Wasser, die Phasengrenzen auf immer kleinere EHG-Bereiche zusammengeschrumpft und die Solubilitätsgrenze von EHG in DDMAO schon mit 30 mM erreicht. Dieses Phänomen ist sehr erstaunlich, da die bisherigen klassischen L_3 -Phasen immer nur bei ungeladenen Tensidsystemen bzw. bei Salzzugabe abgeschirmten ionischen Tensiden aufgetreten sind.

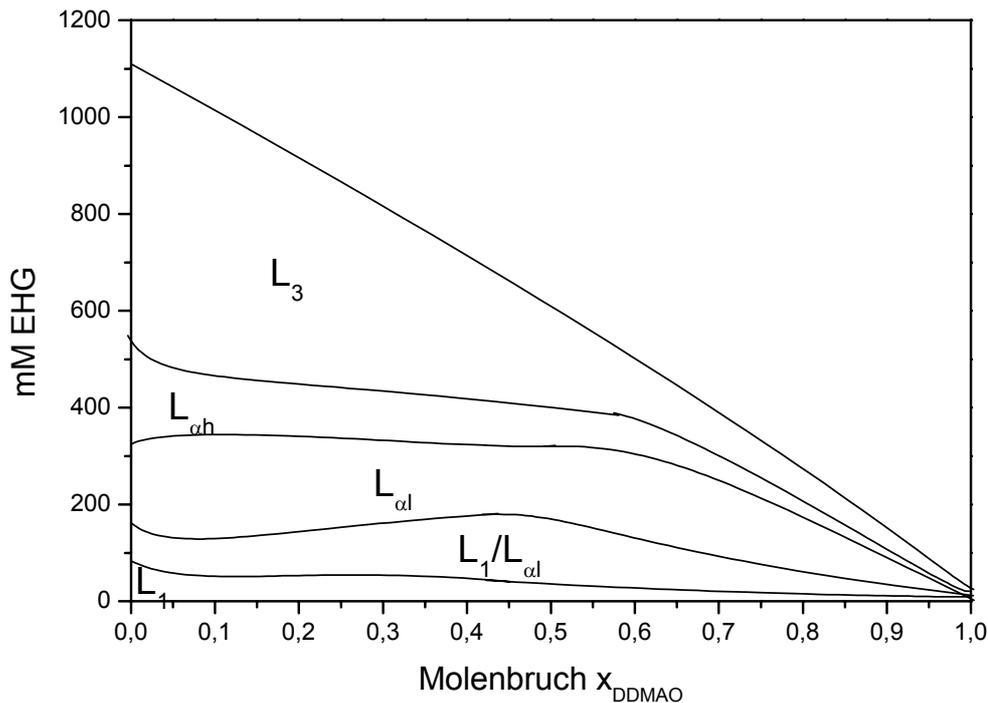


Abb. 4.62.: Phasenschema des gemischten Tensidsystems $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{DDMAO}$ in Mischungen mit dem Cotensid EHG bei 25 °C.

Im Falle der neuen L_3 -Phase scheint es gerade umgekehrt zu sein. Durch Aufladung des Systems mit dem ionischen Dodecylsulfat erfolgt eine Aufweitung des L_3 -Gebiets und auch der lamellaren und mizellaren Phasen. Bei letzteren ist der Effekt jedoch nicht so groß, speziell bei hohen Aufladungen unterhalb eines Molenbruchs von 0,6 DDMAO. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Phasengrenze zwischen L_3 und dem Multiphasengebiet beinahe linear ansteigt.

Wenn nun die Aufladung des Systems solche enormen Auswirkungen auf das Vorhandensein bzw. die Ausdehnung der L_3 -Phase und des ganzen mannigfaltigen Phasenverhaltens eines EHG-Tensid-Systems besitzt, so liegt es relativ nahe, dies am Beispiel des DDMAO genauer zu untersuchen. Wie schon gesagt, stößt das Phasenverhalten einer 100 millimolaren wässrigen DDMAO-Lösung schon bei der EHG-Konzentration von 30 mM auf seine Solubilisationsgrenze.

Deshalb wurde die 100 mM Lösung mit 10 mM NaCl Salz versetzt und wiederum das Leitfähigkeits- und Phasenverhalten dieses Systems untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.63. dargestellt.

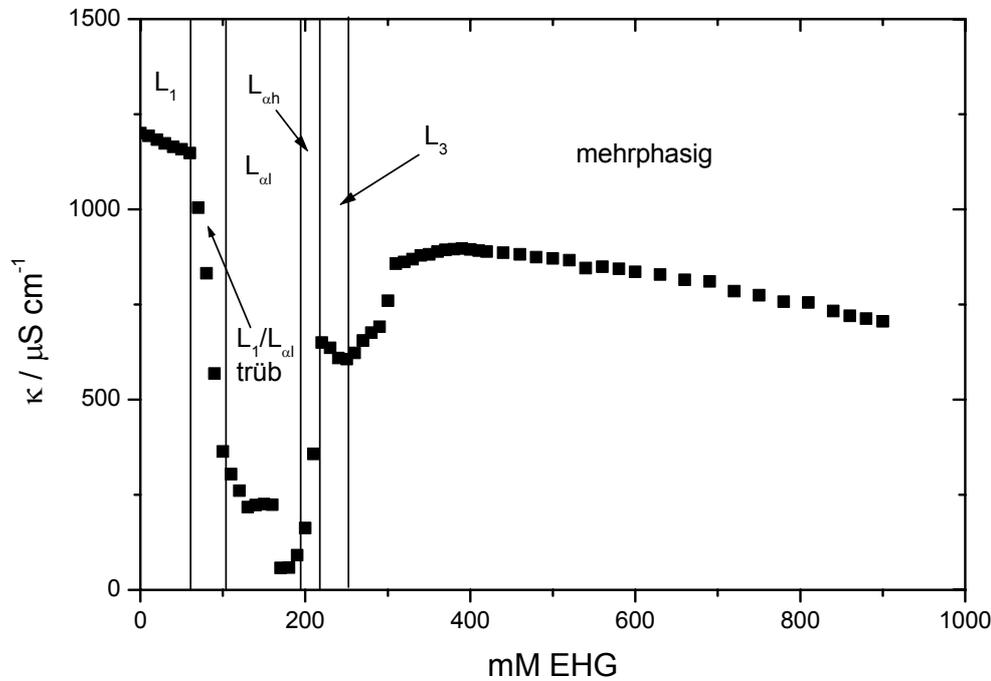


Abb. 4.63.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die EHG-Konzentration aufgetragen für das System DDMAO + 10 mM NaCl/EHG/Wasser, bei einer konstanten Tensidkonzentration von 100 mM und einer Temperatur $T=25\text{ °C}$.

In diesem Diagramm wird die Solubilisationsgrenze erst bei 250 mM EHG erreicht und das gewohnt vielfältige Phasenverhalten des EHG-Systems ist zu beobachten. Die L_1 -Phase erstreckt sich bis zu 50 mM EHG. Eine Besonderheit der L_1 -Phase dieses Systems ist, daß deren Leitfähigkeit mit steigendem Cotensidgehalt fällt. Dies liegt natürlich an der steigenden Größe der Mizellen, die dazu führt, daß die ladungstragenden Ionen an der Oberfläche der Mizellen angelagert werden und somit in ihrer Beweglichkeit gehindert sind. Im nachfolgenden Zweiphasengebiet fällt sie wie gewohnt steil ab, da das NaCl im Lösungsmittel in die entstehenden Vesikel eingeschlossen wird und damit keinen Beitrag mehr zur Leitfähigkeit liefern kann. Eine klare, einphasige, zwischen gekreuzten Polarisatoren doppelbrechende Vesikelpase bildet sich ab 100 mM EHG. Auch in dieser fällt die

Leitfähigkeit stetig ab, bis sie bei 180 mM ihr Minimum erreicht hat, das gleichzeitig den Übergang zur lamellaren $L_{\alpha h}$ -Phase markiert. Diese ist extrem schmal und endet schon bei 210 mM EHG. Während dieser Phase steigt die Leitfähigkeit sprunghaft an, jedoch nur bis zu einem Wert von etwa 50% der ursprünglichen Leitfähigkeit in der mizellaren Phase. Zwischen 210 mM und 250 mM bleibt sie dann nahezu konstant bzw. fällt leicht, bevor sie danach zu steigen beginnt. Diese Stufe kennzeichnet die isotrope, nicht doppelbrechende, einphasige L_3 -Phase. Sie ist ebenfalls sehr schmal. Ein Zweiphasengebiet zur lamellaren Phase wurde nicht gefunden. Trotz der im Verhältnis zur L_1 -Phase geringen Leitfähigkeit handelt es sich bei dieser Phase ebenfalls um die neuartige L_3 -Phase. Im Mehrphasengebiet jenseits der Solubilisationskurve steigt die Leitfähigkeit auf etwa $2/3$ des L_1 -Wertes an, um danach kontinuierlich langsam zu fallen.

4.3.5. Das System $Mg(DS)_2/DDMAO/EHG/n\text{-Hexanol/Wasser}$

Wie wir eben gesehen haben, existiert die besondere L_3 -Phase, wenn auch nur in einem sehr schmalen Gebiet, auch im System $DDMAO/EHG/NaCl/Wasser$. Im System ohne Salz konnte jedoch wegen der niedrigen Solubilisation des EHG (ab 30 mM EHG werden die Proben mehrphasig) weder eine klassische, noch eine neuartige L_3 -Phase gefunden werden. Das bedeutet also, daß das $NaCl$ für die Existenz dieser Schwammphase im $DDMAO$ notwendig ist.

In diesem Zusammenhang stellt sich natürlich die Frage, wie diese neuartige Schwammphase beschaffen ist, wenn zu ihrer Ausbildung im EHG-Systeme entweder Salz (wie bei zwitterionischen Systemen) oder gar ionische Tenside in der Lösung enthalten sein müssen. Zur Beantwortung dieser Frage besteht im $DDMAO$ -System eine hervorragende Möglichkeit, eventuell sogar eine Übergangsstruktur zwischen klassischer und neuartiger L_3 -Phase zu erforschen, so denn eine existiert.

Wie schon erwähnt, besitzt sowohl das System $DDMAO/EHG/NaCl/Wasser$, als auch das System $Mg(DS)_2/DDMAO/EHG/Wasser$ und auch das System $Mg(DS)_2//EHG/Wasser$ ein Gebiet mit der neuartigen L_3 -Phase. Desweiteren liegt im System $DDMAO$, $n\text{-Hexanol}$ und $Wasser$ eine klassische L_3 -Phase vor. Was liegt also näher, als die vorhandenen L_3 -Phasen zu mischen, und ihr Phasenverhalten zu untersuchen. Schon ein Handversuch zeigt, daß sich beide Phasen in den Systemen $Mg(DS)_2/EHG/Wasser$ und $DDMAO/n\text{-Hexanol/Wasser}$ bis zu

einem Verhältnis von 2:8 mischen lassen, ohne daß die isotrope Phase verschwindet. Erst bei hohen Konzentrationen der L_3 -Phase vom System $\text{Mg}(\text{DS})_2//\text{EHG}/\text{Wasser}$ trübt sich das Gemisch ein. Dies kann aber auch daran liegen, daß man den Konzentrationsbereich der L_3 -Phase verläßt. Deswegen waren genauere Untersuchungen angebracht, in denen im gemischten Fünfstoffsystem $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{DDMAO}/\text{EHG}/\text{n-Hexanol}/\text{Wasser}$ sowohl das Tensidverhältnis bei konstanter Zusammensetzung des Cotensidverhältnisses, aber auch umgekehrt das Cotensidverhältnis bei konstanter Tensidkonzentration untersucht werden.

4.3.5.1. Variables Tensidverhältnis bei konstantem Verhältnis n-Hexanol:EHG = 1:1

In den Abbildungen 4.64. bis 4.67. sind exemplarisch die Leitfähigkeits- und Phasendiagramme dieses Systems bei konstantem Cotensidverhältnis von 1:1 und wechselndem $\text{Mg}(\text{DS})_2$:DDMAO-Verhältnis abgebildet, die später im Schema 4.69. zusammengefaßt sind.

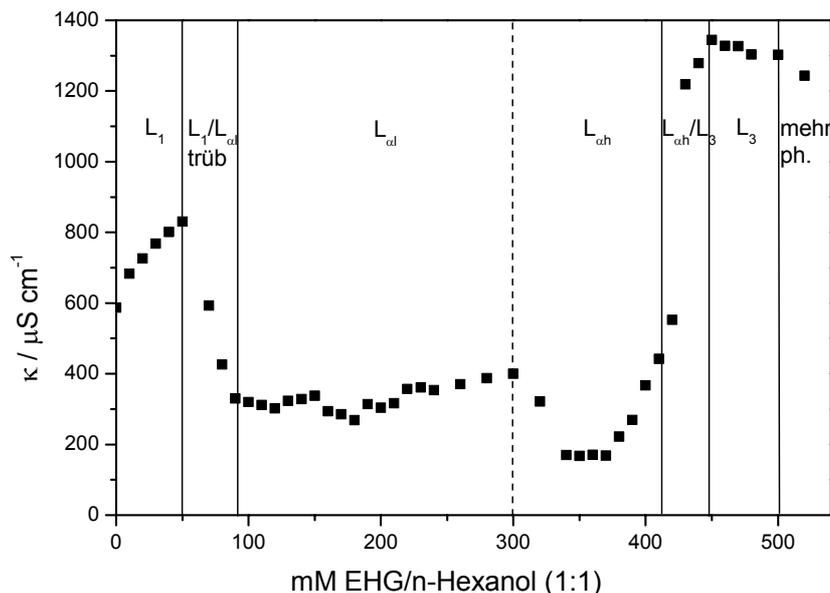


Abb. 4.64.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration (Verhältnis EHG:n-Hexanol = 1:1) aufgetragen für die Tensidkombination $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 9:1$ in Wasser, bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM und einer Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$.

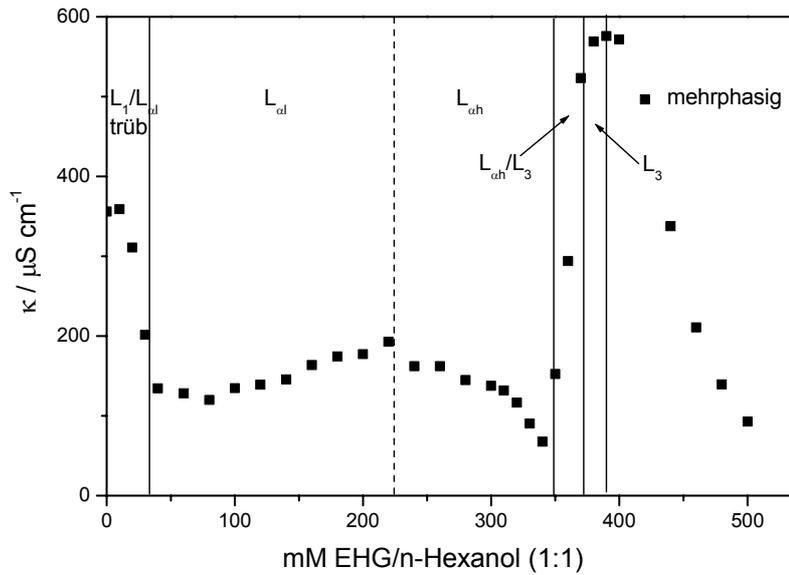


Abb. 4.65.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration (Verhältnis EHG:n-Hexanol = 1:1) aufgetragen für die Tensidkombination $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 3:7$ in Wasser, bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM und einer Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$

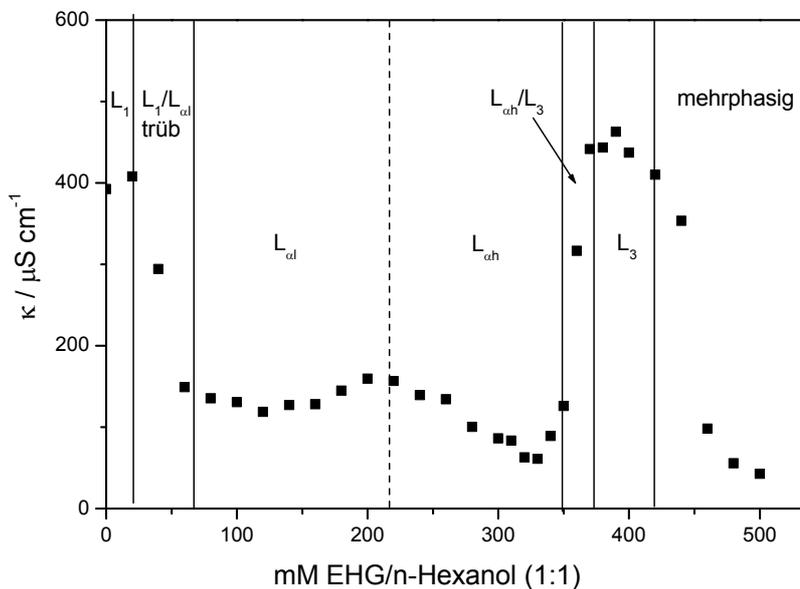


Abb. 4.66.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration (Verhältnis EHG:n-Hexanol = 1:1) aufgetragen für die Tensidkombination $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 2:8$ in Wasser, bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM und einer Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$

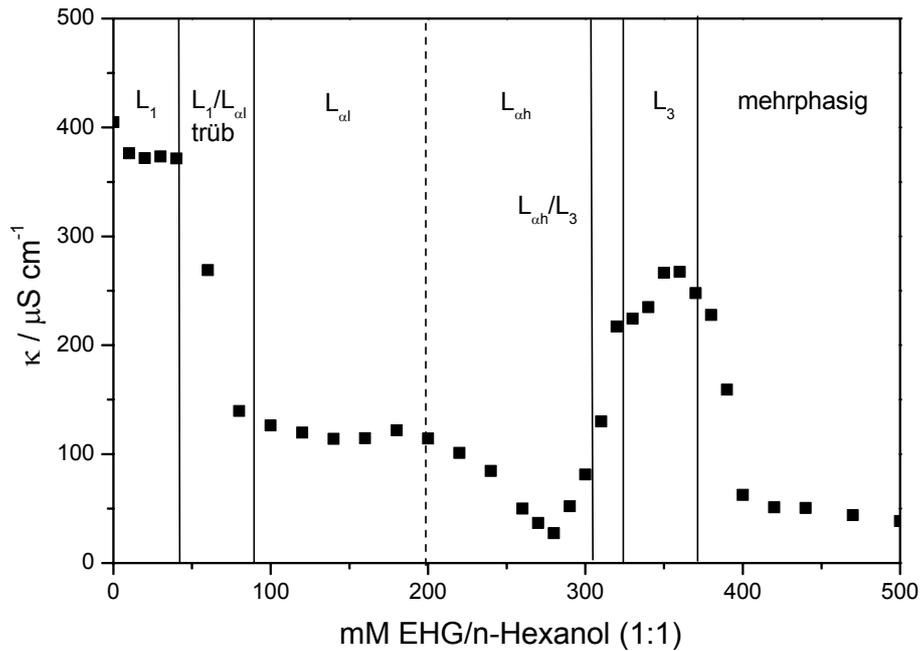


Abb. 4.67.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration (Verhältnis EHG:n-Hexanol = 1:1) aufgetragen für die Tensidkombination $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 1:9$ in Wasser, bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM und einer Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$.

Alle Kurven weisen dieselbe Phasenfolge L_1 , $L_1/L_{\alpha l}$ zweiphasig, $L_{\alpha l}$, $L_{\alpha h}$, $L_{\alpha h}/L_3$ zweiphasig, L_3 und mehrphasig auf. Das mit einem Verhältnis $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 9:1$ in diesen Beispielen am höchsten aufgeladene System in Abb. 4.64. besitzt dieselbe Aufladung, wie das in Abb. 4.60. ($\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 9:1$) und damit vom Betrag her auch ähnlich hohe Leitfähigkeitswerte für die einzelnen Phasen, jedoch ähnelt das Auftreten und die Breite der einzelnen Phasengebiete, insbesondere der L_3 -Phase, eher dem System in Abb. 4.61.

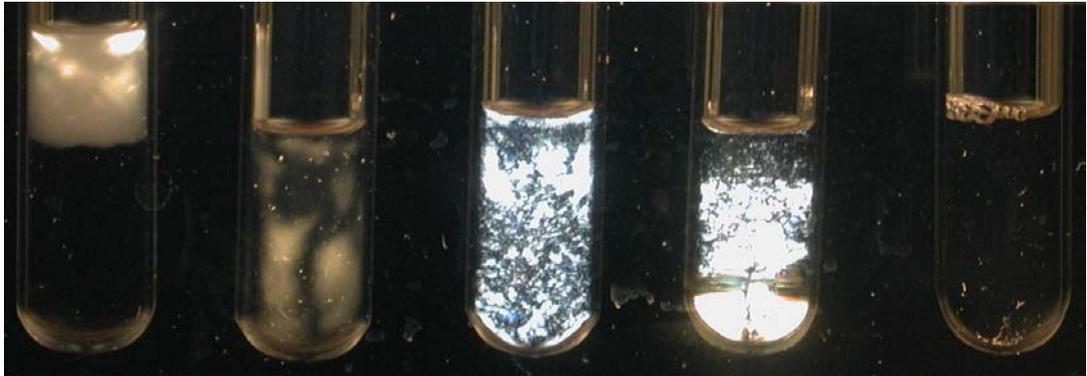
Nach dem leichten Leitfähigkeitsanstieg in der mizellaren Phase, bis zu Cotensidkonzentrationen von 50 mM und dem Abfall im $L_1/L_{\alpha l}$ -Zweiphasengebiet, reicht die einphasige, stark doppelbrechende $L_{\alpha l}$ -Phase bis zu einer Konzentration von 300 mM. Der Beginn der darauf folgenden, ebenfalls anisotropen, einphasigen $L_{\alpha h}$ -Phase wird durch den leichten Leitfähigkeitsabfall nach dem sanften Anstieg in der vorherigen Phase angezeigt. Diese geht schließlich bei 420 mM in das $L_{\alpha h}/L_3$ -Zweiphasengebiet über, in dem die Leitfähigkeit rapide ansteigt und das bei 440 mM schließlich in das einphasige, isotrope, nicht klassische L_3 -Gebiet übergeht. In diesem erreicht die Leitfähigkeit, wie schon im System von

Abb. 4.60., einen ähnlich hohen Wert bei $1300 \mu\text{Scm}^{-1}$ und bleibt im wesentlichen konstant. Anders als im System von Abb. 4.60. erstreckt sich diese Phase nur über einen relativ kleinen Bereich bis zu einer Konzentration von 500 mM. Die geringen Ausmaße dieses Bereichs erinnern eher an das System von Abb. 4.61. mit einem $\text{Mg}(\text{DS})_2$:DDMAO Verhältnis von 3:7. In der Tat hat der Zusatz von Hexanol einen negativen Einfluß auf die Dimension des neuartigen Gebiets, der ähnlich wirkt, wie der Zusatz eines zwitterionischen Tensids, während die lamellaren und mizellaren Phasen davon kaum betroffen sind. Dies wird um so deutlicher, wenn man den Anteil des ionischen Tensids weiter verringert und den des DDMAO vergrößert. In Abb.4.65. ist dasselbe $\text{Mg}(\text{DS})_2$:DDMAO Verhältnis wie in Abb. 4.61. mit 3:7 aufgezeigt. Die Diagramme beider Systeme ähneln sich daher auch sehr. In Abb. 4.65. ist die mizellare Phase nicht nur sehr klein geworden, sondern bei einem Cotensidzusatz von 10 mM schon gänzlich verschwunden. Das Zweiphasengebiet, in dem sich Vesikel bilden, reicht bis 40 mM des Cotensidgemisches und das nachfolgende $L_{\alpha 1}$ -Einphasengebiet bis 200 mM, also bis auf wenige mM genauso weit, wie das in Abb. 4.61. Die $L_{\alpha h}$ -Phase reicht bis 340 mM und damit etwas weiter als das entsprechende System ohne Hexanol. Auch hier existiert von 340 bis 370 mM ein schmales $L_{\alpha h}/L_3$ -Zweiphasengebiet, das jedoch von einem ähnlich schmalen L_3 -Gebiet von 370 bis 400 mM gefolgt wird. Im nachfolgenden Mehrphasengebiet fällt die Leitfähigkeit rasch zu sehr niedrigen Werten ab. Der maximale Leitfähigkeitswert ist mit $580 \mu\text{Scm}^{-1}$ in der L_3 -Phase ähnlich hoch wie in Abb. 4.61. und auch das Verhältnis zur Ausgangsleitfähigkeit ist mit 2:1 für die neuartige Phase typisch. Dies ändert sich jedoch, wenn man den Anteil des zwitterionischen Tensids in der Tensidmischung erhöht.

Bei den $\text{Mg}(\text{DS})_2$:DDMAO Tensidverhältnissen 2:8 und 1:9 von Abb. 4.66. und 4.67. erkennt man nicht nur die durch die Verminderung des ionischen Tensids hervorgerufene Leitfähigkeitsverringerng, sondern auch ein ganz anderes Verhältnis der Absolutwerte der Leitfähigkeit in der L_1 - und L_3 -Phase. Das Leitfähigkeitsverhältnis $L_1:L_3$ steigt von 1:2 in Abb. 4.65. über 1:1 in Abb. 4.66. bis zu 4:3 in Abb. 4.67. Letzteres Verhältnis entspricht ungefähr dem, das auch für klassische L_3 -Phasen üblich ist (3:2). Andererseits sind die TEM-Bilder in Abb. 4.69. und 4.70. eher dazu angetan, diese L_3 -Phase nach wie vor als nicht klassisch zu bezeichnen.

Die Ausdehnung der L_3 -Phase erstreckt sich auch bei den niedrigeren $\text{Mg}(\text{DS})_2$:DDMAO-Verhältnissen nur über 30 mM und nimmt allenfalls geringfügig zu. Demgegenüber vergrößert sich die mizellare L_1 -Phase erheblich. Während sie in Abb. 4.65. schon bei geringen Cotensidkonzentrationen nicht mehr existierte, liegt sie im System

Mg(DS)₂:DDMAO = 2:8 bis 30 mM und im System Mg(DS)₂:DDMAO = 1:9 gar bis zu 60 mM vor. Ansonsten ist der Verlauf der Phasen in beiden Systemen dem der vorherigen sehr ähnlich. In Abb. 4.68. ist das Phasenverhalten von Proben im System mit dem Verhältnis Mg(DS)₂:DDMAO = 1:9 zwischen gekreuzten Polfiltern bei konstantem Cotensidverhältnis n-Hexanol:EHG = 1:1 aufgezeigt.



mM EHG/ n-Hexanol 1:1	60	100	260	320	350
--------------------------	----	-----	-----	-----	-----

Abb. 4.68. Proben des Systems der Tensidkombination Mg(DS)₂:DDMAO = 1:9 in Wasser bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM, aufgenommen zwischen gekreuzten Polarisatoren bei konstantem Cotensidverhältnis EHG:n-Hexanol = 1:1 und einer Temperatur T= 25 °C.

Angefangen vom L₁/L_{α1}-Zweiphasengebiet bei 60 mM über die scherdoppelbrechende L_{α1}-Phase bei 100 mM zur L_{αh}-Phase bei 260 mM und dem L_{αh}/L₃ -Zweiphasengebiet bei 320 mM Cotensidgemisch, bei dem die beginnende Auftrennung der Phasen zu erkennen ist. Schließlich existiert bei 350 mM eine isotrope L₃-Phase.

In Abb. 4.69. ist das Phasenschema für alle Verhältnisse $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO}$ bei konstantem Cotensidverhältnis n-Hexanol:EHG = 1:1 aufgezeigt.

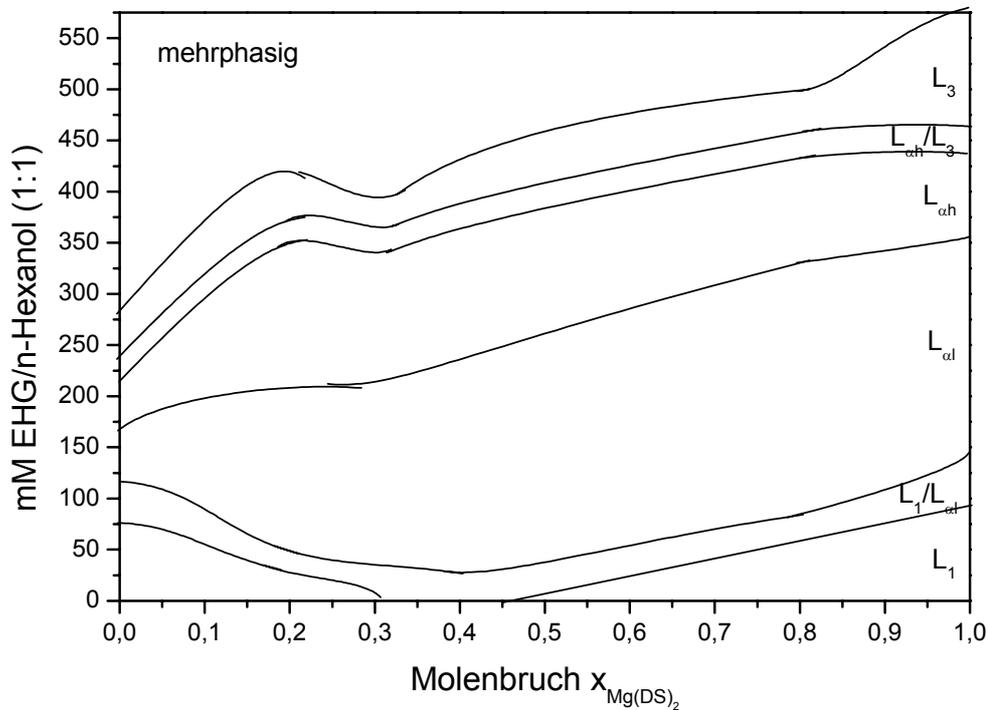


Abb. 4.69. Phasenschema des gemischten Tensidsystems $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO}$ in Wasser bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM bei konstantem Cotensidverhältnis EHG:n-Hexanol = 1:1 und einer Temperatur $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

Beim Verhältnis $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 2:8$ besitzt, wie wir in Abb. 4.66. gesehen haben, die Leitfähigkeit der Schwammphase also dieselbe Größenordnung wie in der L_1 -Phase und damit eine gewisse Übergangsstellung zwischen der klassischen und neuartigen L_3 -Phase. Deshalb liegt es nahe, diesen Bereich näher zu untersuchen. In Abbildung 4.70. und 4.71. sind elektronenmikroskopische Aufnahmen des Systems $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 2:8$ mit einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM und einer Cotensidkonzentration von 400 mM des Cotensidgemisches Hexanol:EHG = 1:1 bei verschiedenen Vergrößerungen gezeigt.

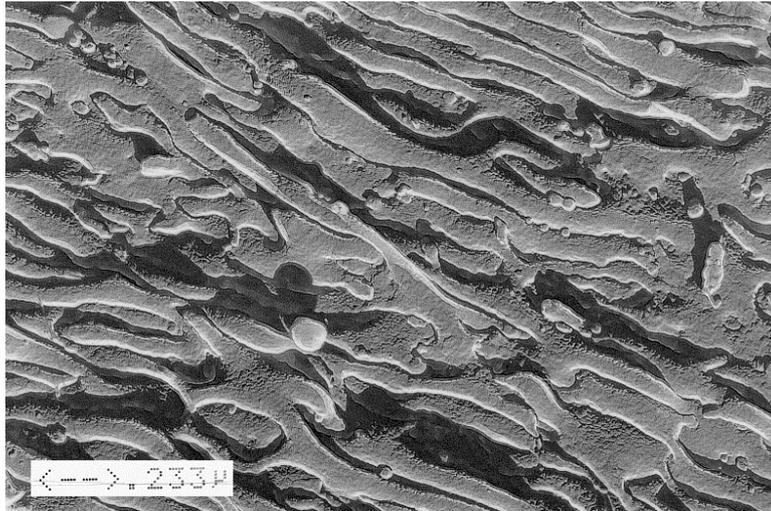


Abb. 4.70.: FF-TEM-Aufnahme für die Tensidmischung $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 2:8$ bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM und einer Cotensidmischungskonzentration (Verhältnis EHG:n-Hexanol = 1:1) von 400 mM.

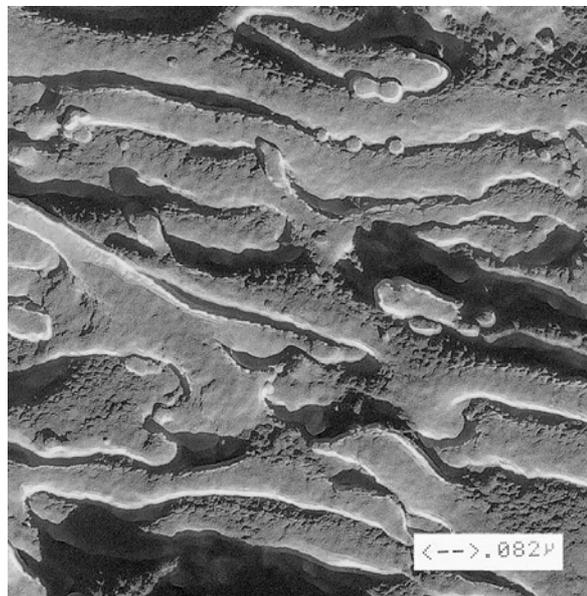


Abb. 4.71.: FF-TEM-Aufnahme für die Tensidmischung $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 2:8$ bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM und einer Cotensidmischungskonzentration (Verhältnis EHG:n-Hexanol = 1:1) von 400 mM.

In beiden Bildern stellt sich die L_3 -Phase als ein System bestehend aus faltenhaften verschlungenen Röhren dar. Die TEM-Aufnahmen besitzen keine große Ähnlichkeit mit den Aufnahmen klassischer L_3 -Phasen. Die Falten und Überwerfungen erinnern an die Aufnahmen im System Calciumdodecylsulfat/PPA/Wasser, in dem das Röhrensystem der Schwammphase in Abb. 4.40. ebenfalls ein verschlungenes System bildet. Die Falten und Schlieren lassen erahnen, daß sich in der L_3 -Phase die Membranen der lamellaren Phase, ähnlich wie in Abb. 4.18. gezeigt, durch Verwerfungen und Brückenbildung falten und eine Schwammphase bilden. Trotzdem befinden wir uns in einer isotropen L_3 -Phase und nicht in einer L_{α} -Phase.

Auch die Oberflächenspannung im Übergangsbereich zwischen lamellarer und L_3 -Phase verhält sich, wie die des schon untersuchten Systems $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$ von Abb. 4.56. Ihre Werte liegen bei ungefähr $25,1 \text{ mNm}^{-1}$ und bleiben sowohl in der L_3 -Phase, als auch im Übergang zwischen $L_{\alpha h}$ -Phase und Schwammphase konstant (Abb. 4.72.).

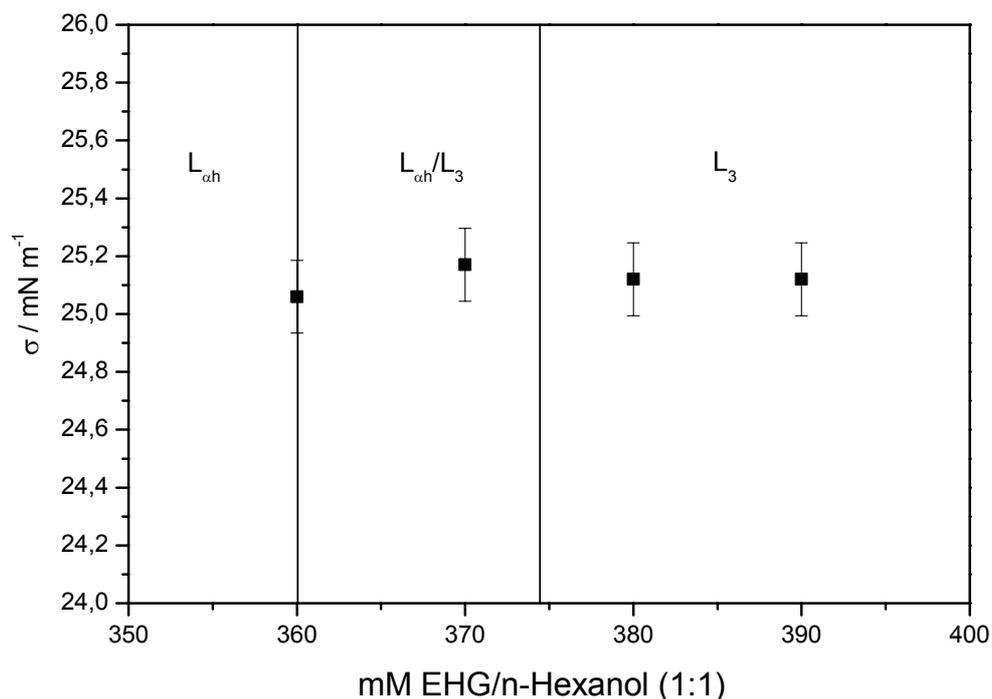


Abb. 4.72.: Auftragung der Oberflächenspannung σ im System $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{DDMAO}/\text{EHG}/\text{n-Hexanol}/\text{Wasser}$ gegen die EHG-Konzentration.

4.3.5.2. Variables Cotensidverhältnis bei konstantem Verhältnis $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 1:9$

Im vorherigen Abschnitt wurde das Tensidverhältnis der Mischung $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO}$ variiert und das Cotensidverhältnis Hexanol:EHG bei einem Verhältnis von 1:1 konstant gehalten. Da es nun interessant ist, auch letzteres zu variiieren und dessen Phasenverhalten zu untersuchen, wurde dies in einigen Versuchen unternommen. Repräsentativ hierfür wurde das Tensidverhältnis $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 1:9$ ausgewählt, wiederum mit einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM. Das Cotensidverhältnis wurde nun so variiert, daß entweder Hexanol oder EHG im Überschuß vorlagen.

In Abb 4.73. liegt das Verhältnis Hexanol:EHG mit 1:2,5 auf der Seite des EHG.

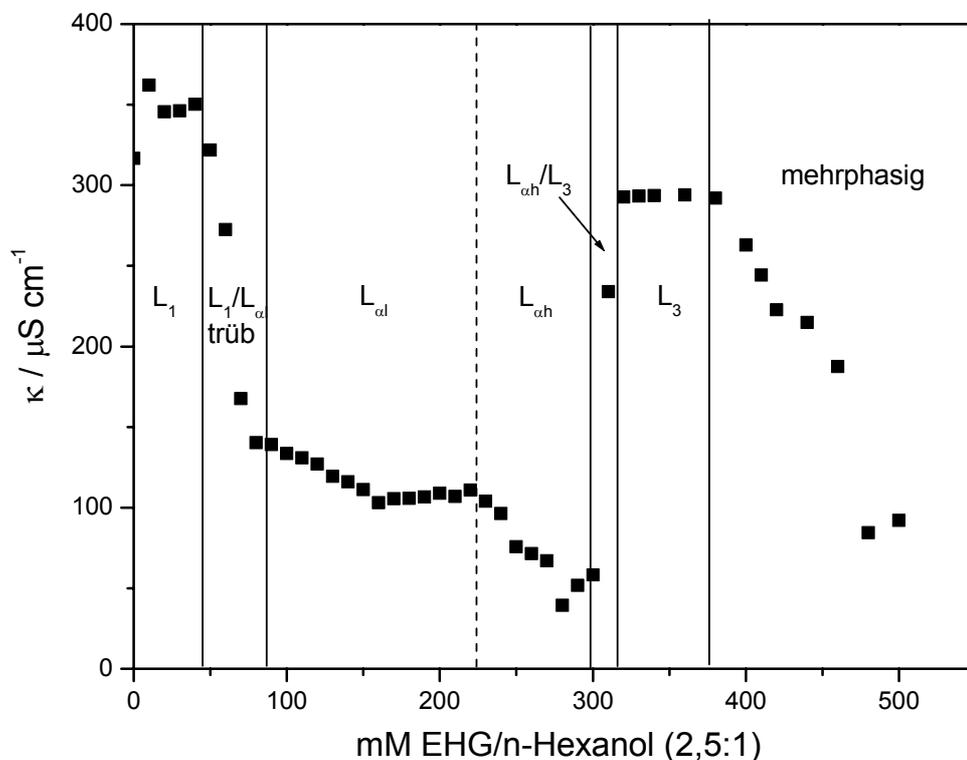


Abb. 4.73.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration (Verhältnis EHG:n-Hexanol = 1:2,5) aufgetragen für die Tensidkombination $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 1:9$ in Wasser, bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM und einer Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$.

Das Phasenverhalten, die Phasenfolge und das Erscheinungsbild des Leitfähigkeitsdiagramms entsprechen dem des Systems in Abb. 4.71. beim Hexanol:EHG-Verhältnis von 1:1. Nach der

mizellaren Phase von 0 bis 40 mM folgt das $L_1/L_{\alpha 1}$ - Zweiphasengebiet, das bis 80 mM Cotensidmischung reicht. Diesem schließt sich das doppelbrechende, viskoelastische, vesikuläre $L_{\alpha 1}$ -Gebiet an, das sich bei ca. 220 mM in die etwas niedriger viskose, aber immer noch viskoelastische, ebenfalls doppelbrechende $L_{\alpha h}$ -Phase umwandelt. Ab 300 mM Cotensid zeigt der sprunghafte Anstieg der Leitfähigkeit die Bildung der neuartigen L_3 -Phase an, die bei 380 mM in das cotensidreiche Mehrphasengebiet übergeht.

Im Vergleich zur Abb. 4.67. besitzt das System mit dem höheren Anteil EHG eine breitere, und auch von den Leitfähigkeitswerten gleichmäßiger verlaufende, L_3 -Phase. Ansonsten sind aber sowohl die Ausdehnungen der einzelnen Phasen gleich, als auch deren Phasengrenzen bei den selben Tensidkonzentrationen. Selbst die Absolutwerte der Leitfähigkeit entsprechen den Verhältnissen im 1:1 Cotensidsystem. Auch in Abb. 4.73. liegt der Leitfähigkeitswert der L_3 -Phase niedriger als in der L_1 -Phase. Daraus läßt sich nun schlußfolgern, daß der EHG-Anteil an der Cotensidmischung keinerlei Einfluß auf die Größenordnung des Leitfähigkeitswertes nimmt, sondern einzig die Konzentration des geladenen Tensids $Mg(DS)_2$ dessen Absolutwert bestimmt. Voraussetzung ist natürlich, daß trotzdem die gleichen Aggregatstrukturen vorliegen.

Erhöht man nun den Hexanol-Anteil in der Cotensidmischung, ergibt sich ein anderes Bild (Abb. 4.74.).

Bei einer Cotensidmischung im Verhältnis Hexanol:EHG = 4:1, existiert bis zur Cotensidkonzentration von 300 mM dasselbe Phasenverhalten und dieselbe Phasenfolge wie in Abb 4.73.. Nach der L_1 -Phase folgt das Zweiphasengebiet, die Vesikelphase und die lamellare Phase bei ähnlichen Cotensidkonzentrationen. Allerdings bleibt danach bei 300 mM der Leitfähigkeitssprung zur L_3 -Phase aus. Da, wie schon gesagt, der Absolutwert der Leitfähigkeit hauptsächlich von der Konzentration des geladenen Tensids und der Struktur der Aggregate abhängt, und nicht von der Zusammensetzung des ungeladenen Tensidsystems, ist es auch nicht verwunderlich, daß in diesem System keine L_3 -Phase gefunden wurde, sondern die lamellare Phase gleich ins Mehrphasengebiet übergeht.

Man kann also sagen, daß im Cotensid ein Mindestmaß an EHG vorhanden sein muß, um die neuartige Phase bilden zu können. Hexanol allein, oder auch im Überschuß, ist nicht in der Lage, in diesem System eine Schwammphase zu bilden. Es ist zwar in der Lage, im reinen DDMAO-System eine klassische L_3 -Phase zu bilden, jedoch wird durch die Aufladung des Systems mit $Mg(DS)_2$, wie in der Literatur schon beschrieben, diese wieder zerstört.

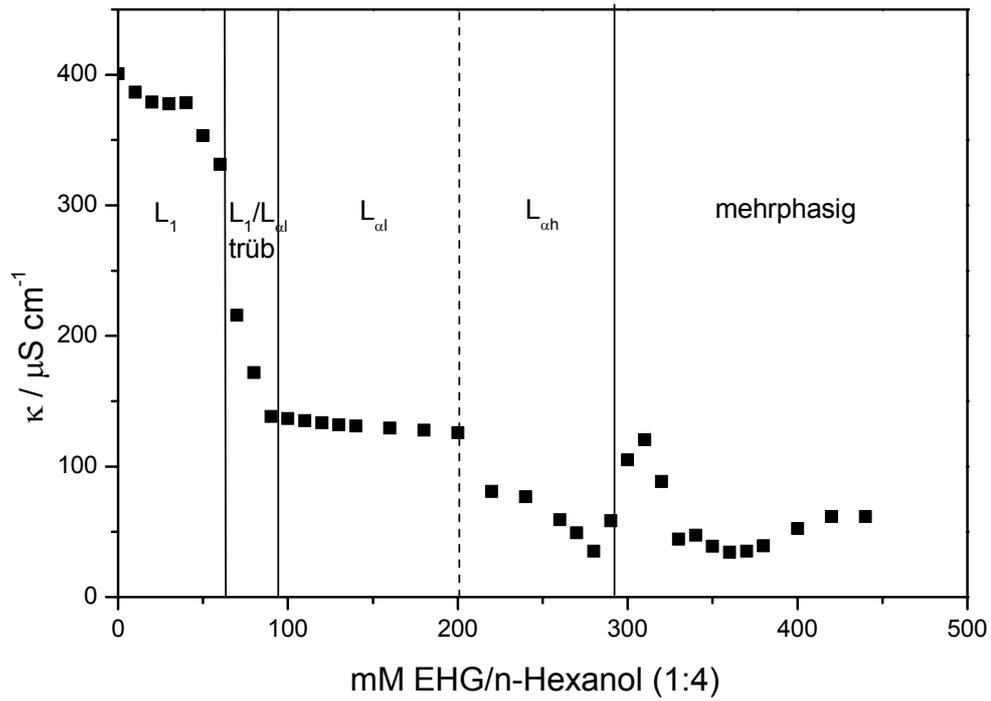


Abb. 4.74.: Die elektrische Leitfähigkeit κ , gegen die Cotensidkonzentration (Verhältnis EHG:n-Hexanol = 1:4) aufgetragen für die Tensidkombination $\text{Mg}(\text{DS})_2:\text{DDMAO} = 1:9$ in Wasser, bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM und einer Temperatur $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

4.4. Calciumdodecylethoxysulfat

Calciumdodecylethoxysulfat wurde aus dem Industrieprodukt Texapon N 70 gewonnen. Es besitzt durchschnittlich 2,5 Ethoxy-Gruppen pro Molekül. Diese führen, wie in Abschnitt 2.2.1. beschrieben, zu einer Delokalisierung der Ladung an der Kopfgruppe. Darin liegt auch der Grund, warum die Krafft-Temperatur des Calciumsalzes unterhalb 0 °C liegt. Der Austausch der Natriumionen durch Calciumionen erfolgte daher mit einem Ionenaustauscher. Die Konzentration der resultierenden Lösung wurde durch Titration der Calciumionen mit ETDA auf 57 mM $\text{Ca}(\text{DES})_2$ bestimmt, das im weiteren Verlauf der Untersuchungen auf die entsprechenden Konzentrationen verdünnt wurde.

4.4.1. Calciumdodecylethoxysulfat im Gemisch mit den zwitterionischen Tensiden TDMAO und Tetradecylbetain

Calciumdodecylethoxysulfat ($\text{Ca}(\text{DES})_2$) weist, ähnlich wie andere ionische Tenside in Mischungen mit einem zweiten zwitterionischen Tensid, synergetische Effekte in der mizellaren Phase auf, deren Ursachen schon vorher in dieser Arbeit erläutert wurden (vgl. 4.1.1.). Daneben interessiert an dieser Stelle besonders das Phasenverhalten dieser Systeme.

Die Untersuchung des Systems $\text{Ca}(\text{DES})_2$ in Mischung mit TDMAO ergeben bei 25 °C in wässriger Lösung ein höchst abwechslungsreiches und vielfältiges Phasenverhalten (Abb. 4.75.).

Bei einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM bleibt im System bis zu einem Calciumdodecylethoxysulfat-Molenbruch von 0,22 die mizellare Phase bestehen. Danach erfolgt die Bildung eines L_1/L_α - Zweiphasengebiets, wobei die isotrope L_1 -Phase nach der Phasenseparation auf der doppelbrechenden Vesikelphase schwimmt. Dieses Gebiet erstreckt sich von einem Molenbruch von $x_{\text{DES}^-} = 0,22$ bis zu $x_{\text{DES}^-} = 0,32$. Im nachfolgenden Zweiphasengebiet kehren sich die Verhältnisse um.

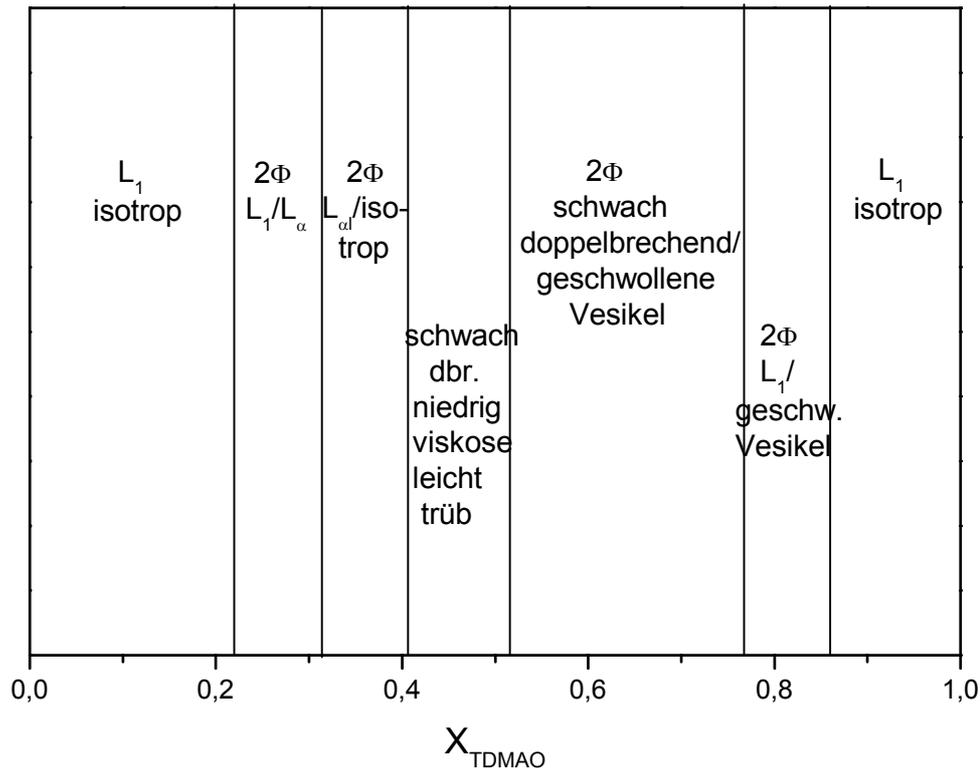


Abb. 4.75.: Phasendiagramm für das System $\text{Ca}(\text{DES})_2/\text{TDMAO}$ in Wasser bei einer konstanten Tensidkonzentration von 100 mM und einer Temperatur $T=25\text{ °C}$, aufgetragen gegen den Molenbruch x_{DES^-} .

Hier befindet sich die isotrope Phase auf dem Boden des Probengefäßes, während die $L_{\alpha 1}$ -Phase darüber liegt. Dieses Gebiet reicht bis zu einem Molenbruch von 0,42. Erst danach folgt ein zwischen gekreuzten Polfiltern schwach doppelbrechendes, niedrigviskoses Einphasengebiet, das eine leichte Trübung aufweist. Trotz der Trübung erfolgt jedoch keine makroskopische Auftrennung in mehrere Phasen. Dieses Einphasengebiet erstreckt sich bis zu einem $\text{Ca}(\text{DES})_2$ –Molenbruch von 0,52 und geht danach wieder in ein Zweiphasengebiet über, das aus einer schwach doppelbrechenden oberen Phase und einer aus geschwollenen Vesikeln gebildeten unteren Phase besteht. Ab einem Molenbruch von 0,76 verliert die obere Phase ihre schwache Doppelbrechung. Es liegt ein L_1/L_{α} - Zweiphasengebiet vor, deren untere Phase nach wie vor aus geschwollenen Vesikeln besteht. Ab dem Molenbruch von 0,85 existiert in der TDMAO-reichen Ecke des Phasendiagramms nur noch die isotrope, niedrigviskose, mizellare Phase.

Ein noch komplizierteres Phasenverhalten liefert das Calciumdodecylethoxysulfat in Mischung mit einem weiteren zwitterionischen Tensid, bei dessen näheren Untersuchungen sehr interessante, neuartige Strukturformen auftraten. Bei dem zwitterionischen Tensid handelt es sich um das Tetradecylbetain. Auch in diesem System wurden alle Messungen bei einer Temperatur von 25 °C und einer Gesamttensidkonzentration von 100 mM durchgeführt. In Abb. 4.76. ist das Phasenverhalten der Tensidmischungen im wässrigen System zusammen mit deren Leitfähigkeit aufgetragen.

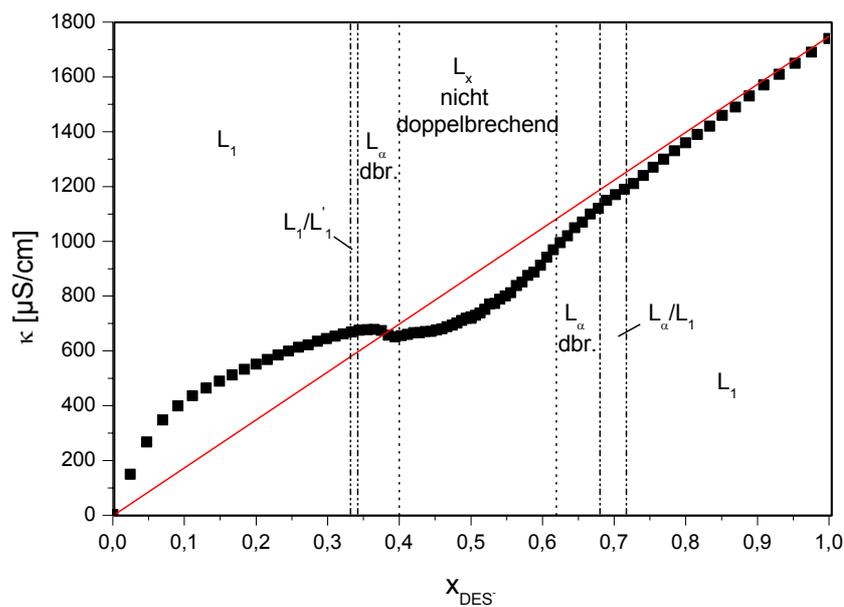
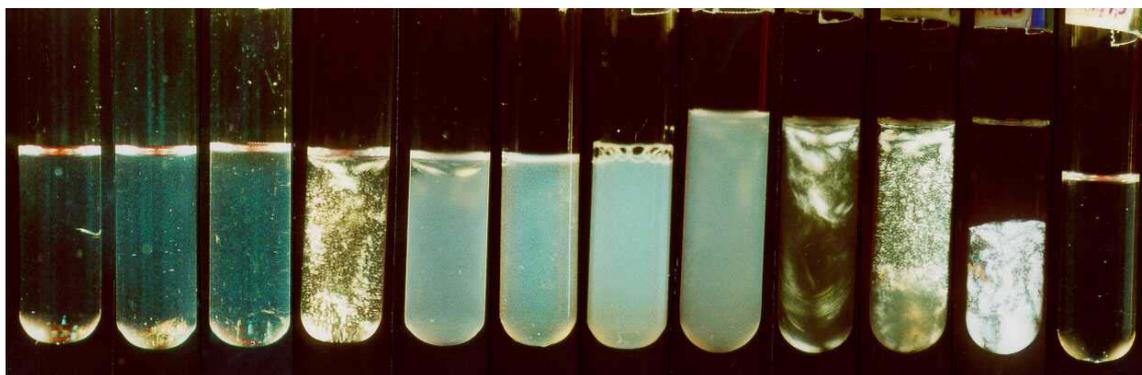


Abb. 4.76.: Die elektrische Leitfähigkeit κ gegen den Molenbruch x_{DES^-} aufgetragen für das System $\text{Ca}(\text{DES})_2/\text{Tetradecylbetain}$ in Wasser bei einer konstanten Tensidkonzentration von 100 mM und einer Temperatur $T = 25 \text{ °C}$. Die eingezeichnete Gerade zeigt den erwarteten Verlauf bei idealer Mischung.

Wie der Verlauf der Leitfähigkeitskurve zeigt, steigt die Leitfähigkeit nicht linear mit zunehmendem Anteil an ionischem Tensid an. Lediglich bei hohen $\text{Ca}(\text{DES})_2$ -Konzentrationen verläuft diese linear. Bei niedrigen Konzentrationen nehmen die Aggregatsstrukturen einen zu großen Einfluß auf die Beweglichkeit der Ladungsträger. Es bildet sich deshalb eine Art Welle in der Leitfähigkeitskurve aus, in deren Verlauf sich die unterschiedlichen Strukturen widerspiegeln.

Die Leitfähigkeit der L_1 -Phase im betainreichen Bereich des Phasendiagramms steigt zuerst schrittweise durch Zugabe des Calciumtensids an. Naturgemäß ist auch hier der Absolutwert der Leitfähigkeit anfangs wegen des ungeladenen zwitterionischen Tensids sehr niedrig. Durch den Einbau des $\text{Ca}(\text{DES})_2$ in die Mizellen wird die Steigung der Leitfähigkeitskurve nach und nach verringert. Auch die Viskosität der Lösung steigt, da die so entstandenen Mischmizellen sich auszudehnen beginnen und ein Übergang von Kugel- zu Stäbchenmizellen erfolgt. Bei $x_{\text{DES}^-} = 0,33$ teilt sich die Lösung in zwei optisch nicht doppelbrechende Phasen auf, von denen die obere klar und die untere trüb und dickflüssig ist. In Abb. 4.76. wird dieses Zweiphasengebiet als L_1/L_1' bezeichnet.

Durch weitere Zugabe des ionischen Tensids erfolgt bei einem Molenbruch von $x_{\text{DES}^-} = 0,35$ ein Übergang in ein einphasiges Gebiet, das zwischen gekreuzten Polarisatoren stationäre Doppelbrechung aufweist (Abb. 4.77.), niedrigviskos ist und das im weiteren Verlauf durch Zugabe des ionischen Tensids zunehmend trüber wird. In diesem Gebiet liegt folglich eine L_α -Phase vor. Die trüberen Phasen weisen keine stationäre Doppelbrechung mehr auf. Erst durch Scherung der Proben wird eine Doppelbrechung bewirkt.



x_{DES^-} 0,31 0,32 0,33 0,35 0,37 0,41 0,50 0,62 0,65 0,67 0,69 0,73

Abb. 4.77.: Proben des Systems $\text{Ca}(\text{DES})_2$ / Tetradecylbetain /Wasser, aufgenommen zwischen gekreuzten Polarisatoren.

Der Übergang ist im Verlauf der Leitfähigkeitskurve durch ein, wenn auch geringes, Absinken der Leitfähigkeit gekennzeichnet, nach einem lokalen Maximum im L_1/L_1' -Zweiphasengebiet. Die Tatsache, daß die Leitfähigkeit jedoch lediglich um ca. $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ abnimmt, weist schon darauf hin, daß die Struktur dieser L_α -Phase nicht die einer typischen

Vesikel- oder Lamellenphase sein kann, da ansonsten der Abfall größere Ausmaße angenommen hätte. Die Leitfähigkeit bleibt in diesem Bereich annähernd konstant.

Bei einem Molenbruch von $x_{\text{DES}^-} = 0,40$ steigt diese dann wieder an. In diesem einphasigen Gebiet weisen die Proben keinerlei Doppelbrechung zwischen den gekreuzten Polarisatoren auf. Sie sind niedrigviskos und sehr trüb. Im Phasendiagramm wird dieses Gebiet mit L_x bezeichnet, da es sich weder um eine Vesikel- oder Lamellenphase, noch um eine klassische Mizellare Phase handelt. Dieses Gebiet reicht bis zu einem Molenbruch von $x_{\text{DES}^-} = 0,62$, wo es analog zum Gebiet zwischen $x_{\text{DES}^-} = 0,35$ und $0,40$ in ein L_α -Gebiet übergeht, das zuerst wieder nur scherdoppelbrechend ist und bei $x_{\text{DES}^-} = 0,65$ schließlich eine stationäre Doppelbrechung mit dem typischen Muster aufweist, zuerst für eine $L_{\alpha 1}$ - und dann für eine $L_{\alpha h}$ -Phase. Zwischen $x_{\text{DES}^-} = 0,68$ und $x_{\text{DES}^-} = 0,72$ erstreckt sich ein L_α/L_1 -Zweiphasengebiet, in dem sich die doppelbrechende Phase stets auf den Probenboden absetzt (vgl. Abb. 4.77.).

Die Leitfähigkeit nimmt weiterhin stetig zu, und ab dem L_α/L_1 -Zweiphasengebiet sogar linear zu. Die Mizellare Phase im $\text{Ca}(\text{DES})_2$ -reichen Bereich des Phasendiagramms zeigt wiederum einen klassischen Übergang zwischen kugelförmigen und stäbchenförmigen Mizellen, auf den hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Von weitaus größerem Interesse ist vielmehr das Verhalten und die Struktur der L_x -Phase, die sich zwischen den L_α -Phasen befindet.

In Abbildung 4.78. ist eine TEM-Aufnahme dieser L_x -Phase beim Molenbruch von $x_{\text{DES}^-} = 0,60$ abgebildet.

Auffällig ist, daß sich die abgebildeten Strukturen nicht eindeutig klassischen Vesikel- oder Lamellenphasen zuordnen lassen. Weiterhin läßt sich feststellen, daß im System eine weitaus größere Tensidmenge enthalten ist, als auf den Bildern als sichtbare Strukturen zu erkennen ist. Noch dazu sind diese zu klein, um eine so starke Streuung zu verursachen, wie sie in den trüben Proben zu beobachten waren.

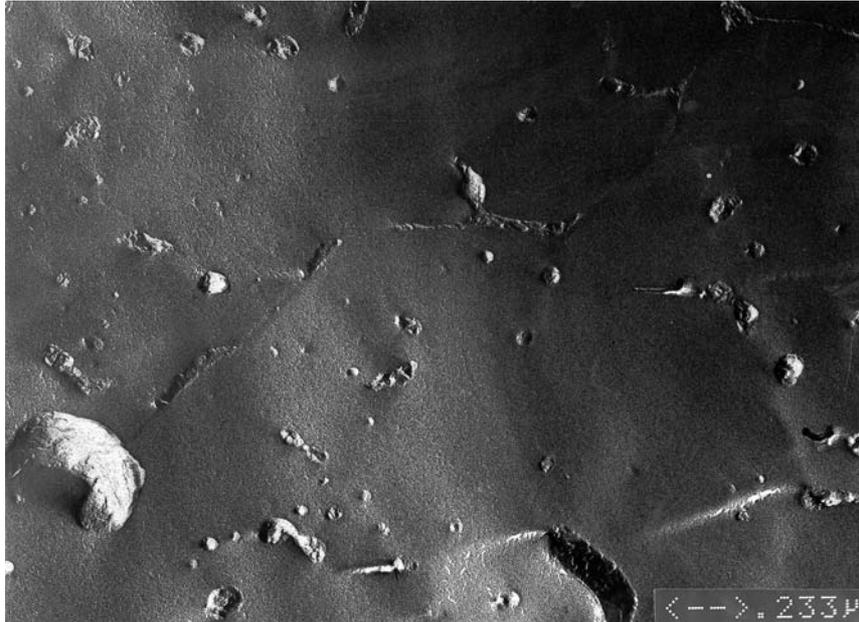


Abb. 4.78.: FF-TEM-Aufnahme für das System $\text{Ca}(\text{DES})_2$ + Tetradecylbetain in Wasser beim Molenbruch $x_{\text{DES}^-} = 0,60$.

Abb. 4.78. zeigt eine Probe aus dem L_x -Gebiet mit der Zusammensetzung $x_{\text{DES}^-} = 0,60$, hergestellt bei einer Temperatur von 40 °C. Neben vereinzelt, verstreuten kleinen Vesikeln erkennt man Fragmente lamellarer Strukturen, die durchsetzt sind mit länglichen, scheibchenförmigen Objekten, die möglicherweise sogar scheibchenförmige Mizellen darstellen. Aus der TEM-Aufnahme erkennt man, daß diese besondere L_x -Phase zwar eine starke strukturelle Ähnlichkeit mit der lamellaren Phase aufweist, aber dennoch durch das gleichzeitige Auftreten verschiedenartiger Bilayerstrukturen einen wesentlich geringeren Ordnungsgrad besitzt, so daß es schließlich nicht verwundert, daß diese Phase keine makroskopischen Doppelbrechungseigenschaften besitzt.

4.4.2. Das ternäre System $\text{Ca}(\text{DES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$

In Abb. 4.79. ist die Leitfähigkeit einer 57 millimolaren $\text{Ca}(\text{DES})_2$ mit den Cotensiden EHG und 2-Ethylhexanol wiedergegeben.

Wie man dem Bild entnehmen kann, wird bei beiden Cotensiden die Solubilitätsgrenze schon sehr früh erreicht - im Ethylhexanol System bei 80 mM und im EHG-System bei 110 mM

Cotensid. In beiden Systemen existieren L_α -Phasen, die trüb und zwischen gekreuzten Polarisatoren stationär doppelbrechend sind. Die Schlieren bei der Doppelbrechung weisen auf Vesikelphasen hin.

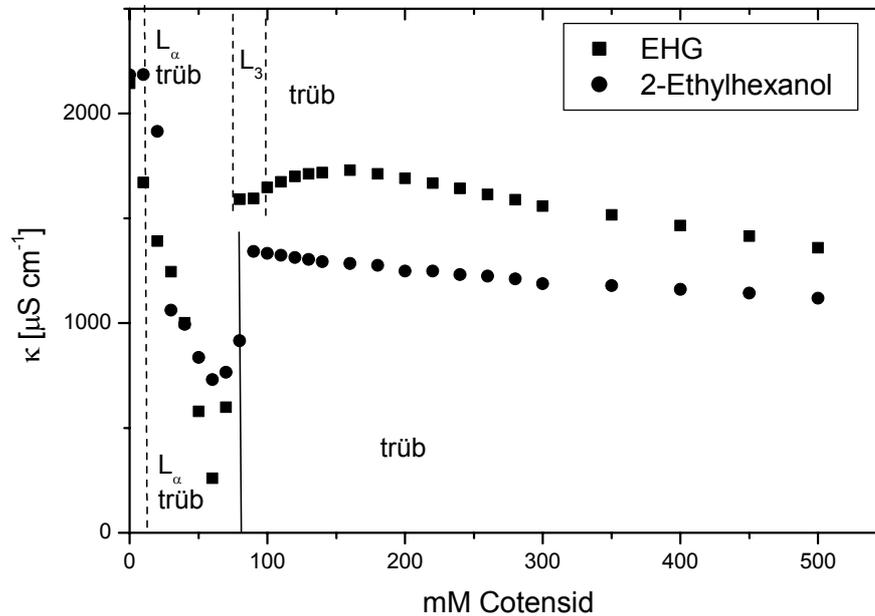


Abb. 4.79.: Die elektrische Leitfähigkeit κ gegen die Cotensidkonzentration für das System $\text{Ca}(\text{DES})_2/2\text{-Ethylhexanol}$ bzw. EHG in Wasser, bei konstanter Tensidkonzentration von 57 mM und einer Temperatur $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

In beiden L_α -Phasen findet jedoch selbst nach einigen Wochen keine makroskopische Auftrennung statt. Im Gegensatz zum Ethylhexanol-System geht der Vesikelphase im EHG-System noch eine sehr schmale, klare, mizellare Phase voraus. In der Vesikelphase fällt der Leitfähigkeitswert bei beiden Cotensiden stark ab. Die Leitfähigkeitswerte beider Systeme sind sehr hoch, so daß der Abfall von 2180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bis zu einem Wert von 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Ethylhexanol und 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im EHG-System erfolgt. Nach dem Leitfähigkeitsminimum erfolgt in beiden Systemen wieder ein abrupter Anstieg, der im Ethylhexanol-System zum Mehrphasengebiet führt, während im EHG-System ein sehr schmales, klares, isotropes, einphasiges Gebiet noch vor dem Mehrphasengebiet auftritt. Der Leitfähigkeitswert dieser Phase liegt bei 1550 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und damit bei etwa 2/3 des Wertes der mizellaren Phase. Auch bei dieser Phase handelt es sich um die schon in den vorherigen Kapiteln ausführlich besprochene neuartige L_3 -Phase, die sich in diesem System allerdings auf einen extrem schmalen Bereich reduziert.

5. Zusammenfassung – Summary

5.1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit dem Phasenverhalten und den physikalischen Eigenschaften von Magnesium- und Calciumtensiden in wässrigen Lösungen. Durch Zusatz von zwitterionischen Tensiden bzw. Cotensiden wurden interessante und teilweise überraschende Phasenfolgen erzeugt.

Die Verwendung von zweiwertigen Gegenionen in ionischen Tensidsystemen bewirkt, im Vergleich zu den einwertigen Systemen, eine Vielzahl von Veränderungen, sowohl im Phasenverhalten, als auch bei ihren physikalischen Eigenschaften. Ein seit langem bekanntes Phänomen ist hierbei die Krafftpunkterhöhung bei Calciumsalzen, die in wässrigen Lösungen bei niedrigen Temperaturen als Präzipitat ausfällt. Tenside mit mehrwertigen Gegenionen besitzen eine niedrigere cmc als ihre entsprechenden einwertigen Salze. In Kombination mit anderen Tensiden oder Cotensiden erhöht sich das Mizellwachstum und es kommt zur Ausbildung von vesikulären und lamellaren Strukturen.

Durch die doppelte Ladung ist ein höherer Anteil der Gegenionen mit der Bilayermembran assoziiert. Dies erniedrigt deren effektive Oberflächenladungsdichte signifikant, so daß auf diese Weise ihr Phasenverhalten dem von ungeladenen bzw. elektrostatisch abgeschirmten Systemen ähnelt. Einige Eigenschaften sind daher typisch für nichtionische Tenside – wie zum Beispiel die Bildung von geschwollenen lamellaren Phasen oder sogar von L_3 -Phasen.

Die zweiwertigen Ionen wirken dabei teilweise wie Klammern zwischen anionischen Tensiden. Ihr Phasenverhalten ähnelt dem doppelkettiger Tenside.

Durch Zusatz von stark verzweigten Cotensiden ist es in dieser Arbeit gelungen, eine völlig neuartige L_3 -Phase mit erstaunlichen Eigenschaften aus anionischen Ca/Mg-Tensiden herzustellen.

Die bisher bekannte L_3 -Phase besitzt neben ihrer außergewöhnlichen bikontinuierlichen Struktur noch eine Reihe interessanter Eigenschaften. Trotz der hohen Konzentrationen der einzelnen Komponenten, ist ihre Viskosität relativ niedrig. Sie weist jedoch eine hohe Temperaturempfindlichkeit auf. Auf Grund des relativ engen Existenzbereichs bezüglich des

Cotensid/Tensid-Verhältnisse sind die technischen Einsatzmöglichkeiten für die L_3 -Phase jedoch sehr eingeschränkt.

Durch verzweigte Cotenside ist es gelungen, den Existenzbereich der L_3 -Phase enorm zu vergrößern, ohne dabei ihre grundlegend positiven Eigenschaften zu verlieren. Diese neue Phase weist all die für eine klassische L_3 -Phase typischen Eigenschaften auf: die Potenzabhängigkeiten charakteristischer Größen in Verdünnungsreihen (vgl. Elektrodoppelbrechung), Fließdoppelbrechung, eine niedrige Viskosität und das typische Verhalten bei Neutronenstreu- und NMR- Experimenten, das durch den hohen Unordnungsgrad der isotropen Schwammphase verursacht wird.

Den Ähnlichkeiten mit der klassischen L_3 -Phase stehen, abgesehen vom extrem großen Cotensid/Tensid Existenzbereich, auch eine Reihe von markanten Unterschieden gegenüber. Einer davon ist zum Beispiel die sehr viel höhere Leitfähigkeit der neuen L_3 -Phase. Diese hängt stark von der Struktur des vermessenen Systems ab. An den FF-TEM-Aufnahmen erkennt man, daß die neue Phase sehr viel ungeordnetere Strukturelemente besitzt, als die klassische. Sie ist geprägt durch Passagen und Brücken, die zwischen den Membranen der Doppelschicht liegen. Die idealerweise getrennten Hälften des bikontinuierlichen Systems sind auf diese Weise für Ionen durchlässig geworden.

Auch die Tatsache, daß die neuartige Schwammphase in ionischen Tensiden mit zweiwertigen Gegenionen existiert, ist außergewöhnlich.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß mit dem stark verzweigten Cotensid EHG die Ausbildung komplexer Strukturen trotz ionischer Ladungsträger möglich ist - und das sogar besser, als in Systemen ohne Ladungsträger. Im System DDMAO/EHG/Wasser wurde dies sowohl durch Zugabe des ionischen Tensids $Mg(DS)_2$, als auch durch Zugabe von Salz nachgewiesen.

Es ist offensichtlich, daß sowohl der sterische Faktor des Cotensids, als auch die Aufladung des Systems eine fundamentale Rolle für das Phasenverhalten der EHG-Systeme spielt. Beide Effekte beeinflussen sich nicht nur, sondern verstärken sich sogar gegenseitig.

Entscheidend für die Entstehung einer neuartigen L_3 -Phase ist zweifellos der Verzweigungsgrad des Cotensids. Im System $Ca(DS)_2$ /PPA/Wasser wurde die Schwammphase ebenso gefunden, wie im System $Ca(DS)_2$ /EHG/Wasser. Andere kurzkettige, verzweigte Alkohole waren nicht in der Lage, weder L_3 -Phasen, noch lamellare Phasen zu bilden.

Interessant aus thermodynamischer Sicht ist der Phasenübergang zwischen der $L_{\alpha h}$ - und L_3 -Phase im System 50 mM $\text{Ca}(\text{C}_{14}\alpha\text{-MES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$, in dem anscheinend kein Zweiphasengebiet zwischen den strukturell so unterschiedlichen Phasen vorhanden ist. Es existieren zwar Anzeichen, daß es sich bei diesem Übergang von der lamellaren in die Schwammphase um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handeln könnte, aber sowohl theoretisch, als auch phänomenologisch ist ein kontinuierlicher Übergang zwischen einer geordneten und weniger geordneten Phase höchst umstritten. Weder die physikalischen Gründe, noch die Mechanismen für solch einen Übergang zweiter Ordnung werden bis heute voll verstanden. Wie in dieser Arbeit angedeutet, kann das hier untersuchte System als Grundlage für weitere theoretische Überlegungen und Berechnungen dienen.

Ein wichtiger Punkt bei der Untersuchung der neuartigen L_3 -Phase war auch die Erforschung eines eventuellen Übergangszustands zwischen der klassischen und der neuen L_3 -Phase. Dies wurde am System $\text{Mg}(\text{DS})_2/\text{DDMAO}/\text{EHG}/\text{n-Hexanol}/\text{Wasser}$ durchgeführt. Es ist aus zwei sehr unterschiedlichen Tensidsystemen zusammengesetzt. Das eine besteht aus einem geladenen, ionischen Tensid ($\text{Mg}(\text{DS})_2$) und einem stark verzweigten Cotensid (EHG), das andere aus einem zwitterionischen Tensid (DDMAO) und einem unverzweigten mittelkettigen Alkohol (n-Hexanol). In dieser Arbeit wurden mit Hilfe des Leitfähigkeitsverlaufs die Phasenschemata dieses Fünfstoff-Systems bei unterschiedlichen Zusammensetzungen untersucht. Der beobachtete Übergang zwischen neuer und klassischer Phase erfolgt kontinuierlich und ist demzufolge zweiter Ordnung.

Ein vollkommen anderes Phasenverhalten als in den Systemen Ca/Mg-Tensid/Cotensid wurde in dem gemischten Tensidsystem Calciumdodecylethoxysulfat/Tetradecylbetain/Wasser gefunden. Die Phasenfolge in diesem System lautet: $L_1, L_1/L'_1, L_\alpha, L_x, L_\alpha, L_\alpha/L_1, L_1$. Auch hier tritt mit der isotropen, trüben L_x -Phase eine, wegen ihrer Lage zwischen zwei lamellaren Phasen, besonders interessante Phase auf. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen eine eher heterogene Struktur dieser Phase. Sie scheint aus Vesikeln, Fragmenten von planaren Lamellen und scheibchenförmigen Mizellen zu bestehen. Im System $\text{Ca}(\text{DES})_2/\text{EHG}/\text{Wasser}$, in dem das Betain durch das Cotensid EHG ersetzt ist, wurde ebenfalls die neuartige L_3 -Phase gefunden.

5.2. Summary

The aim of this work was to investigate the phase behaviour and the physical properties of phases of magnesium- and calcium surfactants in aqueous solutions and their mixture with zwitterionic surfactants and cosurfactants. The results were interesting and partially surprising phase sequences.

The introduction of divalent counterions into ionic surfactant systems caused, compared to monovalent systems, a multitude of effects on the phase behaviour and physical properties of these systems. For a long time it was well known that calcium surfactants have high Krafft points and precipitate from aqueous solutions at ambient temperature. Surfactants with multivalent counterions tend to have a lower cmc than their sodium counterparts. In mixtures with other surfactants or cosurfactants their micellar growth increases and the formation of vesicular and lamellar structures starts.

The higher charge increases the amount of counterions attached to the bilayer membrane. This lowers the effective surface charge density of the membranes significantly and a nonionic phase behavior is induced. Some of these systems show several properties usually associated with nonionic surfactants - most notably a high swelling capacity of the lamellar phase and even the formation of an L_3 phase.

The divalent ions act as a connection between two anionic surfactants, thus inducing properties commonly associated with double-chain surfactants.

By introducing highly branched cosurfactants this work succeeded in creating an absolute novel L_3 -phase out of Ca/Mg- surfactants with astonishing properties.

Beside their fascinating bicontinuous structure the L_3 -phase possesses some extraordinary physical properties. In spite of the high concentrations the L_3 -phase has a low viscosity. As yet the technical adaptability of the L_3 -phase is limited because of its narrow temperature and the cosurfactant/surfactant ratio in which it was formed.

With branched cosurfactants it is now possible to expand the existing range of the L_3 phase without losing their major benefits. This novel sponge-phase features all the typical properties for a classic sponge phase: the scaling laws in electric birefringence, the flow birefringence, the low viscosity, typical neutron scattering curves and NMR behavior, which is normal for an isotropic fluid with a lack of order.

In face of these similarities there are some striking differences between the novel and the classic sponge phase - beside the wide cosurfactant/surfactant existing range. The conductivity of the new phase for instance is much higher than in ordinary L_3 -phases. This could be related to the different structure seen in the FF-TEM-micrographs, which is much more disordered than in classic phases. There exist passages and bridges between the membrane of the bilayer. The ideally separated parts of the bicontinuous system is now permeable for ions.

The fact that the novel sponge phase could exist in ionic surfactants is unusual and in this dimension novel.

It is also noteworthy that the systems with the branched cosurfactant EHG form the expected lamellar phases in the presence of ionic charges in the surfactant solution – and that even better than in systems without charged surfactants or excess salt. This has been achieved in the system DDMAO/EHG/water by adding ionic surfactants ($Mg(DS)_2$) or alternately by charging the nonionic surfactant with excess salt.

It is obvious that both the steric factor of the cosurfactant and also the charge of the system are crucial for this novel phase in the EHG-systems. Both effects not only influence, but even compound each other.

The branching degree of the cosurfactant is very important for the appearance of a novel L_3 -phase. In the system $Ca(DS)_2/PPA/water$ the sponge phase was found as well as in the system $Ca(DS)_2/EHG/water$. Other short-chained branched alcohols did not have the ability neither to form L_3 - or lamellar phases.

Furthermore of special interest are the thermodynamics that cause the phase transition from $L_{\alpha h}$ to L_3 in the system 50 mM $Ca(C_{14}-\alpha MES)_2 / EHG$ in water, where no two phase region was found between the structurally totally different phases. There are some indication for the possibility of a second order phase transition between lamellar and sponge phase, but never the less this transition is both for theoretical and for phenomenological reasons quite ambiguous and controversial. Neither the physical reasons nor the mechanisms of the phase transition are well known till now. As mentioned above this system could perhaps provide the basis for more theoretical research.

Last but not least the investigation of the transition from the classical sponge to the novel sponge-phase is another major part in this work. This has been carried out in the system $Mg(DS)_2/DDMAO/EHG/n\text{-hexanol/water}$. The mixtures are composed of two total different

surfactant systems. One with an ionic surfactant ($\text{Mg}(\text{DS})_2$) and a branched cosurfactant (EHG) and the other made of a zwitterionic (DDMAO) and a n-alkyl-alcohol (n-hexanol) as cosurfactant. In this work the phasediagrams of these five-compounds-systems with different compositions were investigated by conductivity measurements. The observed transition between the novel and the classic L_3 -phase occurs continuously and seems to be of second order.

In comparison to the Ca/Mg-surfactant/cosurfactant system, a total different phase behaviour was found in the mixed system Calciumdodecylethoxysulfat ($\text{Ca}(\text{DES})_2$)/Tetradecylbetain/water. The phase sequence in this system was: L_1 , L_1/L'_1 , L_α , L_x , L_α , L_α/L_1 , L_1 . With the isotropic, turbid L_x -phase another phase of special interest, due to its position in the phase diagram between two lamellar phases, appears. Electronmicrographs show the phase is rather heterogeneous. The phase seems to consists of vesicles, planar bilayer fragments, and disklike micelles. In the system $\text{Ca}(\text{DES})_2/\text{EHG}/\text{water}$, in which the zwitterionic betain was substituted by the EHG, the novel sponge phase was also found.

6. Literatur

- [1] A.F. Hollemann, N. Wiberg. Lehrbuch der anorganischen Chemie (101.Aufl.), Gruyter, Berlin, 1995
- [2] K.G.v. Senden, J. Koning. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 70 (1):36, 1968
- [3] A.F. Koretzki, A.B. Taubman. Kl. Chem. Geol. Biol., 6:576, 1967
- [4] Stephenson. Dissertation, University of Liverpool, 1987
- [5] I. Krznaric, J. Bozi, N. Kalla. Croat. Chem. Acta, 52:183, 1979
- [6] Y. Moroi, T. Oyama, R. Matuura. J. Colloid Interface Sci., 60:103, 1977Xb
- [7] Y. Moroi, K. Motomura, R. Matuura. J. Colloid Interface Sci., 46:111, 1974
- [8] M.U.Oko, R. L. Venable. J. Colloid Interface Sci., 35:53, 1971
- [9] H. Hoffmann. Adv. Mater., 6(2):116, 1994
- [10] H. Hoffmann. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 98:1433, 1994
- [11] R.G. Laughlin. The aqueous phase behavior of surfactants. Academic Press, London, 1994
- [12] S.E. Friberg, B. Lindman. Organized solutions. Surfactant science series, 44, 1992
- [13] K. Shinoda. J. Phys. Chem., 58:1136, 1954
- [14] M.J. Schwuger. Kolloid Z. Z. Polym., 233:979, 1969
- [15] G.M. Førland, J. Samseth, H. Høiland, K. Mortensen. J. Colloid and Interface Sci., 164:163, 1994
- [16] J. F. Scamehorn. The aqueous phase behavior of surfactants. P.M. Holland, D.N. Rubingh, Eds., ACS Symposium Series 501, Am. Chem. Soc: Washington DC:392, 1992
- [17] M.V. Alexeeva, T.G. Churjusova, L.V. Mokrushina, A.G. Morachevsky, N.A. Smirnova. Langmuir, 12:5263, 1996
- [18] H. Hoffmann. Organized Solutions, Surfactant Sci. Series, 144:169, 1992
- [19] D. Gazeau, A.M. Bellocq, D. Roux, T. Zemb. Europhys. Lett., 9:447, 1989
- [20] C.A. Miller, O. Gosh, W. Benton. Colloids Surf., 19:197, 1986
- [21] H. Hoffmann, C. Thunig, M. Valiente. Colloids Surf., 67:223, 1992
- [22] K. Shinoda, M. Maekawa, Y. Shibata. J. Phys. Chem., 90:1228, 1986
- [23] K.L. Mittal. In ACS-Symp. Ser., 8 Am. Chem. Soc., Washington DC: 1975
- [24] C. Tanford, The Hydrophobic Effect, Wiley & Sons: New York, 1980
- [25] M. Borkovec. J. Chem. Phys., 91:6268, 1989
- [26] K.S. Chan, D.O. Shah. J. Dispersion Sci. Technol., 1:55, 1980

- [27] O. Abillon, P.B. Bings, D. Langevin, J. Meunier. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 76:84, 1988
- [28] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W.Ninham. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 72:1525, 1976
- [29] C. Thunig, H. Hoffmann, G. Platz. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 79:297, 1989
- [30] H. Hoffmann, W. Ulbricht. In *Die Tenside*, K. Kosswig, H. Stache, Eds., Carl Hanser Verlag: München/Wien, 1993
- [31] M. Winterhalter, W. Helfrich *J. Phys. Chem.*, 92:6865, 1988
- [32] M. Kiometzis, H. Kleinert. *Phys. Lett.*, 140 A:520, 1989
- [33] H.N.W. Lekkerkerker. *Physica A*, 159:319, 1988
- [34] P.K. Yuet, D. Blankschein. *Langmuir*, 11:1925, 1995
- [35] M. Winterhalter, W. Helfrich. *J. Phys. Chem.* 96:327, 1992
- [36] R. Lipowski. *Nature*, 349:475 1991
- [37] U. Seifert, K. Berndl, R. Lipowski. *Phys. Rev. A*, 44:1182, 1991
- [38] B.D. Simons, M.E. Cates. *J. Phys. II*, 2:1439, 1992
- [39] D.C. Morse, S.T. Milner. *Europhys. Lett.*, 26:565, 1994
- [40] D.C. Morse, S.T. Milner. *Phys. Rev. E*, 52:5918, 1995
- [41] W. Helfrich. *J. Phys. Condens. Matter*, 6:A79, 1994
- [42] E.W. Kaler, A.K. Murthy, B.E. Rodriguez, J.A.N. Zasadzinski. *Science*, 245:1371, 1989
- [43] S.A. Safran, P.A. Pincus, D.A. Andelman, F.C. MacKintosh. *Phys. Rev. A*, 43:1071. 1991
- [44] F.A.M. Leermakers, J.M.H.M. Scheutjens. *J. Phys. Chem.*, 93,:417, 1989
- [45] M. Bergström, J. C. Eriksson. *Langmuir*, 12:624, 1996
- [46] B. Jönsson, H. Wennerström. *J. Phys. Chem.*, 91:338, 1987
- [47] B. Jönsson, H. Wennerström. *J. Colloid Interface Sci.*, 80:482, 1981
- [48] B. Jönsson, P. K. T. Persson. *J. Colloid Interface Sci.*, 115:507, 1987
- [49] A. Khan, K. Fontell, G. Lindblom, B. Lindman. *J. Phys. Chem.*, 86:4266, 1982
- [50] A. Khan, K. Fontell, B.Lindman. *Colloids Surf.*, 11:401, 1984
- [51] A. Khan, K. Fontell, B.Lindman. *J. Colloid Interface Sci.*, 101:193, 1984
- [52] A. Khan, B. Jönsson, H. Wennerström. *J. Phys. Chem.*, 89:5180, 1985
- [53] U. Olsson, T. C. Wong, O. Söderman. *J. Phys. Chem.*, 94:5356, 1990
- [54] M. Hato, K. Shinoda. *J. Phys. Chem.*, 77:378, 1973
- [55] A. Khan, B. Lindman, K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, 128:396, 1988

- [56] H. Hoffmann, W. Ulbricht, B. Tagesson. Zeitschrift f. Phys. Chemie, neue Folge, 113:17, 1978
- [57] R. Brdicka. Grundlagen der Physikalischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin:5. Auflage, 1985
- [58] A.Kraus, W.C. Bray. J. Am. Chem. Soc., 35:1315, 1913
- [59] R.P. Varma, B.B. Bhatnagar, P. Singhal. Rev. Roum. Chim., 28(2):115, 1983
- [60] G. Wedler. Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1982
- [61] H. Sonntag. Lehrbuch der Kolloidwissenschaften, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977
- [62] J.W. Gibbs. Trans. Connect. Acad., 1876(3):375
- [63] A. Einstein. Ann. Phys., 19:289, 1906
- [64] A. Einstein. Ann. Phys., 34:591, 1911
- [65] P. Sherman. J. Pharm. Parmacol., 16:1, 1964
- [66] I.M. Krieger. Adv. Coll. Interface Sci., 3:111, 1972
- [67] E. Fredericq, C. Houssier. „Electric Dichroism and Electric Birefringence“, Claredon Press, Oxford, 1973
- [68] J. Kerr. Phil. Mag. 4(50):337, 1875
- [69] J. Newman, H.L. Swinney L.A. Day. J. Mol. Biol., 116:593, 1977
- [70] L. de Borglie. Phil. Mag., 47:446, 1924
- [71] H.B. Stuhmann. J. Appl. Cryst., 7:173, 1974
- [72] H. Thurn. Dissertation, Bayreuth, 1984
- [73] S.H. Chen. Ann. Rev. Phys. Chem., 37:351, 1986
- [74] B.T.M. Willis (ed.), Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering, Oxford University Press, London, 1973
- [75] M. Gradzielski. Dissertation, Bayreuth, 1992
- [76] D. Canet. NMR-Konzepte und Methoden, Springer Verlag, Berlin, 1994
- [77] P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig. NMR Basic Principles and Progress 29, Special Applications, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993
- [78] C.A. Fyfe. Solid State NMR of Chemists, C.F.C. Press Guelph, Ontario, Canada, 1983
- [79] C.P. Slichter. Principels of Magnetic Resonance, Springer Verlag, Berlin, 1990
- [80] J. Seelig. Quarterly Reviews of Biophysics, 10(3):353, 1977
- [81] Handbuch zum Tropfenvolumensensometer TVT1 der Firma Lauda
- [82] D.H. Everett. Basic Principles of Colloid Science, Royal Society of Cemistry, 1988
- [83] U. Krämer. Dissertation, Bayreuth, 1992

- [84] Internetseite des ILL Grenoble 2002: <http://www.ill.fr/YellowBook/D11/>
- [85] S. Peuckert. Dissertation, Universität Bayreuth, 1997
- [86] A. Cipiciani, S. Primieri. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2:1365, 1990
- [87] T. Satsuki, K. Umehara, Y. Yoneyama. *J. Am. Oil Chemist's Sci.*, 69:672, 1992
- [88] M. Fujiwara, M. Miyake, Y. Abe. *Colloid Polym. Sci.*, 271:780, 1993
- [89] E.W. Maurer, J.K. Weil, W.M. Linfield, *J. Am. Oil Chemist's Sci.*, 54:582, 1977
- [90] M. Masuda, H. Odake, K. Miura. *Yukagaku (Tokyo)*, 43:617, 1994
- [91] K. Shinoda, T. Hirai. *J. Phys. Chem.*, 81:19, 1977
- [92] M Hato, K. Shinoda. *J. Phys. Chem.*, 77(3):378, 1973
- [93] H. Hoffmann, D. Gräbner, U. Hornfeck, G. Platz. *J. Phys. Chem. B*, 103:611, 1999
- [94] J. Lang, R.D. Morgan. *J. Chem. Phys.*, 73 :5849, 1980
- [95] D.J. Mitchell, G.J.D. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M.P. McDonald. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79:975, 1983
- [96] G. Gompper, M. Schick. *Self-Assembling Amphiphilic Systems (Academic)*, San Diego, 1994
- [97] M. Jonströmer, R. Strey. *J. Phys. Chem.*, 96:5993 1992
- [98] Fontell. in *Colloidal Dispersions and Micellar Behaviour*, ACS Symposium Series 9, American Chemical Society, Washington, DC, 1975, p. 270
- [99] E. Hecht, K. Mortensen, H. Hoffmann. *Macromolecules*, 28:5465, 1995
- [100] C.A. Miller, M. Gradzielski, H. Hoffmann, U. Krämer, C. Thunig. *Colloid Polym. Sci.*, 268:1066, 1990
- [101] H. Hoffmann, C. Thunig, U. Munkert. *Langmuir* 8(11):2629, 1992
- [102] M. Bergmeier, H. Hoffmann, F. Witte, S. Zourab. *J. Coll. Interface Sci.*, 203:1, 1998
- [103] C.A. Miller, M. Gradzielski, H. Hoffmann, U. Krämer, C. Thunig. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 48:243, 1991
- [104] C. Coulon, D. Roux, A.M. Bellocq. *Phys. Rev. Lett.*, 66:1709, 1991
- [105] G. Porte, P. Bassereau, J. Marignan, J. May. *J. Phys. France*, 49:511, 1988
- [106] M. Cates, D. Roux, D. Andelman, S.C. Milner, S. Safran. *Europhys. Lett.*, 5 :733, 1988
[Erratum: 7 :94, 1988
- [107] R. Strey, J. Winkler, L. Magid. *J. Phys. Chem.*, 95:7502, 1991
- [108] A. Maldonado, W. Urbach, R. Ober, D. Langevin. *Phys. Rev.*, E 54:1774, 1996
- [109] N. Lei, C.R. Safinya, D. Roux, K.S. Liang. *Phys. Rev. E*, 56:608, 1997
- [110] G. Porte, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, M. Skouri, I. Billard, M. Delsanti. *Physica A*, 176:168-186, 1991

- [111] G. Porte, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan. *J. Phys. France*, 50:1335, 1989
- [112] R. Strey, R. Schomäcker, D. Roux, F. Nallet, U. Olsson. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86:2253, 1990
- [113] D. Roux, M.E. Cates, U. Olsson, R.C. Ball, F. Nallet, A.M. Bellocq. *Europhys. Lett.*, 11:229-234, 1990
- [114] M. Skouri, J. Marignan, J. Appell, G. Porte. *J. Phys. II*, 1:1121, 1991
- [115] R. Strey, R. Schomäcker, D. Roux, F. Nallet, U. Olsson. *J. Comput. Phys.*, 86:2253, 1990
- [116] C. Vinches, C. Coulon, D. Roux. *J. Phys. II*, 4:1165, 1994
- [117] R. Strey, W. Jahn, G. Porte, P. Bassereau. *Langmuir*, 6 :1635, 1990
- [118] D.A. Antelmi, P. Kelicheff, P. Richetti. *J. Phys. II*, 5:103, 1995
- [119] P. Snabre, G. Porte. *Europhys. Lett.*, 13:641, 1990
- [120] H. Pleiner, H.R. Brand. *Europhys. Lett.*, 15:393, 1991
- [121] J. Marignan, F. Gauthier-Fournier, J. Appell, F. Akoum, J. Lang. *J. Phys. Chem.*, 92:440, 1988
- [122] R. Gomati, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, G. Porte. *J. Phys. Chem.*, 91:6203, 1987
- [123] H. Hoffmann, S. Hofmann, A. Rauscher, J. Kalus. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 84:24, 1991
- [124] H.F. Mahjoub, K.M. McGrath, M. Kléman. *Langmuir*, 12:3131, 1996
- [125] J. Yamamoto, H. Tanaka. *Physical Rev. Letters*, 77:4390, 1996
- [126] C. Quilliet, C. Blanc, M. Kleman. *Phys. Rev. Lett.*, 77:522, 1996
- [127] C. Blanc, O. Sanseau, V. Cabuil. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 332:523-530, 1999
- [128] O.D. Lavrentovich, C. Quilliet, M. Kleman. *J. Phys. Chem.*, 101:420-428, 1997
- [129] U. Hornfeck, M. Gradzielski, K. Mortensen, C. Thunig, G. Platz. *Langmuir*, 14:2958, 1998
- [130] R. Beck, H Hoffmann. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3:5438, 2001
- [131] E.G. Richardson. *Kolloid-Z*, 65:32, 1932
- [132] R. Beck, Y. Abe, T. Terabayashi, H. Hoffmann. *J. Phys. Chem. B* 106:3335, 2002
- [133] R. Strey, W. Jahn, G. Porte, P. Bassereau. *Langmuir*, 6:1635, 1990
- [134] D.A. Huse, S. Leibler. *Phys. Rev. Lett.*, 66:437-440, 1997
- [135] R. Gomati, J. Appell, G. Porte, P. Bassereau, J. Marignan. *J. Phys. Chem.*, 91:6203, 1987

- [136] C.D. Adam, J.A. Durrant, M.R. Lowry, G.J.T. Tiddy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 80:789, 1984
- [137] C.A. Miller, O. Gosh. *Langmuir*, 2:312, 1986
- [138] C. Quilliet, M. Kleman, M. Benillouche, F. Kalb. *C. R. Acad. Sci. Ser. II*, 319:1469, 1994
- [139] Y. Nastichin, E. Lambert, P. Boltenhagen. *C. R. Acad. Sci. Ser. II*, 321:205, 1995
- [140] R. Gomati, M. Daoud, A. Gharbi. *Physica B*, 239:405-412, 1997
- [141] D. Roux, C. Coulon, M. Cates. *J. Phys. Chem.*, 96:4174, 1992
- [142] L. Golubovich, T. Lubensky. *Europhys. Lett.*, 10:513, 1987
- [143] G. Gompper, M. Schick. *Phys. Rev. Lett.*, 65:116, 1990
- [144] A. Poniewierski, T. Slucklin. *J. Liq. Cryst.*, 2:281, 1987
- [145] L. Peliti, S. Leibler. *Phys. Rev. Lett.*, 54:1690, 1986
- [146] R. Bruinsma, Y. Rabin. *Phys. Rev. A*, 45:994, 1992
- [147] G. Porte, M. Delsanti, I. Billard, M. Skouri, J. Appell, J. Marignan, F. Debeauvais, J. *Phys. II France*, 1:1101, 1991
- [148] D.C. Morse. *Phys. Rev. E*, 50 :R2423, 1994
- [149] S. Brazovskii. *Sov. Phys. JETP*, 41:85, 1975
- [150] M. Cates, S.C. Milner. *Phys. Rev. Lett.*, 62:1856, 1989
- [151] G. Briganti, A.L. Segre, D. Capitani, C. Casieri, C. La Mesa. *J. Phys. Chem.*, 103:825-830, 1999
- [152] D. Capitani, C. Casieri, G. Briganti, C. La Mesa, A.L. Segre. *J. Phys. Chem.*, 103:6088-6095, 1999
- [153] W. Schorr. Dissertation, Universität Bayreuth, 1982
- [154] H. Hoffmann, M. Angel. *Zeitschr. F. Phys. Chem. Neue Folge*, 139:153, 1984
- [155] W. Schorr, H. Hoffmann. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89:538, 1985
- [156] J. Würz. Dissertation, Universität Bayreuth, 1996
- [157] S. Borbely, S. Vass, L. Cser. *Physica B*, 213:600, 1995
- [158] W. Baumüller, H. Hoffmann, W. Ulbricht, C. Tondre, R. Zana. *J. Colloid and Interface Sci.*, 64(3):418, 1978
- [159] U. Hornfeck: Dissertation, Universität Bayreuth, 1998
- [160] H.R. Christen. *Grundlagen der allg. und anorg. Chemie*, Salle und Sauerländer (9.Auflage), 1988
- [161] A. Zapf, R. Beck, G. Platz, H. Hoffmann. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100:349, 2003

- [162] D.H. Huse, S. Leibler. *J. Phys. France*, 49:605, 1988
- [163] R. Strey, W. Jahn, M. Skouri, G. Porte, J. Marignan, U. Olsson. In: *Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution*, p. 351 – 363
- [164] R. Beck, H. Hoffmann. *Novel L₃-Phases and Their Macroscopic Properties*. in *Bicontinuous Structured Liquid Crystals*, ed. by M.L. Lynch and P. Spicer, Marcel Dekker Surfactant Science, New York, in press 2003
- [165] P. Kleinert. *Zulassungsarbeit fürs Lehramt*, Universität Bayreuth, 2000

Hiermit erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, daß ich anderweitig mit oder ohne Erfolg nicht versucht habe, diese Dissertation einzureichen. Ich habe keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden.

Bayreuth, den 1. März 2004