

Dieser Beitrag befaßt sich mit Prozessen und Phänomenen, die dem Leser, der mit dem Verhalten herkömmlicher Lösungen vertraut ist, ungewöhnlich und befremdend erscheinen müssen. Einige der Phänomene werden sogar die Leser in Erstaunen versetzen, die seit Jahren auf dem Gebiet der Tensidforschung arbeiten. Der Autor selbst erinnert sich noch gut an die Verwunderung, als er zum erstenmal eine viskoelastische Tensidlösung in der Hand hielt, – und dieses Ereignis trat ein, als er sich bereits viele Jahre mit der Erforschung von Tensidsystemen beschäftigt hatte. Aber alle vorher untersuchten Systeme verhielten sich wie normale Lösungen. Einige der geschilderten Phänomene sind auch in der Polymerchemie anzutreffen. Aufgrund des höheren Molekulargewichts der gelösten Moleküle erwartet man dort von vornherein Eigenschaften, die sich von denen der Lösungen kleiner Moleküle unterscheiden. Tensidlösungen sind jedoch wäßrige Lösungen kleiner Moleküle mit typischen Molekulargewichten von 200 bis 400. Für manche Experimente können sogar Lösungen mit einem Tensidgehalt von weniger als einem Prozent eingesetzt werden.

1. Einleitung

Die meisten der im folgenden beschriebenen Phänomene beruhen auf der Fähigkeit von Tensidmolekülen, die verschiedenartigsten Aggregate zu bilden. Thermodynamisch kann ein solches Aggregat, obwohl es aus einer Vielzahl von Molekülen aufgebaut ist, als *ein* Teilchen behandelt werden, das Kräfte auf andere Teilchen ausübt und auf das die Kräfte anderer Teilchen wirken. Micellen können aus diesem Grund als ein van-der-Waals-Gas betrachtet werden. Als reales Gas sind sie zur Kondensation befähigt, oder sie können in den kristallinen – in diesem Fall flüssigkristallinen – Zustand übergehen.

Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen werden durch deren Größe und Ladung bestimmt. Einer der faszinierendsten Aspekte an diesen Systemen ist die Tatsache, daß geringfügige Veränderungen am System im mikroskopischen Bereich drastische Veränderungen in den makroskopischen Eigenschaften zur Folge haben können. Tenside ähneln in vielem membranbildenden Lipiden. Bei beiden gibt es ein- und doppelkettige Moleküle. Aufgrund dieser Ähnlichkeit kann man einige Prozesse, die hier für einfache Tensidmoleküle beschrieben werden, bei natürlichen, zum Teil lebenswichtigen Vorgängen wiederfinden (z.B. Bildung unterschiedlicher morphologischer Strukturen, Transportprozesse durch Lipidmembranen (Diffusionsvorgänge), die bei Tensidfilmen ebenfalls zu beobachten sind).

Eines unserer Ziele ist es, diese faszinierenden Mechanismen einem größeren Publikum nahe zu bringen, das nicht direkt in der Tensidforschung arbeitet. Alle im Text aufgeführten Experimente können einfach und ohne großen labortechnischen Aufwand durchgeführt werden. Die dazu benötigten Chemikalien sind im Handel erhältlich und billig. Im Prinzip sind die beschriebenen Experimente auch für den Chemie-Unterricht an Gymnasien geeignet.

Einige der Effekte sind auch technisch von beachtlichem Interesse.

So erstaunlich und unerwartet die geschilderten Phänomene auch scheinen mögen; sie alle beruhen auf relativ einfachen Gesetzmäßigkeiten, sind durchweg reproduzierbar und können quantitativ erklärt werden.

2. Viskoelastische Tensidlösungen

Viele Tenside, vor allem technisch hergestellte Detergentien lösen sich leicht in Wasser, wobei bis hin zu hohen Konzentrationen newtonsche Lösungen entstehen. In diesen Lösungen liegen die Tensidmoleküle zu Kugelmicellen aggregiert vor. Die Lösungen sind optisch isotrop und niedrigviskos. Micellen können jedoch ihre Form ändern, d.h. beispielsweise in stäbchen- oder scheibchenförmige Aggregate übergehen. Diese können so groß werden, daß Verschlaufungen auftreten. Die Form der Micellen wird durch die Packungsparameter des Tensidmoleküls im micellaren Verband bestimmt. Diese Situation ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

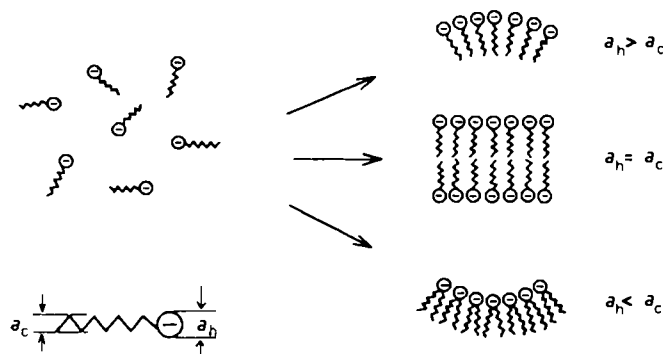


Abb. 1. Micellare Strukturen in Abhängigkeit vom Krümmungsradius. Der Krümmungsradius wird bestimmt durch das Verhältnis von dem für die Kopfgruppe eines Tensidmoleküls an der Oberfläche erforderlichen Platz a_h zum Kettenquerschnitt a_c .

Ist der Platzbedarf a_h der hydrophoben Kopfgruppe in der micellaren Grenzfläche größer als der Querschnitt a_c der Kette, so bildet das System Aggregate mit konvexer

[*] Prof. Dr. H. Hoffmann, Dipl.-Chem. G. Ebert
Physikalische Chemie I der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Krümmung. Sind beide Flächen etwa gleich groß, werden planare Strukturen bevorzugt. Ist a_c größer als a_n , entstehen inverse Strukturen^[1].

Tensidlösungen aus stäbchenförmigen Micellen können eine hohe Viskoelastizität aufweisen^[2], d. h. sie zeigen sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten. Sie werden relativ einfach durch Zusammenfügen zweier micellarer Lösungen oder einer micellaren Lösung und einer Salzlösung mit einem für das Tensid passenden Gegenion erhalten. Die Ausgangslösungen sind optisch transparent und niedrigviskos (vergleichbare Viskosität wie Wasser). Mischt man zwei dieser Lösungen, so erhält man spontan – vielleicht auch mit einer Verzögerung von wenigen Sekunden – eine hochviskoelastische Lösung. Sie erinnert in ihrem Verhalten an ein Gel, ist optisch völlig transparent und einphasig. Ihre Konsistenz ist mit der von Gelatine oder Fruchtgelee vergleichbar. Die Luftblasen in einer solchen Lösung, die sich beim Mischen der Ausgangslösungen gebildet haben, schwingen deutlich sichtbar zurück, wenn man ein rotierendes Gefäß mit der Lösung abrupt abbremsst. Die Elastizität des Systems ist dabei so groß, daß nicht nur ein einfaches Zurückschwingen beobachtet wird, sondern wiederholte Oszillationen.

Am besten geeignet zur Demonstration dieses Phänomens sind Probenröhrchen mit einem Durchmesser von 2–3 cm. Dreht man das Gefäß mit der Öffnung nach unten, um es zu entleeren, beginnt die Lösung nicht sofort zu fließen. Setzt das Fließen dann ein, handelt es sich nicht um einen gleichmäßigen Fließvorgang, das Gefäß wird vielmehr schubweise entleert. Es ist sogar möglich, die Lösung wieder in das Gefäß zurückschwingen zu lassen, nachdem sie bereits teilweise außerhalb war, indem man es schnell wieder mit der Öffnung nach oben dreht.

Am deutlichsten ist dieses Phänomen bei einer Lösung, die durch das Vereinigen gleicher Volumina einem 50 mM Cetyltrimethylammoniumbromid(CTAB)-Lösung und einer 30 mM Natriumsalicylat(NaSal)-Lösung erhalten wird. Beide Ausgangslösungen zeigen newtonsches Verhalten. Der Effekt kann auch bei anderen Tensid/Salz-Verhältnissen und anderen Konzentrationen beobachtet werden, ist jedoch bei der angegebenen Zusammensetzung am stärksten^[3].

Analoges Verhalten kann beim Vereinigen der Lösungen anderer Tenside beobachtet werden. In Tabelle 1 sind Tenside zusammengefaßt, die sich zur Herstellung viskoelastischer Lösungen eignen.

Tabelle 1. Tenside, deren Lösungen viskoelastisch sind.

$N-C_{16}H_{33}$ —pyridinium + Salicylat
$C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3^+$ + Salicylat
$C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3^+$ + Trichloracetat
$C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3^+$ + SCN^-
$C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3^+$ + <i>p</i> -Chlorbenzoat
$C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3^+$ + Perfluorbutyrat
$C_{14}H_{29}-N(CH_3)_2-O^- + C_{12}H_{25}SO_4Na$
$C_{14}H_{29}-N(CH_3)_2-O^- + C_7F_{15}CO_2Na$
$C_{14}H_{29}-N(CH_3)_2-CH_2CO_2^- + C_{12}H_{25}SO_4Na$
$N(C_2H_5)_3C_8F_{17}SO_3^-$
$N(CH_3)_3C_9F_{19}CO_2^-$

Was geschieht nun bei diesen Experimenten mikroskopisch? In Tensidlösungen mit herkömmlichem Verhalten liegen Kugelmicellen vor. Die Micellen sind geladen und

von einer elektrischen Doppelschicht umgeben. Der Abstand zur Nachbarmicelle ist weitaus größer als die Micellenabmessungen. Die Lösung ist in diesem Sinn verdünnt und wird als verdünnte Dispersion bezeichnet. Die Gegenionen, die durch die Salzzugabe zugefügt werden, werden stärker an die micellare Grenzfläche gebunden als die ursprünglich vorhandenen Gegenionen und verdrängen daher letztere. Dies ermöglicht eine günstigere Packung der Kopfgruppen der Tensidmoleküle und damit den Übergang zu stäbchenförmigen Micellen. Die Stäbchen wachsen schnell zu Gebilden an, deren Länge größer ist als der zwischenmicellare Abstand. In diesem Zustand liegt ein halbverdünntes System vor. Die Stäbchen verhalten sich wie Polymerketten; Verhakelungen und Verschlaufungen treten auf. Es kann zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks kommen, weil das System einen Zustand anstrebt, in dem keine Kugelmicellen und somit auch keine Stäbchenenden mehr vorliegen sollten (Abb. 2).

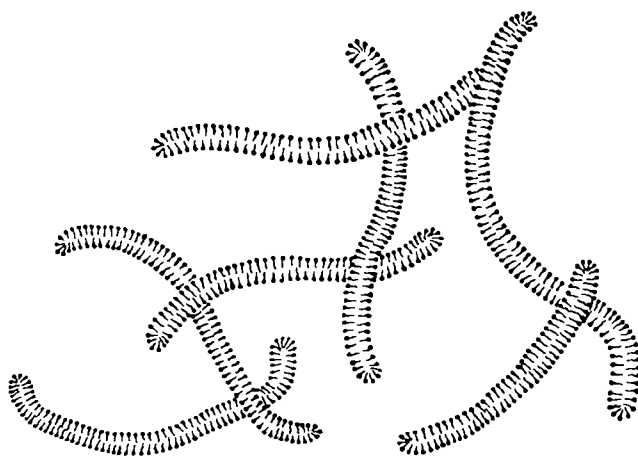


Abb. 2. Schematische Darstellung eines Netzwerks aus stäbchenförmigen Micellen in einer viskoelastischen Tensidlösung.

Erst vor kurzem ist es *Hirata et al.* gelungen, elektronenmikroskopische Aufnahmen vom Netzwerk in einer viskoelastischen Lösung zu erhalten^[3c]. Die Bilder machen deutlich, daß die Stäbchenmicellen sehr starr sein können, ihr Krümmungsradius kann über 1000 Å groß werden. Ein solches Netzwerk weist Überieelastizität auf: Da jede Deformation zu einer Vorzugsorientierung der einzelnen Äste in diesem Netzwerk führt, nimmt durch die Deformation die Ordnung im System zu und damit die Entropie ab; das Bestreben des Systems, seine Entropie zu erhöhen, d. h. den Ausgangszustand wiederherzustellen, macht sich makroskopisch als Elastizität bemerkbar. Mit der Deformation ist das Auftreten einer starken Doppelbrechung verknüpft^[4]. Das Tensidnetzwerk ist jedoch nicht so stabil wie das aus Polymerketten gebildete Netzwerk z. B. in Gummis; es handelt sich vielmehr um Netzwerke, die temporär durch Verschlaufungen stabilisiert werden^[5].

Jede Spannung, die im System durch Deformation erzeugt wird, relaxiert mit einer für das System charakteristischen Zeitkonstante. In physikalisch vernetzbaren Netzwerken wird diese Zeitkonstante durch Diffusionsprozesse bestimmt. Bei Tensidnetzwerken kann die Relaxation auch im Auseinanderbrechen einzelner Stäbchen begründet

sein. Wie schon erwähnt, handelt es sich um ein temporäres Netzwerk, in dem Zusammenbrechen und erneuter Aufbau des Netzwerks durch Brownsche Molekularbewegungen das Strukturbild des Systems bestimmen. Das dynamische Verhalten eines derartigen Netzwerks wird durch die Struktur-Relaxationszeit τ_s charakterisiert. In Systemen mit viskoelastischem Verhalten kann diese Relaxationszeit bis zu 10 s betragen (in Einzelfällen ist sie noch länger). Die Relaxationszeit eines Systems kann um mehrere Größenordnungen verkürzt werden, indem man bestimmte Substanzen zusetzt, ohne daß dabei das System seine auf dem Vorliegen eines Netzwerks beruhenden Eigenschaften verliert. Dieser Umstand wird im Abschnitt 3.1 behandelt.

Wirkt auf das System eine Scherkraft kürzere Zeit als τ_s , so zeigt es vorwiegend elastisches Verhalten, während bei analogen Experimenten mit längerer Scherbeanspruchung viskose Eigenschaften in den Vordergrund treten. Viskoelastische Tensidlösungen haben keine Fließgrenze. Dies ist leicht an den im System vorhandenen Luftblasen zu beobachten, die sich in der unbewegten Lösung langsam nach oben bewegen. Während sie in Wasser in wenigen Sekunden mehrere Zentimeter aufsteigen, benötigen sie in viskoelastischen Lösungen für die gleiche Strecke mitunter mehrere Stunden. Es sollte an dieser Stelle jedoch erwähnt werden, daß auch Tensidsysteme mit einer Fließgrenze bekannt sind. In solchen Systemen bleiben die Luftblasen an ihren Ort gebunden; es tritt keine Wanderung auf.

Die elastischen Eigenschaften eines Netzwerks aus Stäbchenmicellen können durch einen Elastizitäts- oder Schermodul G_0 charakterisiert werden. Dieser ist definiert als die Kraft, die auf eine Fläche eines kubischen Volumenelements wirkt, wenn dieses Volumenelement eine Deformation erfährt. Der Schermodul hat die Dimension eines Drucks und wird normalerweise in der SI-Einheit Pascal angegeben. Sein Wert ist vor allem eine Funktion des Tensidvolumenbruchs. Weitgehend unabhängig ist er dagegen von Parametern wie Salzkonzentration, Temperatur, Art und Kettenlänge des Tensids^[6]. Solange sich das System im viskoelastischen Bereich befindet, beeinflussen diese Parameter den Schermodul G_0 kaum. Einen weitaus stärkeren Einfluß haben sie dagegen auf τ_s . Die Nullviskosität in viskoelastischen Systemen ist gegeben durch das Produkt von G_0 und τ_s und ist somit von den genannten Parametern abhängig. Ähnliches gilt für den Schermodul von Polymernetzwerken, der unabhängig vom Molekulargewicht der Makromoleküle ist, wenn sich diese überlappen und wenn es sich um eine halbverdünnte Lösung handelt^[7].

Der Modul ist weiterhin abhängig von der Zahl der Verschlaufungen, dagegen unabhängig von der Zahl der freien Kettenenden im Netzwerk. Eine 100 mM viskoelastische Tensidlösung hat einen Schermodul von etwa 10^4 mPa. Die Schermodule für Polymerlösungen mit dem gleichen Volumenanteil an Polymermolekülen haben ähnliche Werte. Da die Scherbeanspruchung durch den Modul des Systems und die Deformation bestimmt wird, ist es einsichtig, daß die Rückstellkräfte in gescherten viskoelastischen Lösungen sehr groß werden können. Der Schermodul ist mit dem Volumenbruch ϕ gemäß (a) verknüpft.

$$G_0 \approx \phi^{2.3} \quad (a)$$

Nach den Theorien zu diesen Netzwerken ist G_0 direkt proportional zur Zahl der Verschlaufungen c [Gl. (b), $k = \text{Boltzmann-Konstante}$]^[8].

$$G_0 \approx ckT \quad (b)$$

Viskoelastische Netzwerke können auch bei extrem geringen Tensidkonzentrationen entstehen; sie wurden bei Volumengehalten von weniger als 0.1% Tensid beobachtet. In diesen Systemen liegen sowohl der tensidische Kohlenwasserstoff als auch das Wasser als kontinuierliche Phasen vor. Sie sind damit Beispiele für bikontinuierliche Phasen mit einem extrem kleinen Kohlenwasserstoff/Wasser-Verhältnis. Das Netzwerk kann bis zu einem bestimmten Grad durch weitere Kohlenwasserstoffmoleküle aufgeweitet werden, und die Ladungsdichte der Stäbchenmicellen kann variiert werden, ohne dabei die Netzstruktur zu zerstören.

3. Zusammenbrechen der Elastizität

3.1. Solubilisation von Alkohol

Durch Zugabe einer Tensidlösung zu einer zweiten kann eine viskoelastische Tensidlösung erhalten werden, und durch Zusatz einer dritten Komponente können dann die viskoelastischen Eigenschaften häufig wieder zerstört werden^[9].

Werden z.B. 0.5 mL Pentanol zu 100 mL der in Abschnitt 2 beschriebenen viskoelastischen Lösung gegeben, verschwindet die Viskoelastizität, sobald die beiden Lösungen vermischt werden. Obwohl die Elastizität des Systems vollständig verschwunden ist, und die Lösung wieder ein Fließverhalten wie Wasser oder eine gewöhnliche Tensidlösung aufweist, ist die mikroskopische Situation ziemlich kompliziert. Eine Vielzahl von Streuexperimenten an solchen Systemen zeigten, daß nach der Zugabe des Alkohols weiterhin ein Netzwerk aus Tensidmolekülen in kaum veränderter Form vorliegt. Der Alkohol beeinflusst also die Struktur-Relaxationszeit, ohne dabei auf die Struktur des Netzwerks einen großen Einfluß zu haben. Der größte Teil des Alkohols wird nicht an das Netzwerk gebunden, sondern liegt molekular gelöst in der kontinuierlichen Wasserphase vor^[10]. Diese Alkoholmoleküle wirken als Gleitmittel und beschleunigen dadurch das Auseinanderbrechen und Wiederentstehen des Netzwerks; dies verkürzt die Struktur-Relaxationszeit um drei bis vier Größenordnungen^[11].

Bei normaler Behandlung der Lösung wird das Netzwerk nun nicht mehr deformiert, so daß auch keine Elastizität beobachtet wird. Wenn man solche Lösungen jedoch hohen Schergeschwindigkeiten aussetzt, treten Deformationskräfte wieder auf, und es ist möglich, das Netzwerk zu orientieren, was sich in Strömungsdoppelbrechung zeigt. Einige der amphiphilen Alkoholmoleküle werden auch an der micellaren Grenzfläche adsorbiert. Ihr hydrophober Charakter ist gering, und sie können daher schnell adsorbieren und desorbieren, wenn eine neue hydrophobe Grenzfläche gebildet wird. Dies ist der Grund, warum sie bei der Beschleunigung dynamischer Prozesse in micellaren Lösungen so wirksam sind.

3.2. Solubilisierung von Kohlenwasserstoff

In Abschnitt 3.1 wurde gezeigt, wie es möglich ist, das Netzwerk scheinbar zu zerstören, in Wirklichkeit aber nur den elastischen Effekt zu verringern. Es ist aber auch möglich, das Netzwerk tatsächlich zu zerstören. Dies kann sogar viel spektakulärer sein, weil zur Zerstörung oft bereits weniger zugefügte Moleküle pro Molekül Tensid genügen als bei der Solubilisierung von Alkohol, bei der das Pentanol/Tensid-Verhältnis etwa 8/1 war.

Tensidlösungen haben im allgemeinen das Bestreben, einen bestimmten Anteil Kohlenwasserstoff zu solubilisieren. Tensidsysteme mit stäbchenförmigen Micellen sind imstande, weitaus größere Kohlenwasserstoffanteile zu solubilisieren, als solche mit kugelförmigen Micellen^[9]. Bei Kohlenwasserstoffen mit einer geringeren Kettenlänge als der des Tensidmoleküls hat das Kohlenwasserstoff/Tensid-Verhältnis in einer gesättigten Lösung etwa den Wert eins. Bei Systemen mit kugelförmigen Micellen ist das Sättigungsverhältnis normalerweise eine Größenordnung kleiner.

Bei genauer Beobachtung des Netzwerks während der Solubilisierung von immer mehr Kohlenwasserstoff stellt man einen Übergang zu kugelförmigen Aggregaten fest, noch lange bevor die Lösung mit Kohlenwasserstoff gesättigt ist. Die Situation ist in Abbildung 3 skizziert.

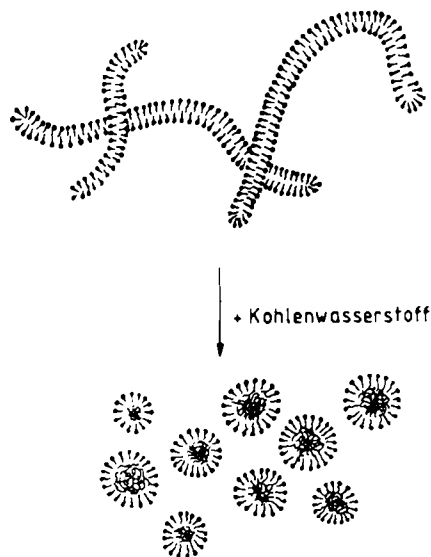


Abb. 3. Illustration der Transformation von stäbchenförmigen Micellen zu kugelförmigen Strukturen durch Solubilisierung eines Kohlenwasserstoffs in der Tensidlösung.

Der Übergang vom Netzwerk zu kugelförmigen Aggregaten kann leicht durch Lichtstreuexperimente verfolgt werden. Typische Ergebnisse zeigt Abbildung 4. Bei gleicher Tensidkonzentration im System ist die Lichtstreuintensität proportional zum Volumenanteil der streuenden Partikel. Stäbchenförmige Partikel weisen eine sehr hohe Streuintensität R_θ auf. Sie ist 1000mal größer als die Streuintensität von Wasser, auch wenn die Lösungen makroskopisch transparent sind. Der Volumenanteil ist bei kugelförmigen Micellen, wie sie bei der Transformation gebildet werden, weitaus geringer – im Extremfall beträgt das Volumenverhältnis von Stäbchen zu Kugeln 10:1 bis 100:1. Aus diesem Grund führt die Transformation zu einem star-

ken Abfall der Lichtstreuintensität. In der Auftragung (Abb. 4) kann man für jeden Kohlenwasserstoff die Grenzkonzentration erkennen, bei der das Netzwerk zusammenbricht. Die Transformation kann bei einem Kohlenwasserstoff/Tensid-Verhältnis von 0.1/1 bereits abgeschlossen sein.

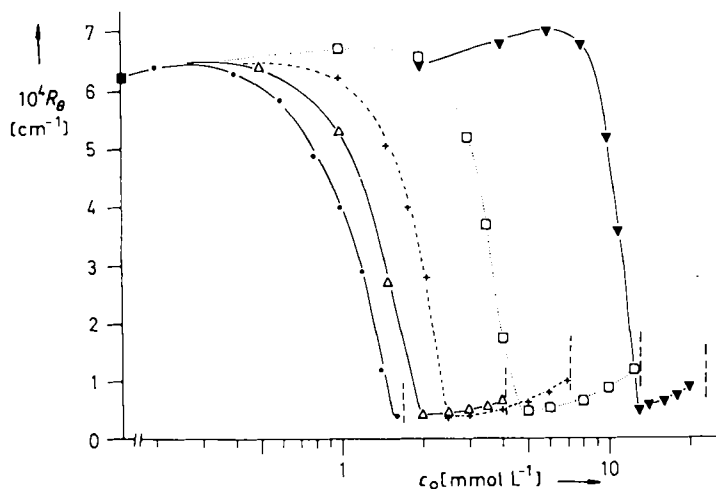


Abb. 4. Auftragung der Lichtstreuintensität R_θ einer Mischung aus einer 10 mM Trimethyl(tetradecyl)ammoniumsalicylatlösung und einer 10 mM Natriumbromidlösung gegen die Konzentration c_0 des solubilisierten Kohlenwasserstoffs. Es wurden folgende Kohlenwasserstoffe verwendet ($T=25^\circ\text{C}$): ● = Tetradekan; Δ = Dodekan; + = Decan; □ = Octan; ▼ = Hexan. Die gestrichelten senkrechten Linien markieren Phasengrenzen (Maximum der Solubilisierungskapazität ist erreicht). Das Zusammenbrechen der stäbchenförmigen Micellen verschiebt sich mit abnehmender Kettenlänge des Kohlenwasserstoffs zu höheren Kohlenwasserstoffkonzentrationen.

Mit dem Zusammenbruch des Netzwerks verschwinden auch die viskoelastischen Eigenschaften, und die Lösung verhält sich wie eine normale newtonsche Flüssigkeit mit einer schernunabhängigen Viskosität und einer Viskosität wie der von Wasser. Die Solubilisierung von Kohlenwasserstoffen in einer Tensidlösung nimmt jedoch wegen deren geringer Löslichkeit in Wasser einige Zeit in Anspruch. Mehrstündiges Rühren kann notwendig sein, abhängig von der Kettenlänge des Kohlenwasserstoffs, damit eine Solubilisierung eintritt. Dies erschwert eine Demonstration des Zusammenbruchs der Viskosität; es ist aus diesem Grund geschickter, die Lösung bereits vor der Demonstration vorzubereiten. Das Experiment zeigt deutlich, daß das Aggregationsverhalten der Tensid- und Kohlenwasserstoffmoleküle bestimmten Anordnungszwängen unterliegt, die zur Bildung unterschiedlich micellarer Formen führen.

Erklären läßt sich der beobachtete Übergang folgendermaßen: Das Kohlenwasserstoffmolekül, das keine polare Kopfgruppe aufweist, wird im Inneren der stäbchenförmigen Micelle solubilisiert (Abb. 5); die Transformation kann nun mit einem geometrischen Modell beschrieben werden. Die Kopfgruppen der Tensidmoleküle sind mit einem Packungsparameter von $p = (a_h l) / v = 2$ (l = Länge der Alkylkette im Tensid; v = Volumen der Alkylkette) in den Stäbchen enger angeordnet, als es bei Kugelmicellen der Fall wäre. Mit der Solubilisierung des Kohlenwasserstoffs nimmt der Querschnitt der Stäbchen zu. Sobald das Stäbcheninnere eine Größe erreicht hat, bei der derselbe Packungsparameter $p=2$ in kugelförmigen Partikeln realisiert werden kann, findet der Übergang statt. Da aus einem einzelnen Stäbchen mehrere kugelförmige Aggregate entste-

hen, ist die Entropiezunahme die Triebkraft der Transformation.

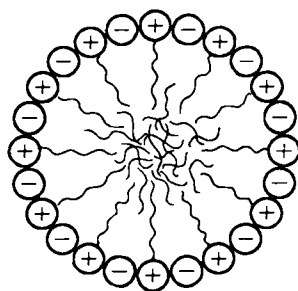


Abb. 5. Schematische Darstellung eines Mikroemulsionströpfchens. Der größte Teil des solubilisierten Kohlenwasserstoffs befindet sich im Innern der Micelle, die von Tensidmolekülen gebildet wird. Der Kohlenwasserstoff dringt zum Teil in die micellare Grenzfläche ein.

Abbildung 4 zeigt weiterhin, daß die Transformation des Netzwerks zu kugelförmigen Micellen durch kürzere Kohlenwasserstoffe erst bei höheren Konzentrationen oder im Extremfall überhaupt nicht ausgelöst wird. Der Grund hierfür ist, daß die kleineren Kohlenwasserstoffmoleküle leichter die Grenzschicht aus Tensidmolekülen durchdringen können und deshalb nicht auf das Innere der Micellen beschränkt sind. Deshalb wird das Netzwerk in diesem Fall durch Solubilisation nicht zerstört, wohl aber durch den Einbau von Kohlenwasserstoffmolekülen aufgeweitet. Dieses Verhalten führt zu den typischen bikontinuierlichen Phasen^[12]. Solche Systeme weisen einige bemerkenswerte Eigenschaften auf: Sie sind gering viskos, was darauf zurückzuführen ist, daß die zugrundeliegende Struktur sehr leicht reversibel verformbar ist, also dynamischen Charakter aufweist. Es liegt weiterhin keine geometrische Ordnung vor; durch einen Tensidfilm, der die Kohlenwasserstoffphase von der Wasserphase trennt, werden topologische Strukturmuster erzeugt.

Aus Abbildung 4 wird darüber hinaus klar, daß beim Abschluß der Transformation keineswegs eine Sättigung der micellaren Lösung mit dem Kohlenwasserstoff erreicht ist, sondern daß die gebildeten kleinen Tröpfchen nun anwachsen. Bei günstigsten Voraussetzungen für die Solubilisation können die Durchmesser der Kugeln bis zu 1000 Å erreichen. Extrem hohe Werte wurden von *Strey et al.* beschrieben^[12b]. Abbildung 5 ist eine schematische Darstellung von Kugelmicellen. Durch Variation der äußeren Bedingungen können die Kugelradien von 20 bis 500 Å kontinuierlich verändert werden. Für immer größer werdende Tröpfchen wird es zunehmend schwieriger, zwischen thermodynamisch stabilen Mikroemulsionströpfchen und instabilen Emulsionströpfchen zu unterscheiden.

4. Von trüben zu klaren Lösungen durch Solubilisation von Kohlenwasserstoffen

4.1. Vom kondensierten Netzwerk zu kugelförmigen Micellen

Falls mehr Kohlenwasserstoff zur Tensidlösung gegeben wird als diese solubilisieren kann, wird eine trübe Emulsion gebildet, die sich nach einer gewissen Zeit deutlich in zwei makroskopische Phasen trennt. Dies ist allgemein be-

kannt. Liegt nun ein Netzwerk im System vor, wird das Verhalten komplizierter.

Lösungen dieser Art trennen sich meist dann in zwei makroskopische Phasen, wenn Salz im Überschuß zugegeben oder die Ladung der Stäbchen durch hydrophobe Gegenionen neutralisiert wird. Die Trennung in zwei Phasen entspricht thermodynamisch einer Kondensation des Netzwerks. Wir erhalten eine verdünnte und eine konzentrierte Phase, wie in Abbildung 6 gezeigt wird.

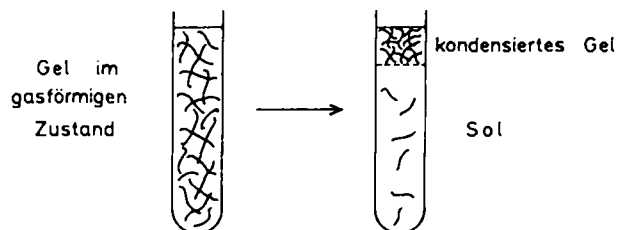


Abb. 6. Schematische Darstellung des Übergangs eines viskoelastischen Netzwerks vom „Gaszustand“ in einen kondensierten Zustand und ein Sol.

In der Literatur wird bei einer solchen Phasentrennung von Koacervation gesprochen^[13]. Sie beruht auf verstärkten attraktiven Kräften zwischen den Ästen des Netzwerks. Eine Verstärkung der Anziehung resultiert auch bei der Solubilisation von Kohlenwasserstoffen. Koacervation wird also manchmal bei der Solubilisation eines Kohlenwasserstoffs beobachtet. Ein derartiges Beispiel ist in Abbildung 7 skizziert.

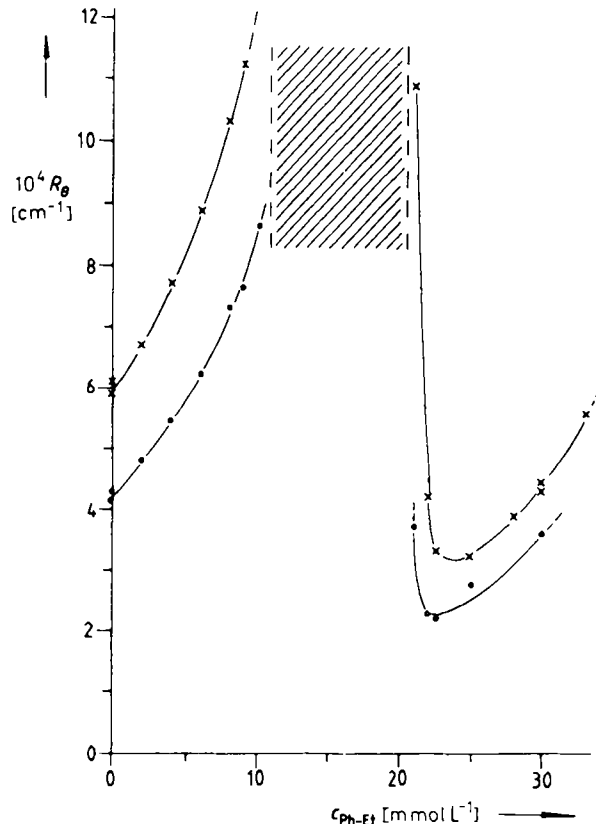


Abb. 7. Lichtstreuexperimente während der Solubilisation von Ethylbenzol in einer Lösung aus 10 mM CTAB und 10 mM NaSal ($T=25^\circ\text{C}$). Das trübe Zweiphasengebiet ist schraffiert. Verwendete Symbole: $\times = R_9^{0-7}$, $\circ = R_9^{180}$; die gestrichelten senkrechten Linien sind Phasengrenzen.

Während der Zugabe von Ethylbenzol zur Ausgangslösung tritt eine Trübung auf; es bilden sich zwei Phasen. Wird die Kohlenwasserstoffzugabe fortgesetzt, verschwindet die Trübung, das System wird wieder transparent und hat eine weitaus geringere Streuintensität als die Ausgangslösung. Die Erklärung: Das kondensierte Netzwerk hat einen Stäbchen-Kugel-Übergang durchgeführt, und die attraktiven Kräfte zwischen den kleineren Kugeln sind nicht groß genug, um eine Phasentrennung zu induzieren.

4.2. Von lamellaren Phasen zu Mikroemulsionen

Dieser Abschnitt stellt an einem Beispiel weitere zweiphasige Systeme vor, die durch Solubilisation in ein Einphasensystem umgewandelt werden.

Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt, haben stäbchenförmige Micellen eine relativ große Kapazität zur Solubilisation von Kohlenwasserstoffen. Stäbchenförmige Micellen können durch Zugabe von Alkoholen mittlerer Kettenlänge wie Decanol zu Tensidlösungen mit kugelförmigen Micellen aus ionischen oder nichtionischen Tensiden erhalten werden. Bei einem bestimmten, für das Tensid charakteristischen Alkohol/Tensid-Verhältnis werden dann Stäbchen gebildet. Wird das Alkohol/Tensid-Verhältnis vergrößert, tritt wieder eine Phasentrennung auf. Dies ist möglicherweise auf eine Koacervation wie in Abschnitt 4.1 besprochen zurückzuführen.

Bei der konzentrierteren der beiden Phasen kann es sich auch um eine lamellare flüssigkristalline Phase handeln^[14]. Es gibt wieder Bereiche einer trüben zweiphasigen Lösung, die durch Solubilisation eines Kohlenwasserstoffs in eine einphasige isotrope Lösung überführt werden kann. Ergebnisse für einen Spezialfall zeigt Abbildung 8. Hier nimmt die Sättigungskonzentration des Kohlenwasserstoffs bis zum Auftreten der flüssigkristallinen Region kontinuierlich mit dem Alkohol/Tensid-Verhältnis zu. Das Beispiel zeigt weiterhin, daß es für die Herstellung von Systemen mit großem Kohlenwasserstoff/Tensid-Verhältnis vorteilhaft ist, von Tensidsystemen auszugehen, die im verdünnt-

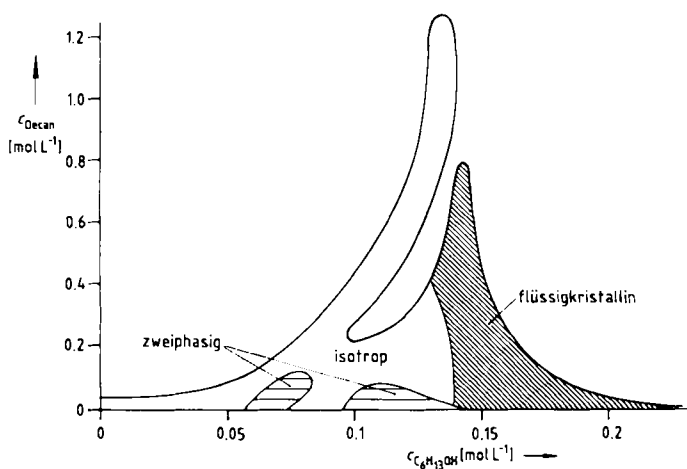


Abb. 8. Abhängigkeit der Solubilitätskapazität einer 0,1 M Tensidlösung aus Dimethyl(tetradecyl)aminoxid für Decan von der Hexanolkonzentration bei $T = 20^\circ\text{C}$. In dem Bereich des binären Systems, in dem sich eine flüssigkristalline Phase mit der micellaren Lösung im Gleichgewicht befindet, ist die Kapazität weitaus größer als in der isotropen Region. Die flüssigkristalline Phase wird jedoch durch die Solubilisation in die isotrope Phase umgewandelt.

ten binären System lamellare flüssigkristalline Phasen bilden. In solchen Systemen kann das Verhältnis Kohlenwasserstoff/Tensid Werte von über 10/1 erreichen.

Einer der entscheidenden Parameter für die Solubilisation von Kohlenwasserstoffen in Tensidlösungen ist die Krümmung der Grenzfläche in der micellaren Anordnung^[15]. Der Krümmungsradius nimmt von der Kugelmicelle über die Stäbchenmicelle bis zur lamellaren Phase zu, und dasselbe gilt für die Kapazität zur Solubilisation.

5. Inverse Systeme: Zusammenbrechen der Leitfähigkeit mit zunehmendem Wassergehalt im System

In den bisherigen Beispielen war das Tensid stets in Wasser gelöst. Einige Tenside, insbesondere doppelkettige Systeme, lösen sich jedoch ebenso gut in organischen Lösungsmitteln wie Octan, vor allem bei Anwesenheit geringer Anteile Wasser. Man kann also davon ausgehen, daß auch in diesen Systemen Phänomene auftreten, die mit Netzwerken und Strukturtransformationen verknüpft sind.

D. F. Evans et al. haben gezeigt, daß Didodecyldimethylammoniumbromid in organischen Lösungsmitteln löslich ist^[16]. In Gegenwart von weniger als 10% Wasser weist dieses System eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf. Wird der Wasseranteil im System auf 40% erhöht, was nur bei manchen Lösungsmitteln möglich ist, nimmt die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen ab (Abb. 9).

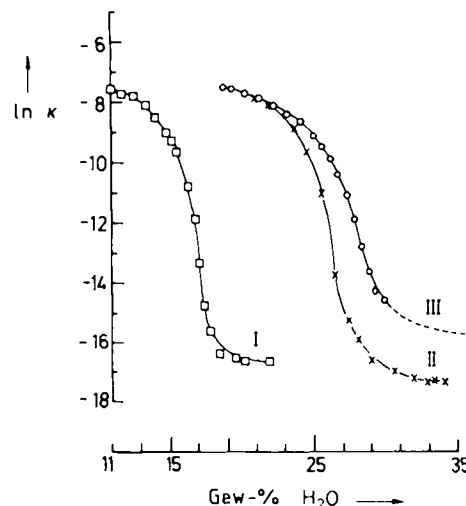


Abb. 9. Zusammenbruch der elektrischen Leitfähigkeit κ einer Mikroemulsion aus Didodecyldimethylammoniumbromid und Wasser in Kohlenwasserstoffen mit zunehmendem Wassergehalt [16]. Verwendete Kohlenwasserstoffe: I = Octan; II = Decan; III = Dodecan.

Dies ist ein sehr überraschender Effekt, da wir von einem Kohlenwasserstoff mit sehr niedriger Dielektrizitätskonstante als Lösungsmittel ausgehen und zu wasserreichen Lösungen übergehen. Genauere Untersuchungen haben ergeben, daß es sich um eine Situation analog der in Abschnitt 2 geschilderten handelt. Wir haben es hier mit dem inversen Fall zu tun: Die organische Phase ist die Bulkphase, das Wasser und das Tensid bilden kontinuierliche Kanäle, die den Stromtransport ermöglichen. Während im viskoelastischen System mit Wasser als Lösungs-

mittel das Netzwerk durch die Solubilisation eines Kohlenwasserstoffs zerstört wurde, bricht nun das Netzwerk in der organischen Phase durch Zugabe von Wasser zusammen. Mit der Transformation der Wasserkanäle in kugelförmige Wassertröpfchen verschwinden die leitenden Kanäle und damit die Leitfähigkeit. Der Grund für den Übergang von Netzwerken zu isolierten Kugeln ist im normalen wie im inversen Fall derselbe.

6. Starke pH-Änderungen durch Zusammenfügen zweier neutraler Tensidlösungen

Wenn man zwei neutrale Tensidlösungen mischt, erwartet man gewöhnlich keine Lösung, die sauer oder basisch reagiert. Dieses Verhalten wurde jedoch beobachtet, und ein derartiges System wird im folgenden beschrieben.

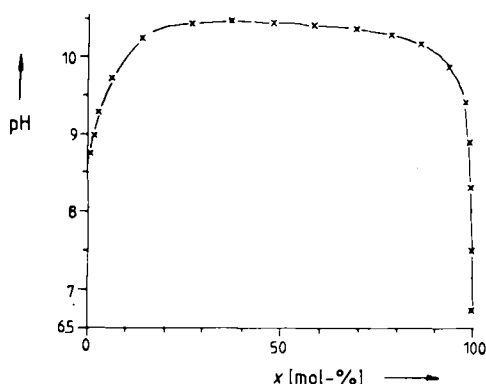


Abb. 10. Auftragung des pH-Werts von Tensidlösungen aus den beiden Tensiden $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2O$ und $C_9F_{19}COONMe_4$ gegen das Mischungsverhältnis. x = Molenbruch des Perfluornonanoats. Die Gesamtkonzentration ist 25 mM.

In Abbildung 10 ist der pH-Wert einer Mischung aus 100 mM Lösungen von Perfluornonanoat und Dimethyl(tetradecyl)aminoxid gegen den Molenbruch des Perfluornonanoats aufgetragen. Die Lösung der Perfluorverbindung ist neutral, die des Aminoxids schwach basisch, was auf die Basizität des Sauerstoffatoms zurückzuführen ist. In der Mischung ist der pH-Wert jedoch deutlich höher.

Ein ähnlicher Effekt wird auch bei anderen Kombinationen beobachtet^[17]. Das Perfluornonanoat kann durch andere anionische Tenside und das Aminoxid durch andere Amine oder Alkylethoxyamine ersetzt werden. Der Effekt tritt immer dann auf, wenn ein anionisches Tensid mit einem schwach basischen Tensid zusammengefügt wird. Ursache für ihn ist die Veränderung der Basizität der Aminoxidgruppe durch benachbarte negative Ladungen. Die beiden Tensidarten bilden gemischte Micellen, in denen das Aminoxid von negativen Ladungen umgeben ist. Die kombinierten elektrischen Felder dieser Ladungen vergrößern die Basizität der N–O-Gruppen, die durch Wasser unter Freisetzung von OH-Ionen protoniert werden.

Die Tatsache, daß sich pK_{a1} und pK_{a2} einer zweibasigen Säure stark unterscheiden, ist letztlich auch auf diesen Effekt negativer Ladungen zurückzuführen.

Der bereits von Rosen et al.^[18] beschriebene Effekt kann zur Bestimmung elektrischer Felder in elektrischen Doppelschichten micellarer Aggregate herangezogen werden,

indem man Farbindikatoren in die Micellen einbaut. Er ist auch die Ursache für ein erstaunliches Phänomen bei Perfluorcarbonsäuren^[19]:

Perfluorcarbonsäuren sind starke Säuren und liegen daher als Monomere vollständig dissoziiert vor; Micellen aus Perfluorcarbonsäuren enthalten jedoch praktisch nur undissoziierte Moleküle^[20]. Bei Perfluoralkylsulfonsäuren jedoch ist dies nicht der Fall. Die Protonierung der Carboxygruppe im micellaren Zustand ist vermutlich auf den Anstieg der Säurekonstante durch die Bildung micellarer Aggregate zurückzuführen. Die pK_s -Werte der Säuren steigen in den Aggregaten ungefähr auf den pH-Wert der Lösung, und dies genügt, um eine Protonierung der micellaren Carboxylate hervorzurufen.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich folgender Schluß ziehen: Strukturelle Veränderungen micellarer Grenzflächen können die pK_s -Werte von eingebauten Molekülen drastisch beeinflussen.

7. Das „Gelieren“ von Kohlenwasserstoffen durch Tenside

Pentan und Hexan sind flüchtige Kohlenwasserstoffe mit einer niedrigen Viskosität. Durch Zugabe von etwas Tensid können aus diesen Kohlenwasserstoffen transparente isotrope Gele mit viskoelastischen Eigenschaften hergestellt werden, deren Fließgrenze hoch genug ist, um ein Fließen aufgrund der Schwerkraft zu verhindern.

Abbildung 11 zeigt ein derartiges System. Ein Gefäß mit dem Kohlenwasserstoffgel wurde auf den Kopf gestellt; man kann es mehrere Stunden in dieser Position belassen, ohne eine Bewegung des Gels zu beobachten. Systeme dieser Art können bis zu 99.5% aus dem Kohlenwasserstoff

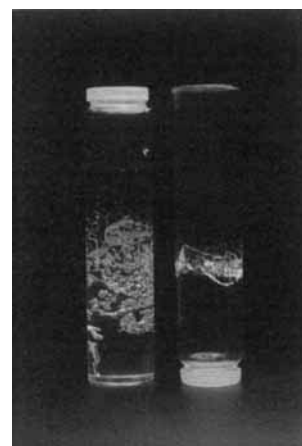


Abb. 11. Transparente Kohlenwasserstoffgele; einmal das Gefäß in der „upside-down“-Position zur Demonstration der Geleigenschaften. Das Gel besteht zu 99% aus Pentan. Als Tensid wurde Natriumdodecylsulfat (SDS) verwendet.

bestehen; der Rest setzt sich aus Wasser und dem Tensid zusammen. Zur Herstellung dieser Systeme ist ein bestimmter Ablauf erforderlich, da sie nicht automatisch durch einfaches Auflösen oder Emulgieren der wäßrigen Tensidlösung in einer relativ großen Kohlenwasserstoffmenge entstehen. Eine spontane Bildung aus allen drei Komponenten gelingt auch bei Verwendung schnell laufender Emulsionsrührer nicht. Vielmehr wird durch sehr

starke mechanische Beanspruchung eher der Zusammenbruch eines auf andere Art erhaltenen Gelsystems auslöst.

Gelsysteme wurden erstmals von *Lissant* erwähnt^[21]. *G. Platz* und *G. Ebert* erforschen intensiv diese Systeme^[22]. Dabei versuchten sie auch die Kohlenwasserstoffmenge zu bestimmen, die von einer vorgegebenen Menge Tensidlösung in den Gelzustand überführt werden kann. Bei diesen Arbeiten wurden Kohlenwasserstoffe und Tenside sowie die Tensidkonzentration variiert. Darüber hinaus wurden die elastischen Eigenschaften der Systeme als Funktion von deren Zusammensetzung untersucht. Dabei ergab sich, daß im Gel Polyeder vorliegen, deren Seitenwände aus Tensidmolekülen bestehen und die mit Kohlenwasserstoff gefüllt sind; das Wasser befindet sich in den schmalen Zwischenräumen zwischen den Polyedern. Der Aufbau der Gele gleicht der Polyederstruktur von Schäumen. Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß Wasser als kontinuierliche Phase im System vorliegt. Sie bestätigen den oben beschriebenen strukturellen Aufbau.

Die Polyederstruktur kann unter dem Mikroskop sichtbar gemacht werden, wenn das Gel auf dem Objektträger mit etwas Wasser verdünnt wird (Abb. 12). Dadurch wird die Filmdicke vergrößert, auf die Größe der einzelnen Polyederbausteine hat dieser Prozeß aber keinen Einfluß. Deutlich zu erkennen ist die Polydispersität im System; der durchschnittliche Radius eines Polyeders beträgt etwa 5 µm. Zur Kontrastverstärkung können die Wasserschichten mit wasserlöslichen Farbstoffen angefärbt werden.

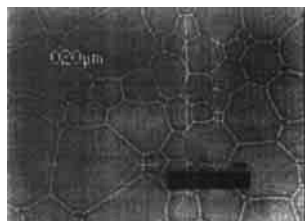


Abb. 12. Mikroaufnahme eines Kohlenwasserstoffgels. Der Winkel, unter dem sich zwei Tensidschichten treffen, beträgt durchwegs 120°. Die Angabe „0,20 µm“ bezieht sich auf den Abstand der beiden senkrechten Linien.

Gele sind besonders transparent, wenn der Wassergehalt im System sehr niedrig gehalten wird und wenn der Brechungsindex der Tensidlösung dem des Kohlenwasserstoffs angepaßt wurde. Zur Gelherstellung muß vom gelösten Tensid ausgegangen werden. Gut geeignet sind insbesondere Tensidlösungen mit einer Zusammensetzung zwischen der hexagonalen flüssigkristallinen und der lamellaren Phase. Kleine Mengen des Kohlenwasserstoffs können zu ebenso kleinen Mengen der Tensidlösung gegeben werden; das so erhaltene konzentrierte Gel kann dann durch kontinuierliche Kohlenwasserstoffzugabe verdünnt werden.

Thermodynamisch gesehen handelt es sich bei den Gelsystemen im Endzustand vermutlich um zweiphasige Systeme; dennoch gibt es eine obere Grenze für die Aufnahmefähigkeit des Systems. Wird diese Grenze überschritten, bildet sich ein Überstand an Kohlenwasserstoff.

Läßt man ein Gelsystem über einen längeren Zeitraum stehen, so bildet sich ebenfalls ein Überstand, der sich im Gleichgewicht mit dem Gel befindet. In diesem Zustand ist das Gel fließfähig und weist keine Fließgrenze auf.

Wird dieses relativ niedrigviskose System nur einmal kräftig geschüttelt, geht es sofort wieder in den ursprünglichen hochviskosen Zustand über, in dem es dann wiederum lange Zeit stabil ist. Eine vollständige Auflösung des Gels wird dagegen erreicht, wenn es mit Ultraschall behandelt wird: Ein spontaner Zerfall in zwei Phasen setzt ein. Zur Gelherstellung können kationische, anionische und nicht-ionische Tenside verwendet werden. Bringt man ein Gel, das aus einem kationischen Tensid aufgebaut wurde, mit einem Gel aus einem anionischen Tensid zusammen, so zerfällt die Gelstruktur ebenfalls – wegen der gegenseitigen Neutralisierung der entgegengesetzt geladenen Tensidmoleküle. Kohlenwasserstoff tritt dabei aus beiden Systemen aus.

Die elastischen Eigenschaften der Gele können mit den Gleichungen beschrieben werden, die *Princen* ursprünglich für Schaumsysteme entwickelt hat^[23]. Die wesentlichen Parameter sind die Grenzflächenspannung und die Größe der Polyeder. Bei Scherbeanspruchung vergrößert sich die Oberfläche der Polyeder; die im System auftretende Rückstellkraft wirkt dem entgegen. *Princen* leitete für den Schermodul Gleichung (c) ab (σ = Grenzflächenspannung; R_{32} = mittlerer Tröpfchenradius).

$$G_0 = 1.769 \sigma \phi^{1/3} (\phi - 0.712) / R_{32} \quad (c)$$

Anhand des Polyedermodells ist es auch möglich, den Begriff Fließgrenze zu erklären. Ein System beginnt demnach zu fließen, wenn die Deformationskraft so groß ist, daß zwei benachbarte Volumenelemente ineinander übergehen können. Diese Situation ist in Abbildung 13 dargestellt.

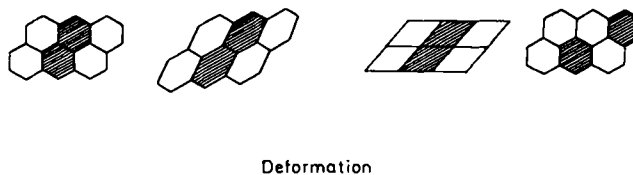


Abb. 13. Schematische Darstellung zur Definition der Fließgrenze. Das Fließen des Systems besteht in der Umorientierung der hexagonalen Zellen.

Platz, *Ebert* und *Rehage* haben gezeigt, daß die experimentell ermittelten elastischen Größen und Fließgrenzen gut mit den theoretischen Voraussagen übereinstimmen^[24]. Eines der bemerkenswertesten Merkmale dieser Kohlenwasserstoffgele ist die Tatsache, daß der Kohlenwasserstoff keine kontinuierliche Phase bildet, obwohl das System zu über 99% aus ihm besteht. Der gesamte Kohlenwasserstoff befindet sich in den kleinen polyedrischen Grundbausteinen, die durch dünne Wasserschichten voneinander getrennt sind.

In diesem Zusammenhang erscheint die Frage nach der Existenz inverser Gele interessant, d. h. nach Systemen, die zu 99% aus Wasser bestünden und wenig Tensid sowie Kohlenwasserstoff enthielten. Das Wasser wäre in polyedrischen Zellen eingeschlossen, und der Kohlenwasserstoff würde die kontinuierliche Phase bilden. Es gibt Hinweise darauf, daß die L_3 -Phase im Phasendiagramm von Alkylpolyglycolethern ein derartiges System ist.

B. Lindman et al. konnten zeigen, daß sich in der L_3 -Phase das Tensid kontinuierlich durch das gesamte System zieht, auch wenn der Tensidanteil sehr gering ist^[25].

In der L_3 -Phase liegen scheibchenförmige Aggregate vor, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden können. Auch bei Salzzusatz weisen solche Systeme nur eine geringe Leitfähigkeit auf.

8. Mikroemulsionsgele

Wir haben bisher gesehen, daß unter bestimmten Umständen sogar sehr kleine Anteile Tensid ausreichen, um sowohl Wasser als auch Kohlenwasserstoffe in den Gelzustand zu überführen. Daher ist es eigentlich nicht weiter erstaunlich, daß auch bei höherer Tensidkonzentration Gele gebildet werden. Im System Tensid-Wasser-Alkan tritt jedoch bei höherer Tensidkonzentration ein Gel mit sehr bemerkenswerten Eigenschaften auf. Der Volumenanteil von Wasser beträgt in diesem System gewöhnlich 50–60%, der Rest setzt sich aus Tensid und Kohlenwasserstoff zusammen, wobei der Anteil an Kohlenwasserstoff zwischen 0 und 30% liegt. Die Systeme sind optisch isotrop, transparent und erinnern in ihrer Konsistenz an Pudding. Ihre Fließgrenze ist groß genug, um auch größere Partikel mit hoher Dichte zu suspendieren (Abb. 14). Die faszinie-



Abb. 14. Ein Mikroemulsions- oder Brummigel mit Stahlkugeln, die in ihm suspendiert sind.

rendste Eigenschaft jedoch ist ihre Fähigkeit, einen Brummtönen zu erzeugen, wenn man mit einem weichen Gegenstand an das Probengefäß klopft. Bei Gefäßen mit einem Querschnitt von wenigen cm liegt der Ton im Frequenzbereich um 1000 Hz und fällt mit einer Zeitkonstante von etwa 1 s^{-1} ab. Alle anderen bisher erwähnten Systeme verhalten sich in dieser Hinsicht anders, obwohl es möglich ist, all diese Systeme zu deformieren und somit zu Oszillationen anzuregen. Die elastische Energie ist jedoch nach wenigen Oszillationen vollständig in Wärme umgewandelt, weil die Elastizität dieser Gelsysteme eine Entropieelastizität ist. Das Netzwerk wird deformiert und die Entropie dabei verringert. Wird die deformierende Kraft aufgehoben, schwingt das System in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Dabei kann das System einige Male über seinen Gleichgewichtszustand hinausschwingen, bevor es

ihn endgültig erreicht. Während dieser Relaxation wirkt auf die Systeme die Reibung vorübergleitender Lösungsmittelmoleküle, was zu Energieverlusten führt. Aus diesem Grund wird die gespeicherte Energie relativ schnell in Wärme umgewandelt.

In dem Gelsystem von Abbildung 14 liegt eine andere Situation vor, wie sich aus dem nur langsam abklingenden Ton leicht schließen läßt. Die Entropie kann nicht die Ursache der Elastizität sein, sondern diese hat vermutlich den gleichen Ursprung, den auch die bei Festkörpern wie Kristallen oder Gläsern auftretenden Schwingungen haben. Dort handelt es sich um Energieelastizität, d. h. Rückstellkraft entsteht, wenn ein Teilchen aus seiner Gleichgewichtslage gebracht wird.

Die ersten „Brummgele“ bestanden aus Alkylpolyglycol-ethern, Paraffinöl und Wasser. Phasen mit diesen besonderen Eigenschaften nennt man Mikroemulsionsgele. Es wurde vermutet, daß die Wasserstoffbrücken zwischen den Ethoxygruppen des Tensids und den Wassermolekülen eine wichtige Rolle spielen.

Die mikroskopischen Strukturen und die elastischen Eigenschaften dieser Gele wurden intensiv untersucht^[26]. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen kugelförmige Aggregate mit Dimensionen um 300 Å. Die Größe stimmt mit der durch SAXS-Messungen (Kleinwinkelröntgenstreuungsmessungen) erhaltenen überein. Diese Daten lassen den Schluß zu, daß im System eine dichteste Packung von kugelförmigen Aggregaten vorliegen muß; die Kugeln sind mit dem Kohlenwasserstoff gefüllt, und Wasser bildet die kontinuierliche Phase^[26c].

Die SAXS-Messungen zeigen einen starken Korrelationspeak, geben aber keinen Hinweis auf das Vorliegen einer weitreichenden Ordnung. Es handelt sich daher um eine Mikroemulsionsphase, gebildet aus kugelförmigen Partikeln, die so dicht gepackt sind, daß keine Translationsbewegung mehr möglich ist. Das System scheint zu einem Glas erstarrt zu sein.

Systeme mit analogen Eigenschaften wurden kürzlich von H. Hoffmann und G. Oetter beobachtet^[27]. In diesen Systemen wurde ein Alkyldimethylaminooxid als Tensid verwendet. Das bedeutet, daß die Wasserstoffbrückenbindungen der Ethoxygruppen nicht der Hauptgrund für die elastischen Eigenschaften der zuvor beschriebenen Systeme sein können. Es scheint sich also um ein allgemeineres Phänomen zu handeln, und die Brummgele sind vermutlich mit vielen verschiedenen Tensiden darstellbar. Es müssen jedoch einige Bedingungen erfüllt sein, wenn Brummgele entstehen sollen. Eine solche Bedingung ist, daß das Tensid in der isotropen binären Tensidlösung befähigt ist, stäbchenförmige Micellen zu bilden. Bei Solubilisierung eines Kohlenwasserstoffs gehen diese Stäbchen in kugelförmige Gebilde über. Diese kleinen Tröpfchen verhalten sich bei Streuexperimenten wie harte Partikel. Wird das Tensid/Kohlenwasserstoff-Verhältnis, das für den Übergang Stäbchen→Kugel wichtig ist, konstant gehalten und der Volumenanteil an Tensid+Kohlenwasserstoff in der Lösung erhöht, werden im allgemeinen Mikroemulsionsgele gebildet. In Systemen, die bereits vor dem Übergang Stäbchen→Kugel mit Kohlenwasserstoff gesättigt sind, treten keine Mikroemulsionsgele auf.

Es ist daher wahrscheinlich, daß das Vorliegen kugelförmiger Aggregate in der verdünnten Lösung wichtig ist für

die Bildung von Mikroemulsionsgelen. Ebenso wichtig ist die Wechselwirkung der kugelförmigen Aggregate. Das bedeutet weiterhin, daß der Kohlenwasserstoff in kugelförmigen Zellen, die aus Tensidschichten gebildet werden, eingeschlossen vorliegt.

Dicht gepackte kugelförmige Partikel können kubische Phasen bilden, wenn alle Kugeln die gleiche Größe haben. Phasen dieser Art wurden kürzlich von *Fontell* et al. im System Didodecyldimethylammoniumbromid/Wasser/Decan beobachtet^[28]. Im binären Tensid/Wasser-System existiert eine lamellare Phase. Nach Solubilisierung eines Kohlenwasserstoffs in der flüssigkristallinen Phase, die 30–40% Tensid enthält, wird eine kubische Phase gebildet. Durch die Kohlenwasserstoffzugabe wird offensichtlich die Transformation zu kugelförmigen Aggregaten erzwungen. Die kubische Phase dieses Systems wurde durch SAXS-Messungen charakterisiert. Ihre makroskopischen Eigenschaften sind denen der oben beschriebenen Mikroemulsionsgele sehr ähnlich. Man vermutet aus diesem Grund, daß Brummegele sowohl als Gläser als auch im geordneten flüssigkristallinen Zustand mit kubischer Symmetrie auftreten können.

9. Erhöhung der Viskosität mit steigender Temperatur

Bei Experimenten mit normalen Lösungen wird gewöhnlich ein Abfall der Viskosität mit zunehmender Temperatur beobachtet. Dies ist auch bei einer Vielzahl von Tensidlösungen der Fall, vornehmlich bei Tensidlösungen mit ionischen Tensiden. Bei einigen in Tabelle 1 erwähnten Tensidsystemen nimmt die Viskosität im Temperaturintervall zwischen 20 und 80°C um mehrere Größenordnungen ab.

Es kann jedoch auch die umgekehrte Situation eintreten. In Lösungen mit nichtionischen Tensiden wie Ethoxyalkanen steigt die Viskosität mit zunehmender Temperatur an^[29]. Die Effekte sind gewöhnlich nicht sehr groß, können jedoch bei Systemen mit Alkylpolyethersulfonaten extrem groß werden (Abb. 15). Messungen an solchen Systemen wurden kürzlich von *M. J. Greenhill-Hooper* et al. veröffentlicht^[30]. Eine 2proz. Lösung von $C_{18}H_{37}-C_6H_4-(CH(CH_3)-CH_2-O)_3(CH_2-CH_2-O)_{11}SO_3Na (=C_{18}-C_6H_4-P_5-E_{11}-SO_3Na)$

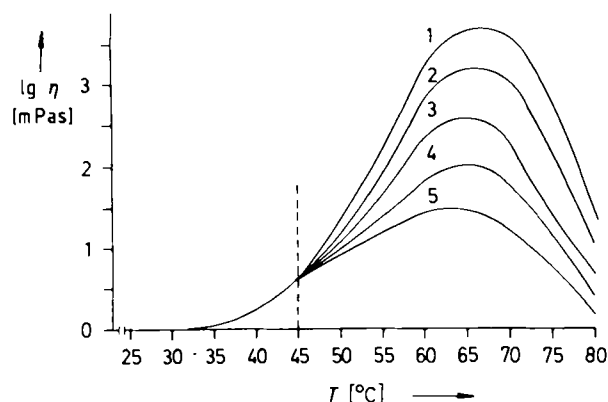


Abb. 15. Zunahme der Viskosität η des Systems aus einer 0.01 M Lösung von $C_{18}-C_6H_4-P_5-E_{11}-SO_3Na$ und einer 3.5proz. NaCl-Lösung mit der Temperatur. Die Kurven wurden bei unterschiedlichen Scherraten [s^{-1}] aufgenommen: 0.10 (1), 0.47 (2), 2.24 (3), 10.60 (4), 50.00 (5).

in 3.5proz. NaCl-Lösung hat bei Raumtemperatur die gleiche Viskosität wie Wasser. Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität um vier Größenordnungen zu und erreicht bei 60°C ihren Maximalwert. Bei weiterer Temperaturerhöhung fällt sie wieder ab.

Ursache ist der Übergang von Kugelmicellen zu Stäbchenmicellen, der letztlich zur Bildung eines Netzwerks führt. Bei niedriger Temperatur sind die Ethoxygruppen stark solvatisiert und damit hydrophil. Ihr Platzbedarf ist groß, was die Micellen zur Kugelform zwingt. Mit steigender Temperatur wird die Solvation geringer, und die Ethoxygruppen nehmen einen mehr hydrophoben Charakter an; ihr Platzbedarf in der Grenzfläche wird geringer. Die Kugeln können also zu Stäbchen anwachsen, was mit einem Anstieg der Viskosität verbunden ist. Andere nicht-ionische Systeme wie Alkyldimethylaminooxide oder Phosphanooxide zeigen analoges Verhalten. Es sollte mit dem geschilderten Wissen möglich sein, Systeme aufzubauen, die über einen weiten Temperaturbereich eine sehr hohe Viskosität aufweisen.

10. Phänomene durch Scherkräfte oder stetes Fließen

Bisher wurden nur Phänomene besprochen, die in ruhenden Tensidsystemen auftreten. Wie in Abschnitt 2 erwähnt, werden die Strukturen in solchen Systemen durch thermische Energie laufend gebrochen und wieder aufgebaut. Die micellaren Strukturen befinden sich in einer Art stationärem Zustand. Alle Netzwerksysteme, die aus stäbchen- oder scheibchenförmigen Micellen entstanden sind, benötigen eine gewisse Zeit, um wieder ins Gleichgewicht zu gelangen, wenn dieses durch externe Kräfte mechanischen, elektrischen oder magnetischen Ursprungs gestört worden ist. Es können jedoch in Gegenwart der Kraftfelder auch neue Gleichgewichtsstrukturen gebildet werden, was das Auftreten ungewöhnlicher Phänomene erwarten läßt.

Ein Parameter, der bei Tensidsystemen eine wichtige Rolle spielt, ist die Scherrate, die auf ein fließendes System wirkt. Alle Lösungen, die sich durch Kanäle bewegen oder die gerührt oder gepumpt werden, unterliegen einem Schergradienten, der in der gesamten Lösung konstant sein kann. Der Schergradient kann sich wie eine thermodynamische Variable, z. B. Temperatur oder Druck, auswirken und zur Verschiebung von Phasengrenzen beitragen. Da die Scherkraft eine richtungsabhängige Größe ist, kann sie zudem Systeme noch auf andere Art beeinflussen als die isotrope Temperatur. Orientierungseffekte können also eine wichtige Rolle spielen, wenn Tensidsysteme einer Scherung ausgesetzt werden.

Viele der aufgeführten Effekte wurden noch nicht detailliert erforscht. Wir werden sie aus diesem Grund in der nun folgenden Beschreibung eines wegen seiner industriellen Bedeutung intensiv untersuchten Phänomens, des „Strömungsbeschleuniger-Phänomens“^[31] (drag reduction), nur kurz erwähnen.

Bestimmte verdünnte Tensidlösungen unterdrücken im Bereich turbulenter Strömung den Fließwiderstand. Dieser Effekt kann zur Energieeinsparung beim Transport großer Wassermengen herangezogen werden. Es handelt sich da-

bei immer um Tensidlösungen, in denen kleine stäbchenförmige Micellen vorliegen. Oberhalb eines kritischen Schwellenwerts der Scherrate werden die Stäbchen in Reihen angeordnet und die so gebildeten Ketten in Fließrichtung ausgerichtet^[32] (Abb. 16). Als Folge davon werden die kleinen Wirbel, die bei turbulenter Strömung auftreten, größtenteils unterdrückt. Es liegt nun eine laminare Strömung vor, bei der der Reibungswiderstand geringer ist.

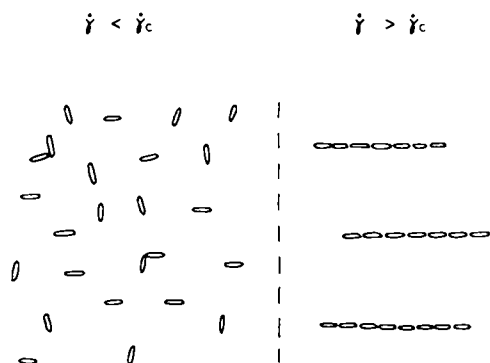


Abb. 16. Schematische Darstellung der Orientierung stäbchenförmiger Micellen zu größeren Strukturen bei einer Scherbeanspruchung oberhalb einer kritischen Scherrate $\dot{\gamma}_c$. Die scherinduzierten Strukturen sind völlig geordnet, während für $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ die Lösung optisch isotrop erscheint [32].

Bei viskoelastischen Tensidlösungen im halbverdünnten Bereich kann bei Strömung eine Trübung auftreten^[33]. Strömungsdoppelbrechungsmessungen haben gezeigt, daß dies dann der Fall ist, wenn die Scherrate groß genug ist, um eine Orientierung großer stäbchenförmiger Micellen auszulösen. Es ist denkbar, daß die Orientierung die gegenseitige Abstoßung der Stäbchen reduziert, so daß die attraktiven Kräfte dominieren und Phasentrennung auftritt.

Es ist aber auch möglich, daß durch Scherkräfte ein Zweiphasensystem in eine isotrope einphasige Lösung überführt wird. Wird beispielsweise eine 20 mM Lösung von $C_{16}H_{33}-(O-CH_2-CH_2)_3OSO_3Na$ mit einer 20 mM Lösung von $C_{14}H_{29}-NMe_3Br$ im Verhältnis 4:6 vermischt, beobachtet man eine Trübung und das Auftrennen in zwei makroskopische Phasen. Bei starken Schüttelbewegungen wird daraus eine transparente viskoelastische Lösung, die sich jedoch wieder in zwei Phasen trennt, wenn man sie einige Zeit stehen läßt^[34].

Dieses Phänomen ist auch bei ternären Systemen, z. B. dem System 2-Butanol/SDS/Wasser/Hexan^[35], zu beobachten. Dieses System bildet zwei klare Phasen, die durch kräftiges Schütteln in eine einphasige Lösung überführbar sind. Es scheint, als ob in Systemen dieser Art die Größe der Strukturen durch Scherkräfte reduziert würde und sich als Folge davon die Anziehungskräfte zwischen den Strukturen verringerten. Das System geht dabei vom Gleichgewichtszustand „zwei kondensierte Phasen“ in den „Gaszustand“ über.

11. Zusammenfassung

Die in dieser Übersicht geschilderten Phänomene beruhen auf dem ständigen Wechsel von Bildung und Zusammenbruch der Tensidnetzwerke in verdünnten Tensidlösungen.

Das Netzwerk kann sowohl in wäßriger Phase als auch in einer Kohlenwasserstoffphase mit geringem Wasseranteil entstehen. In Wasser werden die Netzwerke durch Verschlaufungen langer stäbchenförmiger Micellen gebildet, während sich die Netzwerke in Kohlenwasserstoffen aus miteinander verbundenen Wasserkanälen aufbauen, die das Innere von inversen stäbchenförmigen Micellen bilden. Beide Systeme können als Beispiele für bikontinuierliche Phasen betrachtet werden. Unter günstigen Bedingungen können solche Systeme einen Tensidanteil von nur 0.1% aufweisen. Im binären System ist der Stäbchendurchmesser durch die Kettenlänge eines völlig gestreckten Tensidmoleküls bestimmt. Im wäßrigen Medium können die Micellen durch Solubilisierung eines Kohlenwasserstoffs im Netzwerk aufgeweitet werden, in der Kohlenwasserstoffphase ist eine Strukturvergrößerung durch Solubilisierung von Wasser möglich.

Bei einem Überschuß an Kohlenwasserstoff bzw. Wasser werden aus den langgestreckten, zylindrischen Aggregaten kugelförmige Strukturen. Der Netzwerkcharakter wird dabei zerstört, so daß auch die an die Existenz des Netzwerks geknüpften elastischen Eigenschaften und Phänomene verschwinden. Unter besonderen Bedingungen kann vor dem Übergang zu kugelförmigen Aggregaten eine Sättigung mit Kohlenwasserstoff eintreten. Obwohl im allgemeinen durch Wahl geeigneter Tenside Tensidnetzwerke gebildet werden, ist dies auch durch Temperaturerhöhung möglich. In Systemen, deren Netzwerk auf diese Weise entsteht, steigt mit zunehmender Temperatur die Viskosität stark an. Aber auch unter Scherung können Netzwerke gebildet werden. Diese Effekte können zur Steuerung des Fließverhaltens von Lösungen eingesetzt werden.

Gewöhnlich weisen Tensidlösungen keine Fließgrenze auf. Die Netzwerke sind temporärer Natur. Mikroemulsionsgele sind Systeme mit hohen Werten für die Fließgrenze. Sie bestehen aus dichtest gepackten kugelförmigen Strukturen und haben so große Fließgrenzen, daß große Metallpartikel in ihnen suspendiert werden können.

Netzwerke bestehen jedoch nicht immer aus eindimensionalen, mehr oder weniger beweglichen Stäbchen, sie können auch aus zweidimensionalen planaren Strukturen aufgebaut sein. In solchen Fällen befindet sich das Lösungsmittel in geschlossenen Zellen, die durch Tensidschichten gebildet werden. Dieser Strukturaufbau kann zum vollständigen „Gelieren“ des Lösungsmittels führen. Im Gegensatz zu Netzwerken aus eindimensionalen Strukturen scheinen solche aus zweidimensionalen Aggregaten thermodynamisch instabil zu sein; werden sie einmal mechanisch zerstört, ist kein Wiederaufbau möglich. Liegt ein derartiges System allerdings im Gelzustand vor, kann es mehrere Wochen aufbewahrt werden, ohne seine besonderen Eigenschaften zu verlieren.

Eingegangen am 30. Dezember 1987 [A 679]

- [1] C. Tanford: *The Hydrophobic Effect*, Wiley, New York 1973.
- [2] a) S. Gravsholt in R. M. Fitch (Hrsg.): *Polymer Colloids II*, Plenum, New York 1980; b) J. Ulmius, H. Wennerström, L. B.-A. Johansson, G. Lindblom, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 2232; c) H. Hoffmann, H. Rehage, K. Reizlein, H. Thurn, *Macro- Microemulsions: Theory Pract. (Proc. ACS Symp. 1985)*.
- [3] a) U. Olsson, O. Söderman, P. Guering, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5223; b) H. Rehage, H. Hoffmann, unveröffentlicht; c) Y. Sakaiguchi, T. Shi-

- kata, H. Urakami, A. Tamura, H. Hirata, *J. Electron Microsc.* 36 (1987) 168.
- [4] M. Löbl, H. Thurn, H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 1102.
- [5] A. Baumgärtner, K. Kremer, K. Binder, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 18 (1983) 37.
- [6] H. Hoffmann, M. Löbl, H. Rehage, I. Wunderlich, *Tenside Deterg.* 22 (1985) 290.
- [7] W. W. Grassley, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 18 (1983) 7.
- [8] P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1979.
- [9] H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Tenside Surfactants Deterg.* 24 (1987) 1.
- [10] a) S. Backlund, J. Bakken, A. M. Blokhuis, H. Hoiland, I. Vikholm, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 40 (1986) 241; b) E. Sjöblom, B. Jönsson, A. Jönsson, P. Stenius, P. Sans, L. Ödberg, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 119.
- [11] J. Lang, R. Zana, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5258.
- [12] a) L. E. Scriven, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 11; b) F. Lichterfeld, T. Schmeling, R. Strey, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5762; c) R. Nagarajan, M. A. Chaiko, E. Ruckenstein, *ibid.* 88 (1984) 2916.
- [13] A. E. Vassiliades, *Surfactant Sci. Ser.* 4 (1970) 387.
- [14] B. Jönsson, H. Wennerström, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 338.
- [15] W. Helfrich, *J. Phys. (Les Ulis Fr.)* 46 (1985) 1263.
- [16] D. F. Evans, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2817.
- [17] F.-H. Haegel, H. Hoffmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, im Druck.
- [18] M. J. Rosen, D. Friedman, M. Gross, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3219.
- [19] P. Fromherz, B. Masters, *Biochim. Biophys. Acta* 356 (1974) 270.
- [20] H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* 106 (1977) 167.
- [21] K. J. Lissant, *J. Colloid Interface Sci.* 22 (1966) 462.
- [22] G. Platz, G. Ebert in K. H. Reichert, W. Geiseler (Hrsg.): *Polymer Reaction Engineering*, Hüthig, Heidelberg 1986, S. 95.
- [23] a) H. M. Princen, *J. Colloid Interface Sci.* 91 (1983) 160; b) *ibid.* 105 (1985) 150; c) *ibid.* 112 (1986) 427.
- [24] H. Rehage, G. Platz, G. Ebert, unveröffentlicht.
- [25] P. G. Nilsson, H. Wennerström, B. Lindman, *Chem. Scr.* 25 (1985) 67.
- [26] a) E. Nürnberg, W. Pohler, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 69 (1984) 64; b) W. Jettka, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig 1984; c) H. Jousma, J. G. H. Joosten, G. S. Gooris, H. E. Junginger, unveröffentlicht.
- [27] G. Oetler, H. Hoffmann, unveröffentlicht.
- [28] K. Fontell, A. Ceglie, B. Lindman, B. Ninham, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 40 (1986) 247.
- [29] M. Corti, C. Minero, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 309.
- [30] M. J. Greenhill-Hooper, T. P. O'Sullivan, D. A. Wheeler, *J. Colloid Interface Sci.*, im Druck.
- [31] D. Ohlendorf, W. Interthal, H. Hoffmann, *Rheol. Acta* 25 (1986) 468.
- [32] I. Wunderlich, H. Hoffmann, H. Rehage, *Rheol. Acta* 26 (1987) 532.
- [33] H. Rehage, H. Hoffmann, I. Wunderlich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 1071.
- [34] a) H. Kuhn, *Chimia* 38 (1984) 198; b) A. Silberberg, W. Kuhn, *J. Polym. Sci.* 13 (1954) 21.
- [35] G. Ebert, *Diplomarbeit*, Universität Bayreuth 1986.