Aggregations- und Adsorptionsverhalten von Polymer-Tensidmischungen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Ingo Hoffmann

aus Berlin

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr.rer.nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Thorsten Ressler

Berichter/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Michael Gradzielski

Berichter/Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang von Rybinski

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24.02.2011

Berlin 2011

D83

Danksagung

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von August 2007 bis November 2010 im Iwan N. Stranski Labor für physikalische und theoretische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Gradzielski durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Gradzielski danke ich an dieser Stelle für die Überlassung des interessanten Themas und für seine Unterstützung und Ratschläge während der Anfertigung dieser Arbeit. Ferner möchte ich ihm für die Möglichkeit zur Teilnahme an Austauschprogrammen mit der Universität Delaware und der Karlsuniversität Prag danken.

Herrn Prof. Dr. von Rybinkski und Frau Dr. Barreleiro danke ich für ihre Anregungen und Ratschläge und die Möglichkeit an diesem Projekt teilzunehmen. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. von Rybinkski für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Außerdem danke ich meiner Familie und meinen Freunden und besonders natürlich Claudia für ihre stete Unterstützung während der Zeit meiner Promotion.

Zudem möchte ich meinen Kollegen für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die vielen kleinen Hilfen im Laufe der Zeit danken, insbesondere meinen studentischen Hilfskräften Juliane Scholz, Madlona Theile und Stefan Grätz.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **10**

1.1 Polymer-Tensidsysteme 10

1.2 Adsorption von Tensiden und Polymeren und ihre Relevanz im Waschprozess 12

1.3 Baumwolle 14

1.4 Zielsetzung 17

2 Methoden und Messapparate **18**

2.1 Fluoreszenz 18

2.2 Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) 18

2.2.1 Datenreduktion 18

2.2.2 Grundlagen der Streutheorie 19

2.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS) 21

2.3.1 Zeit-Autokorrelationsfunktion 21

2.3.2 Grundlegende Analyse von DLS Daten 22

2.4 Rheologie 24

2.5 UV/Vis 26

2.6 Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC) 26

2.7 Konfokalmikroskopie 27

2.8 Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) 28

2.9 Stickstoffadsorption - BET 30

3 Materialien und untersuchte Systeme **31**

3.1 Polymere und Tenside 31

3.2 Herstellung fluoreszenzmarkierter Polymere 34

4 Aggregationsverhalten von Polymer-Tensidmischungen in wässriger Lösung 37

4.1 SANS 37

4.2 Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC): Wechselwirkung von Tensid und Polymer . . . 40
4.2.1 LAS/JR 400 . . . 41
4.2.2 LAS/anionische Polymere . . . 43
4.2.3 LAS/MHEC . . . 46
4.2.4 Nio/Polymere . . . 48
4.2.5 LAS/Nio/Polymere . . . 49
4.3 Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) und Fluoreszenzlebenszeitkorrelationsspektroskopie (FLCS) . . . 51
4.3.1 Charakterisierung der reinen Tensidsysteme mittels FLCS . . . 53
4.3.2 Charakterisierung von Polymer/Tensid Mischungen mittels FLCS . 55

5 Bildung komplexer Aggregate aus kationischen Polyelektrolyten und anionischen Tensiden[1] 62
5.1 Phasenverhalten . . . 62
5.2 Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) . . . 64
5.3 Rheologie . . . 70
5.4 Dynamische Lichstreuung (DLS) . . . 77
5.5 Zusammenfassung . . . 83

6 Charakterisierung der Baumwolloberfläche 87
6.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Baumwolle . . . 87
6.2 Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) an Baumwolle . . . 90
6.3 BET . . . 94

7 Polymeradsorption 97
7.1 Methodik und Theorie . . . 97
7.1.1 Theoretische Beschreibung der Auswirkung des Schwellverhaltens auf die Adsorption . . . 98
7.1.2 Methodik . . . 102
7.1.3 Fehlerabschätzung . . . 106

[1] In modifizierter Form veröffentlicht als: I. Hoffmann, P. Heunemann, S. Prévost, R. Schweins, Norman J. Wagner and M. Gradzielski: *Self-Aggregation of mixtures of oppositely charged Polyelectrolytes and Surfactants studied by Rheology, DLS and SANS.* Langmuir, submitted

7.2 Fluoreszenz in der Lösung . . . 113
7.3 Adsorption reiner Polymersysteme an Baumwolle . . . 117

8 Einfluss verschiedener Tenside auf die Polymeradsorption an Baumwolle 122

8.1 Einfluss von LAS auf die Adsorption der Polymere . . . 122
8.1.1 JR 400 . . . 122
8.1.2 Alginat . . . 123
8.1.3 CMC . . . 125
8.1.4 MHEC . . . 127
8.1.5 Einfluss von LAS auf die Adsorption der Polymere an Baumwolle (Zusammenfassung) . . . 129
8.2 Einfluss von Nio auf die Adsorption der Polymere . . . 129
8.2.1 JR 400 . . . 129
8.2.2 Alginat . . . 130
8.2.3 CMC . . . 130
8.2.4 MHEC . . . 132
8.3 Einfluss von LAS/Nio 1:1 auf die Adsorption der Polymere . . . 134
8.3.1 JR 400 . . . 134
8.3.2 Alginat . . . 134
8.3.3 CMC . . . 136
8.3.4 MHEC . . . 136
8.4 Zusammenfassung . . . 138

9 Einfluss von pH-Wert und Wasserhärte auf die Polymeradsorption an Baumwolle 146

9.1 Einfluss des pH-Werts auf die Adsorption von Polymeren an Baumwolle . . 146
9.1.1 JR 400 . . . 146
9.1.2 Negativ geladene Polyelektrolyte . . . 147
9.1.3 MHEC . . . 147
9.1.4 Zusammenfassung . . . 148
9.1.5 PEG-b-PDMAEMA . . . 150
9.2 Einfluss der Wasserhärte auf die Adsorption von Polymeren an Baumwolle 152
9.2.1 JR 400 . . . 152

9.2.2 Alginat 152
9.2.3 CMC 155
9.2.4 MHEC 155
9.2.5 Zusammenfassung 157

10 Kinetik der Polymeradsorption **161**
10.1 Variation der Messbedingungen 161
10.2 Kinetik der Polymeradsorption bei verschiedenen Polymerkonzentrationen . 164

11 Tensidadsorption **171**
11.1 Methodik und Theorie 171
11.2 Einfluss des Quellens der Baumwolle 173
11.3 Adsorption von LAS an Baumwolle 174
11.3.1 Einfluss der Polymere auf die Adsorption von LAS an Baumwolle . 178

12 Zusammenfassung und Ausblick **179**

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Polymer-Tensidsysteme

Formulierungen, die sowohl Tenside als auch Polymere enthalten, sind von großem praktischem Interesse, da sie in zahlreichen Feldern Verwendung finden, wie zum Beispiel in Kosmetika, Pharmazeutika, Nahrungs- und Reinigungsmitteln oder auch in Farben und bei der Ölgewinnung und in den letzten Dekaden sind zahlreiche Untersuchungen mit vielen verschiedenen Methoden an ihnen vorgenommen worden [76, 46, 139, 17, 36, 73, 25, 127, 31, 52, 130, 47, 79, 86, 89]. Zu den verwendeten Methoden gehören unter anderem Oberflächenspannung, Rheologie, Kalorimetrie, verschiedene Formen von Licht-, Röntgen- und Neutronenstreuung aber auch verschiedene Fluoreszenzmethoden. Neben ihrer praktischen Relevanz ist die Untersuchung von Polymer-Tensidsystemen aber auch von großem wissenschaftlichen Interesse, da eine beachtliche Vielfalt von Strukturen und Selbstaggregationsphänomenen beobachtet werden kann, die auf der subtilen Balance zwischen hydrophilen, hydrophoben und elektrostatischen Wechselwirkungen basiert [14, 68, 84, 7, 13, 96, 95, 97, 133, 62, 128, 129, 7, 6, 77, 55]. So zeigen beispielsweise schon recht verdünnte Mischungen aus Doppelhydrophilen Blockcopolymeren mit einem Polyelektrolytblock und entgegengesetzt geladenen Tensiden wie etwa Poly(natriumacrylat)-b-poly(acrylamid) und Dodecylammoniumbromid (DTAB) recht komplizierte Kern-Schalestrukturen mit Tensidmizellen in ihrem Kern [10, 26].

Das Verständnis von Polymer-Tensidsystemen in wässriger Lösung berührt auch fundamentale Aspekte des Lebens, da die Wechselwirkungen zwischen Lipiden und Proteinen für die Funktionstüchtigkeit biologischer Systeme von großer Bedeutung sind.

Zunächst lassen sich wasserlösliche Polymere anhand der Ladung der Monomereinhei-

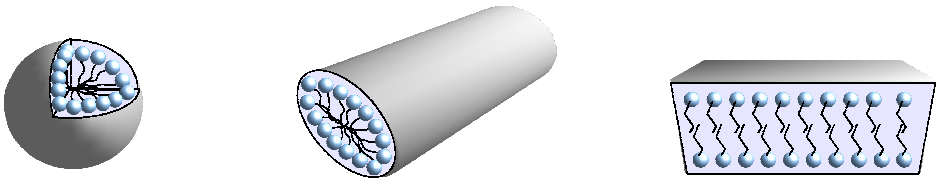

Abbildung 1.1: Unterschiedliche Strukturen von Tensidaggregaten mit wachsendem Packungsparameter bilden sich zunächst sphärische, dann stäbchenförmige Aggregate, dann Doppelschichten

ten in ungeladene Polymere und geladene Polyelektrolyte unterteilen. Neben einfachen Polymeren mit nur einer Art von Monomereinheiten bieten moderne Synthesemethoden Zugang zu komplexeren Molekülen. Neben Polymeren in denen verschiedene Monomereinheiten zufällig entlang des Polymers verteilt sind, gibt es auch Blockcopolymere in denen zwei oder mehr Blöcke einer Monomerart miteinander verbunden sind. Darüber hinaus sind auch Gradientenpolymere in denen das Verhältnis zwischen den verschiedenen Monomereinheiten entlang der Polymerkette kontinuierlich variiert wird synthetisiert worden [75]. Außerdem kommen neben linearen Polymeren auch solche mit Verzweigungen, wie zum Beispiel Dendrimere, Kammpolymere oder Stern-Polymere vor. Bei der Verwendung von Polymeren mit unterschiedlichen Monomereinheiten bietet sich zum Beispiel die Möglichkeit mit einer Alkylkette hydrophob modifizierte Monomere zu verwenden. Solche hydrophob modifizierten Polymere (HM-Polymere) zeigen Selbstaggregation über ihre hydrophoben Seitenketten. Blockcopolymere mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Block verhalten sich im Prinzip wie Polymertenside und aggregieren über ihren hydrophoben Block zu Mizellen oder auch komplexeren Strukturen wie etwa Netzwerken und Clustern von Polymermizellen, die über einzelne, aus den Mizellen herausragende Filamente gebildet werden [38]. Bei Zugabe eines weiteren Polymers können sich auch Aggregate mit mehreren Schalen bilden [106].

Tenside zeigen auch ohne Polymere ein reiches Spektrum an Strukturen, die sich durch Selbstaggregation bei Konzentrationen größer als die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) bilden. Das simpelste Beispiel ist die sphärische Mizelle, die sich in der Lösung bildet, wenn man genügend Tensid zugibt. Durch Veränderung einiger äußerer Parameter lassen sich die Strukturen, die sich bilden beeinflussen. Ein simples Konzept zum Verständnis dieser Vorgänge ist der Packungsparameter [60]. Er ist gegeben durch

$$P = \frac{v}{a \cdot l}. \tag{1.1}$$

Dabei ist v das Volumen des hydrophoben Teils eines Tensidmoleküls, a die Fläche der Kopfgruppe und l die Länge des Tensidmoleküls. Für $P < 1/3$ bilden sich sphärische Mizellen, bei $1/3 < P < 1/2$ bilden sich Stäbchenmizellen, ist $P > 1/2$ bilden sollten sich lamellare Strukturen bilden.

Ein anderes sehr interessantes Phänomen sind wurmartige Mizellen, die sich bilden, wenn stäbchenförmige Mizellen eine gewisse Konzentration und Länge erreicht haben, bei der sie beginnen zu überlappen und viskoelastische Netzwerke bilden [32, 111].

Wechselwirkungen von Polymeren und Tensiden sind häufig dadurch gekennzeichnet, dass sich schon bei deutlich kleineren Konzentrationen als der cmc Aggregate bilden [63, 64, 80, 119, 18, 19, 20, 45, 133, 46]. Diese Konzentration wird häufig als kritische Aggregationskonzentration (cac) bezeichnet. Ein klassisches Bild für die Art dieser gemischten Aggregate ist das „pearl-necklace model“, also sphärische Tensidaggregate, die sich entlang des Polymers bilden oder auch das „bottlebrush model“ [50], bei dem eine Kette komplett von Tensiden umgeben ist. Ansonsten können die Tensidmoleküle bei kleinen Tensidkonzentrationen auch als einzelne Moleküle am Polymer adsorbieren [76]. Genau wie bei einfachen Mizellen lässt sich auch bei polymergebundenen Tensidaggregaten ein Übergang von kugel- zu stäbchenförmigen Aggregaten beobachten [138], etwa durch Zugabe von Salz bei ionischen Tensiden. Auch bei entgegengesetzt geladenen Polymer/Tensidkomplexen [40] im Ladungsgleichgewicht werden stäbchenförmige Aggregate beobachtet, wobei es möglich war die Konformation durch eine Änderung des pH-Werts hin zu kugelförmigen Aggregaten zu ändern [78]. Die Bindung der Tenside an das Polymer kann über entgegengesetzte Ladungen oder auch über hydrophobe und hydrophile Wechselwirkungen vermittelt werden. Dabei sind besonders Polymere mit hydrophoben Seitenketten zu erwähnen. Diese Seitenketten können dann wie einzelne Tensidmoleküle in die Aggregate eingebaut werden.

1.2 Adsorption von Tensiden und Polymeren und ihre Relevanz im Waschprozess

Die Waschwirkung von Tensiden beruht auf mehreren Phänomenen. Zum einen wird das chemische Potential der Verschmutzung in der Lösung gesenkt, indem sich Tenside an der Grenzfläche zwischen Verschmutzung und Lösung anlagern. Weiterhin können Tensidmizellen hydrophobe Verschmutzungen in ihrem Inneren solubilisieren. Außerdem werden

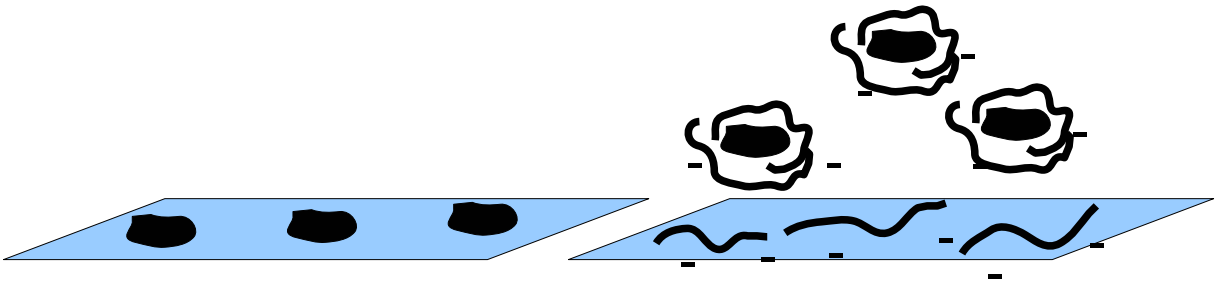

Abbildung 1.2: Nach dem Waschen können sich Schmutzpartikel wieder auf den Fasern ablagern (links), Polymere lagern sich an Faser und Schmutz an und verhindern somit die Wiederanlagerung (rechts).

Verschmutzungen durch Konkurenz bei der Adsorption an der zu reinigenden Grenzfläche von Tensidmolekülen verdrängt, weswegen das Adsorptionsverhalten von Tensiden eingehend untersucht wurde [137, 121, 102, 101, 104, 103, 105, 87, 131, 35, 41]. Einen Überblick über Arbeiten zur Adsorption von Polymeren und Polymer-Tensidkomplexen geben Nylander et. al [98]. Zudem bewirken ionische Tenside eine gleichnamige Aufladung von Faser und Schmutz, was zu verstärkter Abstoßung zwischen beiden führt [70].

Die Adsorption von Polymeren im Waschprozess hat unter anderem die Aufgabe die Wiederanlagerung von Schmutz an der Oberfläche zu verhindern und so ein Vergrauen der Fasern zu verhindern [37, 123, 71, 65] (siehe Abbildung 1.2). Bedeutung kommt dabei dem Zeta-Potential der Oberfläche zu, auch wenn es nicht der einzige relevante Parameter ist und eine schlichte Proportionalität zwischen Zeta-Potential und einfacher Waschbarkeit nicht gegeben ist [61]. Zunächst verhindert ein hohes negatives Zeta-Potential die Adsorption von Schmutz, der in der Regel ebenfalls ein negatives Zeta-Potential hat, allerdings ist die Waschbarkeit von Baumwolle trotz ihres geringeren Zeta-Potentials gegenüber einigen Kunststofffasern deutlich erhöht. Tatsächlich ist die Verdrängung des Schmutzes von der Oberfläche ein wesentlicher Bestandteil des Waschvorgangs und die Waschbarkeit einer Faser ist umso besser, je größer die freie Adsorptionsenthalpie an der Oberfläche ist. Aufgrund der geringen Adsorptionsenthalpie von Wasser (und der größeren Adsorptionsenthalpie des Schmutzes) an einigen Kunststoffen werden diese schlechter von Wasser gewaschen. Allerdings verhindert eine Erhöhung des Zeta-Potentials sowohl der Faser, als auch der Schmutzpartikel dann immer noch die Wiederanlagerung von Letzterem, nachdem er abgewaschen wurde. Beim Schutz vor Vergrauung und Wiederanlagerung bieten Polymere Vorteile gegenüber etwa anionischen Tensiden, da Polymere über viele

Bindungsstellen zur Faser verfügen und somit schwer verdrängt werden können. In der Praxis zeigt sich eine gewisse Spezifität in der Wirksamkeit verschiedener Polymere bei verschiedenen Fasern. So ist Natrium Carboxymethylzellulose ein effektiver Vergrauungsinhibitor für Baumwolle, zeigt bei hydrophoberen Kunstfasern wie etwa Polyester aber kaum Wirkung. Dafür werden für Polyester gute Ergebnisse mit nicht ionischen Zellulosederivaten wie etwa Methylhydroxypropyzellulose erzielt [65].

Weitere Aufgaben, die Polymere in Waschmittelformulierungen neben einer allgemeinen Verbesserung der Waschleistung erfüllen, ist die Verhinderung der Bildung und Ablagerung von grösseren Kristallen schlecht löslicher Salze, die Bindung von Kalzium und Magnesium, und die Regulierung des pH Werts[11]. Tatsächlich wurden diese Aufgaben traditionell durch Phosphate wahrgenommen. Nachdem deren Zusatz aber verboten wurde, greift man heute auf Mischungen aus Polymeren Zeolithe und Silicate zurück. Am weitesten verbreitet sind dabei Polyacrylate und Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure. Sowohl die Unterbindung des Kristallwachstums als auch die Bindung von Kalzium und Magnesium dient letztlich dazu die Bildung von Salzkrusten auf der Faser in hartem Wasser zu unterbinden. Durch die Bindung dieser Kationen wird außerdem verhindert, dass die Waschleistung anionischer Tenside in der Formulierung gesenkt wird.

Ein weiteres etwas spezielleres Einsatzgebiet für Polymere in Waschmittelformulierungen ist die Unterbindung des Transfers verschiedener Farbstoffe zwischen den Wäschestücken (Colorwaschmittel). Dazu werden vor allen Dingen Polyvinylpyrrolidon (PVP) und andere Polymere mit Heterozyklen entlang des Polymerrückgrats eingesetzt. Diese Polymere sind in der Lage, viele Farbstoffe zu binden und somit deren Ablagerung auf anderen Wäschestücken zu verhindern[66, 116].

Speziell um die Waschbarkeit von Kunststofffasern zu verbessern werden HM-Polymere mit einer passenden Balance zwischen hydrophoben und hydrophilen Teilen verwendet, die auf den Kunstofffasern adsorbieren und dabei ihre Benetzbarkeit verbessern.

1.3 Baumwolle

Baumwolle ist eines der am weitesten verbreiteten Materialien für die Herstellung von Stoffen. Zahlreiche Arbeiten setzen sich mit ihrem Verhalten unter äußeren Einflüssen und ihrer chemischen Modifikation auseinander [120, 115, 67, 90, 43, 30, 112, 124, 51, 54, 33].

Baumwolle besteht aus Fasern von einigen μm Dicke, die in erster Linie (rund 90 %) Zellulose enthalten [67], wie auch in Abbildung 1.3 zu sehen ist. Die äußere Schicht ist

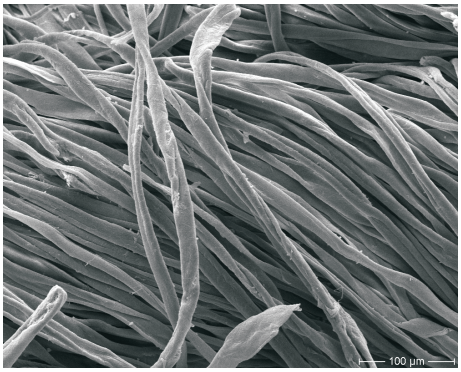

Abbildung 1.3: Rasterelektronenmikroskopie Aufnahme von Baumwollfasern

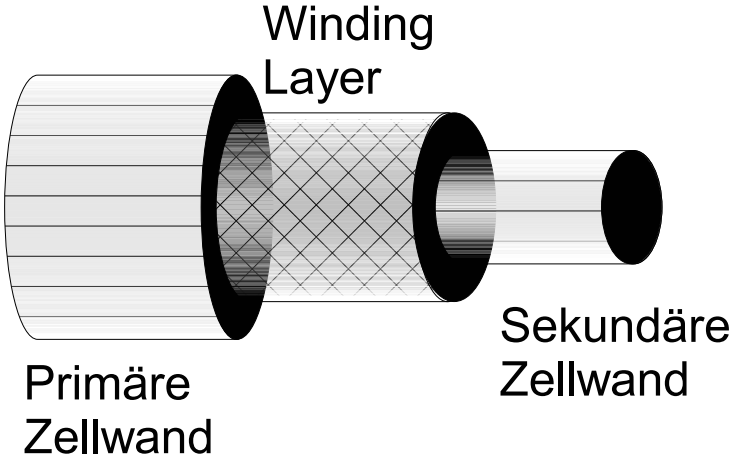

Abbildung 1.4: Schematischer Aufbau der Zellwand von Baumwollfasern, die Schraffuren deuten die Orientierung der Fibrillen an.

zumeist mit wachshaltigen Verunreinigungen bedeckt, die durch die üblichen Behandlungen nicht vollständig entfernt werden. Darunter liegt die äußere, primäre Zellwand, die aus Zellulose besteht. Sie ist in Fibrillen organisiert (siehe Abbildung 1.4), die in ihrer äußersten Schicht mehr oder weniger entlang der Faserachse verlaufen, darunter aber ein Netzwerk mit zufälliger Orientierung bilden. Unter dieser Schicht befindet sich die Winding Layer als Übergang zwischen primärer und sekundärer Zellwand. Sie besteht aus einem Netzwerk aus kleineren Fibrillen in einer Richtung und größeren, dichter gepackten Fibrillen, die sich im 90° Winkel zu den anderen Fibrillen befinden. Dieses Netzwerk selbst hat einen Winkel zur Faserachse von 45-70°. Unter dieser Schicht befindet sich dann die sekundäre Zellwand, die aus parallel entlang der Faserachse angeordneten Fibrillen besteht. Die Fibrillen selbst bestehen ihrerseits wieder aus elongierten Elementarfibrillen mit einem Durchmesser von wenigen nm. Unterhalb dieser Schicht befindet sich das Lumen. Die Dicke der Zellwand, ihre Form und die Größe des Lumens hängen von Alter der Fasern ab. Jüngere Fasern haben eine dünnere Zellwand und sind in ihrer Form flexibler. Die Fasern haben im Querschnitt eine abgeflachte Form. Man spricht von einer nieren- oder bohnenartigen Form [30]. Es sind auch U-Förmige Querschnitte zu beobachten, bei denen die Faser gebogen ist. Diese Form ist bei jüngeren Fasern verbreiteter, weil sie noch flexibler sind. Abhängig vom Alter der Faser kann der Durchmesser des Lumens selbst in der Größenordnung von einigen μm liegen oder es kann praktisch ganz verschwunden sein, wie es teils bei älteren Fasern der Fall ist.

Untersuchungen zur Schwellung einzelner Fasern zeigen, dass die Länge der Fasern praktisch unverändert bleibt, die Querschnittsfläche allerdings um 20-40 % zunimmt, die Form der Fasern bleibt dabei weitestgehend erhalten [115].

Häufig werden Baumwollfasern merzerisiert. Dabei werden die Fasern unter Spannung mit konzentrierter Natronlauge behandelt. Dabei wird die Form der Faser runder und ihre innere Struktur dichter [30].

Das Zeta-Potential von unterschiedlich behandelten Zellulosefasern wurde von Stana-Kleinschek et. al. [124] mit Hilfe von Strömungspotentialmessungen [112] untersucht. Die Werte variieren je nach Behandlung und pH-Wert zwischen etwa -5 und -20 mV.

Es existieren einige Studien zur Adsorption von Tensiden an Baumwolle [87, 41, 101] und Papier [102, 103], für eine ausführlichere Diskussion sei auf Kapitel 11.3 verwiesen.

1.4 Zielsetzung

Trotz einiger Untersuchungen zur Polymeradsorption und zur Adsorption von Polymer-Tensid Systemen an glatten Oberflächen [25, 143, 145, 144, 98, 24] sind bislang keine Daten zur Polymeradsorption an Baumwolle veröffentlicht worden, obwohl die Adsorption an Baumwolle als eine der am häufigsten verwendeten Textilfasern einige Bedeutung hat. Dies ist wahrscheinlich auf einige messtechnische Schwierigkeiten zurückzuführen. Während für die Adsorption an glatten Oberflächen präzise Messmethoden wie etwa Ellipsometrie, Reflektometrie oder Quarzkristallmikrowaagen (QCM) zur Verfügung stehen, ist es schwierig die Adsorption an einer unregelmäßigen Oberfläche wie Baumwolle zu messen. Zudem werden Messungen mit Baumwolle dadurch erschwert, dass diese die Tendenz hat anzuschwellen und somit die Datenauswertung weiter zu verkomplizieren.

Ziel dieser Arbeit war es zunächst ein Verfahren für die Messung der Polymeradsorption an Baumwolle zu entwickeln und quantitative Daten zur Polymeradsorption unter verschiedenen Bedingungen zu ermitteln. Ferner soll der Einfluss von Tensiden auf die Polymeradsorption untersucht werden. Dazu ist es nicht nur nötig Polymeradsorptionsisothermen unter Zusatz von Tensiden zu messen. Es sollen auch Messungen zur Tensidadsorption und zur Wechselwirkung von Tensid und Polymer in der Lösung durchgeführt werden, um Einsicht in die Art der Einflussnahme der Tenside auf die Polymeradsorption zu gewinnen.

Ferner wurde auch das Verhalten von Polymer-Tensidmischungen bei größeren Polymerkonzentrationen im halbverdünnten Bereich bei variierten Konzentrationen und Ladungsverhältnissen untersucht, um Einblick in die Strukturen in diesem Bereich zu gewinnen und sie mit ihren makroskopischen Eigenschaften in Verbindung bringen zu können.

Diese Fragestellung ist nicht nur von grundsätzlichem Interesse, sondern auch von praktischer Relevanz. Während des Waschprozesses sind Baumwollfasern solchen Polymer-Tensidmischungen ausgesetzt. Für die gezieltere Herstellung neuer Formulierungen ist es von Interesse zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkungen der relevanten Komponenten zu gelangen.

Kapitel 2

Methoden und Messapparate

2.1 Fluoreszenz

Fluoreszenz beschreibt den Übergang von einem angeregten elektronischen Zustand in den elektronischen Grundzustand unter Abgabe eines Photons. Sofern andere strahlungslose Vorgänge (quenchen) die Fluoreszenz nicht beeinflussen, ist die Intensität des ausgesendeten Fluoreszenzlichts der Konzentration der fluoreszierenden Komponente proportional und kann daher zur Messung der Konzentration verwendet werden. Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Hitachi F-4500 FL Fluoreszenzspektrometer durchgeführt.

2.2 Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS)

SANS erlaubt es Strukturen in der Größenordnung von einem bis zu einigen 100 nm aufzulösen. Dabei misst man die Anzahl der Neutronen, die unter einem bestimmten Winkel gestreut werden. Einen Überblick über die zugehörige Theorie zusammen mit Anwendungsbeispielen geben zum Beispiel die Lehrbücher von Glatter und Porod [108], Lindner und Zemb [82] oder Roe [114]. Hier soll nur ein kurzer Überblick über die Datenreduktion und Grundlagen der Theorie gegeben werden.

2.2.1 Datenreduktion

Um die Messwerte in absolute Einheiten zu übertragen, müssen sie mit der Intensität des eintreffenden Neutronenstrahls und dem Probenvolumen normalisiert werden. Außerdem ist eine Korrektur für die Detektoreffizienz und die Transmission der Proben notwendig. Die gemessene Intensität in einem Detektorelement aufgrund der Streuung der Probe ist

daher

$$I^0_{S,i} = \Phi_0 \, \Delta\Omega \, \epsilon_i \, T \frac{d\Sigma}{d\Omega}, \tag{2.1}$$

mit dem Fluss des Primärstrahls Φ_0 in $1/(\text{Fläche} \cdot \text{Zeit})$, Raumwinkel des Detektorelements $\Delta\Omega$, der Effizienz des Detektorelements ϵ, der Transmission T und der eigentlich interessierenden Größe, dem differentiellen Streuquerschnitt $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ in 1/Länge (meist vereinfachend als Intensität bezeichnet) und hat daher eine Einheit von $1/(\text{Zeit} \cdot \text{Volumen})$. $I^0_{S,i}$ ist experimentell in der Regel nicht direkt zugänglich, da zusätzlich der Probenhalter streut und man auch den Dunkelstrom des Detektors misst. Daher muss zunächst der Beitrag durch den Probenhalter (modifiziert mit der Transmission der Probe) unter Berücksichtigung des Detektordunkelstroms von der Intensität abgezogen werden:

$$I^0_{S,i} = \left(\frac{I_{S+H,i}}{M_{S+H}} - \frac{I_{B,i}}{M_B} \right) - T_S \left(\frac{I_{H,i}}{M_H} - \frac{I_{B,i}}{M_B} \right). \tag{2.2}$$

Dabei steht der Index S für die Probe, H für den Probenhalter und B für den Dunkelstrom. M steht für die Zählrate des Monitors, der die Intensität des Primärstrahls überwacht. Die Messung des Dunkelstroms wird erreicht, indem ein starker Neutronenabsorber (in der Regel Cadmium oder Borcarbid) in den Strahl gebracht wird. Die Transmission ist durch den Quotienten der Intensität des (abgeschwächten) Primärstrahls durch den Probenhalter mit Probe und den Probenhalter gegeben. Um jetzt die Intensität in absoluten Einheiten zu erhalten, wird durch die korrigierte Intensität einer Probe mit flacher winkelunabhängiger Streuung dividiert. Als Standard wird häufig Wasser oder auch der abgeschwächte Primärstrahl verwendet:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{I^0_{S,i}}{I^0_{St,i}} \frac{T_{St} V_{St}}{T_S V_S} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{St}. \tag{2.3}$$

Dabei steht der Index St für den Standard und V ist das beleuchtete Probenvolumen, also das Produkt aus dem Querschnitt des Neutronenstrahls und der Dicke der Probe. Um jetzt aus den Zweidimensionalen Detektorbildern eine Eindimensionale Kurve zu erhalten, wird dann eine radiale Mittelung um den Mittelpunkt des Primärstrahls durchgeführt.

2.2.2 Grundlagen der Streutheorie

Streudaten werden als Funktion des Betrags des Streuvektors

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \tag{2.4}$$

der ein Maß für die Impulsänderung beim Streuprozess ist, dargestellt (siehe Abbildung 2.1). Dabei ist n der Brechungsindex (1 für Neutronen), λ die Wellenlänge der Neutronen und θ der Streuwinkel.

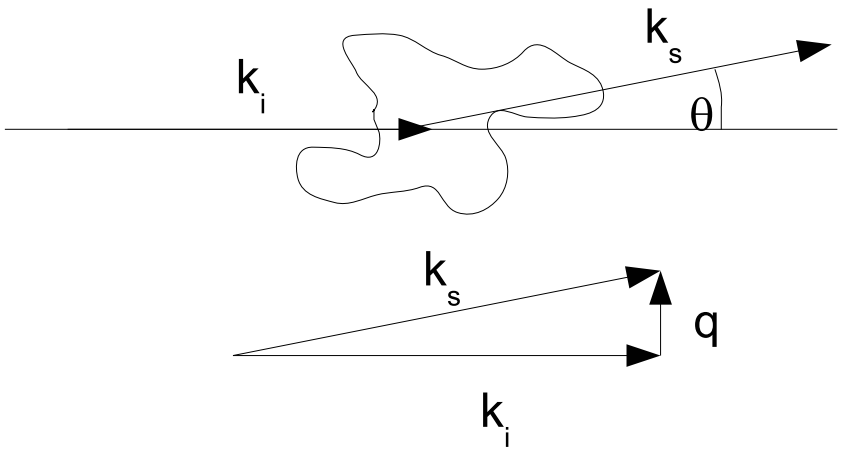

Abbildung 2.1: Der Wellenvektor der eintreffenden Strahlung ist $k_i = (2\pi n/\lambda)\vec{l_i}$, der Wellenvektor der gestreuten Strahlung ist (bei elastischer Streuung) $k_s = (2\pi n/\lambda)\vec{l_s}$, mit den Richtungen der beiden Vektoren $\vec{l_i}$ und $\vec{l_s}$, der Winkel zwischen beiden Vektoren ist θ, die Differenz ist der Streuvektor $\mathbf{q}$, bei elastischer Streuung ist der Betrag von k_i und k_s gleich und es gilt Gleichung 2.4.

Die Amplituden von kohärent gestreuten Neutronen verhalten sich additiv und durch Integration über das bestrahlte Volumen der Probe resultiert eine Amplitude

$$F(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{V} \cdot \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}), \tag{2.5}$$

mit der Streulängendichte $\rho(\mathbf{r})$. Mathematisch handelt es sich dabei um die Fourier-Transformation der Streulängendichte. Die gemessene Größe ist allerdings nicht die Amplitude, sondern die Intensität pro Volumen, die dem Quadrat der Amplitude entspricht.

$$I(\mathbf{q}) = \frac{FF^*}{V} = \frac{1}{V} \int\int d\mathbf{V_1}\mathbf{V_2} \cdot \rho(\mathbf{r_1})\rho(\mathbf{r_2}) \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})). \tag{2.6}$$

Die zeitlich gemittelte Intensität ist

$$I(\mathbf{q}) = \left\langle \frac{FF^*}{V} \right\rangle = \frac{1}{V} \left\langle \int d\mathbf{V_1} \cdot \rho(\mathbf{r_1}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r_1}) \int d\mathbf{V_2} \cdot \rho(\mathbf{r_2}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r_2}) \right\rangle, \tag{2.7}$$

wobei $\langle\rangle$ das Mittel über alle Positionen und Orientierungen bezeichnet. Für den monodispersen Fall kann man nun zwischen einem Beitrag aufgrund von Intra- und Interpartikelstreuung unterscheiden. In einem System von N gleichen Partikeln lässt sich 2.7 dann folgendermaßen darstellen:

$$I(\mathbf{q}) = \frac{N}{V} \left\langle \int\int \rho(\mathbf{r_{Part1}})\rho(\mathbf{r_{Part2}}) \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{r_{Part1}} - \mathbf{r_{Part2}})) d\mathbf{V_{Part1}} d\mathbf{V_{Part2}} \right. \\ \left. \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{r_i} - \mathbf{r_j})) \right\rangle, \tag{2.8}$$

dabei ist zu beachten, dass die doppelte Integration nur noch über das Volumen eines Partikels ausgeführt wird und die neu eingeführten Vektoren $\mathbf{r_{i,j}}$ den Schwerpunkt des Partikels i bzw. j bezeichnen. Die erste Zeile von 2.8 trägt der Intrapartikelstreuung Rechnung und wird als Formfaktor $P(q)$ bezeichnet. Die zweite Zeile ist der Strukturfaktor $S(q)$ und steht für die Interpartikelstreuung. Es existieren zahlreiche Modelle für die Formfaktoren von Objekten einer bestimmten Geometrie und Strukturfaktoren von Partikeln, die über ein bestimmtes Potential interagieren [82, 114, 44, 72, 3, 53]. Zusammenfassend erhält man für die Intensität monodisperser Partikel den Ausdruck

$$I(q) = {}^1NV_{Part}^2 P(q)S(q), \tag{2.9}$$

mit der Teilchenzahldichte ${}^1N$. Haben die Partikel eine homogene Streulängendichte, lässt sich der Ausdruck in die Form

$$I(q) = \phi V_{Part} \Delta SLD^2 \cdot P(q)S(q) \tag{2.10}$$

bringen, dabei ist ϕ der Volumenbruch der Teilchen und ΔSLD die Streulängedichtedifferenz zwischen Partikel und umgebendem Medium.

Die SANS-Daten in dieser Arbeit wurden am Instrument V4 des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie (HZB) und am Instrument D11 des Instituts Laue-Langevin (ILL), Grenoble durchgeführt. Um einen möglichst großen Q-Bereich abzudecken wurden Messungen bei Abständen zwischen Detektor und Probe von 1.2, 8 und 32 m (ILL) bzw. 1 und 4 m (HZB) durchgeführt. Die Wellenlänge der Neutronen betrug jeweils 0.6 nm. Die Transmission wurde mit Hilfe des abgeschwächten direkten Strahls bei 8 m bestimmt und die Datenreduktion wie oben beschrieben [22] mit Hilfe des Software Pakets Bersans [69] durchgeführt.

2.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Mittels Dynamischer Lichtstreuung lässt sich die Intensitätsautokorrelation $g^{(2)}$ des gestreuten Lichts messen. Diese gibt Auskunft über die Dynamik des untersuchten Systems.

2.3.1 Zeit-Autokorrelationsfunktion

Die Intensität des gestreuten Lichts fluktuiert mit der Zeit. Die Intensität des gestreuten Lichts zu einem Zeitpunkt t ist

$$I(t) = \mathrm{d}I(t) + \langle I \rangle, \tag{2.11}$$

also die Summe aus der mittleren Intensität und der Abweichung von der mittleren Intensität. Die Zeit-Autokorrelationsfunktion zu einer bestimmten Verzögerungszeit τ ist dann

$$G(\tau) = \frac{1}{T} \sum_{t=0}^{\infty} I(t)I(t+\tau), \tag{2.12}$$

mit der Anzahl der Elemente der Summe T. In einem realen Experiment ist die obere Grenze durch die Dauer des Experiments begrenzt und es ist darauf zu achten ausreichend lange zu messen, damit das System als ergodisch (also Schar- und Zeitmittel gleich sind) betrachtet werden kann. Setzt man nun Gleichung 2.11 in 2.12 ein, erhält man

$$G(\tau) = \langle (\mathrm{d}I(t) + \langle I \rangle)(\mathrm{d}I(t+\tau) + \langle I \rangle) \rangle. \tag{2.13}$$

Wertet man den Ausdruck aus, erhält man

$$G(\tau) = \langle \mathrm{d}I(t)\mathrm{d}I(t+\tau) \rangle + \langle I \rangle^2, \tag{2.14}$$

da $\langle \mathrm{d}I \rangle = 0$. Die normalisierte Zeit-Autokorrelationsfunktion erhält man durch Division mit $\langle I \rangle^2$:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \mathrm{d}I(t)\mathrm{d}I(t+\tau) \rangle + \langle I \rangle^2}{\langle I \rangle^2}. \tag{2.15}$$

Für $\tau = 0$ gilt also $g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I^2 \rangle}{\langle I \rangle^2} + 1$, also $g^{(2)}(0) > 1$. Für $\tau = \infty$ sind $\mathrm{d}I(t)$ und $\mathrm{d}I(t+\tau)$ unkorreliert, daher ist $g^{(2)}(\infty) = 1$. Die Zeit-Autokorrelationsfunktion fällt also von einem Startwert auf den Endwert 1 ab. Anschaulich klar wird dieses Verhalten wenn man Abbildung 2.2 betrachtet. Über eine kurze Korrelationszeit ist die Chance größer, dass die beiden korrelierten Werte das gleiche Vorzeichen haben und somit für einen positiven Beitrag zu $g^{(2)}$ sorgen. Über einen längeren Zeitraum sind die Vorzeichen statistisch verteilt und es gibt positive und negative Beiträge zu $g^{(2)}$. Daher nimmt $g^{(2)}$ für längere Korrelationszeiten kleinere Werte an.

2.3.2 Grundlegende Analyse von DLS Daten

Die Intensitätsautokorrelationsfunktion ist über die Siegert-Beziehung [8] mit der Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}$ verbunden:

$$g^{(2)} = 1 + B|g^{(1)}|^2. \tag{2.16}$$

Verwendet man statt einer Blendenoptik Faseroptik erhält man ein ähnliches Ergebnis [42, 113]. B ist dabei ein Parameter, der im Detail vom Aufbau der Apparatur abhängig ist.

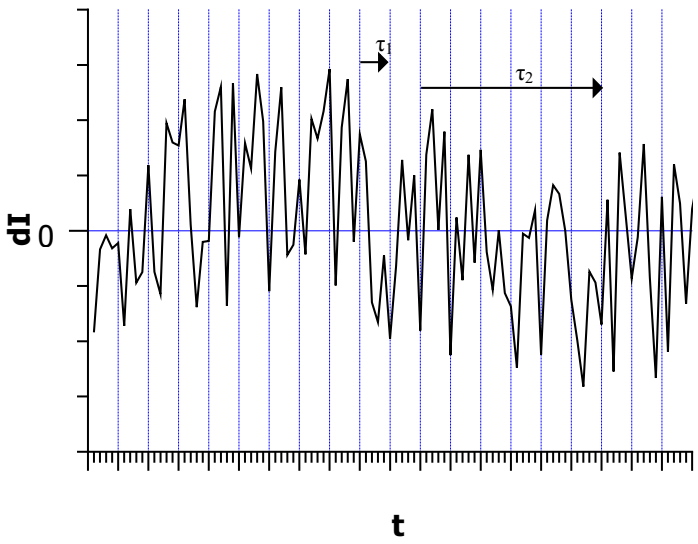

Abbildung 2.2: Schwankung der Intensität mit der Zeit und eine kurze Korrelationszeit τ_1 und eine längere Korrelationszeit τ_2; Für τ_1 haben die meisten Intensitätpaare das gleiche Vorzeichen, bei τ_2 ist die Anzahl der Paare mit unterschiedlichen Vorzeichen erhöht, weswegen es einen größeren Anteil von negativen Beiträgen zu g gibt.

Die Häufigste Verwendung findet DLS bei der Bestimmung des Hydrodynamischen Radius R_H. Beobachtet man die Diffusion freier Partikel in der Lösung , ist $g^{(1)}$ folgendermaßen mit dem Diffusionskoeffizienten D verbunden:

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-Dq^2\tau). \tag{2.17}$$

Dabei ist q der Streuvektor (siehe 2.4). Über die Stokes-Einstein Beziehung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \tag{2.18}$$

mit der Boltzmann Konstanten k_B, der Temperatur T und der Viskosität des Lösemittels η lässt sich dann R_H ermitteln.

DLS Messungen wurden mit einem ALV 7004 Korrelator, einem ALV CGS-3 Goniometer und einem He-Ne Laser mit einer Wellenlänge von 632.8 nm durchgeführt. Als Probenhalter wurden zylindrische Küvetten mit einem Durchmesser von 1 cm verwendet, die zur Messung in ein Toluol-Bad gegeben wurden. Toluol wird verwendet, da es den gleichen Brechungsindex wie Quarzglas hat und somit eine optische Grenzfläche eliminiert werden kann, was bei der Messung bei verschiedenen Winkeln hilfreich ist.

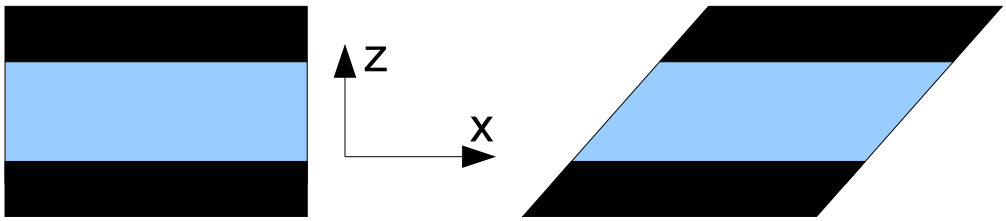

Abbildung 2.3: Eine Probe (blau) zwischen zwei Platten im Abstand z voneinander wird um x deformiert, was in einer Deformation von $\gamma = \frac{x}{z}$ resultiert

2.4 Rheologie

Rheologie beschäftigt sich mit dem Deformations und Fließverhalten von Materialien. Dieses kann Aufschluss über Struktur und Dynamik der untersuchten Proben geben [48]. Das rheologische Verhalten von Stoffen ist in vielen Bereichen von praktischer Bedeutung, weswegen Rheologie auch in vielen anderen Bereichen als der Kolloidwissenschaft verwendet wird [5, 88].

Zur Messung wird die zu untersuchende Probe einer bestimmten Scherung γ ausgesetzt und die dafür nötige Schubspannung σ registriert. Befindet sich die Probe zwischen zwei Platten im Abstand z zueinander und wird die obere Platte um x bewegt, dann ist die Scherung $\gamma = \frac{x}{z}$ und die Schubspannung $\sigma = \frac{F}{A}$ mit der aufgewendeten Kraft F und der Auflagefläche der Platte A (siehe Abbildung 2.4).

Handelt es sich bei der Probe um einen idealen Festkörper, so gehorcht sie dem Hook'schen Gesetz und die Schubspannung steigt linear mit der Scherung:

$$\sigma = G\gamma. \tag{2.19}$$

Dabei ist die Steigung G der Schubmodul. Handelt es sich bei der Probe hingegen um eine Newton'sche Flüssigkeit, so steigt die Schubspannung linear mit der Scherrate: ($\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$).

$$\sigma = \eta\dot{\gamma}. \tag{2.20}$$

Dabei ist der Proportionalitätsfaktor η die Viskosität.

Viskoelastische Materialien vereinigen Eigenschaften von Flüssigkeiten und Festkörpern im messbaren Frequenzbereich. Zur Untersuchung solcher Materialien wird häufig eine sinusförmige, oszillierende Anregung mit variierender Frequenz verwendet. Zur Beschreibung wird der Komplexe Schubmodul G^* verwendet. Sein Betrag bei gegebener Frequenz ist durch $|G^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}$ gegeben, mit den Amplituden der Schubspannung und Scherung σ_0 und γ_0. Dabei ist σ_0 die maximale Schubspannung und γ_0 die maximale Scherung.

Handelt es sich bei der Probe um einen Festkörper, steigt die Schubspannung mit der Scherung und es gibt keinen Phasenversatz zwischen beiden Größen und der Phasenwinkel δ ist 0. Handelt es sich bei der Probe um eine Flüssigkeit, so ist die Schubspannung bei der größten Scherrate maximal, also beim Nulldurchgang der Scherung und δ =90°. Mathematisch lässt sich dies durch den Real- und Imaginärteil des komplexen Schubmoduls ausdrücken:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega). \tag{2.21}$$

Dabei bezeichnet man G' als Speicher- oder elastischen Modul und G'' als Verlust- oder viskosen Modul. Der Zusammenhang zwischen δ und Real- und Imaginärteil ist dann $G'(\omega) = G^*(\omega)\cos(\delta)$ bzw. $G''(\omega) = G^*(\omega)\sin(\delta)$.

Die Relaxationsfunktion $G(t)$ beschreibt die Abnahme der Schubspannung nachdem das System zur Zeit $t = 0$ deformiert wurde. Sie ist mit dem Komplexen Schubmodul über

$$G^*(\omega) = G(0) + i\omega \int_0^\infty G(t)\exp(-i\omega t)\,\mathrm{d}t \tag{2.22}$$

verbunden. Nimmt man an, dass $G(t)$ die Form $G(t) = G_0\exp(-t/\tau)$ hat und $G(0) = 0$, dann ergibt sich

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty G_0\exp(-t(1/\tau + i\omega))\,\mathrm{d}t. \tag{2.23}$$

Über

$$G^*(\omega) = i\omega G_0 \left[\frac{-1}{1/\tau + i\omega}\exp(-t(1/\tau + i\omega))\right]_0^\infty \tag{2.24}$$

gelangt man zu

$$G^*(\omega) = \frac{i\omega\tau G_0}{1 + i\omega\tau}. \tag{2.25}$$

Man erhält dann den Realteil

$$G'(\omega) = G_0\frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{2.26}$$

und den Imaginärteil

$$G''(\omega) = G_0\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \tag{2.27}$$

Hierbei handelt es sich um das Maxwellmodell.

Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem TA Instruments AR G2 bzw. einem Malvern Instruments Gemini 200 HR jeweils in Kegel-Platte Geometrie mit einem Kegel mit einem Kegelwinkel von 4° und einem Durchmesser von 4 cm durchgeführt.

2.5 UV/Vis

Die Absorption von Licht lässt sich mit dem Lambert-Beer Gesetzt beschreiben [2]:

$$Abs = \epsilon\, c\, d. \tag{2.28}$$

Darin ist ϵ der dekadische molare Extinktionskoeffizient, d die optische Weglänge und c die Konzentration. Die Konzentration ist also der Absorption proportional.

Alle Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spektrometer in Quarzküvetten mit einer optischen Weglänge von 1 cm durchgeführt.

2.6 Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC)

Mittels ITC lassen sich die frei werdenden Wärmen bei der Mischung zweier Lösungen messen. Dabei wird der Leistungsunterschied zwischen der Messzelle und einer Referenzzelle gemessen, der nötig ist um die Zellen bei einer gegebenen Temperatur zu halten. Integration über die Leistungen, die bei der Zugabe der einen Lösung zur anderen über die Zeit aufgebracht wird, liefert die Wärme, die bei der Zugabe frei wird. Die Geräte sind empfindlich genug um Leistungen in der Größenordnung von weniger als 0.1 μW zu registrieren.

In der Regel wird über eine Spritze mehrmals eine kleine Menge der einen Lösung in die andere gegeben und jedesmal die Wärme gemessen. Die Zugabe ist dabei meist deutlich schneller als die Einstellung des Gleichgewichts in der Lösung. Auf diese Art können über einen relativ großen Konzentrationsbereich die Wechselwirkungen zweier Stoffe miteinander beobachtet werden. ITC lässt sich für eine Vielzahl verschiedener Systeme einsetzen. Einen Überblick über die Einsatzmöglichkeiten in Kolloid und Polymerwissenschaften gibt der Übersichtsartikel von Loh und Oloffson [100].

Das gemessene Signal kann sich aus zahlreichen Einzelkomponenten zusammensetzen, wie zum Beispiel der Verdünnung der jeweiligen Komponenten. Möchte man also die Wechselwirkung zwischen zwei Komponenten beobachten und gibt eine Komponente aus der Spritze in das Probenvolumen mit der anderen Komponente, so kann es nötig sein, eine Korrektur für die Zugabe der Komponente aus der Spritze in das Lösemittel und eine Korrektur für die Verdünnung der Komponente im Probenvolumen mit dem Lösemittel vorzunehmen. Zumindest letztere dürfte aber vielfach vernachlässigbar klein sein.

Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem TA Instruments NanoITC Kalorimeter durchgeführt. Das Probenvolumen beträgt 950 μL zu denen mit einer Spritze mit einem

Volumen von 100 oder 250 μL die zweite Lösung injiziert wurde. Dabei wird ein Teil der ersten Lösung aus dem Probenraum verdrängt. Für die Berechnung der resultierenden Konzentrationen gibt es dann zwei Grenzfälle. Das eine Extrem wäre die sehr langsame Zugabe der Lösung. Dann würde sich schon während der Zugabe ein Gleichgewicht in der Lösung einstellen und die verdrängte Lösung hätte zu jedem Zeitpunkt diese Gleichgewichtskonzentration. Die Änderung der Konzentration c durch Zugabe eines differentiellen Volumens dv mit der Konzentration c_{Sp} in ein konstantes Volumen V_0 ist dann

$$dc = \frac{dv}{V_0}(c_{Sp} - c). \tag{2.29}$$

Integration liefert dann für die $i$te Zugabe, bei der ein Volumen v_i zugegeben wird

$$c_i = c_{Sp} - (c_{Sp} - c_{i-1}) \exp(-\frac{v_i}{V_0}), \tag{2.30}$$

was sich zu

$$c_i = c_{Sp}(1 - \exp(-\frac{v_{kum}}{V_0})) \tag{2.31}$$

vereinfachen lässt, mit dem kumulativ aus der Spritze zugegebenen Volumen v_{kum}. Der andere Extremfall wäre erreicht, wenn die Zugabe viel schneller als die Einstellung des Gleichgewichts wäre. Dann hätte die verdrängte Lösung die Konzentration, die nach der vorherigen Injektion vorlag. Die Konzentration nach der $i$ten Injektion wäre dann

$$c_i = c_{i-1}(1 - \frac{v_i}{V_0}) + c_{Sp}\frac{v_i}{V_0}. \tag{2.32}$$

Diese Problematik und Möglichkeiten zur Kalibrierung wurden im Detail von Tellinghuisen erläutert [125]. Hier wurde davon ausgegangen, dass die Gleichgewichtseinstellung langsam gegenüber der Zugabe der Lösung ist, also Gleichung 2.32 zutreffend ist.

2.7 Konfokalmikroskopie

Konfokalmikroskopie hat gegenüber konventioneller Lichtmikroskopie den Vorteil, dass Licht nur aus einem kleinen Punkt in einer dünnen Fokusebene detektiert wird. Dies wird über eine Lochblende erreicht, wie in Abbildung 2.4 gezeigt. Somit ist es möglich auch in z-Richtung eine genaue Auflösung der Probe zu erhalten. Um ein komplettes Bild zu erhalten muss die Probe Punkt für Punkt abgerastert werden. In der Regel werden Laserrastersondenmikroskope eingesetzt. Dabei regt ein Laser eine Fluoreszenzsonde an, deren Fluoreszenzlicht dann detektiert wird. Es ist aber ebenfalls möglich gestreutes Licht zu

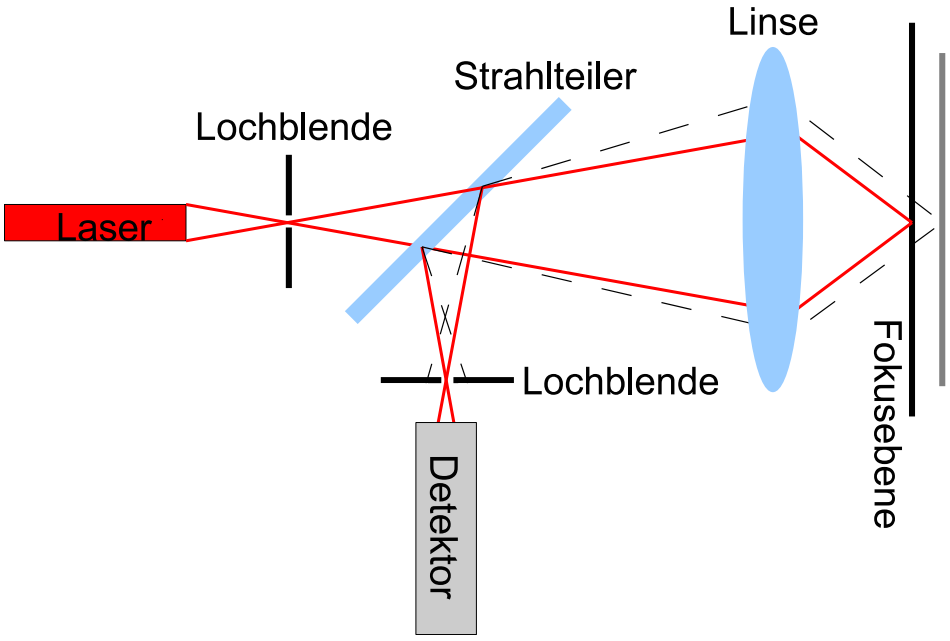

Abbildung 2.4: Grundlegender Aufbau eines Konfokalmikroskops: Nur Licht das aus der Fokusebene (–) zurückgeworfen wird, wird durch die Lochblende vor dem Detektor gelassen. Licht aus einer anderen Fokusebene (gestrichelte Linie) gelangt nicht zum Detektor

detektieren [23]. Es existieren einige Studien aus dem Bereich der Kolloid- und Polymerwissenschaften [23, 110, 122], allerdings ist Konfokalmikroskopie für die Untersuchung biologischer Systeme deutlich weiter verbreitet.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein LEICA TCS SP5 II Konfokalmikroskop verwendet.

2.8 Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS)

Mittels FCS lässt sich die Dynamik fluoreszierender Moleküle und Kolloide messen. Dazu wird ein kleines Volumen, typischer Weise in der Größenordnung von 1 fL und die Intensität des Fluoreszenzsignals über die Zeit gemessen. Aus diesen Daten wird dann, ähnlich wie bei der DLS die Autokorrelationsfunktion berechnet. Experimentell wird dies mit einem Konfokalmikroskop realisiert. FCS wird zwar eher für die Untersuchung biologischer Systeme verwendet, findet aber auch bei Polymer- und Tensidsystemen Verwendung [85, 99, 8, 59, 13, 134, 135, 136, 109].

Nimmt man an, dass das beleuchtete Volumen ein Gauß‘sches Profil mit zwei gleichlangen und einer gestreckten Achse hat, also

$$I(x,y,z) = \exp(-(x-x_0)^2/2\sigma_1^2)\exp(-(y-y_0)^2/2\sigma_1^2)\exp(-(z-z_0)^2/2\sigma_2^2), \qquad (2.33)$$

mit dem Zentrum des beleuchteten Volumens bei (x_0, y_0, z_0) und außerdem Fluktuationen ausschließlich durch Diffusion entstehen, dann ergibt sich für die Fluoreszenzautokorrelationsfunktion folgende Form

$$G(\tau) = \frac{1}{N}\left(1+\frac{\tau}{\tau_1}\right)^{-1}\left(1+\frac{\tau}{\tau_2}\right)^{-1/2}+1. \tag{2.34}$$

Dabei ist N die mittlere Zahl fluoreszierender Moleküle im beleuchteten Volumen, τ_1 und τ_2 die charakteristischen Zeiten, die ein Molekül braucht durch das Volumen entlang der kürzeren bzw. der längeren Achse zu diffundieren: $\tau_1 = \sigma_1^2/D$ und $\tau_2 = \sigma_2^2/D$, mit der Länge des Volumens entlang der kurzen und der langen Achse σ_1 bzw. σ_2, dann ergibt sich die Elliptizität als σ_2/σ_1.

Zu den Vorteilen der FCS gegenüber der DLS gehört die Möglichkeit gezielt nur die Dynamik einer bestimmten, nämlich der fluoreszenzmarkierten Komponente zu beobachten. Außerdem liefert FCS, anders als DLS ein Zahlmittel des Diffusionskoeffizienten. Allerdings liefert FCS keine absoluten Werte, da die Größe des Volumens vorher durch Kalibrierung, typischer Weise mit einem Farbstoff mit bekanntem Diffusionskoeffizienten ermittelt werden muss. Die Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffs sollte möglichst gering gehalten werden, um ein gutes Signal-Rausch Verhältnis zu erhalten. Ein weiteres Problem besteht darin, dass Übergänge in langlebigere Triplettzustände die Korrelationsfunktion weiter beeinflussen. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, muss Gleichung 2.34 modifiziert werden:

$$G(\tau) = \frac{1+\frac{T}{1-T}\exp(-\tau/\tau_{tr})}{N}\left(1+\frac{\tau}{\tau_1}\right)^{-1}\left(1+\frac{\tau}{\tau_2}\right)^{-1/2}+1. \tag{2.35}$$

Dabei ist T der Anteil der Farbstoffmoleküle im Triplettzustand und τ_{tr} die Triplettlebenszeit.

Eine Erweiterung der FCS stellt die Fluoreszenzlebenszeitkorrelationsspektroskopie (FLCS) dar [49]. Dabei werden gepulste Laser verwendet und neben der Zeit seit dem Start des Experiments wird auch die Zeit seit dem letzten Laserpuls aufgezeichnet. Somit lassen sich die Signale von Spezies mit unterschiedlichen Lebenszeiten voneinander trennen. Außerdem ist es so besser möglich Streustrahlung auszublenden, da Streuung instantan stattfindet.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Leica/Pico Quant TCS SP5 SMD Konfokalmikroskop mit angeschlossener Einzelmoleküldetektion verwendet.

2.9 Stickstoffadsorption - BET

Zur Bestimmung der Größe der Oberfläche von Materialien wird häufig die Adsorption von Stickstoff bei 77 K gemessen. Auch das Vorhandensein von Meso- und Makroporen lässt sich mit dieser Methode überprüfen. Dabei misst man die Gewichtsänderung einer Probe nachdem sie einem bestimmten Stickstoffdruck ausgesetzt wurde oder häufiger das benötigte Gasvolumen um einen bestimmten Gleichgewichtsdruck einzustellen. Die so bestimmte Isotherme kann dann mit der BET-Gleichung analysiert werden (BET nach *B*runauer, *E*mmett und *T*eller) [15]. Dieses Modell erweitert die Langmuirisotherme um die Möglichkeit zur Ausbildung von Multischichten. Die Gleichung lautet:

$$v = \frac{v_m c\phi}{(1-\phi)(1+(c-1)\phi)}, \tag{2.36}$$

mit dem adsorbierten Volumen v, dem bei kompletter Monoschichtbedeckung adsorbierten Volumen v_m, dem relativen Druck ϕ und der Konstanten c, die ein Maß für den Unterschied zwischen Adsorptions- (E_1) und Kondensationshitze (E_L) ist, sie hat ungefähr den Wert $c = \exp(E_1 - E_L)/RT$. Die obige Form ist gültig für ein System in dem die Anzahl der Adsorptionsschichten, die gebildet werden können, nicht begrenzt ist. Wenn nur bis zu n Schichten ausgebildet werden können, ergibt sich:

$$v = \frac{v_m c\phi}{1-\phi}\left(\frac{1-(n+1)\phi^n + n\phi^{n+1}}{1+(c-1)\phi - c\phi^{n+1}}\right). \tag{2.37}$$

Für kleine Drücke lässt sich Gleichung 2.36 folgendermaßen linearisieren:

$$\frac{\phi}{v(1-\phi)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)\phi}{v_m c}. \tag{2.38}$$

Die Messungen wurden mit einem Gemini 2375 volumetric gas adsorption analyzer (Micromeritics) durchgeführt. Die Baumwollproben wurden mindestens dreimal ausgekocht, anschließend im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet und vor der Messung eine Stunde bei Raumtemperatur evakuiert. Für die Berechnung der Oberfläche wurde die Querschnittsfläche von Stickstoff als 0.162 nm^2 angenommen.

Kapitel 3

Materialien und untersuchte Systeme

3.1 Polymere und Tenside

Die Systeme, die im Zusammenhang mit diesem Projekt untersucht wurden, bestanden aus hauptsächlich Zellulose basierten Polymeren verschiedener Ladung und anionischen oder nichtionischen Tensiden.

Methylhydroxyethylzellulose (MHEC, siehe Abbildung 3.2) ist ein nichtionischer Zelluloseether, in dem einige der Hydroxylgruppen mit Methyl- und Hydroxyethylgruppen substituiert wurden. Sein Molekulargewicht beträgt 170000 g/mol, der Substitutionsgrad (DS) liegt bei 1.8 (Methyl) bzw. 0.16 (Hydroxyethyl). Carboxymethylzellulose (CMC, siehe Abbildung 3.3) ist ein anionischer Zelluloseether mit Natriumcarboxymethylsubstituenten. Der Subsittutionsgrad liegt bei 0.7, das Molekulargewicht beträgt etwa 250000 g/mol. JR 400 (siehe Abbildung 3.1) ist ein kationisch modifizierter Zelluloseether, substituiert mit N,N,N-Trimethylammonium- und Hydroxyethylgruppen. Der Substitutionsgrad beträgt 0.27 (N,N,N-Trimethylammoniumchlorid) bzw. 0.73 (Hydroxyethyl), das Molekulargewicht liegt bei etwa 500000 g/mol, die Ladungsdichte bei 1000 g/mol Ladungen [126]. Als Alginat bezeichnet man das Salz der Alginsäure, dabei handelt es sich um ein Polysaccharid, bestehend aus den Monomeren α-L-Guluronsäure und β-D-Mannuronsäure. Eine Zusammenfassung gibt Tabelle 3.1.

Außerdem fand ein Diblockcopolymer vom Typ Polyethylenglykol-b-Polydimethylaminoethylmethacrylat PEG_{5000}-b-$PDMAEMA_{5000}$ Verwendung.

Bei den Tensiden handelte es sich um das anionische LAS (Abbildung 3.5, links) und den nichtionischen Alkylglykolether Dehydol LT7 (Abbildung 3.5, rechts), im Folgenden als „Nio“ bezeichnet. Bei LAS handelt es sich um Benzolsulfonsäure mit einer linearen

Tabelle 3.1: Molekulargewicht und Substitutionsgrad der Polymere

Polymer	M_W[g/mol]	DS	Masse/ mol Ladung [g/mol]
MHEC	170000	1.8 (Methyl), 0.16 (Hydroxyethyl)	-
CMC	250000	0.7	310
JR 400	500000	0.73 (Hydroxyethyl), 0.27 ($N(CH_3)_3^+$)	1000

Tabelle 3.2: Verwendete Tenside

Tensid	M_W[g/mol]	Struktur
LAS	318	Dodecylbenzolsulfonsäure
Nio	478	Alkylglykolether
Texapon N70	337	Dodecylglykolethersulfat

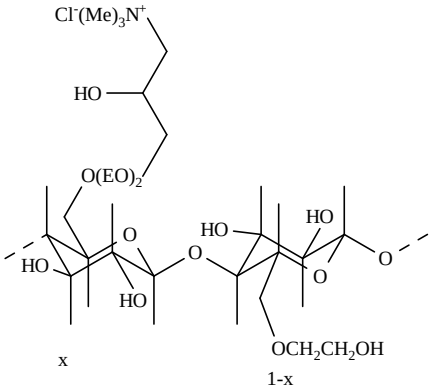

Abbildung 3.1: JR 400

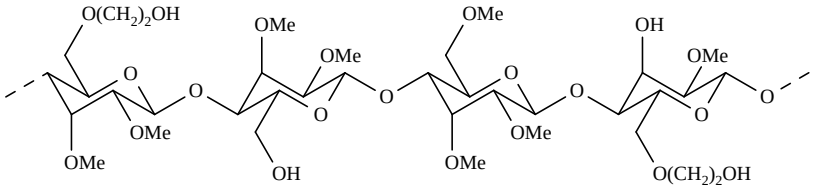

Abbildung 3.2: MHEC

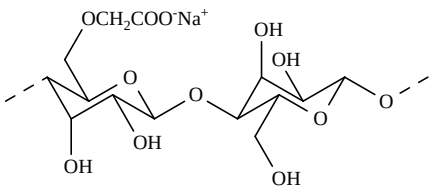

Abbildung 3.3: CMC

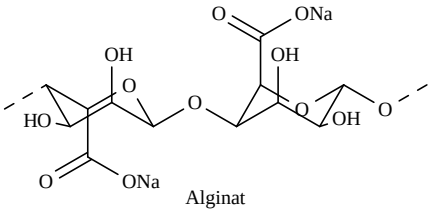

Abbildung 3.4: Alginat

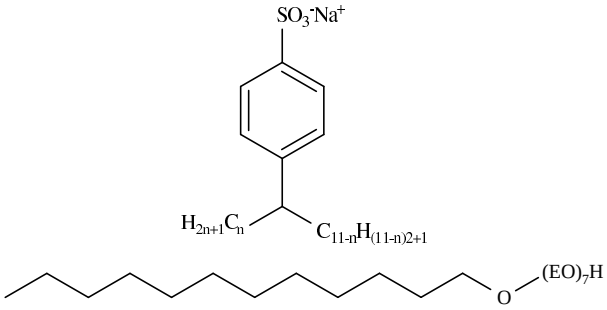

Abbildung 3.5: Strukturformeln von LAS und Nio

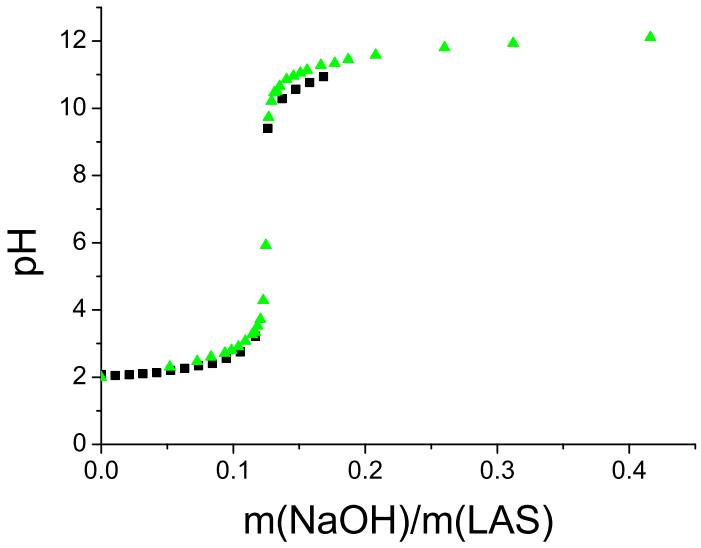

Abbildung 3.6: Titrationskurve von LAS mit NaOH, 2 unabhängige Messungen

Alkylkette mit einer Länge von vorwiegend 12, 13 und 14 Kohlenstoffatomen. Für die Messungen wurde die Säure mit äquimolaren Mengen NaOH versetzt, um das Natriumsalz der Säure zu erhalten. Der Alkylglykolether hat laut Hersteller eine Kohlenstoffkettenlänge von vorwiegend 12 bis 14 Kohlenstoffatomen, und etwa 7 Ethylenoxid Gruppen.

3.2 Herstellung fluoreszenzmarkierter Polymere

Zur Fluoreszenzmarkierung der Polymere aus den Abbildungen 3.1, 3.2, 3.3 und 3.4 wurde der Fluoresceinbasierte Farbstoff 5-([4,6-Dichlorotriazin-2-yl]amino)fluorescein (DTAF, Abbildung 3.7) verwendet. Die Polymere wurden analog zur der von de Belder et. al. beschriebenen Prozedur markiert [29]. Dabei wird Chlor am Dichlorotriazinylring gegen eine der Alkoholgruppen der Polymere unter Bildung einer Etherbindung substituiert [12] (siehe 3.9). Bei der Markierung von PEG_{5000}-b-$PDMAEMA_{5000}$ mit Rhodaminisothiocyanat (3.8) bildet sich Thioharnstoff durch Addition des Amins an die Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung des Isothiocyanat [16].

Eine Lösung des Polymers (etwa 2 wt%) wurde mit NaOH auf einen pH Wert von 10 eingestellt. Anschließend wurden etwa 2 Äquivalente des Farbstoffs, bezogen auf die Konzentration der Polymerketten, langsam unter Rühren bei Raumtemperatur zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach 24 Stunden war die Reaktion vollständig abgelaufen und das Wasser wurde durch gefriertrocknen entfernt. Nach erfolgter Reaktion hatte die Lösung eine intensive gelbe Farbe und das Absorptionsmaximum war zu längeren Wellenlängen verschoben (siehe 3.10). Der Erfolg der Reaktion ließ sich mittels Dünnschichtchromatografie (Kieselgel) mit Wasser als Laufmittel überprüfen. Die Markierung von PEG_{5000}-b-$PDMAEMA_{5000}$ mit Rhodaminisothiocyanat (RITC) erfolgte analog.

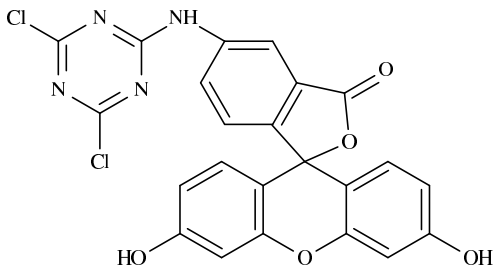

Abbildung 3.7: Strukturformel von 5-([4,6-Dichlorotriazin-2-yl]amino)fluorescein (DTAF)

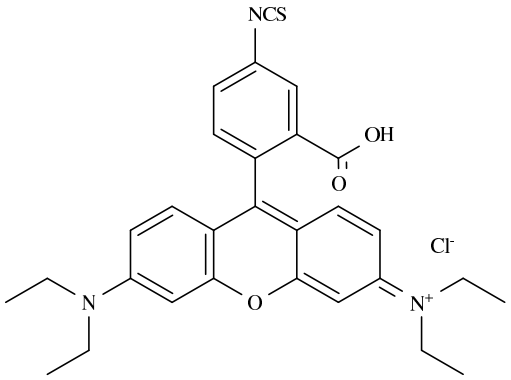

Abbildung 3.8: Strukturformel von Rhodaminisothiocyanat (RITC)

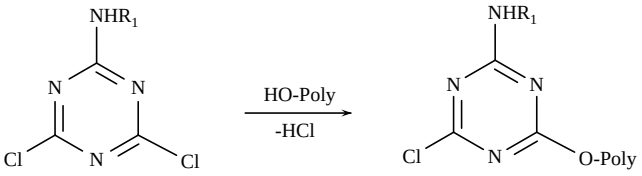

Abbildung 3.9: Reaktionsschema für die Markierung mit DTAF; R_1: Fluorescein, Poly: Polymer

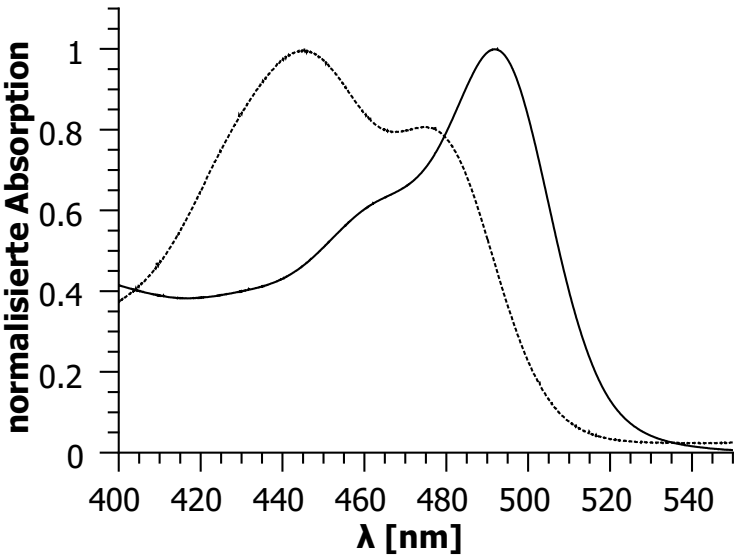

Abbildung 3.10: Absorptionsspektren von DTAF ($\cdots$) und MHEC-DTAF (—) die Lage der Absorptionsbande verändert sich nach der Reaktion

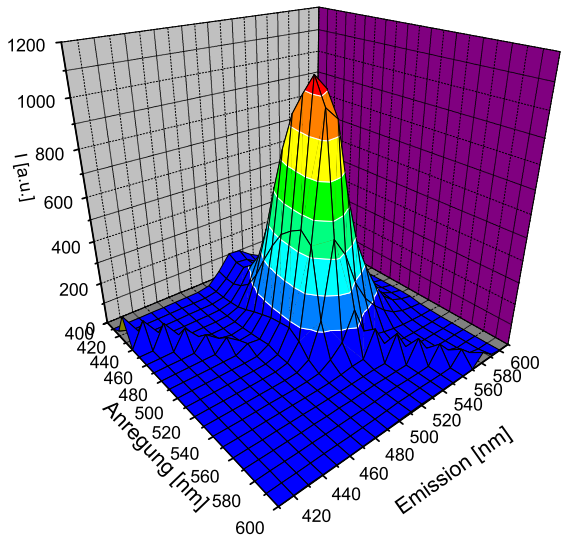

Abbildung 3.11: 2D-Fluoreszenzspektrum von JR 400-DTAF, 7.5 g/kg

Kapitel 4

Aggregationsverhalten von Polymer-Tensidmischungen in wässriger Lösung

Das Aggregationsvehalten der Polymer-Tensidmischungen in wässriger Lösung wurde mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Die Struktur der gebildeten Aggregate wurde mittels SANS untersucht, während ITC über das thermodynamische Verhalten Auskunft gibt. Ihre Dynamik kann mit FCS untersucht werden. Über die Stokes-Einstein Beziehung ist es dann auch wieder möglich Rückschlüsse auf die Struktur zu ziehen. SANS hat hier leider den Nachteil, dass es nur schwer möglich ist, bei den geringen Konzentrationen, bei denen Änderungen geschehen, so wie es durch kalorimetrische Messungen angezeigt wird, zu messen. Mit FCS und ITC ist dies hingegen problemlos möglich.

4.1 SANS

Um Informationen über den Einfluss der Polymere auf das Aggregationsverhalten der Tenside in der Lösung zu erhalten, wurden Proben mit den reinen Tensiden LAS und einer 1:1 Mischung von LAS und nichtionischem Tensid und Tensid/Polymermischungen vermessen. Alle Proben hatten eine Konzentration von 3 wt% das Verhältnis zwischen Tensid und Polymer war 9:1 (m:m), das Verhältnis zwischen LAS und Niotensid für Proben mit der Tensidmischung betrug 1:1 (m:m). Als Lösemittel wurde D_2O verwendet um den Kontrast zu erhöhen und den inkohärenten Untergrund zu minimieren.

Die Struktur der Aggregate scheint im Wesentlichen durch das verwendete Tensidsys-

tem bestimmt zu werden, die Änderungen durch die unterschiedlichen Polymere halten sich in überschaubaren Grenzen. Auf den ersten Blick scheinen die Unterschiede für die Tensidmischung (siehe Abbildung 4.2) stärker ausgeprägt zu sein als für reines LAS (Abbildung 4.1).

Die erhaltenen Streukurven wurden mit einem linearen Untergrund, einem Formfaktor für Ellipsoide mit zwei Achsen des Radius R und einer gestreckten bzw. gestauchten Achse nR und einem Hayter-Penfold RMSA (Rescaled Mean-Spherical-Approximation) Strukturfaktor für geladene Kugeln angepasst [53]. Alle Messungen wurden bei 40 °C in 2 mm dicken Quarzküvetten durchgeführt. Die Polydispersität der Aggregate wird über einen LogNorm verteilten Radius berücksichtigt. Die Intensität ergibt sich dann als Produkt aus Teilchenzahldichte N Formfaktor P und Strukturfaktor S.

Hayter und Penfold haben eine analytische Näherung für den Strukturfaktor von geladenen harten Kugeln mit dem Radius R, die elektrostatisch voneinander abgestoßen werden und sich in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ befinden, hergeleitet [53]. Das Potential U ist dann durch

$$U(r) = \pi\epsilon R^2\psi_0^2 \exp(-\kappa(r-R))/r, \quad r > R \tag{4.1}$$

gegeben. Dabei ist r der Abstand der Schwerpunkte der Kugeln, κ die inverse Debye'sche Abschirmlänge und ψ_0 das Oberflächenpotential. Für $r < R$ gilt $U = \infty$. Die Abschirmlänge beträgt $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2N_A e^2 I}}$, mit der Boltzmannkonstanten k_B, der Temperatur T, der Avogadrokonstanten N_A, der Elementarladung e und der Ionenstärke der Lösung I, die durch die bekannten Konzentrationen in der Lösung ebenfalls bekannt ist. Das Oberflächenpotential hängt mit der Ladung der Kugeln z gemäß $\psi_0^2 = \frac{z}{\pi\epsilon R(2+\kappa R)}$ zusammen. Der Strukturfaktor ist dann die Fourier Transformation der totalen Korrelationsfunktion $h(r) = g(r) - 1$, mit der Paarkorrelationsfunktion $g(r) = \exp(-U(r)/k_B T)$.

Der Formfaktor für Ellipsoide mit zwei gleichen Halbachchsen und einer gestreckten oder gestauchten Halbachse ist durch $P(Q) = P(0)\int_0^{\pi/2} P(q,\theta)\cos(\theta)\,d\theta$ gegeben, mit $\frac{P(Q,\theta)}{P(0)} = \left(f(QR\sqrt{\cos^2(\theta) + n^2\sin^2(\theta)})\right)^2$, wobei $f(x) = \frac{3\sin(x) - x\cos(x)}{x^3}$. Dabei ist Q der Streuvektor, θ der Winkel zwischen Q und der Halbachse nR, R sind die anderen Achsen. $P(0)$ ist gegeben durch $P(0) = \left(\frac{4\pi}{3}nR^3\Delta SLD^2\right)^2$ mit der Differenz der Streulängendichte zwischen Medium und Ellipsoiden ΔSLD.

Betrachtet man die Anpassungsparameter (siehe Tabelle 4.1), scheint es aber, als würden die LAS Mizellen stärker beeinflusst als es für die Mischung der Fall ist. MHEC scheint eine stärkere Streckung der Mizellen zu verursachen als dies für die anderen Poyl-

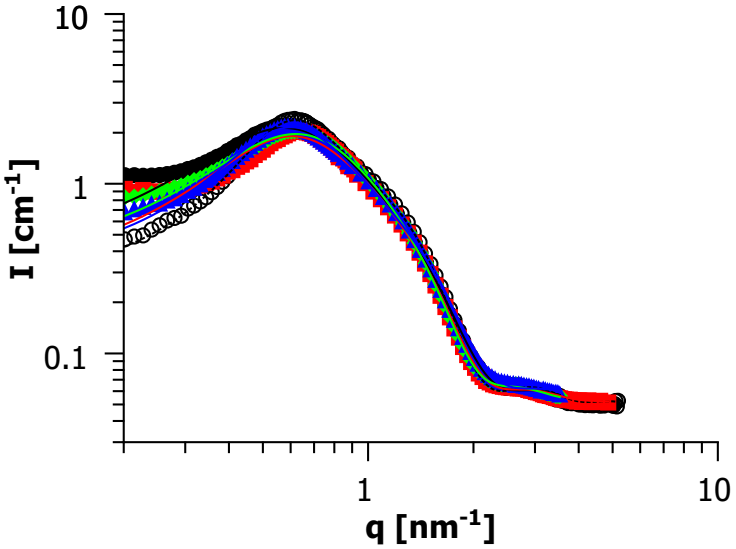

Abbildung 4.1: Streukurven von LAS (○), LAS/JR 400 (●), LAS/Alginat (■), LAS/CMC (♦) und LAS/MHEC (▲), alle Proben hatten eine Konzentration von 3 wt%, das Verhältnis von Tensid zu Polymer betrug 9:1.

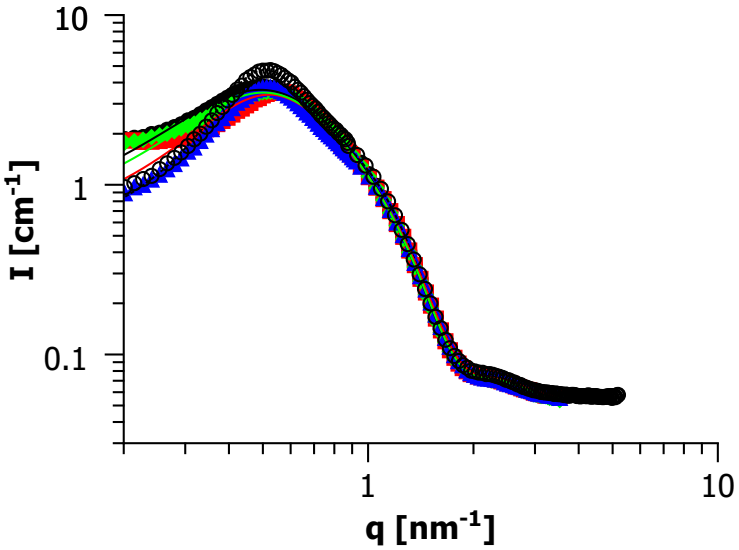

Abbildung 4.2: Streukurven von LAS/Nio (○), LAS/Nio/JR 400 (●), LAS/Nio/Alginat (■), LAS/Nio/CMC (♦) und LAS/Nio/MHEC (▲), alle Proben hatten eine Konzentration von 3 wt%, das Verhältnis von Tensid zu Polymer betrug 9:1.

Tabelle 4.1: Anpassungsparameter der Streukurven in Abbildung 4.1 und 4.2, Radius R, Streckfaktor n und Volumen der Aggregate V

Probe	R [nm]	n	V [nm^3]
LAS	1.78	1.55	36.62
LAS/MHEC	1.60	2.12	36.17
LAS/JR400	1.67	1.96	38.34
LAS/CMC	1.78	1.27	30.11
LAS/Alginat	1.72	1.6	33.82
LAS/NIO	2.07	1.68	62.37
LAS/NIO/MHEC	1.97	1.75	56.14
LAS/NIO/JR400	2.08	1.53	57.67
LAS/NIO/CMC	2.05	1.53	55.61
LAS/NIO/Alginat	2.01	1.51	51.87

mere der Fall ist. Insgesamt scheint es, dass die Mizellen durch Polymerzugabe kleiner werden. Eine Ausnahme stellt JR 400 dar. Mit LAS als Tensid werden die Mizellen hier größer, was aber auch vernünftig erscheint, da einige der negativen Ladungen durch das Polymer kompensiert werden. Es passt in dieses Bild, dass die Aggregate bei Zugabe von CMC am kleinsten sind und durch MHEC kaum beeinflusst werden. Für die Tensidmischung sind die Aggregate durch Polymerzugabe in jedem Fall kleiner, als sie es ohne das Polymer wären. Aber auch hier ist sind die Trends unter den Polymeren die gleichen. Insgesamt sind die strukturellen Änderungen aber nur schwach ausgeprägt.

4.2 Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC): Wechselwirkung von Tensid und Polymer

Um weitere Informationen über die Wechselwirkungen von Polymeren und Tensiden miteinander in der Lösung zu gewinnen, wurden ITC Messungen durchgeführt. Dabei wurde eine konzentrierte Tensidlösung bei 25 °C zu einer Lösung des Polymers oder zu reinem Wasser gegeben und die freiwerdende Wärme registriert. Die Enthalpien sind auf die im Titrationsschritt zugegebene Stoffmenge Tensid normiert (kJ/mol) oder auf die im Titrationsschritt zugegebene Stoffmenge Tensid und die Polymerkonzentration im Probenvolumen (kJ/mol $\cdot$ kg/g)). Ein weiterer Beitrag zur Enthalpie entsteht durch die Verdünnung

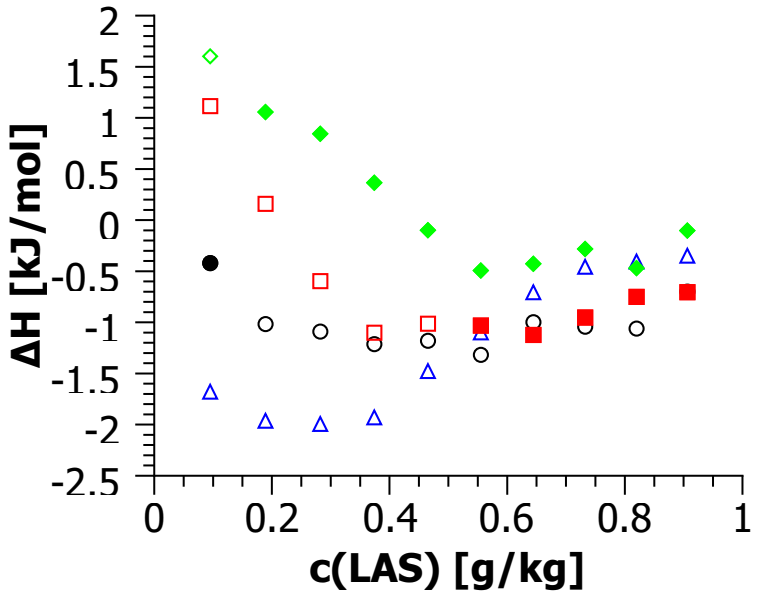

Abbildung 4.3: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS zu Wasser(△), 0.1 (○), 0.5 (□) und 1 g/kg JR 400 (◊), Messpunkte, bei denen sich aufgrund des Ladungsverhältnisses Niederschlag bilden sollte sind mit vollen Symbolen dargestellt.

des Polymers, allerdings war dieser gering und wurde nicht weiter berücksichtigt. Die Vorzeichen in den Graphen sind so gewählt, dass ein endothermer Vorgang ein positives, ein exothermer ein negatives Vorzeichen bekommt.

4.2.1 LAS/JR 400

Die Untersuchung der Wechselwirkungen von LAS mit JR 400 ist in diesem Konzentrationsbereich durch die Bildung von Niederschlag erschwert und Vorsicht bei der Interpretation der Daten ist geboten. Abbildung 4.5 zeigt die kalorimetrischen Titrationskurven als Funktion des Ladungsverhältnisses, zusammen mit dem Bereich, für den Phasentrennung zu erwarten ist.

Allerdings kann man einen stark endothermen Beitrag bei kleinen Konzentrationen beobachten, der für die Anbindung von einzelnen Tensidmolekülen an das Polymer und schließlich für die Bildung von Niederschlag steht (Abbildungen 4.3 und 4.4). Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit den Messungen der Polymeradsorptionsisothermen, bei denen eine Reduktion der Adsorption von JR 400 durch Zugabe von LAS beobachtet wird, die sich so auf die Anlagerung von LAS an JR 400 zurückführen lässt.

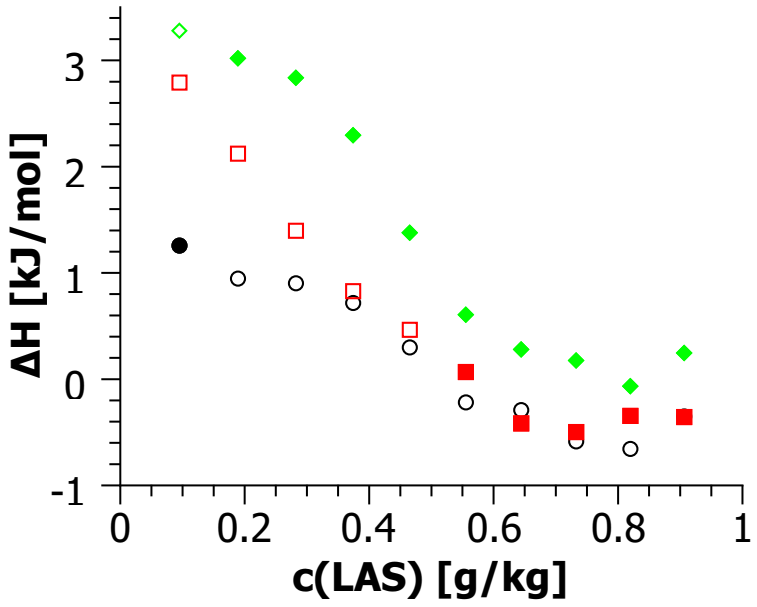

Abbildung 4.4: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS zu 0.1 (○), 0.5 (□) und 1 g/kg JR 400 (◇) abzüglich der Enthalpie von LAS in Wasser, Messpunkte bei denen sich aufgrund des Ladungsverhältnisses Niederschlag bilden sollte sind mit vollen Symbolen dargestellt.

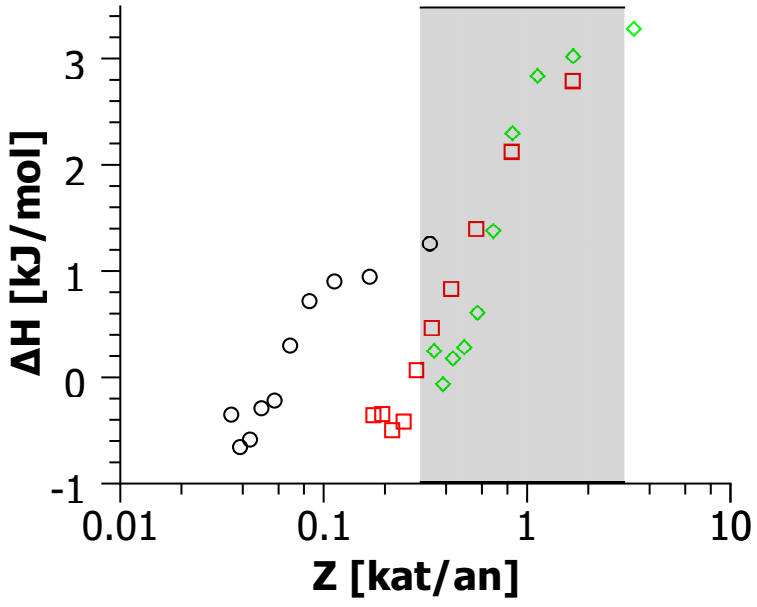

Abbildung 4.5: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS zu 0.1 (○), 0.5 (□) und 1 g/kg JR 400 (◇) abzüglich der Enthalpie von LAS in Wasser als Funktion des Ladungsverhältnisses ($Z = [LAS]/[JR\,400]$), der Bereich makroskopischer Phasentrennung ist grau dargestellt.

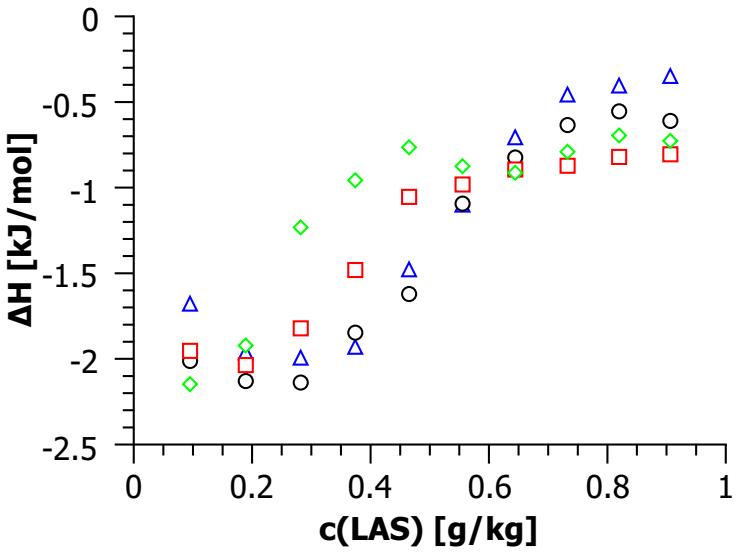

Abbildung 4.6: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS zu Wasser(△), 0.1 (○), 0.5 (□) und 1 g/kg Alginat (♢)

4.2.2 LAS/anionische Polymere

Die Messung von reinem LAS zeigt die Demizellisierung des Tensids. Gibt man die gleichen Tensidmengen zu Polymerlösungen und subtrahiert den Beitrag des reinen Tensids und die Verdünnungsenthalpie des Polymers, sieht man die Wechselwirkungen zwischen Tensid und Polymer. Alginat zeigt bei diesen Messungen einen schwachen endothermen Peak kurz vor der cmc des reinen Tensids (Abbildung 4.7). Bei 0.1 g/kg Alginat ist dieser nur sehr schwach zu erkennen. Die Ursache für das Auftreten des Peaks könnte die Bildung prämizellarer Aggregate sein. Eine andere Erklärung wäre, dass die cmc einfach durch zusätzliche Ladungen in der Lösung herabgesetzt wird und somit die cmc des Tensids reduziert wird. Betrachtet man die Daten ohne den Beitrag durch das reine Tensid zu subtrahieren, fällt auf, dass die Form der Kurve im wesentlichen erhalten bleibt, die cmc aber etwas zu kleineren Konzentrationen verschoben wird, was auch passieren würde, führte man die Messung in Salzlösung durch (Abbildung 4.6). Dies spricht dafür, dass man lediglich die Reduktion der cmc eines ionischen Tensids durch Elektrolytzugabe beobachtet. Andererseits verschiebt sich der Peak kaum und seine Größe scheint in etwa der Polymerkonzentration proportional zu sein, was eher für die Bildung prämizellarer Aggregate spricht (Abbildung 4.8), allerdings werden die Fehler im Vergleich zu den anderen beiden Kurven bei 0.1 g/kg Alginat recht groß.

Ganz ähnliches Verhalten ist mit CMC zu beobachten. Auch hier wird im wesentli-

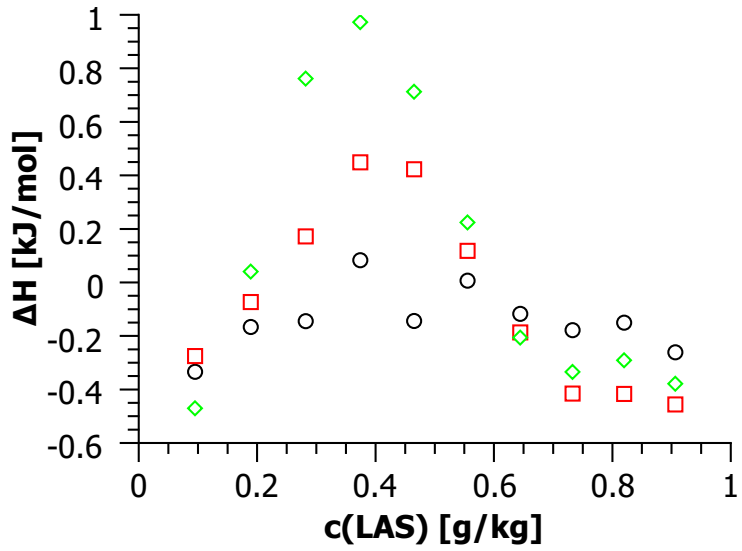

Abbildung 4.7: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS zu 0.1 (○), 0.5 (□) und 1 g/kg Alginat (◊) abzüglich der Enthalpie von LAS in Wasser.

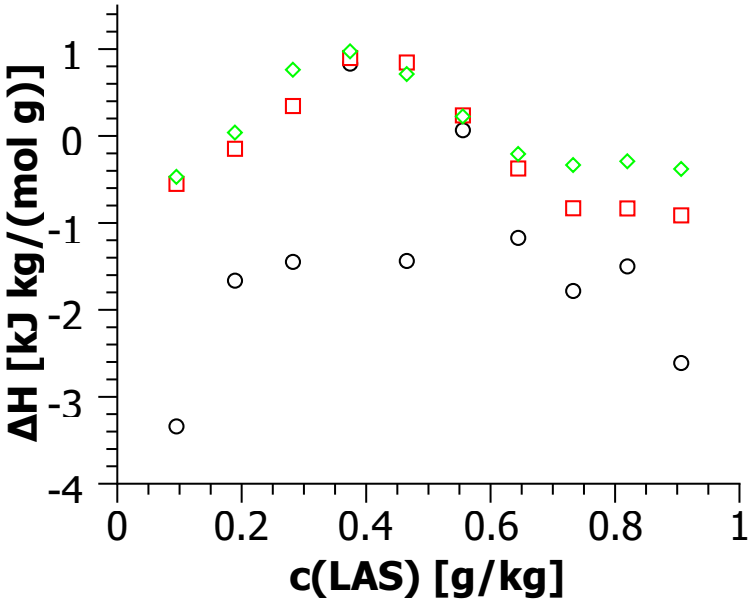

Abbildung 4.8: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS zu 0.1 (○), 0.5 (□) und 1 g/kg Alginat (◊) abzüglich der Enthalpie von LAS in Wasser, durch die Polymerkonzentration dividiert.

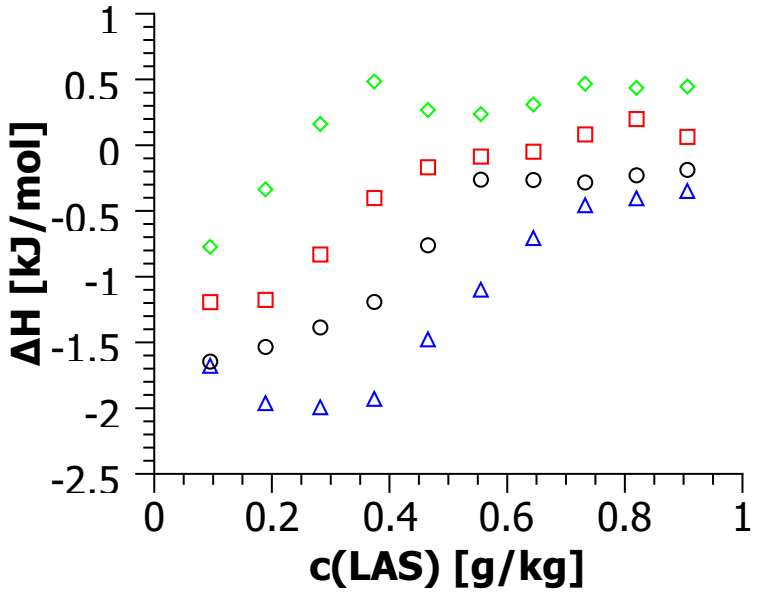

Abbildung 4.9: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS zu Wasser(△), 0.1 (○), 0.5 (□) und 1 g/kg CMC (◊)

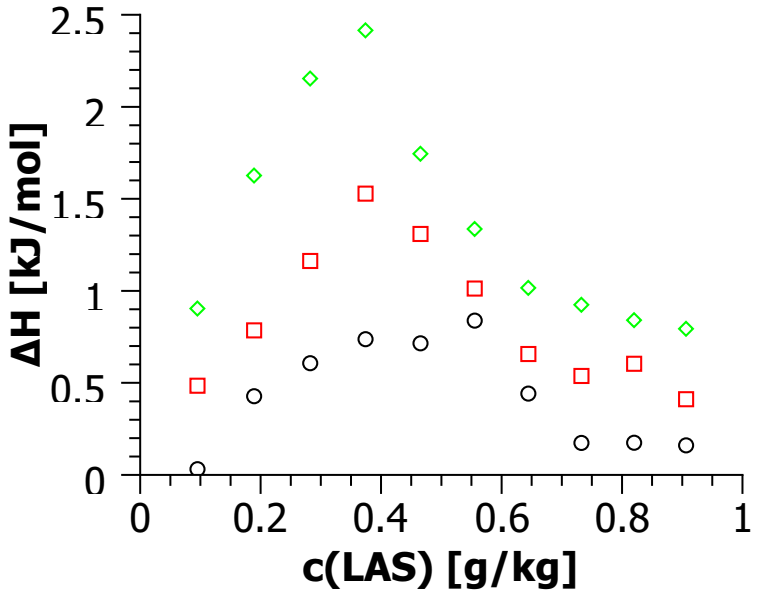

Abbildung 4.10: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS zu 0.1 (○), 0.5 (□) und 1 g/kg CMC (◊) abzüglich der Enthalpie von LAS in Wasser.

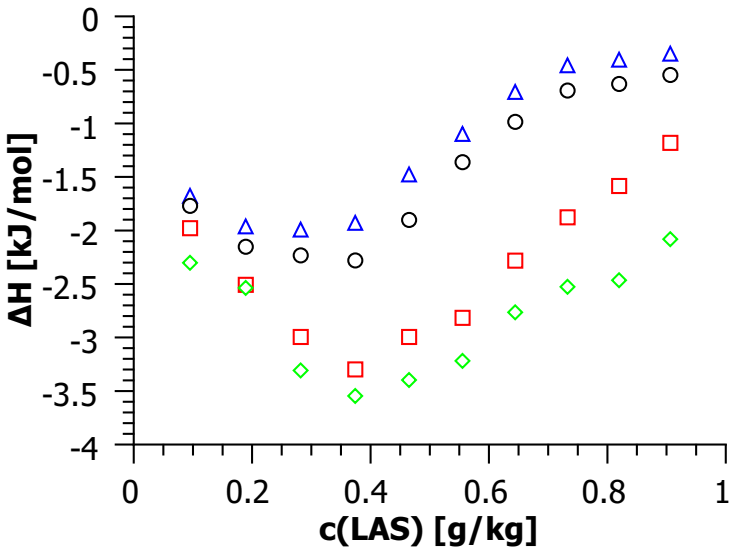

Abbildung 4.11: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS zu Wasser(△), 0.1 (○), 0.5 (□) und 1 g/kg MHEC (◇)

chen die Reduktion der cmc des Tensids durch Elektrolytzugabe beobachtet. Insgesamt liegt es wohl nahe zu schließen, dass es keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen LAS und den anionischen Polymeren gibt. Allerdings fällt auf, dass es einen zusätzlichen, konstanten, endothermen Beitrag gibt, der von der Konzentration des Polymers abhängt und so bei Alginat nicht zu sehen war (siehe Abbildungen 4.9 und 4.10). Worum es sich bei diesem Beitrag handelt ist zunächst nicht klar.

4.2.3 LAS/MHEC

Vergleicht man die Enthalpien, die bei der Zugabe von LAS zu MHEC Lösungen frei werden mit den Enthalpien, die bei der Zugabe zu Wasser gemessen werden können, beobachtet man einen exothermen Peak, der bei Konzentrationen etwas unterhalb der cmc auftritt (Abbildung 4.11, 4.12 und 4.13). Schon bei kleinen Tensidkonzentrationen gibt es einen exothermen Beitrag, der stärker wird, um dann kurz unterhalb der cmc sein Maximum zu haben. Die cmc als solche wird zu größeren Tensidkonzentrationen verschoben, da durch die verstärkte Anbindung am Polymer die freie Tensidkonzentration niedriger ist. Normiert man die Enthalpien auf die Polymerkonzentration, sieht man, dass die Enthalpie pro Polymer zusehends kleiner wird. Außerdem verschiebt sich das Maximum des Peaks hin zu größeren Tensidkonzentrationen, was zur Bildung von Tensidaggregaten am Polymer spricht. Die Reduktion bei größerer Tensidkonzentration ist dann einfach darauf

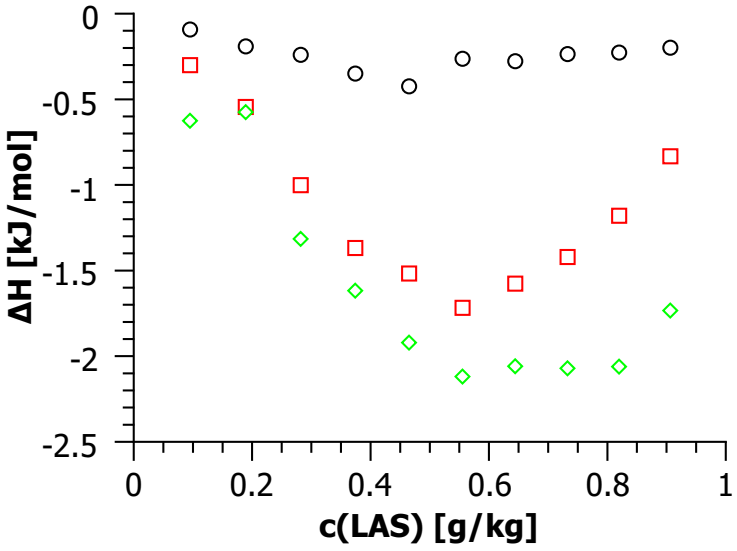

Abbildung 4.12: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS zu 0.1 (○), 0.5 (□) und 1 g/kg MHEC (◇) abzüglich der Enthalpie von LAS in Wasser.

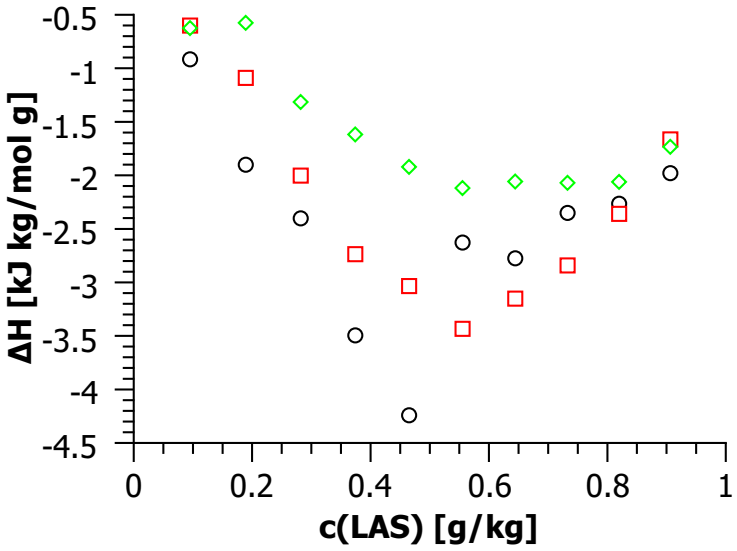

Abbildung 4.13: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS zu 0.1 (○), 0.5 (□) und 1 g/kg MHEC (◇) abzüglich der Enthalpie von LAS in Wasser, durch die Polymerkonzentration dividiert.

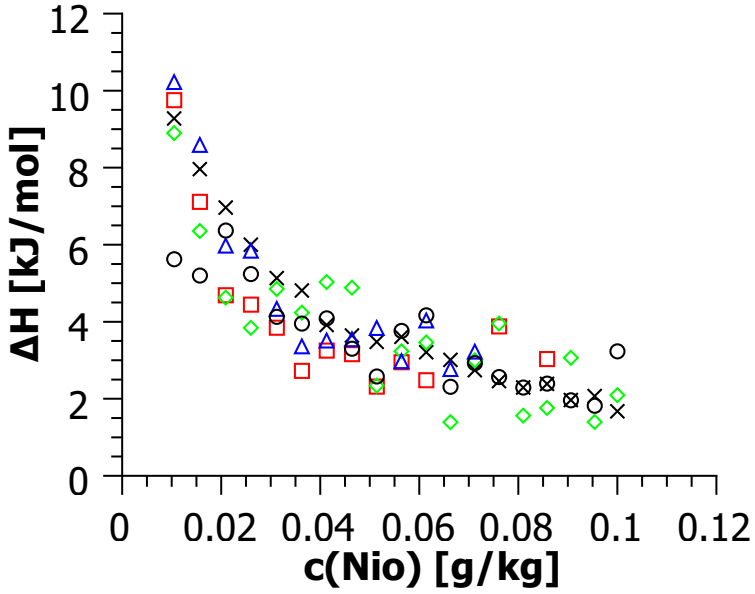

Abbildung 4.14: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 1 g/kg Nio zu Wasser (X), 0.5 g/kg JR 400 (○), 0.5 g/kg Alginat (□), 0.5 g/kg MHEC (△) und 0.5 g/kg CMC (◊), Messpunkte bei denen sich aufgrund des Ladungsverhältnisses zwischen LAS und JR 400 Niederschlag bilden sollte sind mit vollen Symbolen dargestellt.

zurückzuführen, dass das Polymer komplett belegt ist (Abbildung 4.13).

Diese Erkenntnisse sind von besonderem Interesse, wenn man die Änderung der Polymeradsorption mit der Tensidkonzentration betrachtet (Kapitel 8.1.4). Dort treten starke Änderungen des Adsorptionsverhaltens des MHECs erst bei Tensidkonzentrationen oberhalb der cmc des Tensids auf. Beide Ergebnisse zusammen lassen dann die Schlussfolgerung zu, dass die Änderungen im Adsorptionsverhalten auf die Bildung von Polymer-Tensid Komplexen zurückzuführen sind. Diese Komplexe adsorbieren dann schlechter an der Oberfläche als das reine Polymer, was auch nicht überraschend ist, da die Komplexe jetzt durch die Mizellen negativ aufgeladen sind. Gleichzeitig wird die Adsorption von LAS an Baumwolle kaum durch das MHEC beeinflusst (siehe Kapitel 11.3.1), da die Adsorption im wesentlichen vor der cmc abgeschlossen.

4.2.4 Nio/Polymere

Es wurden Untersuchungen zum Aggregationsverhalten von Nio und seinen Wechselwirkungen mit den Polymeren JR 400, Alginat, MHEC und CMC durchgeführt. Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen die bei der Zugabe von 1 g/kg Nio zu Wasser bzw. 0.5 g/kg Polymerlösung frei werdende Enthalpie. Man sieht die endotherme Demizellisierung der Mi-

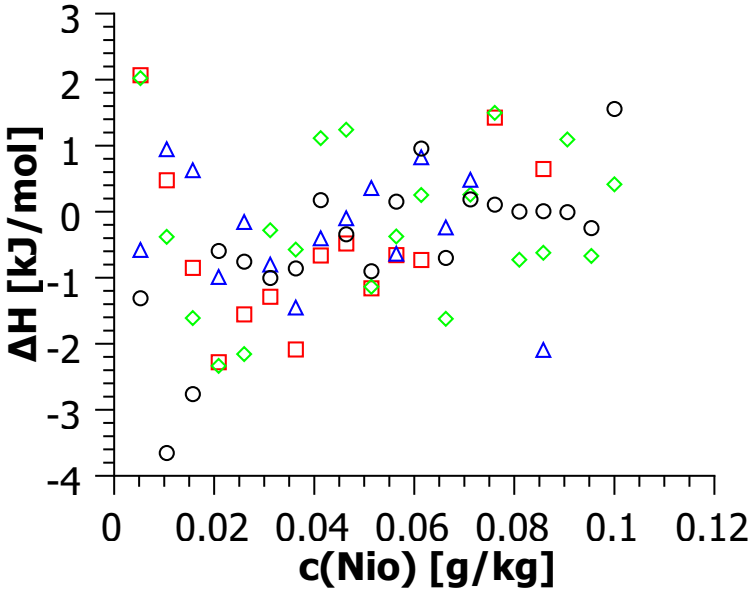

Abbildung 4.15: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 1 g/kg Nio zu 0.5 g/kg JR 400 (○), 0.5 g/kg Alginat (□), 0.5 g/kg MHEC (△) und 0.5 g/kg CMC (◊) abzüglich der Enthalpie bei der Zugabe von Nio zu Wasser.

zellen. Die cmc des Nio beträgt etwa 0.05 g/kg. Die Polymere haben keinen signifikanten Einfluss auf das Verhalten des Tensids. Lediglich für JR 400 ist bei kleinen Konzentrationen ein kleiner exothermer Beitrag zu beobachten.

4.2.5 LAS/Nio/Polymere

Außer den reinen Tensidsystemen wurde auch die Mischung von LAS und Nio in einem Massenverhältnis von 1:1 mit Isothermaler Titrationskalorimetrie untersucht. Die Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen die bei der Zugabe von 10 g/kg LAS/Nio zu Wasser bzw. 0.5 g/kg Polymerlösung frei werdende Enthalpie.

Die Zugabe von LAS/Nio zu Wasser zeigt eine sehr breite Mizellbildungsregion, was für eine Tensidmischung nicht überraschend ist. Die Mizellbildung scheint bei einer Konzentration von etwa 0.7 g/kg abgeschlossen zu sein, was in etwa der cmc von LAS entspricht, in molaren Größen ausgedrückt liegt die cmc des Systems allerdings etwas niedriger und man kann davon ausgehen, dass sich gemischte Mizellen bilden. Nimmt man die cmc Werte aus den ITC Messungen, so ergibt sich ein Wechselwirkungsparameter von -2.7 [58].

Da praktisch keine Wechselwirkungen zwischen Nio und den Polymeren festgestellt werden konnte, liegt es nahe anzunehmen, dass das Verhalten des Systems im wesentlichen durch die Wechselwirkungen zwischen LAS und den Polymeren bestimmt wird. Teilweise

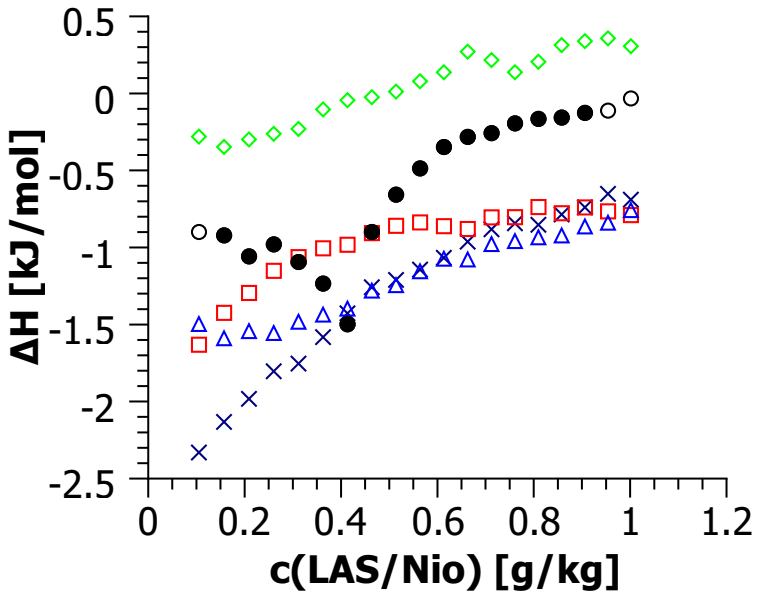

Abbildung 4.16: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS/Nio zu Wasser (X), 0.5 g/kg JR 400 (○), 0.5 g/kg Alginat (□), 0.5 g/kg MHEC (△) und 0.5 g/kg CMC (◊), Messpunkte bei denen sich aufgrund des Ladungsverhältnisses zwischen LAS und JR 400 Niederschlag bilden sollte sind mit vollen Symbolen dargestellt.

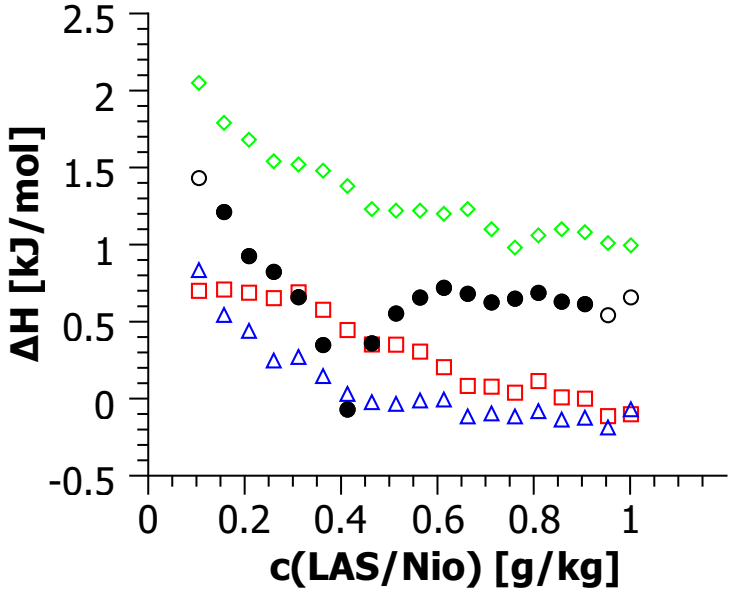

Abbildung 4.17: Kalorimetrische Titrationskurve (differentielle Enthalpie pro Mol im Titrationsschritt zugegebenes Tensid) von 10 g/kg LAS/Nio zu 0.5 g/kg JR 400 (○), 0.5 g/kg Alginat (□), 0.5 g/kg MHEC (△) und 0.5 g/kg CMC (◊) abzüglich der Enthalpie bei der Zugabe von LAS/Nio zu Wasser, Messpunkte bei denen sich aufgrund des Ladungsverhältnisses zwischen LAS und JR 400 Niederschlag bilden sollte sind mit vollen Symbolen dargestellt.

trifft diese Erwartung auch zu. Alginat bewirkt eine Herabsetzung der cmc, wie dies auch beim LAS/Alginat System zu beobachten war.

CMC verhält sich wieder ähnlich wie Alginat, indem es ebenfalls die cmc etwas zu reduzieren scheint. Außerdem lässt sich auch wieder ein konstanter endothermer Beitrag zur Enthalpie durch CMC feststellen.

Mischungen von LAS/Nio und JR 400 zeigen wie Mischungen aus LAS und JR 400 in der Nähe des Ladungsgleichgewichts Niederschlagsbildung, weswegen die Aussagekraft der Messungen nur begrenzt ist. Allerdings lässt sich interessanter Weise beobachten, das es ein Minimum der Enthalpie beim Ladungsgleichgewicht gibt. Bei kleineren wie bei größeren Konzentrationen ist die Enthalpie endothermer als es die Zugabe des Tensids zu Wasser wäre. Die Abweichungen können auf die Bildung und die Resolubilisierung von Niederschlägen zurückgeführt werden.

Anders als bei der Zugabe von LAS zu einer MHEC Lösung zeigt sich hier kein zusätzlicher exothermer, sondern ein endothermer Beitrag in der Mizellisierungsregion. Die Ursache für dieses Verhalten ist unklar. Es ist aber festzuhalten, dass MHEC sowohl mit LAS als auch mit LAS/Nio Mizellen wechselwirkt.

4.3 Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) und Fluoreszenzlebenszeitkorrelationsspektroskopie (FLCS)

Um weitere Informationen über die Natur der Wechselwirkungen von Polymer und Tensid zu gewinnen wurden FCS und FLCS Messungen durchgeführt. Dabei wurde Nilrot (4.18) als Farbstoff verwendet. Nilrot ist ein hydrophober Farbstoff und wird also in Mizellen und ähnlichen hydrophoben Aggregaten solubilisiert, sofern solche vorhanden sind. Außerdem besitzt er die Eigenschaft seine Fluoreszenzlebenszeit in Abhängigkeit von der

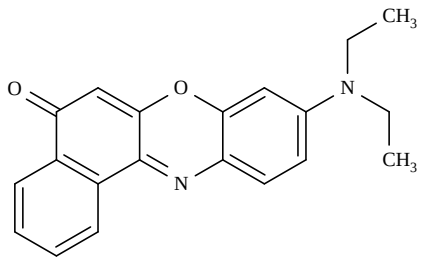

Abbildung 4.18: Chemische Struktur von Nilrot

Polarität seiner Umgebung zu verändern [28]. Somit ist es prinzipiell möglich mit Hilfe von FLCS unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für den Farbstoff in unterschiedlichen Umgebungen zu berechnen. Bei sehr kleinen Mizellkonzentrationen, die noch nicht in der Lage sind den gesamten Farbstoff aufzunehmen, könnte man dann etwa zwischen den freien Farbstoffmolekülen in der Lösung und denen in den Mizellen unterscheiden. Davon abgesehen kann man mit FLCS Fehler, die durch Streulicht entstehen oder Artefakte wie Detektorafterpulsing bis zu einem gewissen Grad unterdrücken.

Die hier gezeigten Korrelationsfunktinen sind alle mit FLCS aufgenommen worden. Dabei wurde an die parallel gemessene Fluoreszenzlebenszeit eine mit dem Anregungsprofil gefaltete Exponentialfunktion angepasst, mit deren Hilfe dann eine Filterfunktion berechnet wurde, die dafür sorgt, dass zumindest im Prinzip nur noch Photonen mit der zuvor angepassten Lebenszeit herangezogen werden um die Korrelationsfunktion zu berechnen, was es einem prinzipiell ermöglicht Spezies mit unterschiedlichen Lebenszeiten zu unterscheiden, für Details siehe Gregor und Enderlein [49]. Hier wurde das Verfahren aber nur benutzt um das Signal von Artefakten wie Detektorafterpulsing und Untergrundrauschen zu befreien.

Zur Kalibrierung der Größe und Form des Konfokalvolumens wurde der Farbstoff Alexa488 verwendet, der einen Diffusionskoeffizienten von 430 $\mu m^2/s$ hat [94]. Es ergab sich ein Volumen von 0.7 fL und eine Elliptizität von 5 (siehe Kapitel 2.8).

Für die folgenden Messungen ist es von Vorteil einen hydrophoben Farbstoff, anstelle der markierten Polymere zu nehmen, da sich der Diffusionskoeffizient des Polymers durch einige angelagerte Tensidmoleküle kaum ändern würde, während es sich auf den Diffusionskoeffizienten des Farbstoffmoleküls erheblich auswirkt, ob es frei ist, sich in einer Mizelle befindet, oder zusammen mit Tensidmolekülen an einem Polymer gebunden ist.

Die Proben wurden hergestellt, indem etwa 2 μL einer verdünnten Nilrotlösung in Ethanol in ein Gefäß gegeben wurden. Das Ethanol wurde verdampft, danach wurde die wässrige Lösung mit Tensid und ggf. Polymer zugegeben, so dass die Farbstoffkonzentration im Bereich einiger nM lag. Die Daten wurden mit Gleichung 2.34 angepasst. Mit dem aus der Kalibrierungsmessung bekannten Konfokalvolumen lassen sich dann der Diffusionskoeffizient und weiter mit Gleichung 2.18 der hydrodynamische Radius bestimmen. Die exakten Werte sind mit etwas Vorsicht zu betrachten, da das Konfokalvolumen etwas von der Streuung der Probe und der exakten Dicke des Deckglases des Probenhalters abhängt und außerdem die Temperatur (20 °C) nur mit Hilfe der Klimaanlage des Labors geregelt wurde.

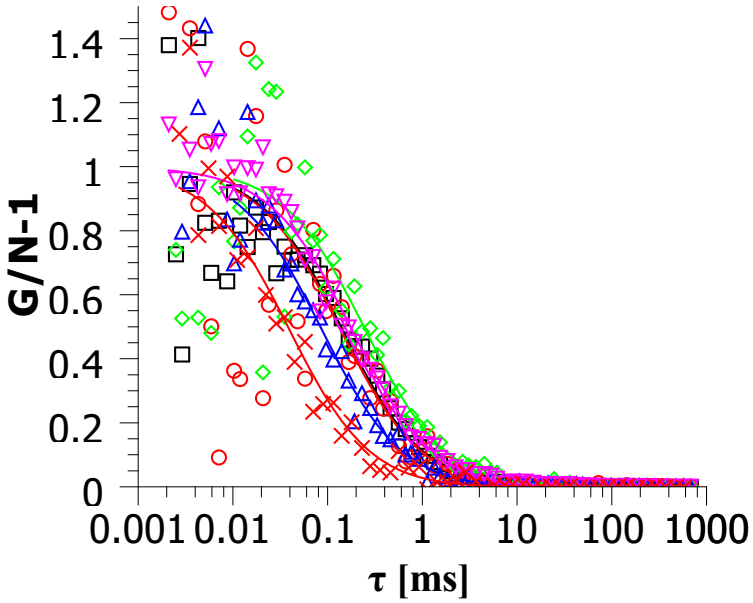

Abbildung 4.19: Normierte Korrelationsfunktionen von LAS mit Nilrot bei LAS Konzentrationen von 10 □, 1 ○, 0.5 ◇, 0.3 △, 0.09 ▽ und 0 X g/kg

4.3.1 Charakterisierung der reinen Tensidsysteme mittels FLCS

Zunächst wurde das Verhalten der reinen Tensidsysteme untersucht. Abbildung 4.19 zeigt die normierten Korrelationsfunktionen von LAS mit Nilrot bei verschiedenen LAS Konzentrationen, während Abbildung 4.21 die normierten Korrelationsfunktionen von Nio mit Nilrot zeigt.

Die Korrelationsfunktionen lassen sich alle gut durch Gleichung 2.34 beschreiben. Die erhaltenen hydrodynamischen Radien befinden sich im wesentlichen in der Größenordnung von einem nm, was der Größe von Mizellen entspricht. Es fällt auf, dass sich schon deutlich unterhalb der eigentlichen cmc Mizellen bilden. Eigentlich nur bei 0.001 g/kg Nio ergibt sich eine Korrelationsfunktion, die einen Diffusionskoeffizienten liefert, der im Wesentlichen dem des freien Farbstoffs entspricht. Bei einer Tensidmischung (wie es die hier verwendeten industriellen Tenside sind) könnte man erwarten, dass sich möglicherweise die Größe der Tenside etwas mit der Konzentration ändert, da zunächst bei sehr kleinen Konzentrationen etwas längerkettige Bestandteile beginnen sollten zu mizellisieren, während dann bei etwas größeren Konzentrationen Tensidmoleküle aller Kettenlängen beginnen sollten Mizellen zu bilden, allerdings ist dabei kein sonderlich starker Effekt zu erwarten.

Tatsächlich lässt sich bei LAS ein schwacher Trend dieser Art beobachten (Abbildung 4.20), während Nio eher ein Anwachsen der Mizellen mit der Konzentration zeigt (Abbil-

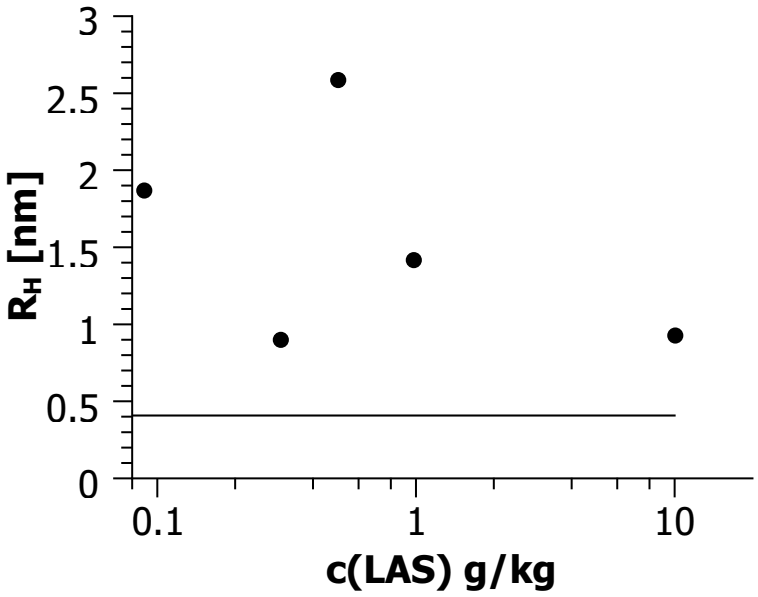

Abbildung 4.20: Hydrodynamische Radien von Nilrot in LAS bei verschiedenen LAS Konzentrationen, man sieht, dass Nilrot in den sich bildenden Mizellen aufgenommen wird, Linie: Farbstoff in Wasser.

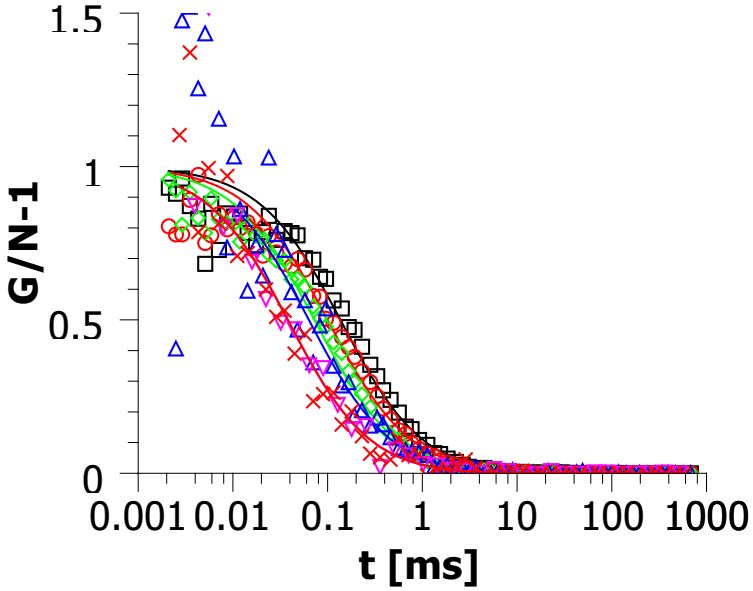

Abbildung 4.21: Normierte Korrelationsfunktionen von Nio mit Nilrot bei Nio Konzentrationen von 10 □, 0.9 ○, 0.1 ◇, 0.01 △, 0.001 ▽ g/kg und 0 X g/kg

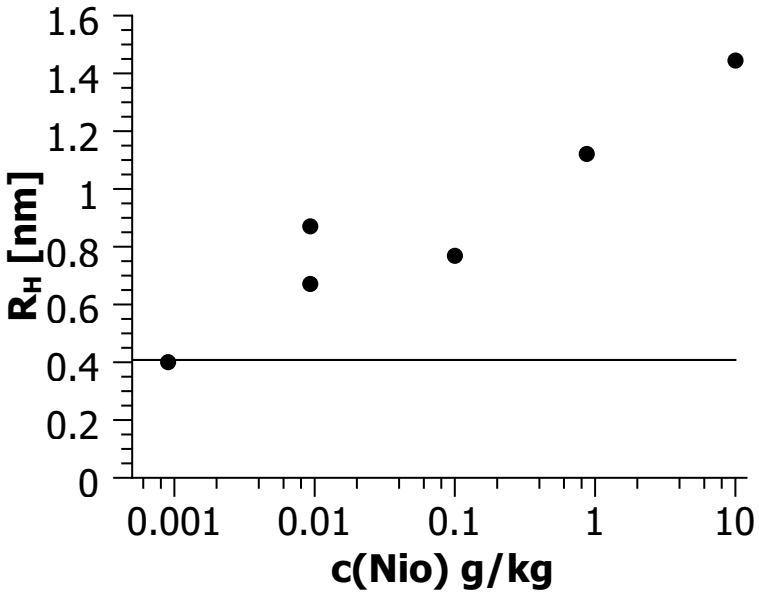

Abbildung 4.22: Hydrodynamische Radien von Nilrot in Nio bei verschiedenen Nio Konzentrationen, man sieht, dass Nilrot in den sich bildenden Mizellen aufgenommen wird, bei 0.001 g/kg Nio haben sich noch keine Mizellen gebildet, Linie: Farbstoff in Wasser

dung 4.22). Allerdings ist es insgesamt etwas fragwürdig, ob diese Tendenzen im Angesicht der eingangs erwähnten Fehlerquellen sonderlich aussagekräftig sind. Außerdem sind die Korrelationsfunktionen etwas verrauscht, da die Anregungswellenlänge von 470 nm für Nilrot nicht unbedingt ideal ist, und somit eine schlechte Quantenausbeute resultiert.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass sich die Korrelationsfunktion von Nilrot in reinem Wasser nur schlecht messen lässt.

4.3.2 Charakterisierung von Polymer/Tensid Mischungen mittels FLCS

Basierend auf den Ergebnissen der ITC Messungen wurden Konzentrationen als Messpunkte für FLCS Messungen ausgewählt um einen zusätzlichen Einblick in die Natur der Polymer/Tensid Wechselwirkungen zu erhalten.

Es scheinen keine Wechselwirkungen von Nilrot mit reinem JR 400 zu bestehen, die Korrelationsfuktion zeigt etwa den Wert des freien Farbstoffs (Abbildung 4.23). Gibt man LAS hinzu, verschiebt sich die Relaxationszeit zu deutlich langsameren Zeiten, was darauf hindeutet, dass sich das Tensid und der Farbstoff mit ihm am Polymer anlagern, was für ein anionisches Tensid und ein Polykation auch zu erwarten war. Die kleinere Tensidkonzentration wurde so gewählt, dass ein leichter Überschuss an Polymerladungen

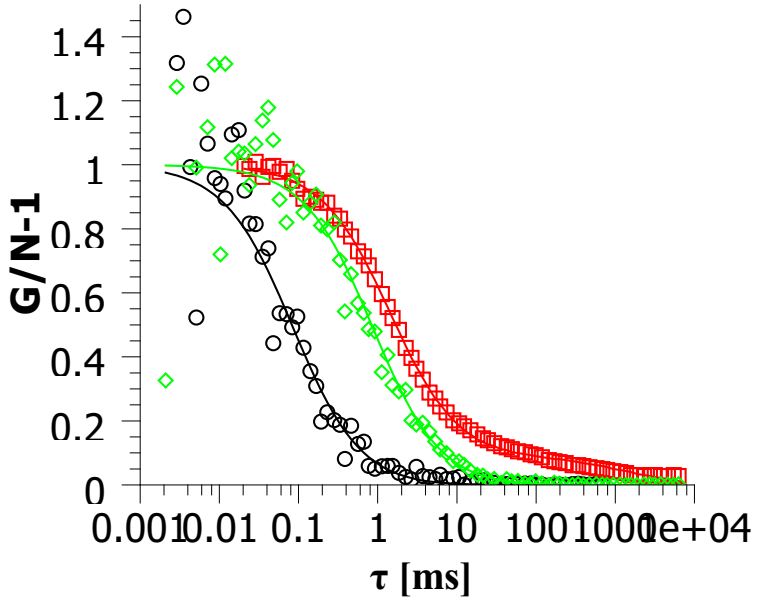

Abbildung 4.23: Normierte Korrelationsfunktionen von LAS/JR 400 Mischungen mit Nilrot bei LAS Konzentrationen von 0 •, 0.1 □ (Überschuss an Polymerladungen) und 1.4 ◊ g/kg (Überschuss an Tensidladungen) und jeweils einer CMC Konzentration von 1 g/kg.

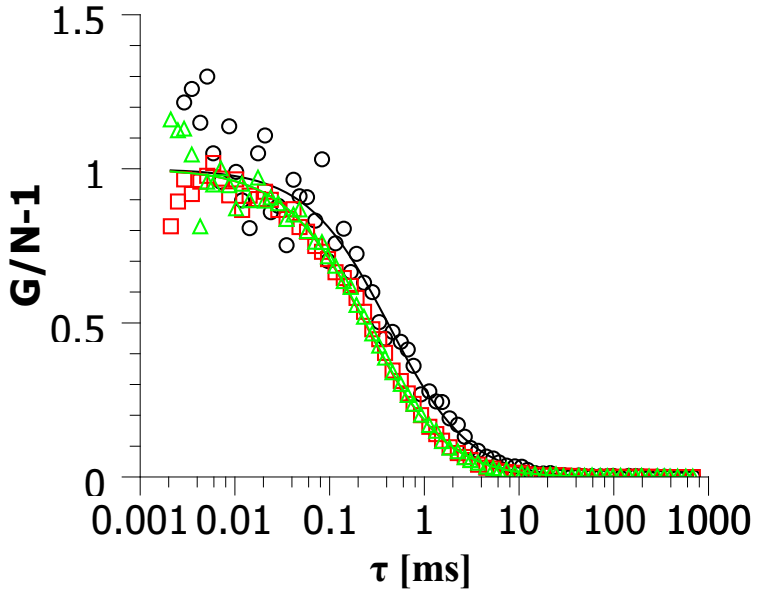

Abbildung 4.24: Normierte Korrelationsfunktionen von LAS/Alginat Mischungen mit Nilrot bei LAS Konzentrationen von 0 •, 0.24 □ und 0.9 ◊ g/kg und jeweils mit einer Alginat Konzentration von 1 g/kg.

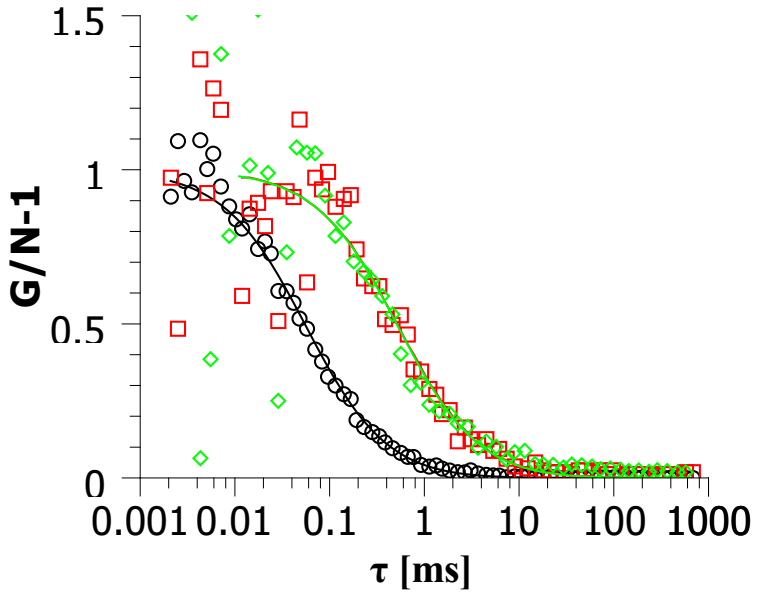

Abbildung 4.25: Normierte Korrelationsfunktionen von LAS/CMC Mischungen mit Nilrot bei LAS Konzentrationen von 0 •, 0.32 □ und 0.8 ◊ g/kg und jeweils einer CMC Konzentration von 1 g/kg.

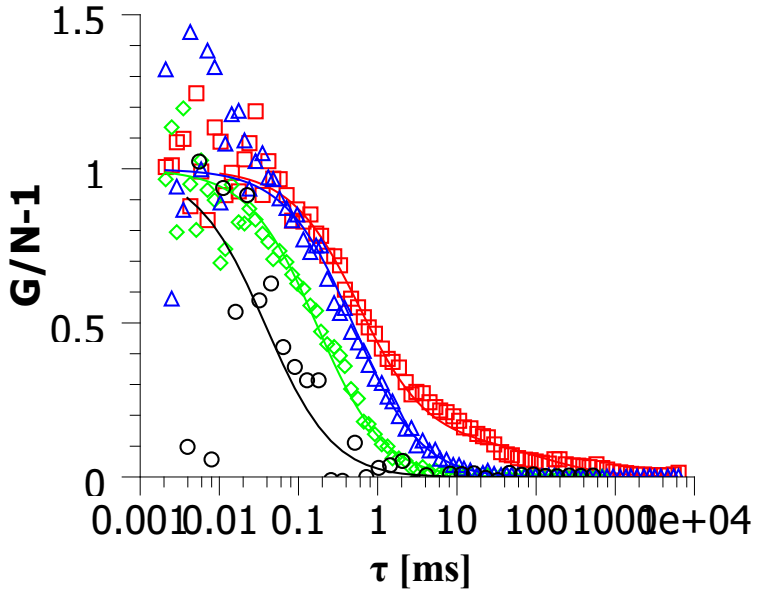

Abbildung 4.26: Normierte Korrelationsfunktionen von LAS/MHEC Mischungen mit Nilrot bei LAS Konzentrationen von 0 •, 0.05 □, 0.3 ◊ und 1 g/kg und jeweils mit einer MHEC Konzentration von 1 g/kg.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der aus den Anpassungen mit Gleichung 2.34 erhaltenen Werte; sofern vorhanden war die Polymerkonzentration 1 g/kg, das Konfokalvolumen wurde immer als 0.7 fL angenommen, mit einem Durchmesser von 0.29 μm und einer Länge von 1.5 μm, die Nilrotkonzentration lag immer in der Größenordnung von 10 nM.

Tensid	Polymer	c(Tensid) [g/kg]	τ [ms]	D $\mu m^2/s$	R_H [nm]
-	-	0	0.039	523	0.41
LAS	-	10.0	0.14	230	0.93
LAS	-	0.98	0.14	151	1.4
LAS	-	0.50	0.25	82.5	2.6
LAS	-	0.30	0.087	237	0.90
LAS	-	0.089	0.18	114	1.9
Nio	-	10	0.14	148	1.4
Nio	-	0.87	0.11	190	1.1
Nio	-	0.10	0.075	278	0.77
Nio	-	0.0093	0.085	245	0.87
Nio	-	0.0093	0.066	318	0.67
Nio	-	0.0009	0.039	533	0.40
LAS	JR 400	0	0.085	245	0.87
LAS	JR 400	0.10	1.4	14.5	15
LAS	JR 400	1.4	0.87	24.1	8.9
LAS	Alginat	0	0.42	49.2	4.3
LAS	Alginat	0.24	0.24	85.8	2.5
LAS	Alginat	0.92	0.25	84.4	2.5
LAS	CMC	0	0.057	370	0.58
LAS	CMC	0.32	0.54	39	5.5
LAS	CMC	0.85	0.53	40	5.4
LAS	MHEC	0	0.038	540	0.39
LAS	MHEC	0.05	0.58	36	6.0
LAS	MHEC	0.32	0.17	120	1.8
LAS	MHEC	0.96	0.50	42	5.1

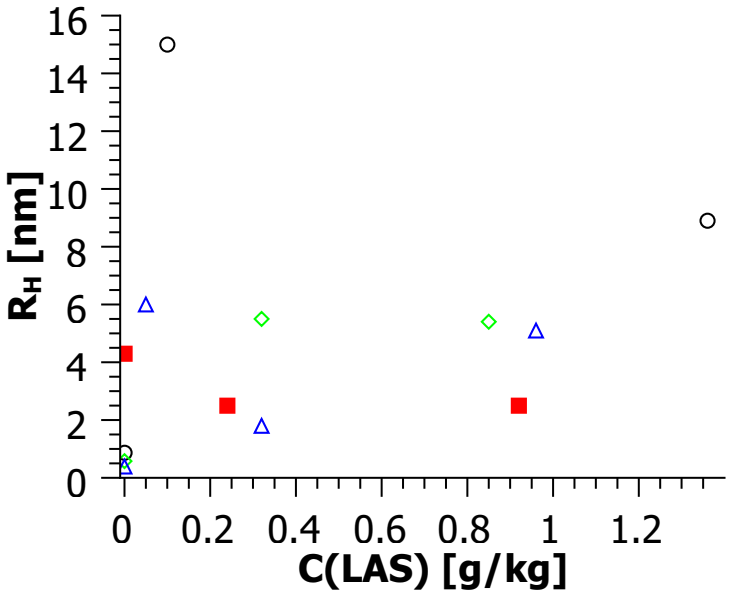

Abbildung 4.27: Hydrodynamische Radien von Polymer (1 g/kg) und LAS bei verschiedenen LAS Konzentrationen: JR 400 (○), Alginat (■), MHEC (△) und CMC (◊), für JR 400 sind die Konzentrationen so gewählt, dass die niedrigere im Polymerladungsüberschussgebiet liegt und die größere im Tensidladungsüberschussgebiet.

(Ladungsverhältnis Polymerladungen/Tensidladungen $Z = 3$) vorhanden ist, während die größere Tensidkonzentration für einen Überschuss an Tensidladungen sorgt ($Z = 0.2$). Es fällt auf, dass die Relaxationszeit bei der kleineren Tensidkonzentration langsamer ist und außerdem eine zweite sehr viel langsamere Relaxationszeit hinzugezogen werden muss, um die Daten befriedigend anzupassen, während bei der größeren Tensidkonzentration eine einzelne Relaxationszeit die Daten befriedigend beschreibt. Diese Beobachtungen sind besonders mit Blick auf Kapitel 5 interessant, deuten sie doch darauf hin, dass schon bei deutlich kleineren Polymerkonzentrationen als dort mehrere Polymerketten verbrückende Aggregate entstehen, allerdings haben diese bei kleinen Polymerkonzentrationen keinen spürbaren Einfluss auf die Viskosität des Systems.

Nilrot scheint nicht sonderlich für die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen LAS und Alginat geeignet zu sein, da es schon an das reine Alginat bindet (Abbildung 4.24). Zugabe von LAS hat folglich kaum einen Einfluss auf die Korrelationsfunktion. Lediglich eine kleine Abnahme der Relaxationszeit kann beobachtet werden. Dies kann möglicherweise auf eine schlichte Erhöhung der Ionenstärke zurückgeführt werden, die eine etwas kollabiertere Konformation der Polymerketten zur Folge hat. Andererseits spricht die Tatsache, dass Nilrot an das reine Polymer bindet für ein gewisses Maß an Hydrophobizität des Alginats, weswegen es nicht unwahrscheinlich ist, dass auch die Tenside

am Alginat binden. Die Hydrodynamischen Radien von je 2.5 nm bei 0.24 und 0.92 g/kg Tensid sind etwas größer als normale Mizellen, was für Polymer-Tensid Aggregate spräche. Allerdings ist die Differenz recht klein und es könnte auch sein, dass man hier eher den Mittelwert einer Verteilung zwischen kleineren Mizellen und größeren Polymeren sieht, allerdings sollte der Wert dann mit wachsender Tensidkonzentration kleiner werden. Definitive Schlüsse lassen sich aus den Daten nicht ziehen, in Anbetracht des Verhaltens der anderen Polymere, insbesondere der im Folgenden diskutierten CMC scheint die Bildung von Polymer-Tensid Aggregaten aber doch immerhin wahrscheinlich.

Ohne zusätzliches Tensid bindet Nilrot nicht an CMC, weswegen die Relaxationszeit für reines CMC wieder der des freien Farbstoffs enstpricht. Erstaunlicher Weise wird aber durch zusätzliches LAS der Farbstoff am Polymer gebunden, wie sich an den längeren Relaxationszeiten sehen lässt, die für bloße Mizellen zu lang sind. Es bilden sich also mit großer Wahrscheinlichkeit Polymer-Tensid Komplexe, was aufgrund der gleichen Ladung von LAS und CMC ein recht überraschendes Ergebnis ist. Eine Änderung der LAS Konzentration scheint keinen bedeutenden Unterschied zu verursachen (4.25).

Einen interessanten Fall stellt MHEC dar (Abbildung 4.26). Das reine Polymer bindet das Nilrot nicht. Gibt man aber sehr kleine Mengen LAS hinzu binden sich Tensid und Farbstoff am Polymer an. Wie bei JR 400 wird wieder eine zweite sehr langsame Zeit benötigt, um die Korrelationsfunktion zu beschreiben. Wird die LAS Konzentration auf einen Wert der in dem Bereich liegt, bei dem in der ITC besonders starke Wechselwirkung zwischen LAS und MHEC vorlagen, erhöht, erhält man Relaxationszeiten, die nur wenig größer sind als die für einfache Mizellen. Eine weitere Erhöhung der Tensidkonzentration sorgt wieder dafür, dass die Relaxationszeit langsamer wird. Der jetzt erhaltene Wert liegt etwas unterhalb desjenigen, der zuvor für die kleinste LAS Konzentration gefunden wurde, deutet aber doch darauf hin, dass der Farbstoff mit dem Tensid wieder am Polymer gebunden ist, während das Tensid zuvor scheinbar wieder abgelöst war. Es ist auch auffällig, dass keine zweite, langsame Zeit mehr gebraucht wird, um die Korrelationsfunktion zu beschreiben. Diese Resultate in Verbindung mit Resultaten der ITC, bei denen bei ähnlichen Konzentrationen, wie der mittleren LAS Konzentration hier starke Wechselwirkung aufgetreten sind, könnten darauf hindeuten, dass zunächst einzelne Tensidmoleküle am Polymer binden. Die langsame Zeit bei 0.05 g/kg LAS könnte ein Hinweis darauf sein, dass durch das Tensid auch Polymerketten verbrückt werden und somit größere Cluster entstehen. Nähert man sich aber mit der LAS Konzentration der cmc, bilden sich auch in der Lösung Mizellen. Bis zu einem gewissen Maß scheinen die Tensidmoleküle, die zuvor

am Polymer gebunden waren, in die Mizellen in der Lösung abgezogen zu werden. Wird die Tensidkonzentration noch weiter erhöht Binden komplette Mizellen am Polymer, die aber nicht mehr die gleiche verbrückende Funktion ausüben.

Tabelle 4.2 und Abbildung 4.27 fassen die Resultate der FLCS Messungen zusammen.

Kapitel 5

Bildung komplexer Aggregate aus kationischen Polyelektrolyten und anionischen Tensiden[1]

Das makroskopische und mikroskopische Verhalten von Mischungen aus kationischem JR 400 und anionischem LAS bzw. Texapon N70 wurde mit Hilfe von Kleinwinkelneutronenstreuung, Dynamischer Lichtstreuung, Rheologie und Beobachtungen des Phasenverhaltens untersucht. Sofern nicht anders angegeben wurde die Polymerkonzentration konstant bei 1 wt% gelassen und die Tensidkonzentration variiert. Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Konzentrationen sind in Form des Ladungsverhältnisses Z angegeben, das als der Quotient aus positiven Ladungen des Polyelektrolyten und negativen Ladungen des Tensids definiert ist. Ein Wert von $Z > 1$ bedeutet also einen ladungsmäßigen Überschuss an Polyelektrolyt ein Wert von $Z < 1$ bedeutet einen ladungsmäßigen Überschuss an Tensid.

5.1 Phasenverhalten

Als erstes wurde das Phasenverhalten von Mischungen des kationischen Polymers in einem großen Z-Bereich untersucht, dergestalt dass Tensid bei konstanter Polymerkonzentration zugegeben wurde. Dies wurde in einem Konzentrationsbereich von 0.005 bis 1 wt% gemacht. Direkt nach dem Mischen zeigen alle Proben Niederschlagsbildung oder zumindest

[1] In modifizierter Form veröffentlicht als: I. Hoffmann, P. Heunemann, S. Prévost, R. Schweins, Norman J. Wagner and M. Gradzielski: *Self-Aggregation of mixtures of oppositely charged Polyelectrolytes and Surfactants studied by Rheology, DLS and SANS.* Langmuir, submitted

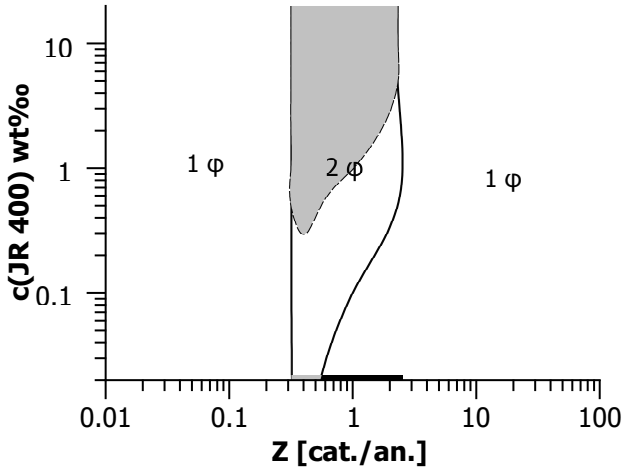

Abbildung 5.1: Phasendiagramm von LAS/JR 400 und Texapon N70/JR 400 Mischungen, durchgezogene Umrandung mit weißem Hintergrund: Zweiphasengebiet von LAS/JR 400 Mischungen, gestrichelte Umrandung mit grauem Hintergrund: Zweiphasengebiet von sowohl LAS/JR 400 als auch Texapon N70 Mischungen.

ausgeprägte Trübung, nachdem Proben im Einphasengebiet über Nacht gerührt wurden, sind sie klar und haben einen stabilen Zustand erreicht. Die Phasendiagramme für LAS/JR 400 und Texapon N70/JR 400 (Abbildung 5.1) zeigen ein Zweiphasengebiet mit Niederschlagsbildung in der Nähe des Ladungsgleichgewichts ($Z = 1$) und Einphasengebiete sowohl für Polymer- als auch für Tensidüberschuss. Scheinbar wird das Zweiphasengebiet auf der Polymerüberschussseite kleiner, wenn man das Polymer verdünnt. Während die $Z > 1$ Region (also Polymerüberschuss) eine ausgeprägte Erhöhung der Viskosität zeigt, wenn man sich der Phasengrenze nähert, ist keine erhöhte Viskosität auf der Tensidüberschussseite zu sehen. Obwohl die Viskosität stark erhöht ist, wenn man sich der Phasengrenze auf der polymerreichen Seite nähert, fließen alle Proben unter dem Einfluss der Schwerkraft, keine von ihnen verhält sich also wie ein Gel mit einer Fließgrenze. Die Niederschläge können ohne weiteres in einem Überschuss an Polymer oder Tensid gelöst werden, was es wahrscheinlich macht, dass es sich um Gleichgewichtszustände handelt. Diese Beobachtungen gelten sowohl für Mischungen mit LAS als auch Texapon N70. Einige Vorsicht bezüglich des exakten Orts der Phasengrenzen ist geboten. Einerseits kann die hohe Viskosität die Auflösung von Niederschlägen unterbinden und somit die scheinbare Phasengrenze hin zu größerem Z verschieben, andererseits können die sehr kleinen Niederschlagsmengen in niedrig konzentrierten Proben schwer zu sehen sein, was wahrscheinlich der Grund für das Fehlen des Zweiphasengebiets für Mischungen aus Texapon N70 und JR 400 bei kleinen Konzentrationen ist, die Niederschläge könnten also einfach der Beob-

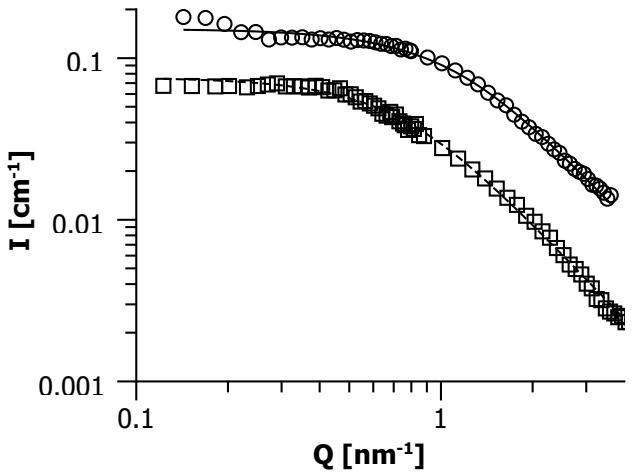

Abbildung 5.2: SANS Daten von 1 wt% (□, ILL) und 2.7 wt% JR 400 (∘, HZB), Anpassungen: Gleichung 5.2, der inkohärente Untergrund wurde von beiden Kurven abgezogen, die Größe der Struktur ändert sich nicht signifikant.

achtung entgehen. Die Ähnlichkeiten im Phasenverhalten führen zu dem Schluss, dass das Phasenverhalten der Systeme generisch ist und durch elektrostatische Effekte dominiert wird, wie schon für ähnliche Systeme gezeigt wurde [47, 107, 77].

5.2 Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS)

Um Einblick in die Struktur der Proben von einem mikroskopischen Blickpunkt aus zu erlangen, wurden SANS Messungen mit 1 wt% JR 400 und variablen Tensidkonzentrationen auf beiden Seiten des Zweiphasengebiets durchgeführt. Die erhaltenen Streukurven zeigen Abbildungen 5.3 und 5.4.

Das Streuverhalten der Mischungen mit einem Überschuss an Polymerladungen konnte folgendermaßen beschrieben werden: $I(Q) = \phi V_P (\Delta SLD)^2 F^2(Q)$, mit dem Volumenbruch ϕ, dem Volumen der Partikel V_P, der Streulängendichtedifferenz zwischen Partikel und Lösemittel ΔSLD und der Streuamplitude $F(Q)$. Für ein Stäbchen mit der Länge L und dem Radius R ist $F(Q)$ durch folgenden Ausdruck gegeben [108]:

$$F(Q) = \int_0^1 \frac{4J_1(QR\sqrt{1-x^2})sin(QLx/2)}{Q^2R\sqrt{1-x^2}Lx}\,\mathrm{d}x. \tag{5.1}$$

Dabei ist J_1 die Besselfunktion erster Ordnung.

Die Streuung reiner Polymerlösungen konnte als Gauss'sches Knäuel beschrieben werden:

$$I(Q) = \phi V_P (\Delta SLD)^2 2 \frac{exp(-(QR_G)^2) - 1 + (QR_G)^2}{(QR_G)^4}, \tag{5.2}$$

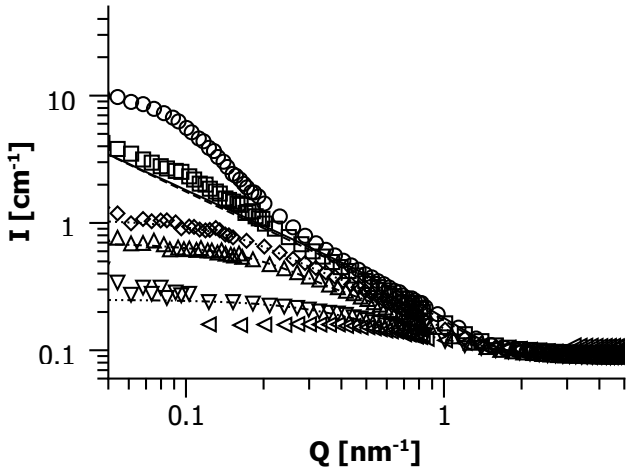

Abbildung 5.3: SANS Daten (ILL) von LAS/JR 400 Mischungen für verschiedene Z ($\circ$ 3, $\square$ 3.9,$\Diamond$ 5.9,$\triangle$ 7.8, $\triangledown$ 29, $\triangleleft$ reines Polymer) Linien sind Anpassungen mit Gleichung 5.1, die Polymerkonzentration war bei 1 wt% fixiert,Temperatur: 25 °C.

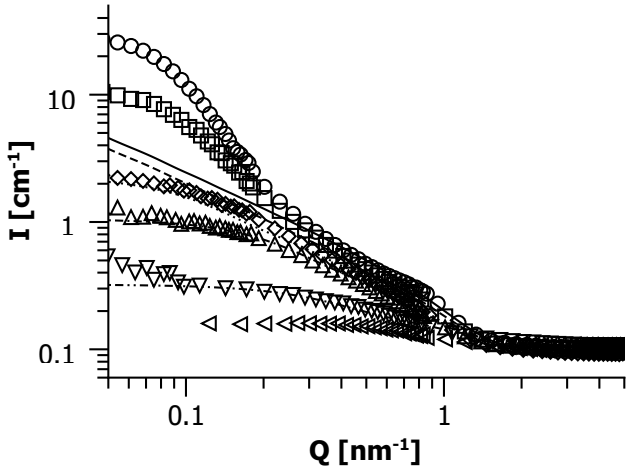

Abbildung 5.4: SANS Daten (ILL) von Texapon N70/JR 400 Mischungen für verschiedene Z ($\circ$ 2.5, $\square$ 3.3,$\Diamond$ 5.0,$\triangle$ 6.6, $\triangledown$ 25, $\triangleleft$ reines Polymer) Linien sind Anpassungen mit Gleichung 5.1, die Polymerkonzentration war bei 1 wt% fixiert, Temperatur: 25 °C.

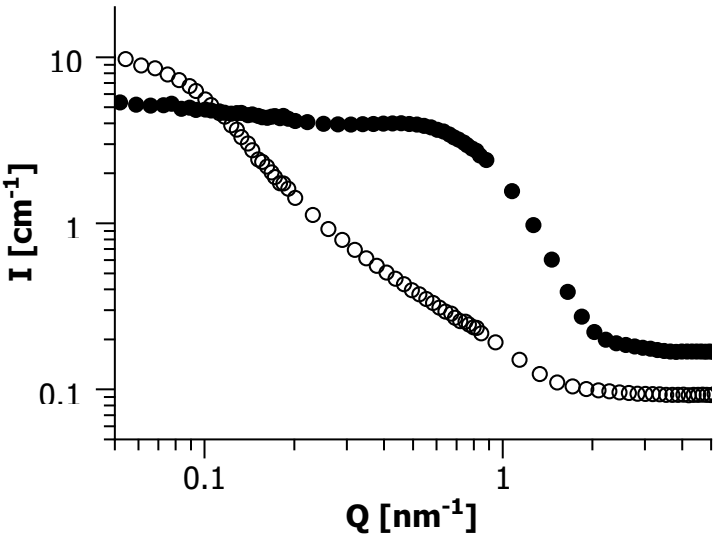

Abbildung 5.5: SANS Daten (ILL) von LAS/JR 400 Mischungen mit einem Überschuss an Polymerladungen (offene Symbole) und einem Überschuss an Tensidladungen (gefüllte Symbole) (∘ LAS Z 3; • LAS Z 0.1), Temperatur: 25 °C.

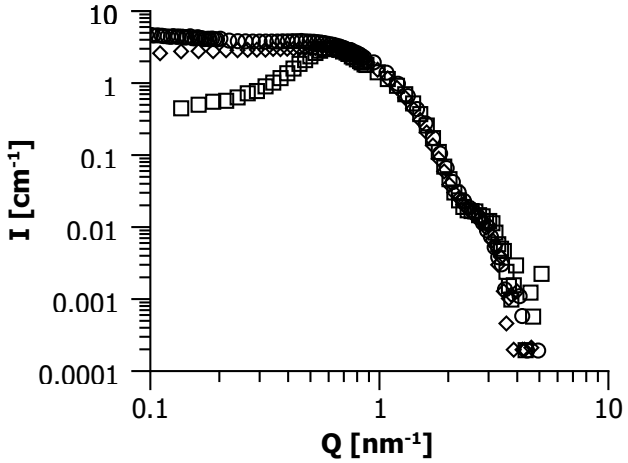

Abbildung 5.6: SANS Daten von LAS/JR 400 (1 wt%) Mischung, Z 0.1 (∘, ILL), LAS 2.5 wt% in D_2O(□, HZB), LAS 2.5 wt% in 25 mM KH_2PO_4 Puffer (◊, HZB), der inkohärente Untergrund wurde von allen Kurven abgezogen. Die Streuung der Polymer-Tensid Mischung wird von Tensidmizellen dominiert.

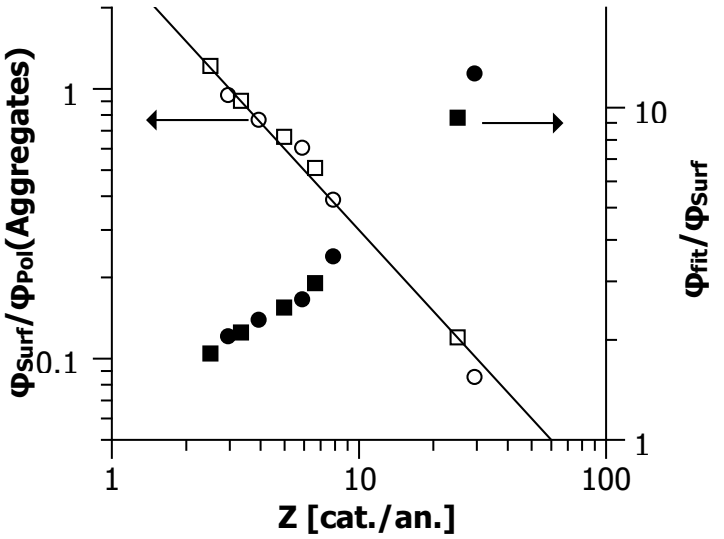

Abbildung 5.7: Verhältnis zwischen Tensidvolumenbruch und Polymervolumenbruch in den Aggregaten aus SANS Messungen (offene Symbole, linke Achse), Linie: Z^{-1} und Verhältnis zwischen angepasstem Volumenbruch der Aggregate und Tensidvolumenbruch (geschlossene Symbole, rechte Achse), LAS ∘, Texapon N70 □.

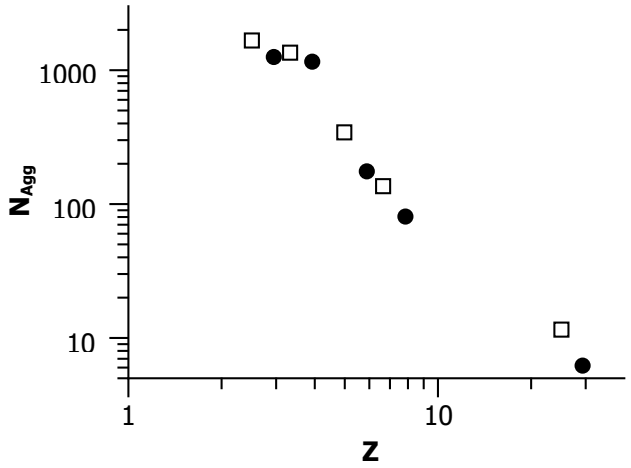

Abbildung 5.8: Tensidaggregationszahl von LAS (•) und Texapon N70 (□) JR 400 Komplexen.

mit dem Gyrationsradius R_G und der Streuintensität bei $Q = 0$ $I(0) = \phi V_P(\Delta SLD)^2$.

Während es im Detail durchaus Unterschiede gibt, ist das Verhalten für beide Mischungen qualitativ gleich. Das reine Polymer zeigt nur sehr schwache Streuung, die sichtbare Struktur kann als Gauß'sche Knäuel entsprechend Gleichung 5.2 mit einem Gyrationsradius von etwa 2 nm beschrieben werden, der sich leicht mit der Konzentration ändert (siehe Abbildung 5.2 und Tabelle 5.1). Die Streuung des Polymers ist zu schwach, als dass sie die gesamte Polymermenge in der Lösung widerspiegelt, was typischer Weise bei halbverdünnten Polyelektrolytlösungen beobachtet wird [27, 93], somit handelt es sich bei der beobachteten Längenskala lediglich um eine Korrelationslänge.

Tensidzugabe bewirkt einen kontinuierlichen Anstieg der Streuintensität, der mit der Bildung einer Steigung in der Streukurve von etwa Q^{-1} einhergeht. Bei der höchsten Tensidkonzentration (Tensidüberschuss) sieht man ein anderes Streumuster mit einem Plateau bei niedrigem Q und die Form der Kurve entspricht einem globulären Aggregat. Die Q^{-1} Steigung bei mittlerem Q zeigt die Gegenwart von stäbchenförmigen Strukturen an (Abbildungen 5.3 und 5.4). Diese Strukturen wachsen in die Länge, wenn mehr Tensid zugegeben wird, was durch die ausgedehntere Q^{-1} Region und den Anstieg der Intensität bei niedrigem Q angezeigt wird. Ihr Radius ändert sich jedoch nicht signifikant, wenn das Mischungsverhältnis variiert wird.

Eine quantitative Analyse mit Hilfe von Gleichung 5.1 erlaubt es Länge und Radius der Aggregate zu bestimmen. Die erhaltenen Werte werden in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die Analyse ergibt auch, dass Strukturen, die in LAS/JR 400 Mischungen gebildet werden etwas (ungefähr 0.2 nm) dünner sind, als diejenigen, die in Texapon N70/JR 400 Mischungen geformt werden, wahrscheinlich wegen der etwas größeren durchschnittlichen Kettenlänge von Texapon N70 (siehe Tabelle 5.2). Nähert man sich der Phasengrenze durch Tensidzugabe kann eine Schulter bei etwa 0.1 nm^{-1} beobachtet werden, was etwa einem Abstand von rund 60 nm entspricht. Dies kann als Ausdruck einer durchschnittlichen Maschenweite zwischen den stäbchenförmigen Strukturen interpretiert werden.

Wenn ein Überschuss an Tensid zum Polymer gegeben wird, werden die stäbchenförmigen Aggregate aufgelöst, wie man an der niedrigeren Intensität bei sehr kleinem Q sieht (Abbildung 5.5) und die Kurve wird durch die Streuung sphärischer Mizellen dominiert. Es ist schwer zu sagen, ob es sich hier um freie Mizellen oder um Mizellen handelt, die am Polymer gebunden sind, wie es im allgemein akzeptierten Perlenkettenmodell der Fall ist [18], wahrscheinlich liegt eine Mischung von beidem vor.

Während ein recht scharfes Maximum in einer reinen mizellaren Lösung sichtbar ist,

wird die Kurve bei einer Mischung mit Tensid und Polymer bei einer vergleichbaren Tensidkonzentration recht flach. Allerdings hat Salz einen ähnlichen Effekt, wobei die Anzahl an Ladungen pro Volumen durch Zugabe von KH_2PO_4 um etwa einen Faktor 2 größer ist als bei der untersuchten Mischung mit JR 400(Abbildung fgr:sanssurf). Folglich handelt es sich hier größten Teils um einen Abschirmungseffekt, der durch die Anbindung des JR 400 an die Mizellare Oberfläche hervorgerufen wird. Die größere Intensität, die bei niedrigem Q beobachtet wird, kann einer effektiv attraktiven Wechselwirkung zugeschrieben werden, die durch die Verbrückung benachbarter Aggregate hervorgerufen wird.

Ein Vergleich des Tensidvolumenbruchs in der Probe ϕ_{surf} und des Volumenbruchs der stäbchenförmigen Aggregate ϕ_{fit}, den man aus den Anpassungen mit Gleichung 5.1 erhält, zeigt, dass die Aggregate aus sowohl Tensid als auch Polymer zusammengesetzt sein müssen, da die Proben nicht genug Tensid enthalten um für die ganze Streuintensität verantwortlich zu sein. Folglich müssen gemischte Aggregate aus Tensid und JR 400 präsent sein. Abbildung 5.7 zeigt, dass das Verhältnis zwischen dem Volumenbruch der Aggregate aus den Anpassungen und der Tensidvolumenbruch sinkt, wenn man sich der Phasengrenze nähert, dabei aber größer als 1 bleibt, die Aggregate müssen also in der ganzen Polymerüberschussregion aus Tensid und Polymer bestehen. Dabei wird angenommen, dass ϕ_{fit} aus dem Tensidvolumenbruch und dem Volumenbruch des Polymers in den Aggregaten ϕ_{pol} besteht ($\phi_{fit} = \phi_{pol} + \phi_{surf}$). Weiterhin kann aus diesen Ergebnissen abgeleitet werden, dass die Aggregate nicht einfach nur aus Tensidmolekülen entlang der Polymerkette bestehen, sondern dass mehrere Polymerketten durch diese Aggregate kompakt verbrückt werden (siehe Abbildung 5.23).

Wenn wir von Stäbchenmizellen entlang einer einzelnen Polymerkette ausgehen, müsste der Polymeranteil in den Aggregaten deutllich kleiner sein. Der effektive Querschnitt der Polymerkette mit einer Konturlänge von $\frac{500000\text{g/mol}}{290\text{g/mol}}0.5$ nm = 862 nm beträgt $r = \sqrt{\frac{M}{LN_A\rho\pi}} = \sqrt{\frac{500000\text{ g/mol}}{862\text{ nm } 6.022{\cdot}10^{23}\text{ mol}^{-1}1.5\text{ g/mL }{\cdot}\pi}} = 0.45$ nm. Daher, mit einem Radius von 1.5 bis 2 nm und einer einzelnen Polymerkette darin, wäre das Tensid/Polymer Verhältnis mindestens $\frac{\phi_{fit}-\phi_{pol}}{\phi_{pol}} = \frac{(R^2-r^2)\pi L}{(r^2\pi L)} \approx \frac{(1.5\text{ nm})^2-(0.45\text{ nm})^2}{(0.45\text{ nm})^2} = 10$, die experimentellen Werte sind aber wenigstens eine Größenordnung kleiner. Wenn wir eine gestreckte Konformation der Kette entlang der gesamten Länge des Aggregats annehmen, können wir die Anzahl der Ketten pro Aggregat abschätzen. Angenommen, dass $\phi_{surf}/\phi_{pol} = 1$ und mit den gleichen Radien wie zuvor, wäre die Anzahl der Polymerketten pro Aggregat N_{pol} etwa $\frac{R^2}{(1+\phi_{surf}/\phi_{pol})r^2} = N_{pol} = \frac{1.5^2}{(1+1)0.45^2} \approx 6$. Das bedeutet, dass im Durchschnitt 6 Polymerketten entlang eines Polyelektrolyt/Tensid Aggregats eingebaut sind (siehe Abbildung

Tabelle 5.1: Gyrationsradien von JR 400 Proben

[wt%]	R_G [nm]
1.0	2.0
2.7	1.3

5.23). Die Anzahl der Tensidmoleküle pro Aggregat (siehe Abbildung 5.8) kann gemäß $N_{Agg} = \frac{V_{Agg}}{V_{surf}} \cdot \frac{\phi_{surf}}{\phi_{fit}}$ berechnet werden, mit dem Volumen der Aggregate V_{Agg} und dem Volumen eines einzelnen Tensidmoleküls V_{surf}. Die berechneten Werte sind für beide Tenside recht ähnlich und reflektieren das Wachstum der Strukturen durch Tensidzugabe.

Das Erscheinen eines Maximums bei niedrigem Q bei Proben nahe der Phasengrenze im Polymerüberschussbereich zeigt, dass die Maschenweite des Netzwerks, das durch die stäbchenförmigen Aggregate gebildet wird, durch Tensidzugabe schrumpft, was für einen konstanten Radius der Stäbchen auch zu erwarten war. Eine detaillierte Zusammenfassung aller Parameter liefert Tabelle 5.2.

Für einen Überschuss an Tensid beobachtet man ein Streubild, dass dem einer reinen Tensidlösung entspricht (5.5). Die großen Strukturen die bei niedrigerer Tensidkonzentration vorhanden sind, verschwinden und werden bei Zugabe von Tensid durch kleine Mizellen ersetzt. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Beobachtung, dass die Viskosität dieser Proben stark reduziert wird. Verglichen mit einer reinen Tensidlösung ist die Streuung bei kleinem Q leicht Erhöht (Abbildung 5.6), was auf die Präsenz einer Perlenkettenstruktur hindeutet, in der die Mizellen eine effektive attraktive Wechselwirkung durch den verbrückenden Polyelektrolyten erfahren.

5.3 Rheologie

Um Informationen über die makroskopischen Eigenschaften der Systeme zu erhalten, wurden Rheologiemessungen durchgeführt. Mischungen aus JR 400 mit LAS und Texapon N70 mit einer konstanten JR 400 Konzentration von 1 wt% und JR 400 Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen wurden mit Viskosimetrie und Oszillationsrheologie vermessen.

Die Nullviskositäten sind in Abbildung 5.9 angegeben und zeigen eine Erhöhung um 4 Größenordnungen durch Tensidzugabe zur Polymerlösung. Für noch größere Tensidkonzentrationen jenseits des Zweiphasengebiets wird die Viskosität wieder auf Werte reduziert, die teilweise sogar niedriger sind, als die der reinen Polymerlösung Das Ver-

Tabelle 5.2: Anpassungparameter und Konzentrationen der SANS Proben mit Polymer-Tensid Mischungen in der Polymerüberschussregion; ϕ_{fit}: angepasster Volumenbruch der Aggregate, R: angepasster Radius der Aggregate, L: angepasste Länge der Aggregate, ϕ_{surf}: Tensidvolumenbruch, ϕ_{tot}: gesamter Volumenbruch von Polymer und Tensid, N_{Agg}: Anzahl der Tensidmoleküle pro Aggregat, N_{pol}: abgeschätzte Anzahl der Polymerketten pro Aggregat.

Surfactant	Z	ΔSLD^2 $[nm^{-4}]$	ϕ_{fit}	R $[nm]$	L $[nm]$	ϕ_{surf}	ϕ_{tot}	N_{Agg}	N_{pol}
LAS	29	3.2e-07	0.0013	1.1	11	0.0001	0.0058	6	6
LAS	7.8	3.2e-07	0.0013	1.5	20	0.0004	0.0060	81	8
LAS	5.9	3.2e-07	0.0013	1.8	24	0.0005	0.0062	180	10
LAS	3.9	3.2e-07	0.0017	1.7	>150	0.0008	0.0064	1200	8
LAS	2.9	3.2e-07	0.0021	1.6	>150	0.0010	0.0067	1300	7
Texapon N70	25	3.2e-07	0.0012	1.2	13	0.0001	0.0058	12	7
Texapon N70	6.6	3.2e-07	0.0014	1.9	20	0.0005	0.0061	140	11
Texapon N70	5.0	3.2e-07	0.0016	1.9	40	0.0006	0.0063	340	11
Texapon N70	3.3	3.2e-07	0.0020	1.8	>150	0.0009	0.0066	1400	9
Texapon N70	2.5	3.2e-07	0.0023	1.9	>150	0.0013	0.0069	1700	8

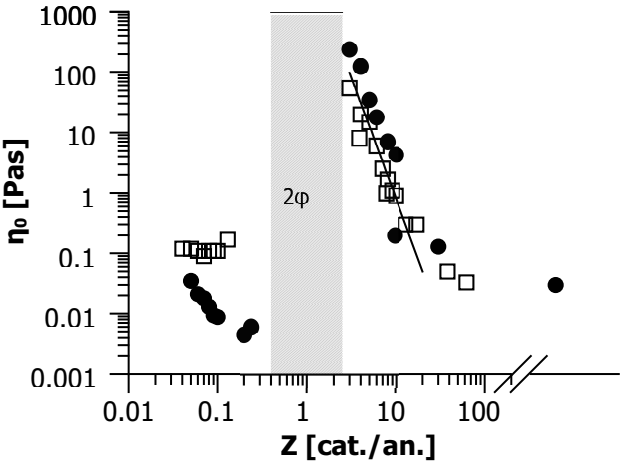

Abbildung 5.9: Nullviskosität η_0 von LAS(•) und Texapon N70/JR 400 (□) Mischungen bei unterschiedlichem Z, die Polymerkonzentration betrug immer ein wt% bei 25 °C. Durchgezogene gerade Linie: Z^{-4}.

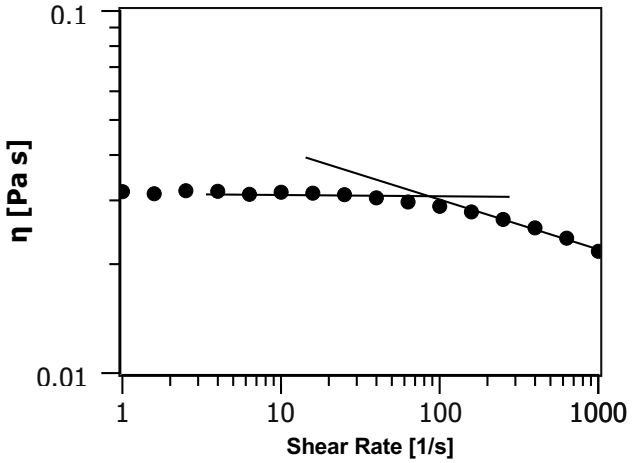

Abbildung 5.10: Viskosität als Funktion von $\dot{\gamma}$ von JR 400, 1 wt%, $\dot{\gamma}_{crit}$ ist als der Schnittpunkt der beiden Geraden definiert.

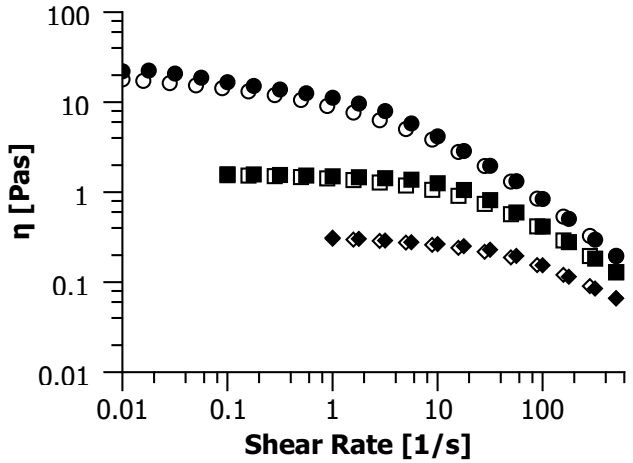

Abbildung 5.11: Viskosität als Funktion von $\dot{\gamma}$ von LAS/JR 400 Mischungen für verschiedene Z (• 4, ■ 8, ♦ 17), offene Symbole: abnehmende, geschlossene Symbole: steigende Scherrate, die Polymerkonzentration betrug 1 wt%, Temperatur: 25 °C.

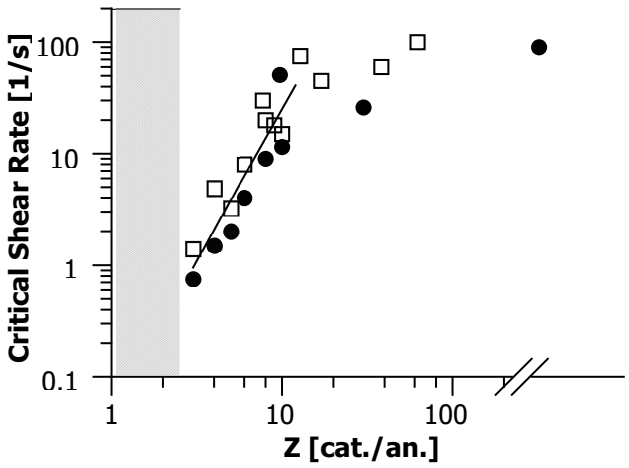

Abbildung 5.12: Kritische Scherrate $\dot{\gamma}_{crit}$ von LAS(•) und Texapon N70/JR 400 (□) als Funktion von Z , die Polymerkonzentration betrug immer 1 wt%, Temperatur 25 °C, gerade Linie: $Z^{2.7}$.

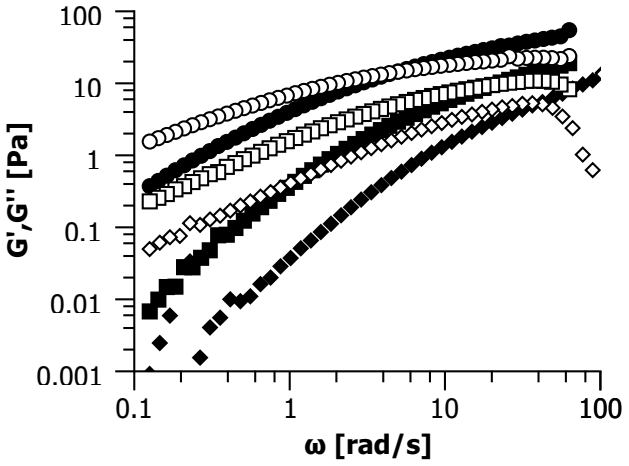

Abbildung 5.13: Elastischer Modul G' (geschlossene Symbole) und Viskoser Modul G'' (offene Symbole) als Funktion der Kreisfrequenz ω für LAS/ JR 400 (1 wt%) Mischungen bei verschiedenen Z (• 3, ■ 5, ♦ 8).

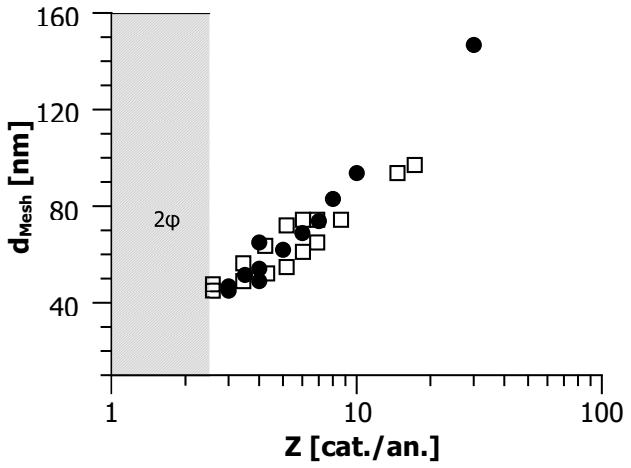

Abbildung 5.14: Maschenweite von Mischungen aus JR 400 (1 wt%) und LAS (•) und Texapon N70 (□), als Funktion von Z.

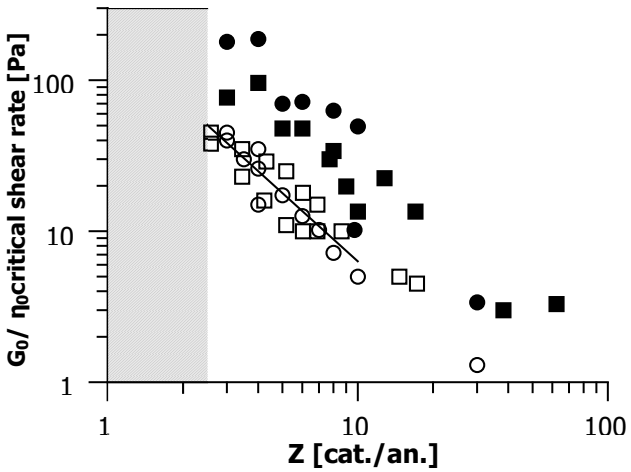

Abbildung 5.15: Plateaumodul G_0 von LAS (○) und Texapon N70 (□)/JR 400 (1 wt%) Mischungen und $\eta_0 \cdot \dot{\gamma}_{crit}$ von LAS (•) und Texapon N70 (■)/JR 400 (1 wt%) Mischungen als Funktion von Z, solid line: $Z^{-1.5}$

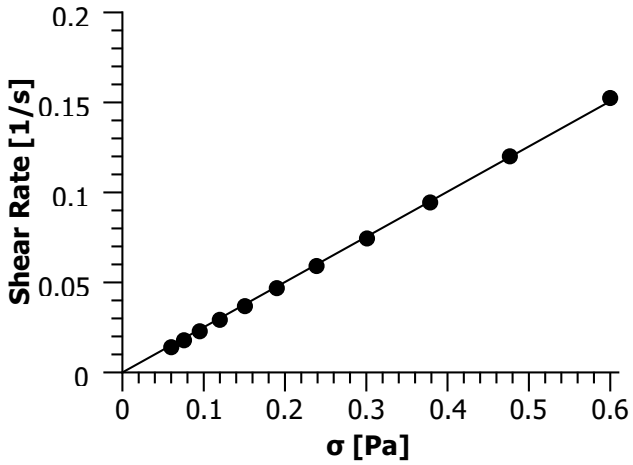

Abbildung 5.16: Scherrate gegen Schubspannung für LAS/JR 400 (1 wt%), Z 3, es ist keine Fließgrenze sichtbar.

halten beider anionischen Tenside ist recht ähnlich, allerdings sind die Werte bei LAS etwas größer. Im Gegensatz dazu sind die Viskositäten von Mischungen mit LAS auf der tensidreichen Seite des Phasendiagramms durch niedrigere Viskositäten als die reine Polymerlösung charakterisiert, was anzeigt, dass LAS scheinbar eher in der Lage ist die Polyelektrolyteigenschaften von JR 400 bei diesen Konzentrationen zu unterdrücken.

JR 400 Lösungen mit einer Konzentration von 1 wt% oder mehr zeigen scherverdünnendes Verhalten, wie Abbildung 5.10 zeigt. Ab einer kritischen Scherrate $\dot{\gamma}_{crit}$ beobachtet man ein Absinken der Viksosität. Die Scherverdünnug ist deutlich ausgeprägter wenn etwas Tensid zugegeben wird (Abbildung 5.11). Es scheint von keiner größeren Bedeutung zu sein, welches anionische Tensid zugegeben wird, da sich LAS und Texapon N70 recht ähnlich verhalten. Im Tensidüberschussgebiet wird allerdings keine Scherverdünnung mehr beobachtet.

Sowohl Nullviskosität (η_0) als auch $\dot{\gamma}_{crit}$ ändern sich systematisch wenn man Z senkt (also Tensid zugibt). Nähert man sich der Phasengrenze, ändert sich $\dot{\gamma}_{crit}$ nicht sehr stark oberhalb von $Z \approx 10$, sinkt aber um eine Größenordnung bis zum erreichen der Phasengrenze ($\dot{\gamma}_{crit} \propto Z^2$ bis Z^3) (5.12). Die Änderung von η_0 scheint mit der Änderung von $\dot{\gamma}_{crit}$ korreliert zu sein. η_0 zeigt einen leichte Zunahme durch Tensidzugabe bis $Z \approx 10$ erreicht ist, zusätzliches Tensid bewirkt einen steilen Anstieg der Viskosität um rund 4 Größenordnungen bis Niederschlagsbildung einsetzt. Man beachte, dass der Z-Wert bei dem das Fließverhalten sich drastisch zu ändern beginnt in guter Übereinstimmung mit dem Wert ist, ab dem man mit SANS stäbchenförmige Aggregate beobachten kann (Abbildungen 5.3 und 5.4). Es ist bemerkenswert, dass die Zugabe von nur 0.1 wt% anionischen Tensids

zu 1 wt% JR 400 einen Anstieg der Viskosität um 4 Größenordnungen verursacht.

Frequenzabhängige Oszillationsmessungen (5.13) zeigen, dass die etwas viskoseren Proben viskoelastisches Verhalten zeige, wie es typischer Weise auch bei verschränkten Netzwerken von wurmartigen Tensidlösungen zu sehen ist [117, 132, 32]. Man beobachtet einen Schnittpunkt zwischen G' und G'', eine effektive Strukturralaxationszeit $\tau cross$ anzeigt, die mit steigendem Tensidgehalt zu niedrigeren Frequenzen (längeren Zeiten) verschoben wird. Zugleich wächst der Schubmodul. Die entsprechenden rheologischen Parameter sind in den Tabellen 5.3 und 5.4 für LAS/JR 400 bzw. Texapon N70/JR 400 zusammengefasst.

Die Extrapolation des Plateauwerts von G' erlaubt es eine Netzwerkverknüpfungspunktdichte ${}^1N$ über $G_0 = {}^1Nk_BT$ mit der Temperatur T und der Boltzmannkonstanten k_B zu berechnen. Aus dieser kann dann eine Maschenweite gemäß $d_{mesh} = \frac{1}{{}^1N^{(1/3)}}$ berechnet werden, was eine grobe Abschätzung über die Anzahl der Tensidmoleküle pro Verknüpfungspunkt nach $N_{Agg} = \frac{{}^1N_{surf}}{{}^1N}$ erlaubt, mit der Teilchenzahldichte der Tensidmoleküle ${}^1N_{surf}$. Die so erhaltene Zahl sollte N_{Agg} etwas überschätzen, da angenommen wird, dass alle Tensidmoleküle an der Bildung von polymerkettenverknüpfenden Aggregaten beteiligt sind. Andererseits gibt es sicherlich Verknüpfungspunkte, die ausschließlich aus Polymerketten bestehen, was zu einem zu niedrigen Wert von N_{Agg} führt. Insbesondere die Tatsache, dass Rheologie die Anzahl der Tensidmoleküle pro Verknüpfungspunkt und nicht die Anzahl der Tensidmoleküle pro Aggregat zählt, sollte zu signifikant kleineren Werten aus der Rheologie im Vergleich zu SANS führen. Tatsächlich sind die Rheologiewerte in der Größenordnung von ein paar hundert Molekülen, was verglichen mit SANS um etwa einen Faktor 5 weniger ist, wo ungefähr 1000 Moleküle pro Aggregat in der Nähe der Phasengrenze beobachtet werden. Dieses Resultat unterstützt das vorgeschlagene Bild von mehrfach verbrückenden, gemischten Aggregaten (Abbildung (5.23)). Weiterhin gibt es gute Übereinstimmung zwischen der Maschenweite der Proben nahe der Phasengrenze und dem charakteristischen Abstand von 60 nm, der in den SANS Messungen mit Proben der gleichen Zusammensetzung in Form eines Korrelationsmaximums beobachtet wurde.

Interessanter Weise steigt G_0 systematisch bei der Annäherung an die Phasengrenze (5.15), allerdings in deutlich geringerem Maße als die Nullviskosität. Das bedeutet, dass die große Nullviskosität, die man direkt vor der Phasengrenze beobachtet, durch einen systematischen Anstieg der Strukturrelaxationszeit des Netzwerks verursacht wird, die für ein einfaches Maxwell-Fluid durch die Plateauwerte von Schubmodul und Viskosität

gegeben wird:

$$\tau = \frac{\eta_0}{G_0}. \tag{5.3}$$

Dies ist konsistent mit der Beobachtung, dass die kritische Scherrate $\dot{\gamma}_{crit}$, die der Strukturrelaxationszeit umgekehrt proportional sein sollte, sich in diesem Konzentrationsbereich um 2 Größenordnungen ändert. Tatsächlich erhält man beinahe quantitative Übereinstimmung zwischen der Skalierung von G_0 mit Z, die etwa -1.5 beträgt. Die Skalierung von η_0 (-4) und $\dot{\gamma}_{crit}$ (2.7) sollte in $G_0 \propto \dot{\gamma}_{crit}\eta_0 \propto Z^{-4+2.7} \propto Z^{-1.3}$ resultieren, was in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ist. Das Produkt aus $\dot{\gamma}_{crit}$ und η_0 wird in Abbildung 5.15 mit G_0 verglichen und man findet einen sehr ähnlichen Trend (obwohl die Zahlen um einen konstanten Faktor gegeneinander verschoben sind, wahrscheinlich weil $\dot{\gamma}_{crit}$ proportional zu $1/\tau$ ist, aber nicht damit identisch). Die Rheologie viskoelastischer Tensidlösungen wurde ausgiebig untersucht [111, 117, 32, 21] und ähnliche Skalierungsgesetze [9] mit der Tensidkonzentration ($(Z \propto c_{surf}^{-1})$) sind für diese Systeme beobachtet worden. Skalierungsexponenten, die für G_0 beobachtet wurden variieren zwischen 1.8 und 2.4, was etwas größer ist als die hier beobachteten Werte. Dass G_0 mit der Tensidkonzentration weniger stark ansteigt, ist nicht überraschend, da es zu einem erheblichen Teil auch auf dem Vorhandensein des Polyelektrolyten beruht, dessen Konzentration konstant bleibt. Für η_0 variieren die in der Literatur wiedergegebenen Werte des Exponenten zwischen 1 und 4, was mit dem hier beobachteten Wert von 4 übereinstimmt. Allerdings sind die untersuchten Systeme keine einfachen Maxwell-Fluide, wie man an der Diskrepanz zwischen den Relaxationszeiten, die entweder als Schnittpunkt von G' und G'' oder gemäß Gleichung 5.3 bestimmt wurden (Tabellen 5.3 und 5.4). Zudem war es nicht möglich vernünftige Anpassungen mit dem Maxwellmodell zu erhalten. Außerdem ist darauf hinzuweisen, dass trotz der ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften die Proben keine Fließgrenze haben, wie man in Abbildung 5.16 sieht.

5.4 Dynamische Lichstreuung (DLS)

Weiter Informationen bezüglich der dynamischen Eigenschaften der Systeme sind über DLS zugänglich. Dies ist besonders interessant, da man besonders bei viskoelastischen Systemen erwarten kann, dass das Relaxationsspektrum aus der Rheologie sich auch in der DLS niederschlägt [56]. DLS misst die dynamischen Eigenschaften des Systems auf einem mikroskopischen Level und die Ergebnisse können mit dem makroskopischen Verhalten, das man in der Rheologie beobachtet, in Beziehung gebracht werden. Durch die

Tabelle 5.3: Aus Oszillationsmessungen erhaltene Parameter von LAS/JR 400 Mischungen.

Z	ω_{cross} [rad/s]	τ_{cross} [ms]	G_0 [Pa]	${}^1N$ [m^{-3}]	d_{mesh} [nm]	N_{Agg}
30	38	165	1.3	3.2e+20	150	635
10	36	175	5.0	1.2e+21	94	496
8	37	170	7.2	1.8e+21	83	430
7	36	175	10	2.5e+21	74	347
6	29	217	13	3.1e+21	69	328
5	20	314	17	4.2e+21	62	286
4	11	571	26	6.3e+21	54	238
3	4.8	1310	45	1.1e+22	45	184

Tabelle 5.4: Aus Oszillationsmessungen erhaltene Parameter von Texapon N70/JR 400 Mischungen.

Z	ω_{cross} [rad/s]	τ_{cross} [ms]	G_0 [Pa]	${}^1N$ [m^{-3}]	d_{mesh} [nm]	N_{Agg}
17	37	170	4.5	1.1e+21	97	275
8.6	26	242	10	2.4e+21	74	248
6.9	18	353	15	3.6e+21	65	206
6	12	537	18	4.4e+21	61	197
5.2	9.4	671	25	6.1e+21	55	165
4.3	6.5	971	29	7.0e+21	52	171
3.4	3.0	2100	35	8.5e+21	49	177
2.6	1.4	4460	45	1.1e+22	45	184

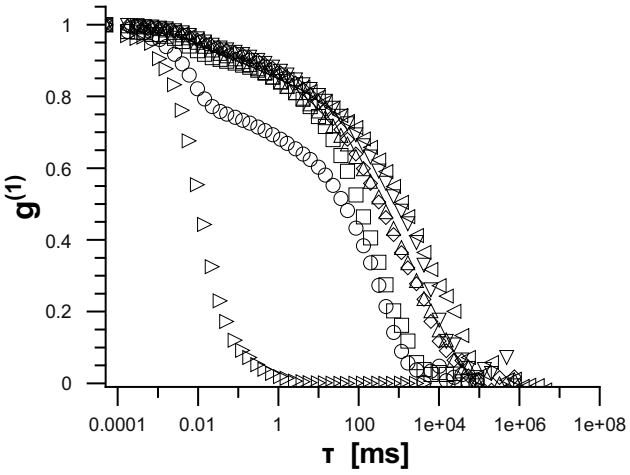

Abbildung 5.17: Feldautokorrelationsfunktion $g^{(1)}$ von LAS/JR 400 (1 $wt\%$) Mischungen bei einem Streuwinkel von 150 ° für verschiedene Z : ∘ reines Polymer, □ 28, ◊ 8, △ 6, ▽ 5, ◁ 4, ▷ 0.2, bei einer Temperatur von 25 °C

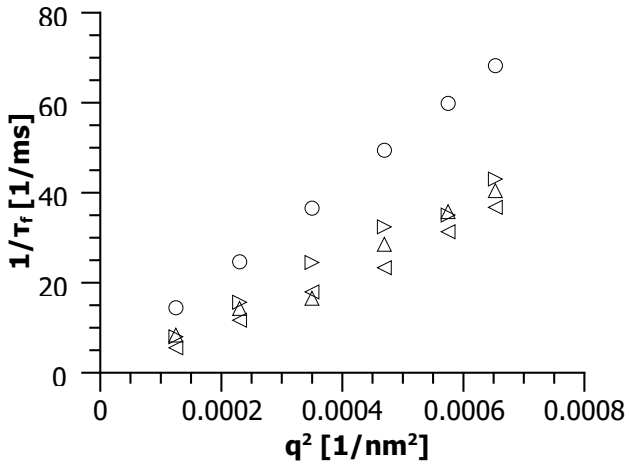

Abbildung 5.18: $1/\tau_{fast}$ für LAS/JR 400 (1 wt%) Mischungen als Funktion von q^2, die schnelle Mode verhält sich diffusiv.

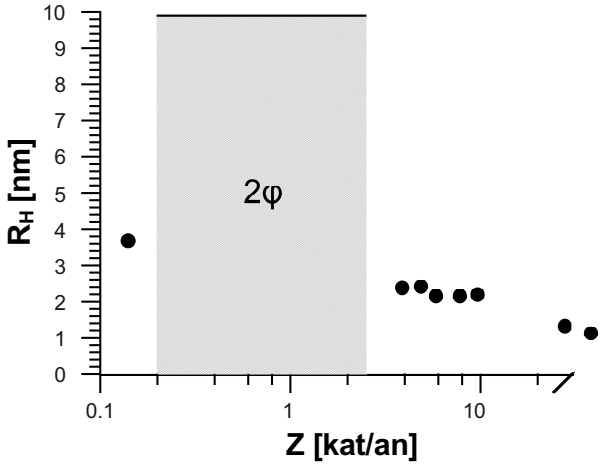

Abbildung 5.19: Hydrodynamischer Radius R_H berechnet aus der schnellen Mode τ_{fast} von LAS/ JR 400 (1 wt%) Mischungen als Funktion von Z, R_H bleibt beinahe konstant.

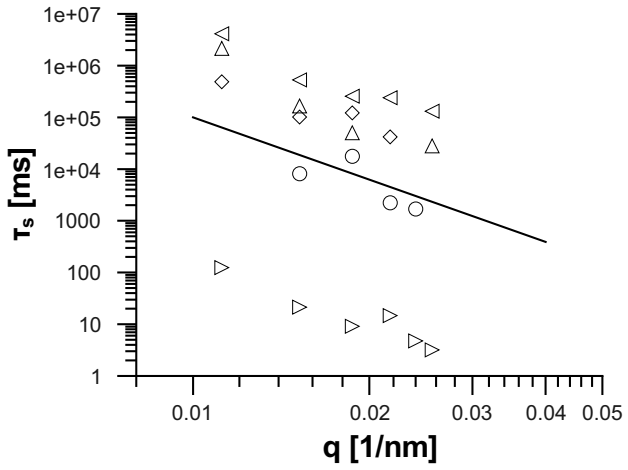

Abbildung 5.20: Langsame Mode τ_{slow} als Funktion von q von LAS/JR 400 (1 wt%) Mischungen für verschiedene Z: ∘ reines Polymer, ◊ 8, △ 6, ▽ 5, ◁ 4, ▷ 0.2, Linie: q^{-4}

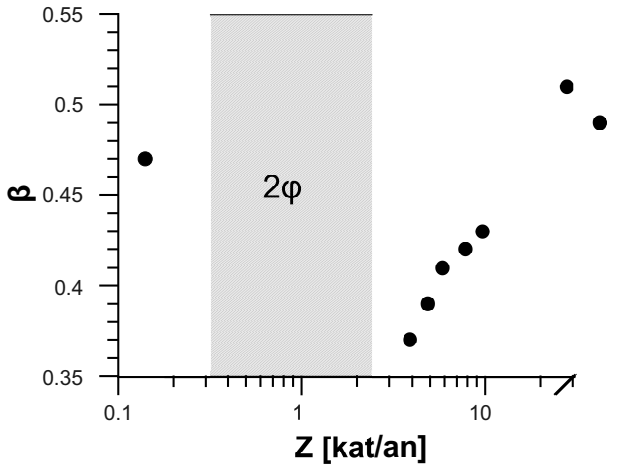

Abbildung 5.21: Streckungsparameter β von LAS/JR 400 (1 wt%) Mischungen als Funktion von Z, die Abnahme hin zur Phasengrenze zeigt stärkere Koppelung an.

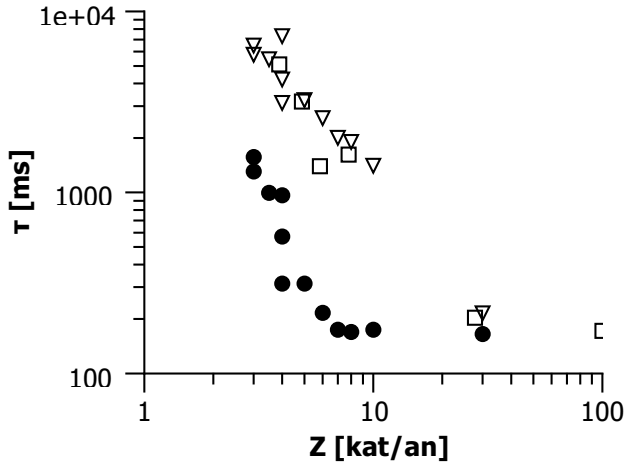

Abbildung 5.22: Strukturrelaxationszeit τ_{cross} (•) (aus dem Schnittpunkt von G' und G''), Strukturrelaxationszeit aus $\frac{\eta_0}{G_0}$ (▽) und τ_{slow} bei einem Streuwinkel von 150 ° (□) von LAS/JR 400 (1 wt%) Mischungen als Funktion von Z, alle Größen zeigen den gleichen Trend.

Kombination dieser Informationen sollte es möglich sein, das Verhalten der Systeme auf der mikroskopischen Ebene und der makroskopischen Ebene zueinander in Beziehung zu setzen.

Die Mode Coupling Theorie (MCT) ist erfolgreich zur Beschreibung der Dynamik halbverdünnter Polymerlösungen angewendet worden [118, 74, 4]. Nach dem Ansatz von Ngai et. al. [92, 91] kann die Korrelationsfunktion von halbverdünnten Lösungen verschränkter Polymere mit einer Kombination aus einer Exponentialfunktion bei kurzen Zeiten und einem Stretched Exponential bei langen Zeiten beschrieben werden:

$$g^{(1)}(t) = A_{fast} exp(-t/\tau_{fast}) + A_{slow} exp(-(t/\tau_{slow})^{\beta}). \tag{5.4}$$

Während der Abfall bei kurzen Zeiten, der durch τ_{fast} beschrieben wird, mit der kollektiven Bewegung einzelner Ketten mit dem Diffusionskoeffizient $D = (\tau_{fast} q^2)^{-1}$ zusammenhängt, hängt die langsame Mode („slow mode“), die durch τ_{slow} beschrieben wird, mit der Dynamik größerer Cluster, die sich aus den einzelnen Ketten bilden, zusammen. Der Exponent des Stretched Exponential hängt mit dem „coupling parameter“ n über $\beta = 1 - n$ zusammen und ist ein Maß für die „Koppelungsstärke“ (großes n entspricht einer großen Koppelungsstärke). Die Theorie nimmt an, dass unterhalb einer bestimmten kritischen Zeit t_{crit} die Dynamik der Ketten nicht durch die Bildung von Clustern gestört wird, und die Korrelationsfunktion durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben werden kann $g(t) = exp(-t/\tau_{fast})$. Für längere Zeiten als t_{crit} beginnt die Dynamik der Cluster die Korrelationsfunktion zu beeinflussen und eine zweite langsame Mode wird für ihre Beschreibung benötigt. Die langsame Zeit τ_{slow} hängt mit τ_{fast}, t_{crit} und n über $\tau_{slow}(q) = (t_{crit}^{-n} \tau_{fast}(q))^{1/(1-n)}$ zusammen. Während die schnelle Zeit diffusives Verhalten zeigt (q^{-2}), ist die langsame Zeit proportional zu $q^{-2/(1-n)}$, wie sich sofort ergibt, wenn man die q^{-2} Abhängigkeit von τ_{fast} in den Ausdruck für τ_{slow} einsetzt.

Die Feldkorrelationsfunktionen (5.17), die mit der Siegert Gleichung 2.16 berechnet wurden, zeigen das von der Theorie (Gleichung 5.4) vorhergesagte, komplexe Verhalten, das auch typischer Weise für Polyelektrolyte ohne zusätzliches Salz beobachtet wird [39, 81, 34].

Reine JR 400 Lösungen zeigen bereits eine 2-stufige Relaxation mit einer sehr langsamen nichtexponentiellen Mode. Die Zugabe kleiner Mengen anionischen Tensids führt zu einer substantiellen Verschiebung der Korrelationsfunktionen, dahingehend, dass die Amplitude der schnellen Zeit deutlich kleiner wird, allerdings bleiben 2 Relaxationszeiten sichtbar. Die schnelle Relaxationszeit ändert sich kaum und zeigt diffusives Verhalten, also

eine konventionelle q^{-2} Abhängigkeit und einen Achsenabschnitt von 0 in einer Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen q^{-2} (siehe Abbildung 5.18). Die hydrodynamischen Radii (siehe Abbildung 5.19 und Tabelle 5.5), die aus der Stokes-Einstein Gleichung berechnet wurden zeigen entsprechend fast konstante Werte von etwa 2 nm (bei einem leichten Anstieg bei Tensidzugabe). Diese Größe entspricht der Strukturgröße, die mittels SANS für die reine Polymerlösung beobachtet wurde. Dies impliziert, dass die schnelle Dynamik charakteristisch für Polymeruntereinheiten („polymer blobs“) ist, die durch die Bildung größerer Aggregate in der Probe weitestgehend unbeeinflusst bleiben.

Die langsame Relaxationszeit zeigt eine stärkere q Abhängigkeit von etwa q^{-4} (Abbildung 5.20) und dominiert die Korrelationsfunktion außer für die Probe mit $Z < 1$. Der Streckungsparameter β wird kleiner und die Amplitude der langsamen Relaxationszeit wird größer, wenn man sich der Phasengrenze auf der $Z > 1$ Seite nähert. Diese beiden Beobachtungen zeigen an, dass die Kopplung erhöht wird, wenn Z gesenkt wird. Die langsame Relaxationszeit ist klar mit der Strukturrelaxationszeit aus der Rheologie korreliert und ist eine nicht-diffusive Mode. Obwohl τ_{slow} systematisch größer ist als τ_{cross}, zeigen beide Größen einen ähnlichen Trend als Funktion von Z, wie eine Auftragung von τ_{cross} zusammen mit $\tau_{slow}/2\pi$ bei einem Streuwinkel von 150° zeigt (Abbildung 5.22). Bessere quantitative Übereinstimmung wird erzielt wenn τ_{slow} mit der Strukturrelaxationszeit, die gemäß Gleichung 5.3 bestimmt wurde, vergleicht.

Man beachte auch, dass die relative Amplitude der langsamen Mode bei der Probe mit $Z = 0.2$ sogar unterhalb derjenigen der reinen Polymerlösung liegt, was auch die niedrigere Viskosität der Systeme im Tensidüberschussbereich widerspiegelt.

5.5 Zusammenfassung

Durch die Kombination von DLS, Rheologie und SANS konnte gezeigt werden, dass entgegengesetzt geladene Polymer-Tensid Systeme, bestehend aus dem kationisch modifizierten Zellulosederivat JR 400 und anionischen Tensiden (LAS oder Texapon N70) hoch viskoelastische Netzwerke aus stäbchenförmigen Aggregaten bei Tensidkonzentrationen etwas unterhalb des Ladungsgleichgewichts, d.h. bei Z Werten über 1 bilden. Dabei ist Z als $[+_{Polymer}] / [-_{Tensid}]$ definiert. Dabei kann eine Erhöhung der Viskosität um mehr als 4 Größenordnungen mit einer 1 wt% Lösung der Polymer-Tensidmischungen erreicht werden, was ein recht bemerkenswerter makroskopischer Effekt ist. In der Nähe des Ladungsgleichgewichts wird Niederschlagsbildung beobachtet. Erhöht man die Tensidkonzentra-

Tabelle 5.5: Aus DLS Messungen erhaltene Parameter, Streckungsparameter β, Amplitude der schnellen Mode A_{fast} bei einem Streuwinkel von 150 ° und hydrodynamische Radii R_H, berechnet aus der schnellen Mode.

Z	β	A_{fast}	R_H [nm]
pure polymer	0.49	0.13	1.13
0.14	0.47	0.62	3.68
28	0.51	0.04	1.32
9.7	0.43	0.01	2.2
7.8	0.42	0.03	2.16
5.8	0.41	0.04	2.16
4.9	0.39	0.04	2.42
3.9	0.37	0.03	2.38

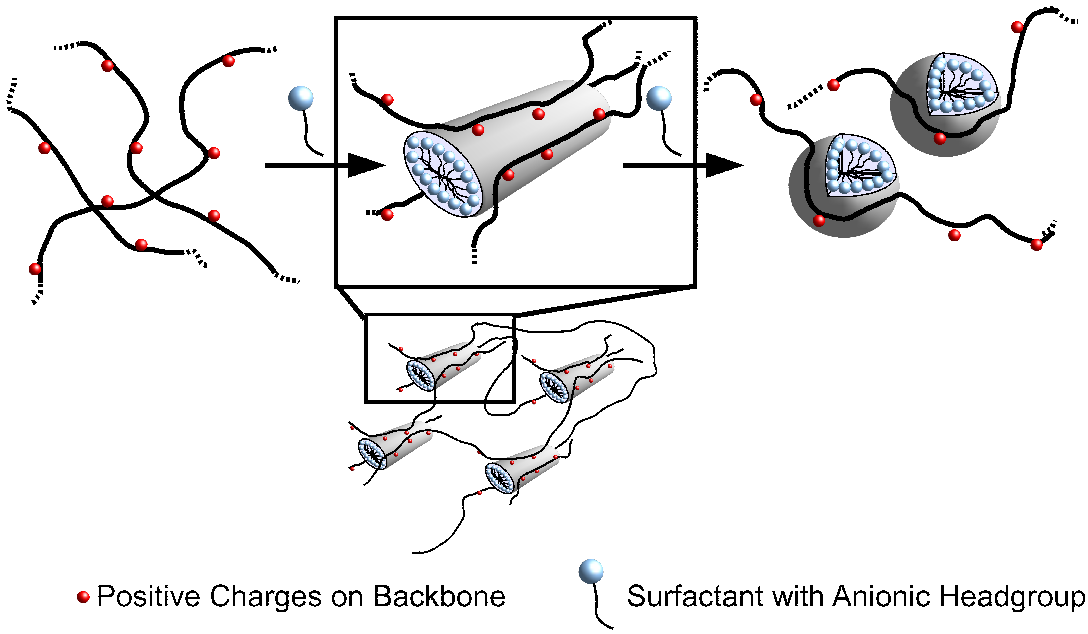

Abbildung 5.23: Schematische Darstellung der Strukturen, die von entgegengesetzt geladenen Polymer Tensid Mischungen gebildet werden. Die Ladungen entlang der Polymerkette werden durch einzelne Tensidmoleküle kompensiert. Wenn mehr Tensid hinzugefügt wird, werden Polymerketten durch stäbchenförmige, gemischte Aggregate zusammengehalten. Zugabe von noch mehr Tensid bewirkt die Auflösung dieser Strukturen und einzelne sphärische Aggregate werden entlang der Polymerkette gebildet.

tion weiter über die Phasengrenze hinaus, beginnen die Ketten sich wieder abzustoßen und die Viskosität fällt teils sogar unter den Wert des reinen Polymers. SANS Messungen in diesem Konzentrationsbereich zeigen die Anwesenheit kugelförmiger Aggregate, die etwa die Größe reiner Tensidmizellen haben, was in Übereinstimmung mit dem allgemein akzeptierten Perlenkettenmodell für solche Systeme ist. Für einen Überschuss an Tensidladungen wird die Wahrscheinlichkeit für ein Aggregat mehrere Polymerketten zu beinhalten nicht nur aus rein statistischen Gründen reduziert, sondern auch weil die Ketten jetzt eine negative Nettoladung haben, und sich gegenseitig abstoßen. Die Strukturelle Umwandlung von Stäbchen zu Kugeln kann auch mit dem Packungsparameter erklärt werden [60]. Das Einbringen von zusätzlichen Ladungen zwischen die negativen Tensidladungen reduziert den durchschnittlichen Kopfgruppenplatzbedarf im Vergleich zum reinen Tensid und verursacht dabei den Übergang von Kugeln zu Stäbchen, wie man es auch bei der Zugabe ausreichender Salzmengen zu ionischen Tensiden beobachten kann. Entsprechend zeigt SANS für Mischungen mit $Z > 1$ die Gegenwart von stäbchenförmigen Polyelektrolyt-Tensid Aggregaten, deren Länge mit wachsendem Tensidgehalt zunimmt. Diese müssen mehrere JR 400 Ketten enthalten um die gesamte, beobachtete Intensität zu verursachen. Das Einsetzen der Bildung dieser stäbchenförmigen Strukturen (Abbildung 5.23) fällt mit einem starken Anstieg der Nullviskosität η_0 zusammen, der mit der Tensidkonzentration bei konstanter Polymerkonzentration wie c_{surf}^4 skaliert. Zugleich skaliert der Plateauwert des Elastischen Moduls G_0 dieser viskoelastischen Systeme wie $c_{surf}^{1.5}$. Dieser große Anstieg der elastischen und viskosen Eigenschaften der Mischungen ist im Einklang mit der Bildung von „polyelektrolytverursachten“, stäbchenförmigen Tensid-Polyelektrolyt Komplexen.

Obwohl ein Vergleich zwischen makroskopischer (Rheologie) und mikroskopischer (DLS) Relaxation quantitative Unterschiede in der Relaxationszeit zeigt, folgen beide Messungen dem gleichen Trend. Daher lässt sich sagen, dass die mikroskopische Dynamik direkt mit dem makroskopischen Verhalten des Systems zusammenhängt. Weiterhin zeigt der Vergleich von SANS und Rheologie gute Übereinstimmung zwischen der Mikrostruktur und der makroskopischen Dynamik. Die Maschenweite, die aus den Rheologiemessungen berechnet wurde, stimmt gut mit den Abständen überein, die in den SANS Messungen beobachtet wurden und die Aggregationszahlen, die mit beiden Methoden berechnet wurden sind vergleichbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bildung polyelektrolytreicher Komplexe in Mischungen aus JR 400 und anionischem Tensid die Kontrolle über die rheologischen

Eigenschaften des Systems über einen recht großen Bereich durch nur kleine Variationen der Tensidkonzentration bei schon relativ niedrigen Konzentrationen von etwa 1 wt% erlauben. Die beobachteten Eigenschaften werden gut durch ein Modell mit „polyelektrolytverursachten“, gemischten, stäbchenförmigen Aggregaten erklärt. Sie bilden eine Netzwerkstruktur, wie SANS Messungen anzeigen. Die Maschenweite die aus den SANS Messungen bestimmt wurde ist in guter Übereinstimmung mit der aus den Rheologiemessungen. Daher lässt sich schlussfolgern, dass der Große Anstieg der Viskosität durch die Bildung recht steifer, stäbchenförmiger Polyelektrolyt-Tensid Komplexe verursacht wird. Die Stabilität dieser Systeme rührt daher, dass die Ladungsdichte des Polyelektrolyten nicht zu hoch ist und daher die Bildung solcher ausgedehnten stäbchenförmigen Strukturen erlaubt. Das Verhalten dieser Mischung hängt nicht von der speziellen Auswahl des anionischen Tensids ab, sondern ist generisch und offenbar durch Elektrostatik kontrolliert.

Durch die richtige Wahl der Mischungsbedingungen ist es daher möglich die strukturellen und rheologischen Eigenschaften über eine große Reichweite einzustellen, was solche Systeme für zahlreiche Anwendungen interessant macht.

Kapitel 6

Charakterisierung der Baumwolloberfläche

Zunächst wurde die Baumwolle, die für die späteren Adsorptionsexperimente verwendet werden sollte, charakterisiert. Rasterelektronenmikroskopie (REM) gibt einen Einblick in die Struktur der Fasern der Baumwolle auf einer Größenskala von etwa 1 μm bis zu einigen mm. Mit SANS lassen sich Strukturen in der Größenordnung von etwa 1 bis 100 nm beobachten. Stickstoffadsorption ist eine beliebte Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Materialien. Es wurde auch untersucht, ob die Adsorption von Polymeren und Tensiden einen Einfluss auf die Baumwolle selbst hat.

6.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Baumwolle

Die hier gezeigten Aufnahmen wurden an der Zentraleinrichtung für Elektronenmikroskopie (ZELMI) der TU Berlin in Zusammenarbeit mit Herrn Ulrich Gernert aufgenommen. Es wurde die Baumwolle als solche und der Einfluss der Polymere auf ihre Struktur untersucht.

Die Baumwollproben wurden vor der Messung im Vakuum getrocknet. Proben, bei denen der Einfluss der Polymere auf die Baumwolle untersucht werden sollte, wurden über Nacht in einer Lösung des entsprechenden Polymers mit einer Polymerkonzentration von 1.5 g/kg Lösung und einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg Lösung gelassen und anschließend getrocknet.

Die Baumwolle zeigt eine Form, die für junge, unbehandelte Baumwolle charakteris-

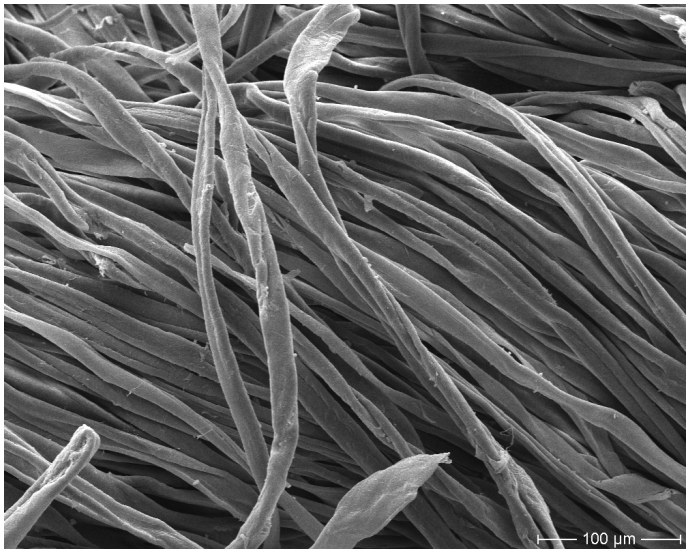

Abbildung 6.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Baumwolle, unbehandelt Maßstab: 100 μm, Zusammenarbeit mit Ulrich Gernert, ZELMI, TU Berlin.

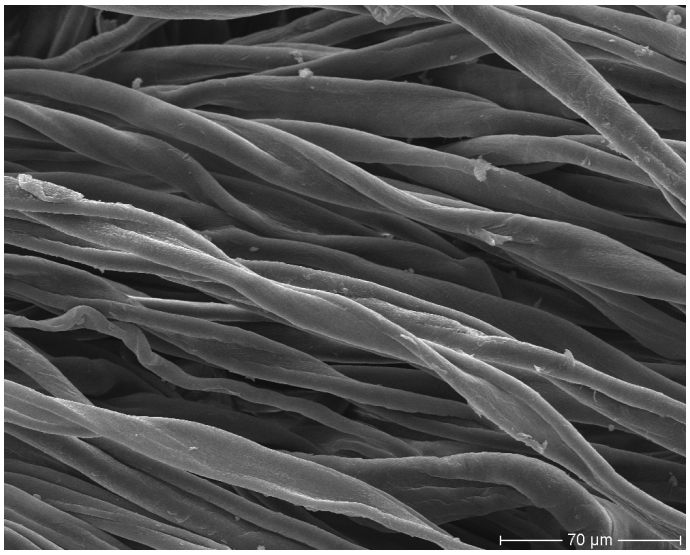

Abbildung 6.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Baumwolle, behandelt mit JR 400, Maßstab: 70 μm, Zusammenarbeit mit Ulrich Gernert, ZELMI, TU Berlin.

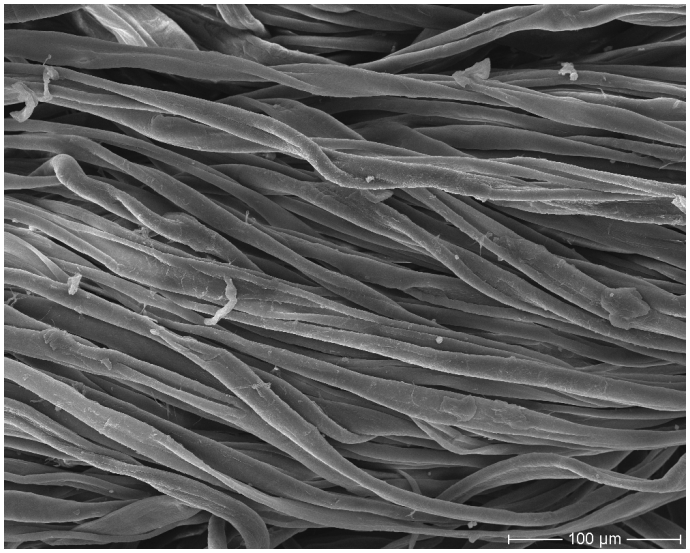

Abbildung 6.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Baumwolle, behandelt mit Alginat, Maßstab: 100 μm, Zusammenarbeit mit Ulrich Gernert, ZELMI, TU Berlin.

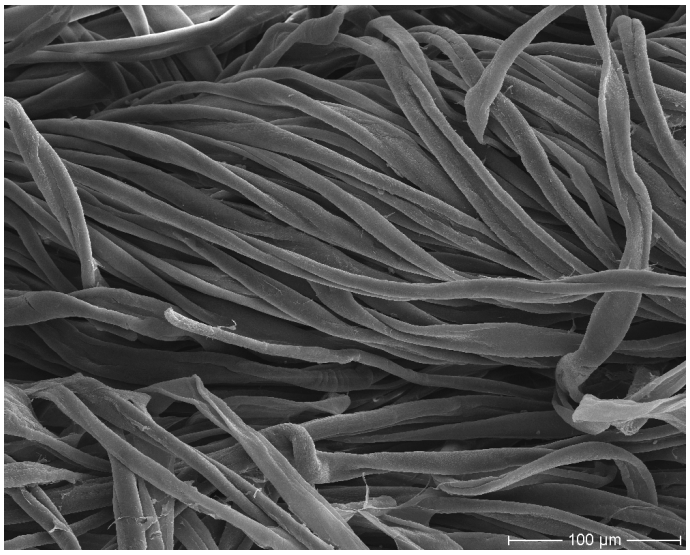

Abbildung 6.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Baumwolle, behandelt mit CMC, Maßstab: 100 μm, Zusammenarbeit mit Ulrich Gernert, ZELMI, TU Berlin.

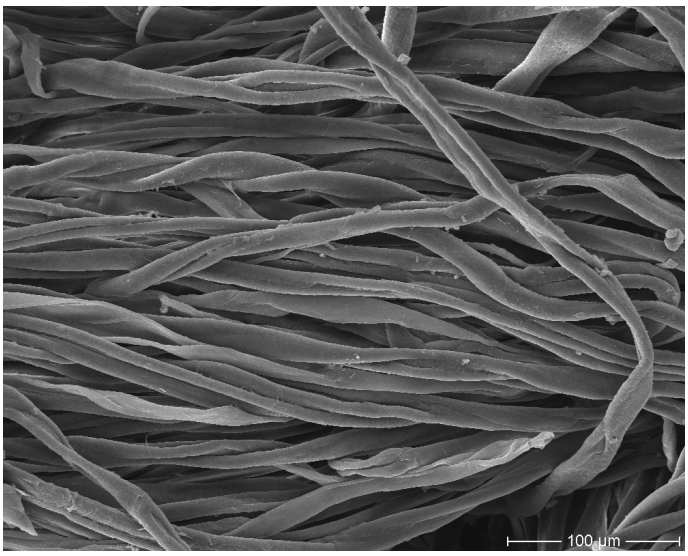

Abbildung 6.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Baumwolle, behandelt mit MHEC, Maßstab: 100 μm, Zusammenarbeit mit Ulrich Gernert, ZELMI, TU Berlin.

tisch ist. Die Fasern haben einen stark elliptischen Querschnitt, der Teilweise in sich verbogen ist (Bohnen- oder U-Form, Abbildung 6.1). Die Polymere haben keinen mit REM detektierbaren Einfluss auf die Struktur der Baumwolle (siehe Abbildungen 6.2, 6.3, 6.4 und 6.5).

6.2 Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) an Baumwolle

Kleinwinkelneutronenstreuung liefert Einsicht in Strukturelle Details auf einer Größenskala von etwa einem nm bis zu einigen 100 nm und ist daher eine beliebte Methode zur Charakterisierung mesoskopischer Strukturen wie etwa Tensidmizellen. Finden strukturelle Änderungen der Baumwolle in diesem Größenbereich statt, kann SANS prinzipiell qualitative und quantitative Informationen über diese Änderungen liefern.

Es wurden Untersuchungen mit verschiedenen Polymerlösungen durchgeführt. Um den Kontrast zu verbessern, wurde D_2O als Lösemittel eingesetzt. Baumwollproben (250 g/L Lösung) beließ man über Nacht in Polymerlösungen (0.3 g/L Lösung) bzw. Tensidlösungen (1 g/L Lösung), außerdem wurde der Einfluss von $CaCl_2$ (1 g/L (50 °dH)und 0.1 g/L (5.9 °dH)) untersucht. Die nasse Baumwolle wurde dann in Lagen gefaltet und in verschlossenen Quarzküvetten in den Neutronenstrahl eingebracht. Die Polymerkonzentrationen wurden niedrig gewählt um zu verhindern, dass die Polymere selbst einen signifikanten

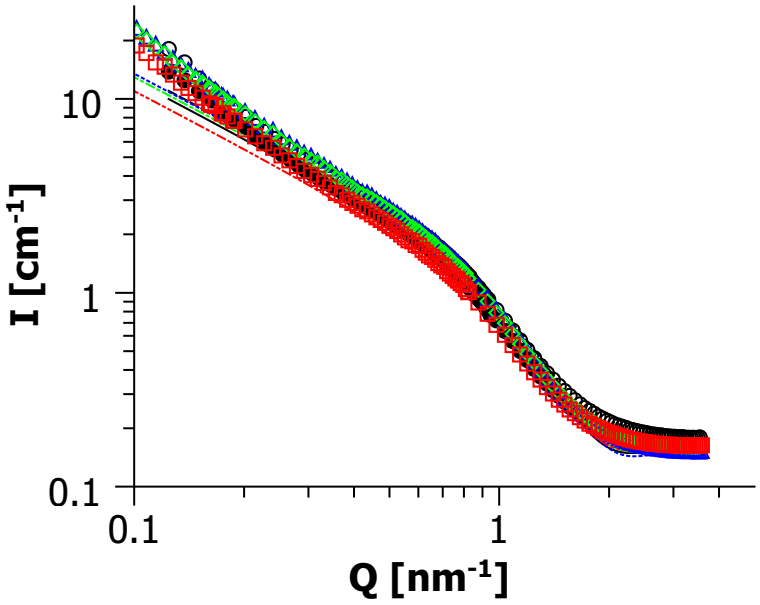

Abbildung 6.6: Streukurven von Baumwolle behandelt mit D_2O (•), JR 400 (o), Alginat (□), CMC (◊) und MHEC (△), Linien: Anpassungen gemäß Gleichung 6.1. Auf den ersten Blick ist kaum ein Unterschied zu sehen, Messungen wurden von Herrn Dr. Sylvain Prévost, TU Berlin/HZB durchgeführt.

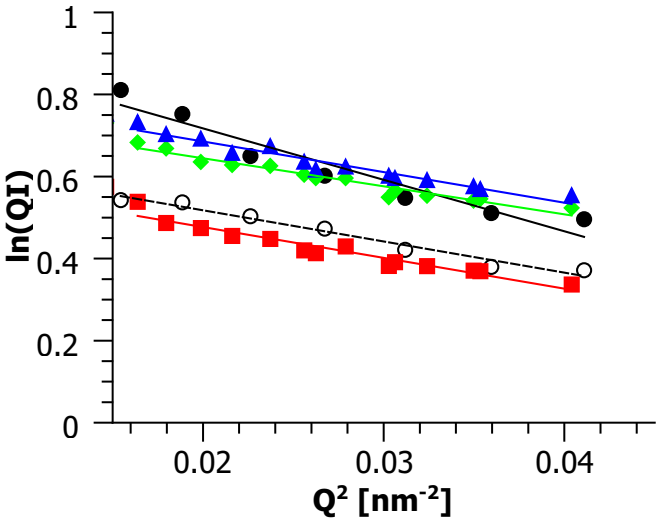

Abbildung 6.7: Kratky-Plot von Baumwolle behandelt mit D_2O (o), JR 400 (•), Alginat (■), CMC (♦) und MHEC (▲).

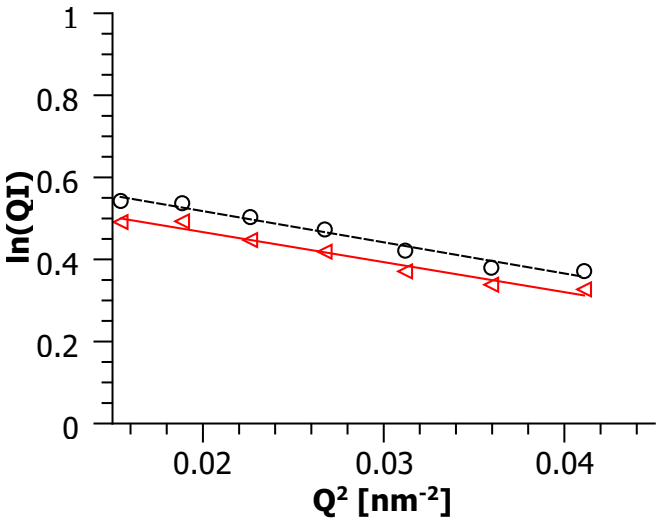

Abbildung 6.8: Kratky-Plot von Baumwolle behandelt mit D_2O (o) und LAS (◁).

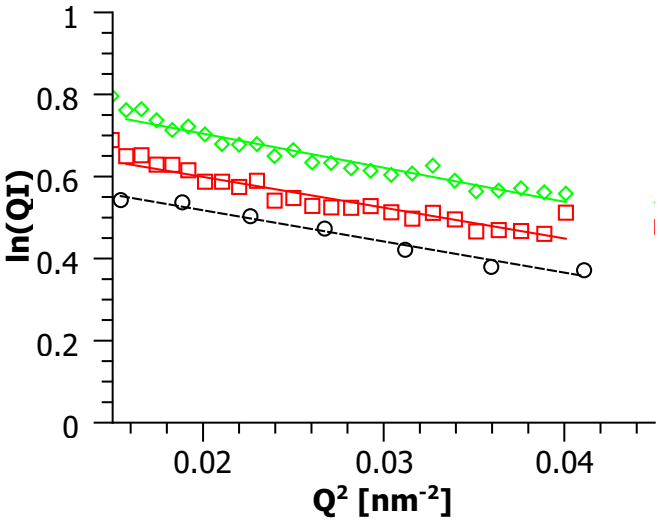

Abbildung 6.9: Kratky-Plot von Baumwolle behandelt mit D_2O mit einer Wasserhärte von 0 °dH (o), 5.9 °dH (□) und 50.5 °dH (◊).

Beitrag zur Streuung liefern und man somit nur strukturelle Änderungen der Baumwolle beobachtet. Um Absolutintensitäten zu erhalten wurde Wasser als Standard verwendet und die Streuung der leeren Küvette abgezogen. Weiterhin wurde angenommen, dass eine einzelne Baumwolllage 1 mm dick ist, was Messungen mit einer Schieblehre nach ein vernünftiger Mittelwert ist. Die Dichte der Baumwolle wurde als 1.5 g/cm^3 angenommen.

Die Streuamplitude eines Zylinders lautet [108]:

$$F(Q,R,L) = \int_0^1 \frac{4J_1(QR\sqrt{1-x^2})sin(QLx/2)}{Q^2R\sqrt{1-x^2}Lx}\,\mathrm{d}x, \tag{6.1}$$

mit der Länge des Zylinders L, seinem Radius R und der Besselfunktion erster Ordnung J_1. Die Streukurve kann dann durch $I(Q) = N\Delta SLD^2V_p^2\,F(Q,R,L)^2$ beschrieben werden, wobei N die Teilchenzahldichte, ΔSLD die Streulängendichtedifferenz zwischen Partikel und umgebendem Medium und V_p das Volumen des Zylinders ist. Die Streukurven stark anisotroper zylindrischer Strukturen lassen sich in einen radialen und einen axialen Beitrag aufteilen [108]: $I = I_r(Q,R)\,I_a(Q,L)$. In der Guinier-Näherung gilt für den radialen Beitrag $I_r(Q) = N(\Delta SLD)^2A^2\,exp(-\frac{q^2R_G^2}{2})$, während für den axialen Anteil $I_a = \frac{L\pi}{Q}$ gilt. Dabei ist R_G der Gyrationsradiusadius und A die Querschnittsfläche des Zylinders. Logarithmiert man den Ausdruck und addiert $ln(Q)$, erhält man $ln(QI) = -\frac{Q^2R_G^2}{2} + ln(N(\Delta SLD)^2\,A^2L\pi)$. Die Steigung der Auftragung von $ln(QI)$ gegen Q^2 (Kratky-Plot) liefert dann den Gyrationsradius der Struktur. Handelt es sich um eine kreisförmige Querschnittsfläche, so sind der Radius des Kreises R und R_G über $R_G = R/\sqrt{2}$ miteinander verknüpft.

Die Streukurven zeigen eine breite Region mit einer Steigung von Q^{-1}, was eine zylindrische Struktur der Baumwolle anzeigt. Der Radius dieser zylindrischen Strukturen beträgt augenscheinlich einige nm, was der Dimension der Elementarfibrillen entspricht, weswegen man davon ausgehen kann, dass man diese mit SANS beobachtet. Auf den ersten Blick ist kein großer Unterschied zwischen den einzelnen Kurven zu erkennen. Tatsächlich ergibt eine Anpassung mit Hilfe von Gleichung 6.1 für alle Kurven einen Radius zwischen 1.6 und 1.7 nm, bei einer fixierten Länge von 500 nm (siehe Abbildung 6.6). Allerdings zeigen sich bei kleineren Q Abweichungen hin zu etwas größeren Intensitäten, was auf größere Überstrukturen schließen lässt. Eine genauere Untersuchung des niedrigen Q-Bereichs im Kratky Plot (Abbildungen 6.7, 6.8 und 6.9) zeigt zum einen, dass diese Überstrukturen ebenfalls zylindrisch sind, wie der lineare Verlauf der Kurven zeigt, zum anderen sind die Radien tatsächlich etwas größer (siehe Tabelle 6.1). Geht man davon aus, dass die etwas größeren Strukturen aus den kleineren Elementarfibrillen zusammengesetzt sind, so

Tabelle 6.1: Gyrationsradien und Radien der Baumwollsubstrukturen aus den Anpassungen in den Abbildung 6.7, 6.8 und 6.9

	R_G [nm]	R [nm]
D_2O	3.8	5.4
JR 400	5.0	7.1
Alginat	3.9	5.5
CMC	3.7	5.2
MHEC	3.9	5.5
LAS	3.8	5.4
$CaCl_2$ (5.9 °dH)	3.9	5.5
$CaCl_2$ (50.5 °dH)	4.1	5.8

bedeutet diese Zunahme, dass man hier Cluster aus ungefähr 10 Elementarfibrillen beobachtet. Außerdem sieht man, dass bei JR 400 eine signifikante Zunahme des Radius von etwa 5 auf etwa 7 nm zu beobachten ist. Dieses Resultat könnte eine Erklärung für die deutlich ausgeprägtere Adsorption dieses Polymers an Baumwolle sein (siehe Kapitel 7.3). Während die anderen Polymere die mesoskopische Struktur der Baumwolle unverändert lassen, kann das kationische JR 400 tief in die Struktur der Baumwolle eindringen und verursacht dabei ein Anschwellen oder sorgt für eine stärkere Verknüpfung unter den Elementarfibrillen.

Eine Veränderung der Struktur der Baumwolle durch die Zugabe von LAS, die eine Erklärung für das veränderte Adsorptionsverhalten durch Tensidzugabe (siehe Kapitel 8.1) liefern würde, lässt sich mit SANS nicht beobachten. Die Steigung (Abbildung 6.8) bleibt praktisch identisch. Allerdings ist dies kein klarer Beweis dafür, dass es nicht die Veränderung der Baumwolloberfläche ist, die das veränderte Adsorptionsverhalten der Polymere verursacht, da SANS hierfür keine außerordentlich empfindliche Methode darstellt. Vereinzelte Tensidmoleküle etwa, die durchaus die Ladungsdichte an der Oberfläche beeinflussen können, hätten wahrscheinlich einen verschwindenden Einfluss auf die Streuung der Baumwollfasern, können aber durchaus das Adsorptionsverhalten signifikant verändern.

6.3 BET

Es wurden Stickstoffadsorptionsmessungen (Abbildungen 6.10 und 6.11) an Baumwolle durchgeführt, um die spezifische Oberfläche der Baumwolle zu bestimmen. Durch Kenntnis

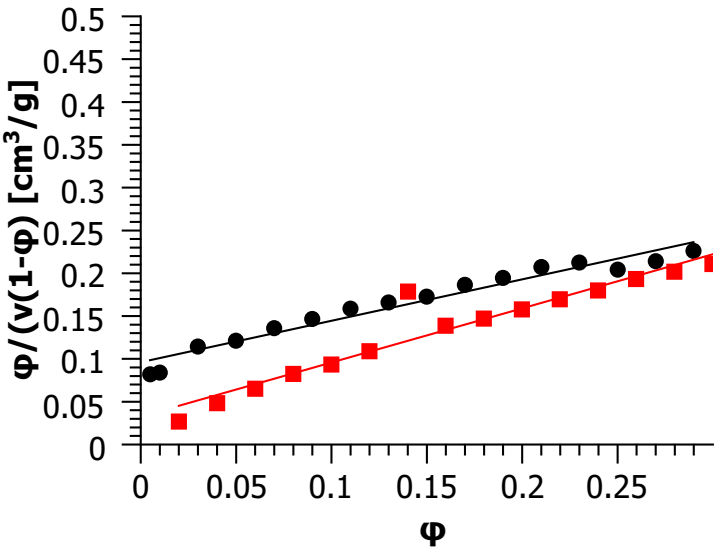

Abbildung 6.10: BET Plot von Baumwolle mit dem relativen Druck $\phi = p/p_0$; Adsorption (•), Desorption (■), Aufgenommen von Frau Claudia Oppel, TU Berlin.

dieser Größe lassen sich die hier durchgeführten Adsorptionsmessungen mit den Ergebnissen anderer Messungen wie etwa Reflektometrie oder Ellipsometrie vergleichen.

Es wurde eine spezifische Oberfläche von 7 m^2/g ermittelt.

Auch aus den SANS Messungen lässt sich eine Oberfläche ermitteln. Aus dem Achsenabschnitt des Kratky-Plots erhält man $ln(N(\Delta SLD)^2\, A^2 L\pi)$. Mit ΔSLD^2 von 2.1 nm^{-4} und unter Annahme eines kreisförmigen Querschnitts der Fasern erhält man mit dem bekannten Radius von 5.4 nm, einer Dichte ρ von Baumwolle von 1.5 g/cm^3 und einem Achsenabschnitt im Kratky-Plot B von 0.66 $S_{SANS} = \frac{exp(B)2}{R^3 \Delta SLD^2 \pi^2 \rho} = 0.8$ m^2/g. Dieser Wert ist etwa eine Größenordnung kleiner als der über Stickstoffadsorption erhaltene. Rechnet man hingegen mit dem kleineren Radius der Elementarfibrillen von 1.6 nm, dem aus den Anapssungen erhaltenen Vorfaktor von 0.00001 1/cm, der verwendeten Länge der Zylinder von 500 nm und ansonsten gleichen Annahmen, so erhält man eine Oberfläche von 17 m^2/g, was der Größenordnung des Werts aus der Stickstoffadsorption entspricht. Man kann also davon ausgehen, dass die Elementarfibrillen, für die Adsorption die relevante Struktur der Baumwolle sind.

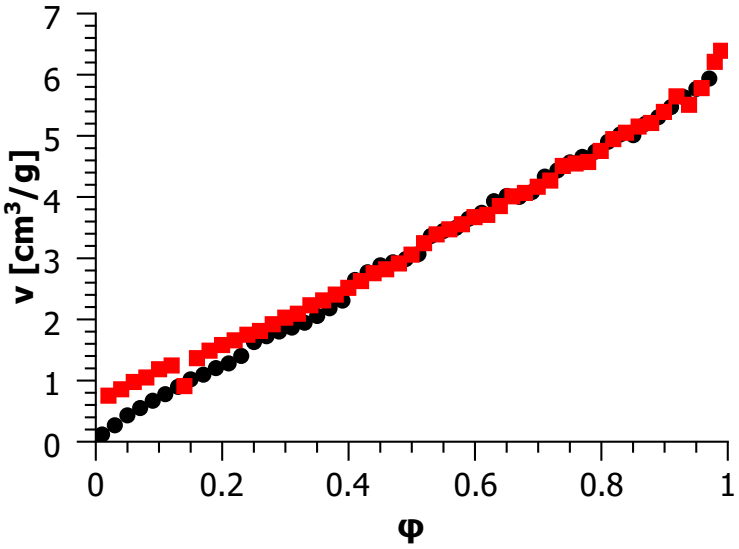

Abbildung 6.11: Adsorptionsisotherme von Stickstoff an Baumwolle bei 25 °C; Adsorption (•), Desorption (■), Aufgenommen von Frau Claudia Oppel, TU Berlin.

Kapitel 7

Polymeradsorption

7.1 Methodik und Theorie

Zur Messung der Adsorption von Polymeren an Baumwolle über die Änderung der Fluoreszenzintensität gibt es prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten. Man kann entweder die Abnahme der Intensität in der Lösung oder die Zunahme der Intensität an der Oberfläche verfolgen. Prinzipiell sind beide Methoden gangbar, die Messung der Intensität an der Oberfläche bietet allerdings einige Vorteile, wie im folgenden ausgeführt werden soll.

Die Messung der Adsorption an Baumwolle stellt eine besondere Herausforderung dar, da es sich zum einen um keine glatte Oberfläche handelt und der Stoff außerdem anschwillt und eine beträchtliche Menge der Lösung aufnimmt. Wenn das Lösemittel in Poren aufgenommen wird, die zu klein sind, um auch das Polymer aufzunehmen, findet eine scheinbare Anreicherung des Polymers in der Lösung statt und es kann sein, dass man eine Zunahme der Fluoreszenzintensität in der Lösung misst und nicht die erwartete Abnahme. Andererseits wird der Schwelleffekt, wenn nicht alles Wasser in Poren aufgenommen wird, die zu klein für das Polymer sind, einen zusätzlichen scheinbaren Beitrag zur Adsorption leisten, wenn man die Zunahme der Intensität auf der Oberfläche misst, da nicht adsorbiertes Polymer in Hohlräumen mitgezählt wird. Daher ist es in diesem Fall wichtig, zwischen dem Beitrag durch Adsorption und dem Beitrag durch bloßes aufsaugen der Lösung zu unterscheiden. Im folgenden soll die zugrunde liegende Problematik im Detail erläutert werden.

Abgesehen von den durch das Anschwellen der Baumwolle verursachten Problemen kommt noch erschwerend hinzu, dass der Zusammenhang zwischen der Konzentration in

der Lösung und der Fluoreszenzintensität durch Autoquenchen nicht unbedingt linear sein muss. Schwerer wird es noch, wenn eine weitere Komponente in der Lösung ist (z.B. Tensid), die womöglich die Fluoreszenz quencht. Dieses Problem wird bei Messungen an der Oberfläche durch die Immobilisierung der Moleküle weitestgehend unterdrückt

7.1.1 Theoretische Beschreibung der Auswirkung des Schwellverhaltens auf die Adsorption

Einfluss des Schwellverhaltens auf die Polymerkonzentratin in der Lösung

Einfachheitshalber sei angenommen, dass die Adsorption der Langmuirgleichung gehorcht und keine Wechselwirkung zwischen dem Schwellen der Baumwolle und der Polymerkonzentration in der Lösung oder an der Oberfläche besteht (etwa durch eine Öffnung der Struktur der Baumwolle oder dergleichen). Außerdem soll die Adsorptionsisotherme als Funktion der Ausgangskonzentration dargestellt werden. Solange die Konzentrationsänderungen nicht zu groß sind, ist die Konzentration im Gleichgewicht etwa gleich der Ausgangskonzentration, $c_{sol} \approx c_0$ und für größere adsorbierte Mengen erhält man lediglich eine nicht ganz korrekte Langmuirkonstante K_L, die Form der Kurve sollte allerdings auch so ihren typischen Verlauf beibehalten. Der Ausdruck für die Konzentration mit Pseudolangmuir Adsorption und konstantem Schwellen lautet also

$$c_{sol} = \frac{c_0 - \frac{c_B \Gamma_{max} K_L c_0}{1+K_L c_0} - c_B c_{sol} S_a}{1 - c_B S}. \tag{7.1}$$

Darin bedeutet c_{sol} die Endkonzentration in der Lösung, c_0 die Anfangskonzentration in der Lösung, Γ_{max} ist die maximal adsorbierbare Menge Polymer pro Baumwolle, K_L ist die (Pseudo-) Langmuirkonstante, bei c_B handelt es sich um die Baumwollkonzentration und S ist die makroskopische Schwellkonstante die definiert ist als $S = \frac{m_S - m_B}{m_B}$ mit der Masse der geschwollenen Baumwolle m_S, und der Masse der trockenen Baumwolle m_B, mit anderen Worten handelt es sich dabei also um den Quotienten aus der Masse der aufgenommenen Lösung m_{swell} und der Masse der Baumwolle $S = \frac{m_{swell}}{m_B}$. Im Prinzip müsste man die Schwellkonstante aufteilen in einen Schwellbeitrag in Regionen in denen das Polymer Zugang hat S_a und einen Beitrag von Regionen, deren Poren zu klein für das Polymer sind und daher Volumenausschlusseffekte verursachen S_b. Da die verwendeten Polymere einer recht breiten Größenverteilung ϕ unterliegen, müsste man genau genommen das Integral $S_a = \frac{\int a(m,\phi)\, dm}{m_B}$ bzw. $S_b = \frac{\int b(m,\phi)\, dm}{m_B}$ verwenden, wobei $a(m, \phi)$ eine Funktion sei, die angibt, welcher Anteil des Polymers bei gegebener Größenverteilung in ein be-

stimmtes Massensegment m der aufgenommenen Lösung passt, während $b(m, \phi)$ angibt welcher Anteil des Polymers unter den gegebenen Bedingungen *nicht* in das entsprechende Segment passt. a und b stehen zueinander also in der Beziehung $b(m, \phi) = 1 - a(m, \phi)$. Für die folgenden Betrachtungen sei angenommen, dass $S_a = 0$, mit anderen Worten, die Lösung, die von der Baumwolle aufgenommen wird ist für das Polymer komplett unzugänglich und alles Polymer auf der Baumwolle ist durch Adsorption aufgenommen worden. Damit vereinfacht sich Gleichung 7.1 zu

$$c_{sol} = \frac{c_0 - \frac{c_B \Gamma_{max} K_L c_0}{1 + K_L c_0}}{1 - c_B S}. \tag{7.2}$$

Gibt man alle Konzentrationen in der Lösung (also c_{sol}, c_B, c_0) in g/kg, Γ_{max} in mg/g, K_L in kg/g und S in g/g an, ergibt sich konkret $c_{sol} = \frac{c_0 - \frac{c_B \Gamma_{max} K_L c_0}{1000(1 + K_L c_0)}}{1 - c_B S/1000}$.

Definieren wir nun die neue Größe Δc als die Differenz aus End- und Anfangskonzentration $\Delta c = c - c_0$ und ziehen von der Endkonzentration c_0 ab, so erhalten wir

$$\Delta c = \frac{c_0 - \frac{c_B \Gamma_{max} K_L c_0}{1 + K_L c_0}}{1 - c_B S} - c_0. \tag{7.3}$$

Diese Gleichung lässt sich umstellen, so dass man

$$\Delta c = c_0 \left(\frac{1}{1 - c_B S} - \frac{c_B \Gamma_{max} K_L}{(1 + K_L c_0)(1 - c_B S)} - 1 \right) \tag{7.4}$$

oder auch

$$\Delta c = c_0 \left(\frac{1 + K_L c_0 - c_B \Gamma_{max} K_L - (1 + K_L c_0)(1 - c_B S)}{(1 + K_L c_0)(1 - c_B S)} \right) \tag{7.5}$$

erhält. Die höchste Potenz von c_0 ist c_0^2, daher kann die Gleichung ein Minimum besitzen. Die 1. Ableitung lautet

$$\frac{\partial}{\partial c_0} \Delta c = \frac{1}{1 - c_B S} - 1 \frac{\partial}{\partial c_0} \left(- \frac{c_0 c_B \Gamma_{max} K_L}{1 - c_B S + c_0 K_L - c_0 c_B K_L S} \right) \tag{7.6}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_0} \Delta c = \frac{1}{1 - c_B S} - 1 + \frac{-c_B \Gamma_{max} K_L (1 - c_B S + c_0 K_L - c_0 c_B K_L S)}{(1 - c_B S + c_0 K_L - c_0 c_B K_L S)^2} + \\ \frac{c_0 c_B \Gamma_{max} K_L (K_L - c_B K_L S)}{(1 - c_B S + c_0 K_L - c_0 c_B K_L S)^2}. \end{aligned} \tag{7.7}$$

Nach einer etwas länglichen aber elementaren Rechnung erhält man

$$\frac{\partial}{\partial c_0} \Delta c = \frac{c_B S}{1 - c_B S} - \frac{c_B \Gamma_{max} K_L}{(1 + c_0 K_L)^2 (1 - c_B S)} \tag{7.8}$$

Der erste Term ist unabhängig von c_0 und in allen physikalisch sinnvollen Fällen positiv. Der zweite Term ist negativ und geht mit c_0^2 gegen 0. Für ausreichend große c_0 sollte man

also die Schwellkonstante aus der Steigung von $\Delta c\,(c_0)$ bestimmen können.

Die zweite Ableitung lautet

$$\frac{\partial^2}{\partial c_0^2}\Delta c = \frac{2c_B\Gamma_{max}K_L^2}{(1+c_0K_L)^3\,(1-c_BS)}. \tag{7.9}$$

Sie ist also für alle c_0 (in allen physikalisch sinnvollen Fällen) positiv, die Funktion kann also nur Minima haben. Für eben jenes potentiell vorhandene Minimum gilt folgendes:

$$0 = \frac{c_BS}{1-c_BS} - \frac{c_B\Gamma_{max}K_L}{(1+c_0K_L)^2\,(1-c_BS)}. \tag{7.10}$$

Umstellen und sortieren nach Potenzen von c_0 ergibt

$$0 = c_0^2 + \frac{2}{K_L} + \frac{1}{K_L^2} - \frac{\Gamma_{max}}{K_LS} \tag{7.11}$$

Daher ergeben sich die möglichen Minima

$$c_{0min} = -\frac{1}{K_L} \pm \sqrt{\frac{1}{K_L^2} - \frac{1}{K_L} + \frac{\Gamma_{max}}{K_LS}}. \tag{7.12}$$

Es bleibt also ein physikalisch sinnvolles Minimum übrig, das sich folgendermaßen zusammenfassen lässt:

$$c_{0min} = -\frac{1}{K_L} + \sqrt{\frac{\Gamma_{max}}{K_LS}}. \tag{7.13}$$

Der Bruch vor der Wurzel ist negativ, diese selbst ist positiv. Es gibt also nur dann ein physikalisch sinnvolles Minimum, wenn die folgende Ungleichung erfüllt ist.

$$1 < \frac{\Gamma_{max}K_L}{S}. \tag{7.14}$$

An der (potentiell vorhandenen) Nullstelle gilt:

$$0 = c_0\left(\frac{1+K_Lc_0-c_B\Gamma_{max}K_L}{(1+K_Lc_0)\,(1-c_BS)} - 1\right) \tag{7.15}$$

Teilt man durch c_0 und eliminiert den Nenner, so erhält man

$$(1+K_Lc_0)\,(1-c_BS) = 1 + K_Lc_0 - c_B\Gamma_{max}K_L. \tag{7.16}$$

Ausmultiplizieren und sortieren nach Potenzen von c_0 liefert

$$0 = c_B\,(S-\Gamma_{max}K_L)\,c_0c_BK_LS. \tag{7.17}$$

Die Konzentration an der Nullstelle beträgt also

$$c_{0,0} = -\frac{1}{K_L} + \frac{\Gamma_{max}}{S}. \tag{7.18}$$

Damit eine Nullstelle existiert muss also die folgende Ungleichung gelten:

$$S < \Gamma_{max}K_L. \tag{7.19}$$

Was sinnvoller Weise die gleiche Bedingung ist, wie diejenige für die Existenz eines Minimums. Die Konzentration in der Lösung kann also verursacht durch das Schwellen der Baumwolle scheinbar ansteigen.

Einfluss des Schwellverhaltens auf die Polymerkonzentration an der Baumwolloberfläche

Wegen des Schwellens der Baumwolle ist es notwendig eine Unterscheidung zu treffen zwischen der Polymerkonzentration auf der Baumwolle aufgrund von Adsorption c_{ads} und der Gesamtpolymerkonzentration c_{surf}, die auf das Schwellen der Baumwolle und Adsorption zurückzuführen ist. Die eigentlich interessante Größe c_{ads} kann dann gemäß

$$c_{ads} = c_{surf} - c_{sol} S_a \tag{7.20}$$

berechnet werden. Da allerdings S_a experimentell schlecht zu bestimmen ist, wird hier einfach angenommen, dass $S_a = S$, dass also die gesamte Baumwolle für das Polymer zugänglich ist. Diese Annahme sorgt dafür, dass die so berechnete Adsorption systematisch zu klein ist, im Extremfall kann, wenn die adsorbierte Menge klein ist, so auch eine negative Adsorption resultieren. Mit dieser Annahme vereinfacht sich Gleichung 7.20 zu

$$c_{ads} = c_{surf} - c_{sol} S. \tag{7.21}$$

Die Konzentration in der Lösung wird dann gemäß

$$c_{sol} = \frac{c_0 - \frac{c_{surf} c_B}{1000}}{1 - \frac{c_B S}{1000}} \tag{7.22}$$

berechnet, sofern Konzentrationen in Lösung in g/kg, Konzentrationen auf der Oberfläche in mg/g und Schwellkonstanten in g/g gegeben sind.

Bei großen Konzentrationen c_{sol} ist es prinzipiell möglich zu bestimmen, wie groß S_a bzw. S_b sind, da dann $c_{ads} = konstant$ und somit $\frac{dc_{surf}}{dc_{sol}} = S_a$. Allerdings wird für große Konzentrationen der Fehler recht groß, was die Bestimmung in der Praxis schwierig macht.

Isothermen

Besser als mit der Langmuirisotherme lassen sich die meisten Isothermen zum Beispiel mit folgender Gleichung beschreiben:

$$c_{ads} = \frac{\Gamma_{max} K_1 c_{sol} \left(\frac{1}{n} + K_2 c_{sol}^{n-1}\right)}{1 + K_1 c_{sol} (1 + K_2 c_{sol}^{n-1})}. \tag{7.23}$$

Darin ist Γ_{max} die maximal adsorbierbare Polymermenge, analog zur Langmuirisotherme in Gleichung 7.2. K_L wurde ersetzt durch die zwei Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2. Diese Isotherme wurde ursprünglich von Zhu et al. hergeleitet um die Bildung von Hemimizellen zu beschreiben [141, 142, 140]. K_1 beschreibt die Adsorption von Monomeren

an der Oberfläche, K_2 beschreibt das Gleichgewicht bei der Bildung eines Aggregats an der Oberfläche mit n Monomeren aus einem adsorbierten Monomer und $n-1$ Monomeren aus der Lösung. Für $n = 1$ geht sie wieder in die Langmuirisotherme über mit einer Langmuirkonstanten von $K_1(1+K_2)$. Wenn $K_2 c_{sol}^{n-1} \ll \frac{1}{n}$, wird die Gleichung zu einer modifizierten Langmuirisothermen mit einem maximalen Bedeckungsgrad von Γ_{max}/n . Da also K_1 im Wesentlichen bei sehr kleinen Konzentrationen von Bedeutung ist, wird sein Fehler leicht sehr groß. Wenn $K_2 c_{sol}^{n-1} \gg 1$ ist, wird Gleichung 7.23 zu einer modifizierten Langmuirgleichung mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $K_1 K_2$.

Der Gleichung liegt die Annahme zugrunde, dass zunächst einzelne Moleküle gemäß der einfachen Langmuirisotherme mit einer Gleichgewichtskonstanten K_1 und einem maximalen Bedeckungsgrad von Γ_{max}/n an der Oberfläche adsorbieren, diese einzelnen Moleküle sind dann die Keime an denen sich Aggregate aus n Molekülen bilden, mit einer Geschwindigkeitskonstanten K_2 und bis zu einem Bedeckungsgrad Γ_{max}. Das zugrunde liegende Bild trifft zwar nicht exakt auf die hier vorliegende Situation zu, beschreibt aber doch das Verhalten der Polymere, insbesondere die Zweistufigkeit der Adsorption, die hier oft deutlich zu sehen ist.

Einen guten Überblick zum Thema Oberflächenchemie im Allgemeinen und Adsorptionsisothermen im besonderen gibt Adamson [1].

7.1.2 Methodik

Vorgehen bei der Messung der Polymeradsorption an der Oberfläche

Um die Fluoreszenz an der Baumwolloberfläche messen zu können war es notwendig, die Baumwolle in einer möglichst wohl definierten Art und Weise in den Strahlengang zu bringen. Zu diesem Zweck wurde ein Probenhalter angefertigt, bestehend aus einem diagonal durchgeschnittenen Plastikblock mit den Außenabmessungen einer 1 cm Küvette. Eine Seite hat Bohrungen für das Anregungs- und für das Fluoreszenzlicht. Die Baumwolle wird auf die nicht durchbohrte Seite gebracht und mit der durchbohrten Seite flach fixiert. Beide Hälften des Probenhalters werden mit einer Schraube verbunden und in den Strahlengang gebracht (Abbildung 7.1). Für etwas bessere Statistik empfiehlt es sich die Probe in mehreren Positionen im Probenhalter zu messen, da relativ starke lokale Schwankungen der Intensität auf der Oberfläche auftreten.

Da hier nicht die Stammlösung als Referenz herangezogen werden kann, ist es notwendig Kalibrierungsmessungen durchzuführen (Abbildung 7.2). Dies wurde bewerkstelligt,

Abbildung 7.1: Probenhalter für die Messung der Fluoreszenz von Baumwollproben; links: geschlossen mit Probe; rechts: geöffnet in seine Einzelteile zerlegt

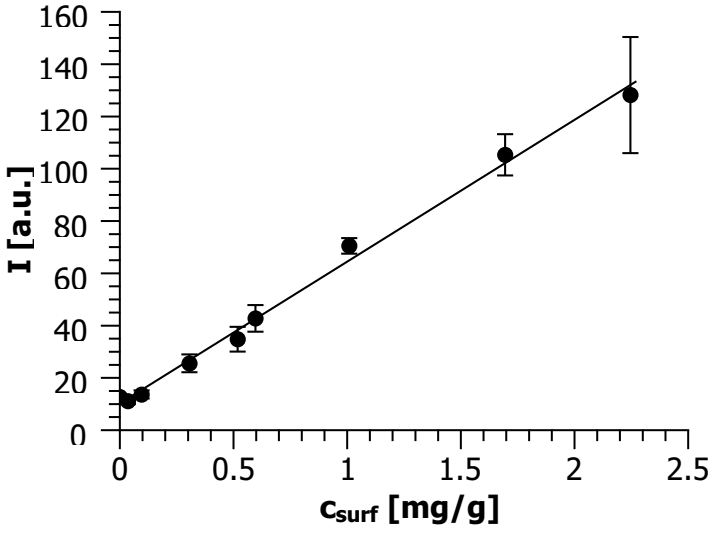

Abbildung 7.2: Kalibrierungsgerade für JR 400 bei einer Wasserhärte von 6 °dH, Fehlerbalken: Standardabweichung aus 4 Messungen an 4 verschiedenen Stellen über jeweils 10 s, mit einem Datenpunkt/s

indem eine Menge Polymerlösung auf ein Baumwollstück gegeben wurde, die deutlich unterhalb der Schwellkapazität der Baumwolle lag, was in der Praxis etwa drei bis vier Tropfen Lösung entspricht. Es wurde darauf geachtet die Probe möglichst gleichmäßig zu benetzen, was auch problemlos möglich ist, da sich die Baumwolle recht schnell mit der Lösung vollsaugt. Unter der Annahme, dass das gesamte Polymer in der zugegebenen Lösung auf der Baumwolle bleibt, kann man nun die Polymerkonzentration auf der Baumwolle berechnen. Die entsprechend präparierten Baumwollproben wurden über Nacht im Exsikkator getrocknet und anschließend vermessen. Die liegenden Proben müssen notwendiger Weise von einer Seite mit der Lösung benetzt werden. Man könnte fürchten, dass die Intensitäten sehr stark schwanken, abhängig davon welche Seite gemessen wird. Um diesem Problem zu begegnen, wurden beide Seiten an je zwei Stellen vermessen und der Mittelwert gebildet. Das Problem war allerdings nicht so gravierend wie befürchtet. Die Schwankungen hatten eine ähnliche Größenordnung wie die Schwankungen bei den eigentlichen Messproben, wie die relativ kleinen Fehlerbalken in Abbildung 7.2 zeigen. Die Lösung verteilt sich also schnell genug homogen auf der Baumwollprobe. Intensitäten in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration auf der Baumwolle zeigten einen linearen Verlauf. Man erhält also eine Kalibrierungsgerade der Form

$$I = m \cdot c_{surf} + n, \tag{7.24}$$

mit der Steigung m und dem Achsenabschnitt n. Man kann dann also aus den Intensitäten der eigentlichen Proben c_{surf} gemäß $c_{surf} = \frac{I-n}{m}$ berechnen. Die eigentlichen Baumwollproben wurden in den entsprechenden Polymerlösungen bei einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg über Nacht bei 40 °C in der Lösung belassen. Danach wurden sie gründlich abgetropft um zu verhindern, dass Polymer aus der umgebenden Lösung auf ihnen eintrocknet und damit eine größere adsorbierte Menge vortäuscht. Konkret wurden die Proben hierfür mit einer Pinzette möglichst an der Seite gegriffen und etwa drei bis vier mal Ruckartig geschüttelt bis keine neuen Tropfen auf der Unterlage zu sehen waren. Nach der Messung des Gewichts der Proben zur Bestimmung des Schwellfaktors S, der sich als Quotient aus aufgenommener Wassermasse und Trockenmasse der Baumwolle ergibt, wurden sie im Exsikkator über Nacht getrocknet und vermessen.

Vorgehen bei der Messung der Polymeradsorption in der Lösung

Bei der Messung der Adsorption über die Änderung der Intensität in der Lösung wurde die Konzentration in der Lösung über die Intensität der Lösung ohne Baumwolle bestimmt.

Damit ist c_{sol} dann $c_{sol} = \frac{I - I_{solvent}}{I_0 - I_{solvent}} c_0$. Dabei ist I_0 die Intensität der Lösung vor der Adsorption, I die Intensität nach der Adsorption, $I_{solvent}$ die Intensität des Lösemittels und c_0 die Ausgangskonzentration der Lösung vor der Adsorption. Mit diesen beiden Konzentrationen und der Schwellkonstanten ist es dann prinzipiell möglich die Konzentration des Polymers auf der Baumwolle zu berechnen. Umstellen von Gleichung 7.1 und zusammenfassen aller Terme, die für eine Steigerung der Polymerkonzentration auf der Baumwolle verantwortlich sind zu c_{surf} liefert

$$c_{surf} = \frac{c_0 - c_{sol}(1 - c_B S)}{c_B}. \tag{7.25}$$

Wenn c_{surf} in mg/g, c_0, c_B und c_{sol} in g/kg und S in g/g gegeben sein sollen, gilt:

$$c_{surf} = \frac{c_0 - c_{sol}(1 - c_B S/1000)}{c_B/1000}. \tag{7.26}$$

Probenpräparation für die Messung der statischen Adsorption

Die Baumwolle wurde viermal mit Wasser ausgekocht und anschließend im Trockenschrank getrocknet. Für die Proben wurde die Baumwolle in kleine Stücke zu je etwa 25 mg geschnitten.

Die Polymerlösungen wurden aus einer konzentrierten Stammlösung hergestellt. Zu den Baumwollstücken wurde jeweils soviel Lösung gegeben, dass die Baumwollkonzentration 25 g/kg betrug. Für jede Polymerkonzentration wurden zwei Proben mit Baumwolle hergestellt. Für die Messung der Polymeradsorption aus der Lösung wurde genug Lösung übrig behalten um diese zu vermessen.

Alle Proben, auch die reinen Polymerlösungen wurden einen Tag bei 40 °C temperiert. Anschließend wurde die Baumwolle aus den Proben genommen, abgeschüttelt und gewogen um die Schwellkonstante zu bestimmen.

Probenpräparation für die Messung der Kinetik der Adsorption

Für die Messung der Kinetik wurden Polymerlösungen bei der doppelten Ausgangskonzentration hergestellt und bei 40 °C vortemperiert. Außerdem wurde Baumwolle in Wasser bei einer Konzentration von 50 g/kg zwei Stunden vortemperiert und vorgeschwollen. Zur Messung wurde dann erst das die Baumwolle umgebende Wasser zu der Polymerlösung gegeben um zu verhindern, dass die Baumwolle teilweise Polymerkonzentrationen ausgesetzt ist, die deutlich über der eigentlichen Anfangskonzentration liegen und dann erst die Baumwolle selbst. Die Proben wurden mit einem KPG-Rührer bei einer Geschwindigkeit von 240 U/min oder einem Magnetrührer gerührt. Während des Versuchs wurde

eine konstante Temperatur durch einen Heizrührer gewährleistet. Für die Messungen der Fluoreszenz wurde mittels Pasteurpipette etwa 1 mL entnommen, in eine Küvette gefüllt und gemessen. Nach erfolgter Messung wurde die entnommene Probe wieder zur restlichen Lösung gegeben. Die Ansatzgröße betrug jeweils rund 100 mL, daher ist davon auszugehen, dass die Störung durch die Entnahme von einem mL Lösung klein ist.

Zur Bestimmung der Intensität bei der Anfangskonzentration wurde zum einen eine Probe entnommen, nachdem das überstehende Wasser zur Polymerlösung gegeben wurde und nachdem auch die Baumwolle zugegeben wurde, bevor mit dem Rühren begonnen wurde. Die Adsorption verläuft extrem langsam, wenn nicht gerührt wird, weswegen man die dann gemessene Intensität noch der Ausgangskonzentration zuordnen kann. Der Intensitätsunterschied betrug nur wenige Prozent. Im Zweifel wurde die Messung nach Zugabe der Baumwolle genommen, weil es recht wahrscheinlich ist, dass vorher nicht alles nicht aufgesogene Wasser zugegeben wurde.

Es wurden auch Versuche zur Auswirkung der Variation der Messbedingungen unternommen, auf die Abweichungen vom oben beschriebenen Verfahren wird dann explizit hingewiesen.

7.1.3 Fehlerabschätzung

Fehlerabschätzung bei der Messung der Adsorption an der Oberfläche

Die folgenden Betrachtungen sollen dazu dienen, zu einer realistischen Einschätzung der Fehler bei der direkten Messung der Oberflächenkonzentration und der adsorbierten Menge an der Baumwolle zu gelangen. Neben dem eigentlichen Messfehler gehen zusätzlich noch die Fehler der beiden Kalibrierungskonstanten ein. Wenn Gleichung 7.24 für c_{surf} gültig ist, dann ist der Fehler von c_{surf}

$$\Delta c_{surf} = \left(\frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta m}{m}\right)\frac{I}{m} + \left(\frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta m}{m}\right)\frac{n}{m}. \tag{7.27}$$

Berechnet man dann die adsorbierte Konzentration c_{ads} gemäß Gleichung 7.21, dann gilt $\Delta c_{ads} = \Delta c_{surf} + \Delta(c_{sol}S) = \Delta c_{surf} + \left(\frac{\Delta c_{sol}}{c_{sol}} + \frac{\Delta S}{S}\right) c_{sol}S$. Berechnet man c_{sol} entsprechend Gleichung 7.22 und vernachlässigt man den Fehler von c_B, c_0 und S, ergibt sich $\Delta c_{sol} = \frac{\partial c_{sol}}{\partial c_{surf}}\Delta c_{surf} = \frac{c_B/1000}{1-c_BS/1000}\Delta c_{surf}$. Bei den vorliegenden Untersuchungen betrug die Baumwollkonzentration c_B 25 g/kg, die Schwellkonstante von Baumwolle liegt bei knapp 2, das heißt $\frac{c_B/1000}{1-c_BS/1000} \approx 0.026$, Δc_{ads} ist weniger als 3 % größer als Δc_{surf}, was die Näherung erlaubt $\Delta c_{ads} \approx \Delta c_{surf}$. Im Übrigen wird hier der systematische Fehler den

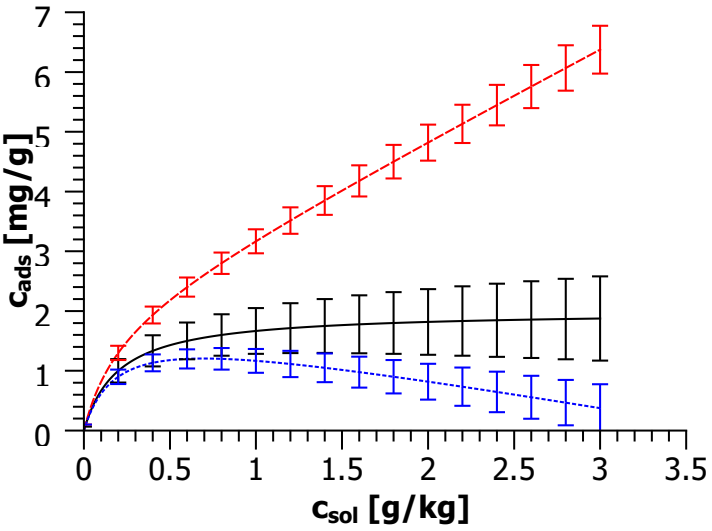

Abbildung 7.3: Simulation, Langmuiradsorption mit Γ_{max} = 2 mg/g,K_L =5 kg/g (–), der damit verbundenen Oberflächenkonzentration (– –) und der scheinbaren Adsorption (·–), bei einer makroskopischen Schwellkonstante S von 2 und S_a = 1.5 . Die Fehler sind wie oben beschrieben berechnet. Für die relativen Fehler von I, m und n wurde ein Wert von 5 % verwendet. m wurde auf 30 counts/(g/kg), n auf 10 counts gesetzt, was realistische Größen sind.

man durch die Näherung $S = S_a$ (keine Volumenausschlusseffekte) macht, nicht weiter berücksichtigt.

Für die berechneten Isothermen in Abbildung 7.3 wurden realistische Werte verwendet, die von ihrer Größenordnung einer echten Messung entsprechen. Die Fehlerbalken wurden wie oben beschrieben berechnet.

Fehlerabschätzung bei Messung der Adsorption aus der Lösung und Vergleich mit Messung an der Oberfläche

Abgesehen von Grundsätzlichen Problemen bei der Messung der Adsorption an der Baumwolle über die Abnahme der Konzentration in der Lösung wie einem nicht linearen Anstieg der Intensität mit der Temperatur und Volumenausschlusseffekten beim Schwellen der Baumwolle, sollte der Fehler der Messungen auch so relativ groß sein, verglichen mit der Messung an der Oberfläche, da nur ein relativ geringer Anteil des Polymers aus der Lösung adsorbiert wird. Schwelleffekte und Fehler bei der Einwaage außer acht lassend, lässt sich der Fehler der aus der Lösung gemessenen Adsorption folgendermaßen schreiben:

$$\Delta c_{surf} = \frac{\partial c_{surf}}{\partial c_{sol}} \Delta c_{sol} = \left(\frac{1}{c_B} + S \right) \Delta c_{sol}. \tag{7.28}$$

Der aus den Fehlern der Fluoreszenzintensitäten resultierende Fehler von c_{sol} kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$\frac{\Delta c_{sol}}{c_{sol}} = \frac{\Delta I + \Delta I_{solvent}}{I - I_{solvent}} + \frac{\Delta I_0 + \Delta I_{solvent}}{I_0 - I_{solvent}}. \tag{7.29}$$

Einsetzen von Gleichung 7.29 in 7.28 liefert

$$\Delta c_{surf} = \left(\frac{1}{c_B} + S\right)\left(\frac{\Delta I + \Delta I_{solvent}}{I - I_{solvent}} + \frac{\Delta I_0 + \Delta I_{solvent}}{I_0 - I_{solvent}}\right) c_{sol}. \tag{7.30}$$

Der Fehler wächst also linear mit c_{sol}

Vergleicht man die Fehler der beiden Methoden miteinander unter realistischen Annahmen, stellt man fest, dass Adsorptionsmessungen an der Oberfläche in den meisten Fällen überlegen sind, wie Abbildung 7.4 zeigt. Hierbei wurden für die Fehler der Messung an der Oberfläche die gleichen Annahmen gemacht wie in Abbildung 7.3, als Fehler der Messungen in der Lösung wurde jeweils ein relativer Fehler von 1 % angenommen, was eigentlich eine recht optimistische Annahme ist. Wegen der größeren relativen Änderung von c_{sol} ist bei sehr kleinen Konzentrationen die Messung in der Lösung zunächst noch Überlegen. Erhöht man die Konzentration kommt man zu einer kritischen Konzentration c_{krit} ab der die Messung an der Oberfläche überlegen ist (siehe Abbildungen 7.5, 7.6 und 7.7). Stärkere Adsorption bei schon möglichst kleinen Konzentrationen verschiebt den Punkt, ab der die Messung an der Oberfläche überlegen ist zu größeren Konzentrationen. Allerdings sind die Messungen bei solchen Systemen mit starker Adsorption ohnehin eher unproblematisch, d.h. mit beiden Messprinzipien mit guter Genauigkeit durchführbar.

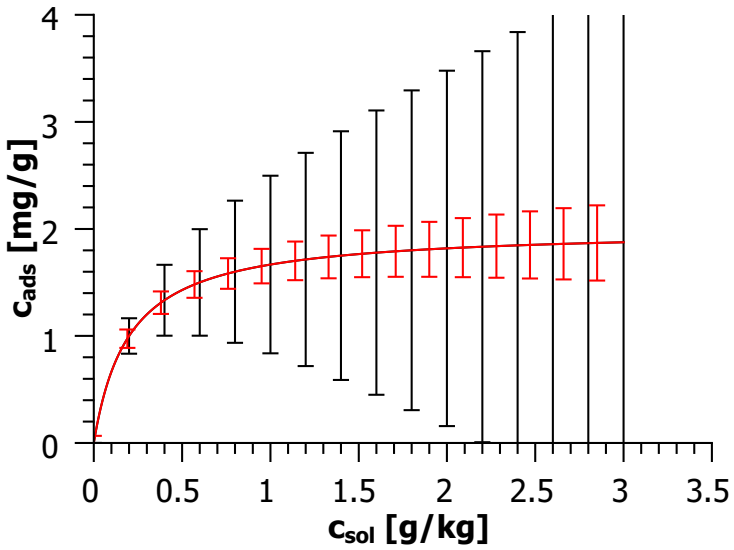

Abbildung 7.4: Simulation, Langmuiradsorption mit Γ_{max} = 2 mg/g, K_L =5 kg/g, Fehler bei Messung aus der Lösung (—), mit je 1 % relativem Fehler für die Intensität vor und nach der Adsorption, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer Schwellkonstanten von 1.5. Fehler aus der Messung des Lösemittels wurden vernachlässigt; zum Vergleich: Fehler bei der Messung an der Oberfläche (—), gleiche Bedingungen wie in Abbildung 7.3.

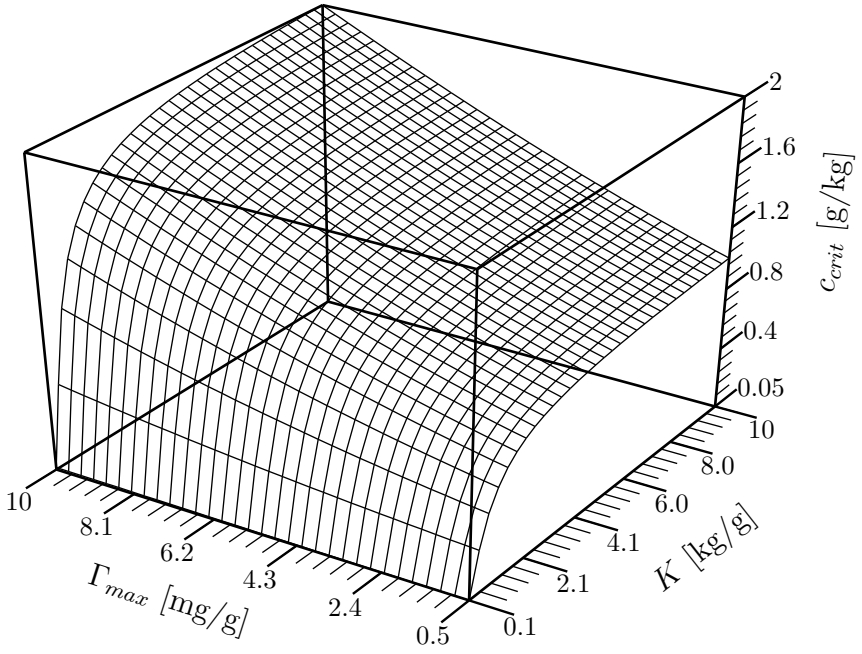

Abbildung 7.5: Krirische Konzentration c_{krit} oberhalb derer der Fehler der Messung in der Lösung größer ist als derjenige bei der Messung an der Oberfläche als Funktion von Γ_{max} und K, mit zugrunde liegender Adsorption gemäß der Langmuir Adsorptionsisotherme $c_{ads} = \frac{\Gamma_{max} \cdot K \cdot c_{sol}}{1+K \cdot c_{sol}}$, c_B = 25 g/kg, , S=1.5, 1 % relativer Fehler für Intensitäten aus der Lösung, 5 % relative Fehler für I, m und n, m = 30 counts/(g/kg) and n = 10 counts (siehe 7.27). Besonders bei niedrigem Γ_{max} und K ist die Messung an der Oberfläche schnell überlegen.

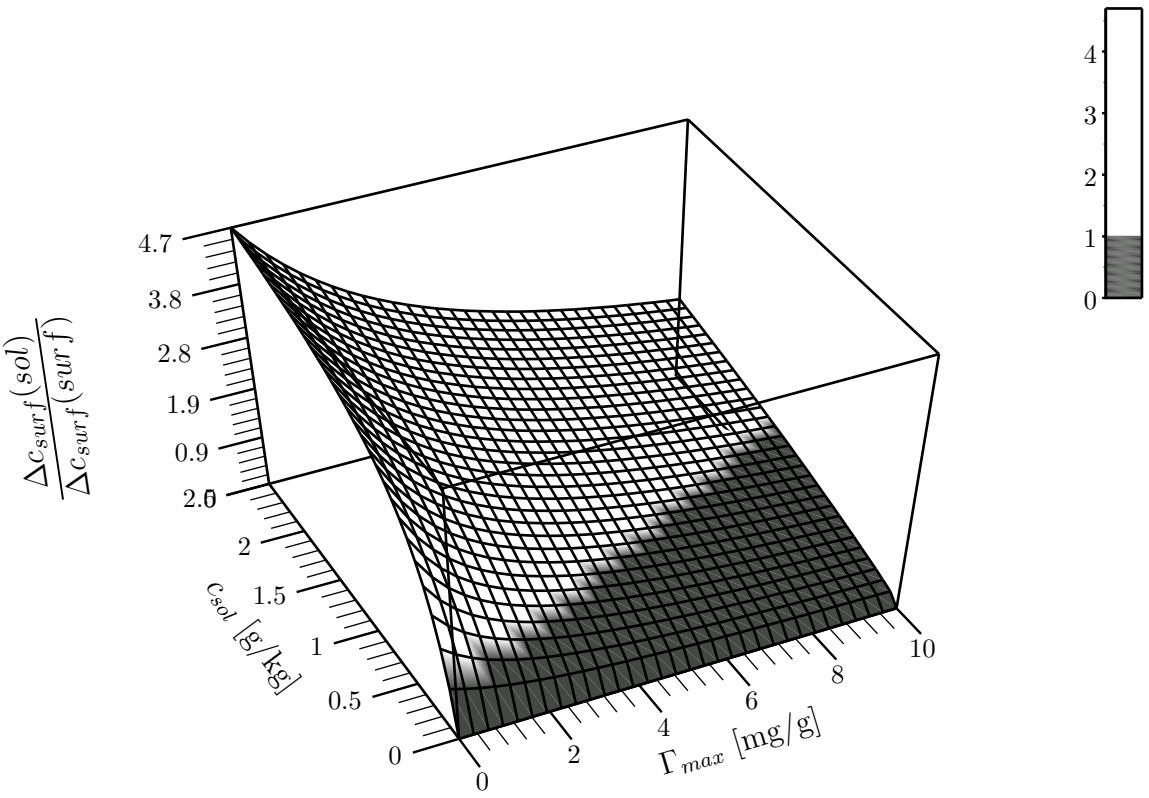

Abbildung 7.6: Verhältnis der Fehler von c_{surf} aus Messungen in der Lösung $c_{surf}(sol)$ und Messungen an der Oberfläche $c_{surf}(surf)$ mit zugrunde liegender Adsorption gemäß der Langmuir Adsorptionsisotherme $c_{ads} = \frac{\Gamma_{max} \cdot K \cdot c_{sol}}{1+K \cdot c_{sol}}$, $c_B = 25$ g/kg, , S=1.5, 1 % relativer Fehler für Intensitäten aus der Lösung, 5 % relative Fehler für I, m und n, $m = 30$ counts/(g/kg) and $n = 10$ counts (siehe 7.27) als Funktion von Γ_{max} und c_{sol}. In den dunklen Bereichen ist der Fehler durch Messungen in der Lösung kleiner.

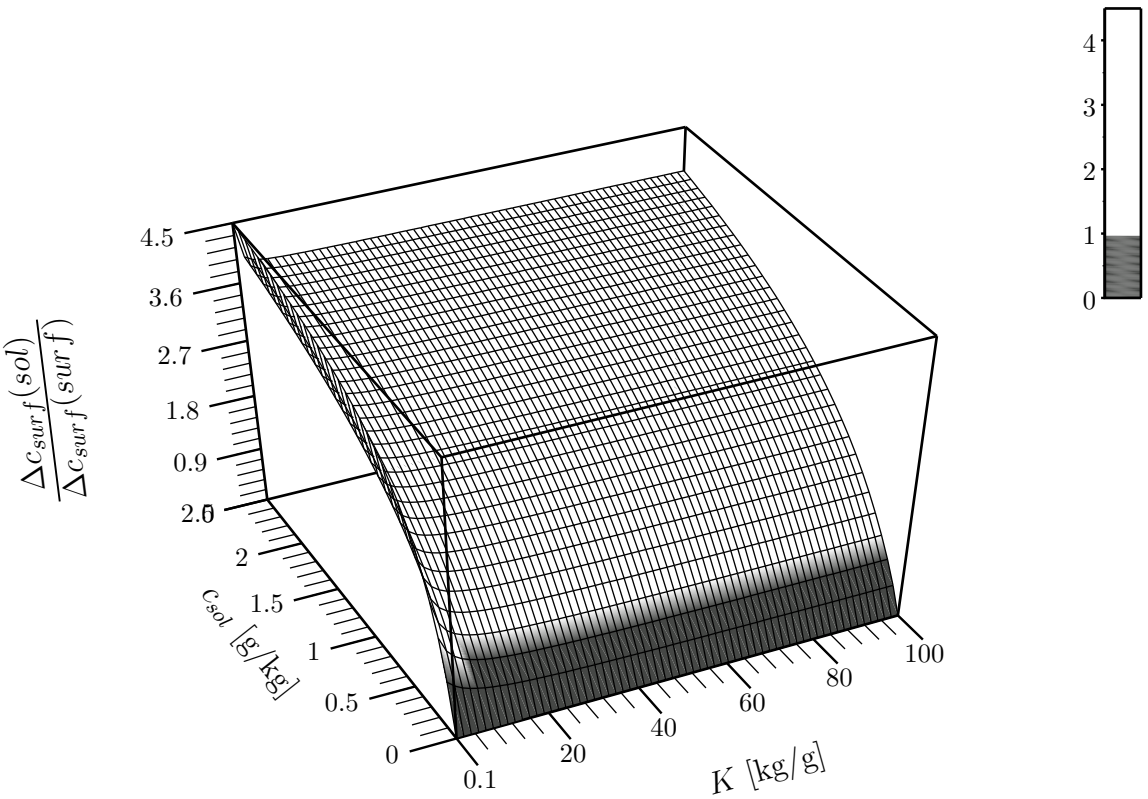

Abbildung 7.7: Verhältnis der Fehler von c_{surf} aus Messungen in der Lösung $c_{surf}(sol)$ und Messungen an der Oberfläche $c_{surf}(surf)$ mit zugrunde liegender Adsorption gemäß der Langmuir Adsorptionsisotherme $c_{ads} = \frac{\Gamma_{max} \cdot K \cdot c_{sol}}{1+K \cdot c_{sol}}$, $c_B = 25$ g/kg, , S=1.5, 1 % relativer Fehler für Intensitäten aus der Lösung, 5 % relative Fehler für I, m und n, $m = 30$ counts/(g/kg) and $n = 10$ counts (siehe 7.27) als Funktion von K und c_{sol}. In den dunklen Bereichen ist der Fehler durch Messungen in der Lösung kleiner.

7.2 Fluoreszenz in der Lösung

Abgesehen von den intrinsisch größeren Fehlern bei der Messung der Polymeradsorption aus der Lösung treten hier auch vermehrt Probleme durch Quencheffekte auf. Einerseits können die Polymere selbst die Fluoreszenz quenchen (Autoquenching), so dass die Zunahme der Fluoreszenzintensität mit der Polymerkonzentration nicht mehr linear verläuft, andererseits können gerade bei komplexeren Systemen mit einer zusätzlichen Komponente Quencheffekte auftreten. Insbesondere das hier verwendete Tensid LAS ist ein potenter Quencher.

Tatsächlich zeigen alle Polymere, von Alginat abgesehen, ein gewisses Maß an Autoquenchen, besonders bei CMC ist der Effekt sehr ausgeprägt, wie Abbildung 7.8 zeigt. Der Effekt lässt sich in der Form $I_0/c_{sol} = I_{0,0} - Bc_{sol}$ beschreiben, mit der auf die Konzentration normierten Intensität bei unendlicher Verdünnung $I_{0,0}$ und der Autoquenchkonstante B. Tabelle 7.1 fasst die verschiedenen Werte von B zusammen.

Ein Test zeigt, dass die Fluoreszenz der Polymere in der Lösung stark durch LAS gequencht wird, weswegen die Untersuchung von Systemen mit LAS in der Lösung praktisch unmöglich ist, während eine Messung an der Oberfläche keine Schwierigkeiten bereitet, wie Abbildungen 7.9 und 7.10 zeigen. Während die Fluoreszenz auf der Oberfläche kaum durch LAS beeinflusst wird, nimmt sie in der Lösung durch Zugabe von LAS stark ab und verläuft auch nicht linear. Oberhalb der cmc von LAS ist die Fluoreszenz um rund 90 % reduziert. Eine Ursache für das Ausbleiben des Quenchens auf der Oberfläche könnte die Immobilisierung der Moleküle sein. In jedem Fall würden Messungen mit zusätzlichem LAS stark erschwert, selbst wenn man eine nichtlineare Kalibrierungskurve verwendete, könnte man keine eindeutige Aussage zur Adsorption des Polymers machen, da sich die Intensität auch durch die Adsorption des LAS ändern kann. Ein drastisches Beispiel zeigt Abbildung 7.11. Nach der Adsorption an Baumwolle hat die Intensität in der Lösung stark zugenommen, in etwa auf den Wert, der ohne LAS bei dieser Konzentration zu erwarten gewesen wäre. Es ist davon auszugehen, dass die Zunahme der Fluoreszenzintensität auf die Adsorption von LAS zurückzuführen ist.

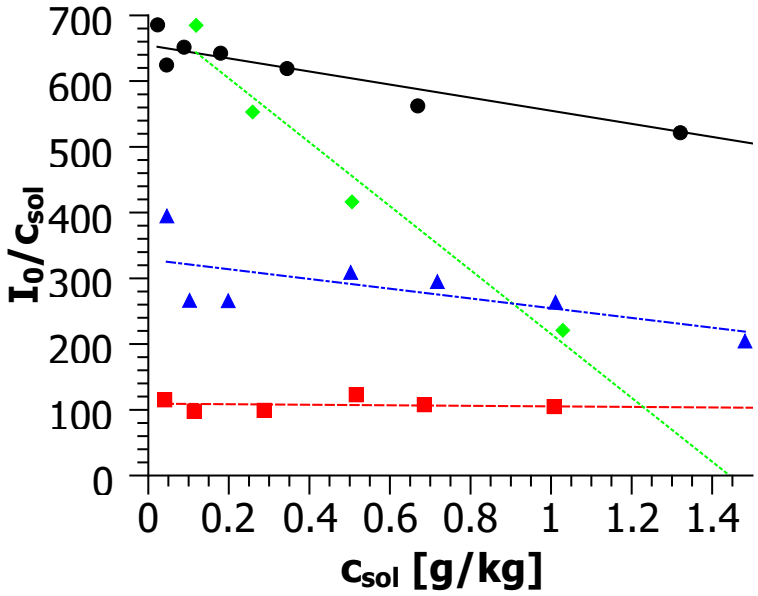

Abbildung 7.8: Fluoreszenzintensitäten der mit DTAF markierten Polymere (JR 400 •, Alginat ■, CMC ♦, MHEC ▲) dividiert durch deren Konzentration als Funktion der Polymerkonzentration bei Raumtemperatur. Abgesehen vom Alginat ist eine Abnahme der Werte zu beobachten, was für ein gewisses Maß an Autoquenchen spricht. Die Polymere waren im Durchschnitt mit etwa 2 Markermolekülen pro Polymerkette markiert, also weniger als 0.01 g DTAF pro g Polymer. Die Linien sind Anpassungen an $I_0/c_{sol} = A - Bc_{sol}$.

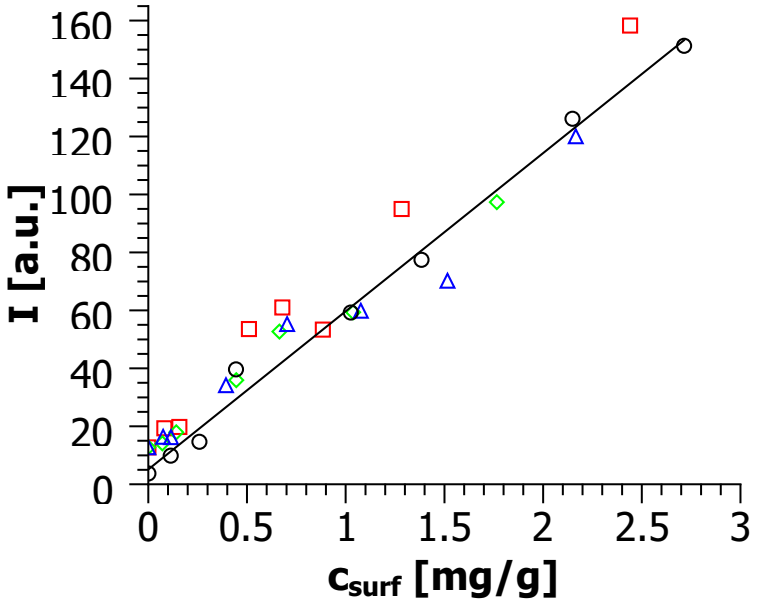

Abbildung 7.9: Kalibrierungsgeraden von MHEC auf der Baumwolloberfläche mit 0 (○), 0.1 (□), 0.5 (◇) und 1 g/kg (△) LAS, bestimmt wie in 7.1.2 beschrieben. Die Steigung wird kaum durch LAS beeinflusst.

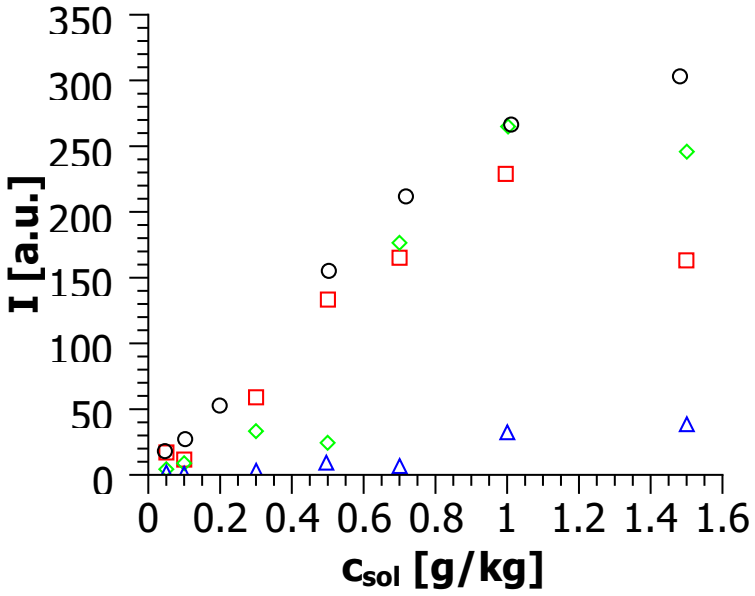

Abbildung 7.10: Intensitäten von MHEC in der Lösung mit 0 (○), 0.1 (□), 0.5 (◇) und 1 g/kg (△) LAS, die Steigung unterscheidet sich stark je nach LAS Konzentration und zeigt keinen streng linearen Verlauf.

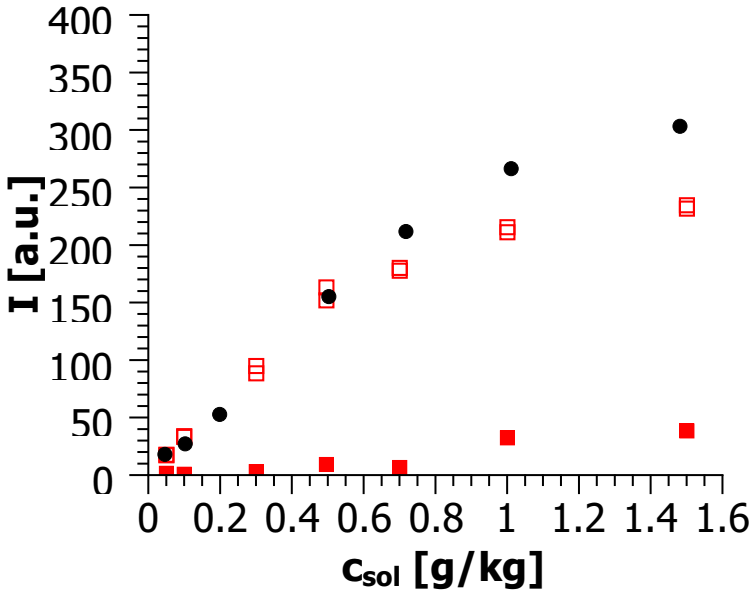

Abbildung 7.11: Intensitäten von MHEC in der Lösung ohne LAS (•), mit 1 g/kg LAS vor der Adsorption an Baumwolle (■) und nach der Adsorption an Baumwolle (□). Die Fluoreszenzintensitäten in der Lösung sind nach der Adsorption deutlich stärker als vorher, vermutlich ist aber LAS an der Oberfläche adsorbiert worden und daher die Intensität durch vermindertes Quenchen erhöht worden.

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der Autoquenchkonstanten der verschiedenen mit DTAF markierten Polymeren (siehe Abbildung 7.8)

Polymer	B [a.u./(g/kg)^2]
JR 400	100
Alginat	4
CMC	490
MHEC	74

7.3 Adsorption reiner Polymersysteme an Baumwolle

Es wurden Adsorptionsisothermen der reinen Polymere bei 40 °C und einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg aufgenommen. Dabei wurde auf Oberflächenfluoreszenz zurückgegriffen, da die adsorbierten Mengen vielfach zu klein waren um über die Änderung der Fluoreszenz in der Lösung zufriedenstellend bestimmt zu werden.

Es ist augenfällig, dass es mittels Oberflächenfluoreszenz möglich ist, bei deutlich größeren Konzentrationen verlässliche Werte zu erhalten. Während bei der Bestimmung über die Änderung der Fluoreszenz in der Lösung bei schwächer adsorbierenden Proben schon bei einer Konzentration von etwa 0.5 g/kg erhebliche Schwierigkeiten auftreten, kann man hier den Messbereich bis etwa 2 g/kg ausdehnen.

Abbildung 7.14 zeigt die gemessenen Polymeradsorptionsisothermen. JR 400 zeigt starke Adsorption schon bei kleinen Polymerkonzentrationen. Auch Alginat adsorbiert recht stark an Baumwolle, allerdings erst bei größeren Konzentrationen. MHEC adsorbiert nur relativ schwach. Die Adsorption von CMC ist so schwach, dass man negative adsorbierte Mengen erhält, wenn man Volumenausschlusseffekte ignoriert.

Zum Vergleich sind in Abbildung 7.13 die Konzentrationen auf der Baumwolle ohne Berücksichtigung der Schwelleffekte (c_{surf}) gezeigt, während Abbildung 7.14 die adsorbierte Menge c_{ads} zeigt (berechnet gemäß Gleichung 7.21), bei der Schwelleffekte berücksichtigt werden. Man sieht, dass c_{surf} von CMC kleiner ist, als für ein nicht adsorbierendes Polymer ohne Volumenausschlusseffekte, was hier die Möglichkeit eröffnet, ein Abschätzung über deren Größenordnung vorzunehmen. Allerdings ist dieses Ergebnis leider nicht verallgemeinerbar, da diese Effekte stark vom jeweiligen Polymer, seinem Molekulargewicht und der Art der Wechselwirkung mit der Baumwolle abhängen dürften.

Die gemessene adsorbierte Menge c_{ads} ist durch $c_{ads} = c_{surf} - c_{sol}S$ gegeben, die tatsächlich adsorbierte Menge ist hingegen durch $c_{ads,real} = c_{surf} - c_{sol}S_a$ gegeben. Bildet man die Differenz $c_{ads,real} - c_{ads}$ und nimmt an, dass $c_{ads,real}$ konstant ist, dann erhält man für die Steigung $S - S_a = S_b$, mit dem Volumenausschlusseffekte verursachenden Anteil der makroskopischen Schwellkonstanten S_b. Für CMC beträgt die Steigung ungefähr -0.6. Bei einer makroskopischen Schwellkonstanten von 2 bedeutet dies also, dass 30 % der Baumwolle für das Polymer nicht zugänglich sind (Abbildung 7.15).

Weiterhin kann man sehen, dass es durchaus sinnvoll ist, ein Unterscheidung zwischen c_{surf} und c_{ads} zu treffen, da die Isothermen sonst im wesentlichen einen linearen Anstieg

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der Anpassungsparameter der Adsorption der reinen Polymere an Gleichung 7.23.

Polymer	Γ_{max} [mg/g]	K_1 [kg/g]	K_2 [$(kg/g)^{n-1}$]	n
Alginat	5.6	15	15	8.7
JR 400	5.5	11	44	2.7
MHEC	1.6	1.80	19	4.3
CMC	0	-	-	-

zeigen und kein Plateau erreichen, sieht man von JR 400 ab, dessen Adsorption so stark ist, dass diese Unterscheidung nicht so stark ins Gewicht fällt.

Alle Isothermen lassen sich gut durch Gleichung 7.23 beschreiben. JR 400 zeigt starke Adsorption bei schon recht kleinen Polymerkonzentrationen in der Lösung. Anders als bei den anderen Polymeren ist keine Stufe in der Isotherme zu beobachten. Im Gegensatz dazu kann man sowohl bei MHEC als auch bei Alginat sehen, dass zunächst in einer ersten Stufe eine kleine Menge Polymer adsorbiert wird und dann in einer zweiten Stufe c_{ads} nochmals ansteigt. Allerdings zeigt auch die Adsorptionsisotherme von JR 400 ein gewisses Maß an Kooperativität (siehe 7.2), wie sich daran zeigt, dass n deutlich größer als 1 ist. Über den Ursprung dieses Verhaltens kann nur spekuliert werden. Prinzipiell ist es durchaus denkbar, dass bei kleinen Konzentrationen erst einzelne Polymerketten adsorbieren, während sich bei größeren Konzentrationen Aggregate oder Polymermultischichten bilden. Eine konfokalmikroskopische Aufnahme von Baumwolle in 0.25 g/kg JR 400-DTAF (Abbildung 7.12) zeigt neben der Anreicherung des markierten Polymers auf der Baumwollfaser auch eine gewisse Heterogenität in seiner Verteilung, was für die Bildung von Aggregaten spricht.

In Abbildung 7.14 sieht man bei größeren Konzentrationen bei allen gezeigten Polymeren ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Absinken von c_{ads}. Zum einen dürfte sich auch hier auswirken, dass die Umrechnung von c_{surf} zu c_{ads} auch hier einen gewissen systematischen Fehler verursacht. Zum anderen werden die Messfehler hin zu größeren Konzentrationen größer. Daher muss man wohl davon ausgehen, dass es sich hierbei um keinen echten Effekt, sondern nur um ein Artefakt handelt.

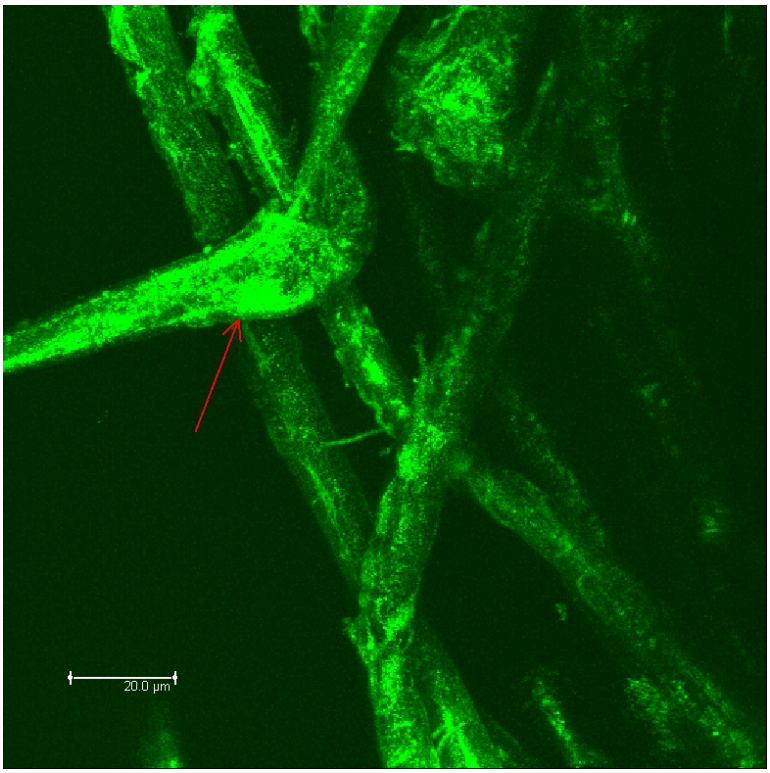

Abbildung 7.12: Konfokalmikroskopische Aufnahme von Baumwolle in 0.25 g/kg JR 400-DTAF Lösung, Überlagerung von 97 Schritten in z-Richtung mit einem Abstand von jeweils 0.42 μm, Anregungswellenlänge: 488 nm, aufgenommene Emissionswellenlänge: 495-586 nm, Skalierungsbalken: 20 μm. Man sieht die Anreicherung des Polymers in Clustern als Flecken mit deutlich erhöhter Intensität auf der Baumwolloberfläche (siehe z.B. Pfeil).

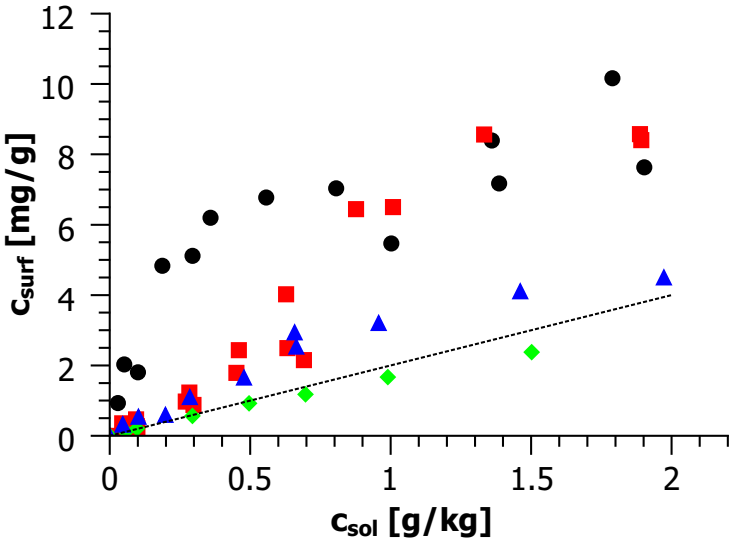

Abbildung 7.13: Oberflächenkonzentration von JR 400 (●), Alginat (■), CMC (♦) und MHEC (▲) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Lösung bei 40 °C aus Messungen der Oberflächenfluoreszenz. Die gestrichelte Linie zeigt das Verhalten für ein Polymer, das nicht adsorbiert aber auch nicht von Volumenausschlusseffekten betroffen ist bei einer Schwellkonstanten von $S = 2$.

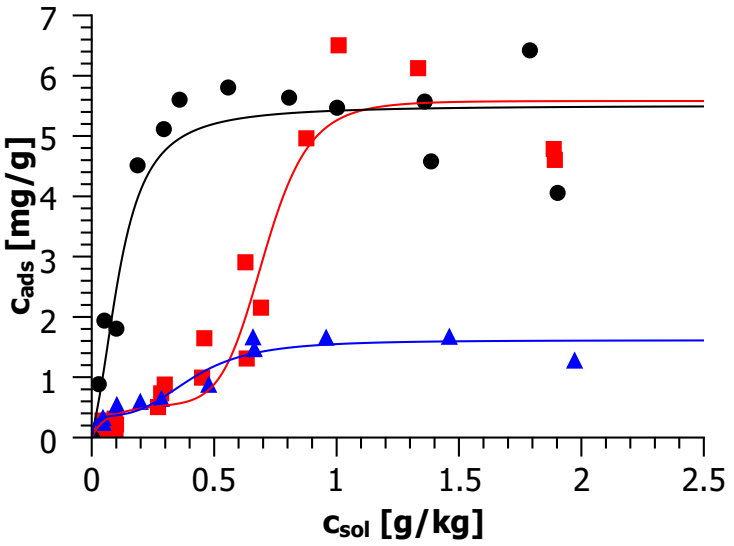

Abbildung 7.14: Adsorptionsisothermen von JR 400 (●), Alginat (■) und MHEC (▲) bei 40 °C aus Messungen der Oberflächenfluoreszenz. CMC adsorbiert unter diesen Bedingungen praktisch nicht.

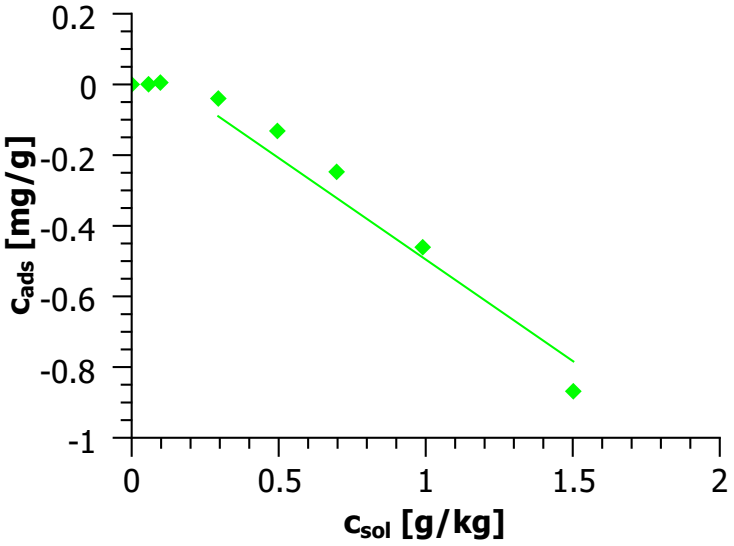

Abbildung 7.15: Adsorptionsisotherme von CMC bei 40 °C; die sehr schwache Adsorption von CMC im Zusammenspiel mit Volumenausschlusseffekten verursacht negative c_{ads} und ermöglicht eine Abschätzung von S_b aus der Steigung. Es ergibt sich ein Wert von $S_b = 0.6$ aus der linearen Anpassung der Werte (Linie).

Kapitel 8

Einfluss verschiedener Tenside auf die Polymeradsorption an Baumwolle

Es wurde der Einfluss von drei verschiedenen Tensidsystemen auf die Adsorption der Polymere JR 400, Alginat, CMC und MHEC bei 40 °C untersucht. Die Tensidsysteme waren LAS, Nio und eine Mischung aus LAS und Nio zu gleichen Massenanteilen (LAS/Nio 1:1), was eher der Zusammensetzung in einer realen Waschlösung entspricht. Innerhalb einer Messreihe wurde die Tensidkonzentration konstant gelassen. Es wurden jeweils Messreihen bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen für ein Polymer aufgenommen. Die Konzentration der Baumwolle betrug immer 25 g Baumwolle pro kg Flüssigkeit.

Die Untersuchung des Einflusses der Tenside auf die Adsorption der Polymere ist von praktischer Relevanz, da in realen Formulierungen wie etwa Waschmittel beide Komponenten vorliegen und sich gegenseitig beeinflussen.

8.1 Einfluss von LAS auf die Adsorption der Polymere

8.1.1 JR 400

Die Untersuchung der Adsorption von JR 400/LAS Systemen wird erschwert durch die Bildung von Niederschlägen in der Nähe des Ladungsgleichgewichts. Im untersuchbaren Bereich zeigt sich aber, dass die Adsorption von JR 400 durch LAS stark gehemmt wird. Bei einer LAS Konzentration von 1 g/kg findet im untersuchten Messbereich praktisch keine Adsorption statt (Abbildung 8.1).

Zeta-Potential Messungen (Abbildung 8.2) zeigen, dass die Aggregation von LAS am positiv geladenen Polymer zunächst die positive Ladungsdichte reduziert, weswegen weniger Polymer an der Baumwolle adsorbiert, da dessen Adsorption zu einem erheblichen Teil auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen ist, nähert man sich dem Ladungsgleichgewicht, bildet sich Niederschlag, der sich wieder auflöst wenn man mehr Tensid zugibt. Erhöht man die Tensidkonzentration über das Ladungsgleichgewicht hinaus, resultiert schließlich eine negative Nettoladung und es findet praktisch keine Adsorption mehr statt. Diese Resultate zeigen auch, dass die Wechselwirkungen zwischen Baumwolle und JR 400 schwächer sind als zwischen LAS und JR 400, da die Komplexe nicht aufgebrochen werden, sondern das Polymer seine niedrigere Ladungsdichte behält. Die Ladungsdichte von JR 400 beträgt 1000 g/mol Ladungen. Mit einem mittleren Molekulargewicht von 318 g/mol und einer negativen Ladung pro LAS Molekül, befindet man sich bei der Messreihe mit 1 g/kg LAS im gesamten Messbereich im Tensidüberschussbereich und hat es somit mit einem negativ geladenen Polymer-Tensid Komplex zu tun, während man bei der Messreihe mit 0.1 g/kg LAS ab etwa 0.3 g/kg JR 400 im Polymerüberschussbereich ist und der gesamte Polymer-Tensid Komplex also positiv ist. Bei Tensidkonzentrationen, die zwischen diesen beiden liegen, wird die Messung durch Niederschlagsbildung verhindert. Dass bei der Messung mit 0.1 g/kg LAS im Bereich niedriger Konzentrationen kein Niederschlag zu beobachten ist mag an den relativ kleinen Probenmengen in Verbindung mit relativ großer Verdünnung gelegen haben.

8.1.2 Alginat

Die Adsorption von Alginat an Baumwolle wird durch die Zugabe von LAS relativ stark gehemmt. Bei niedrigen LAS Konzentrationen bleibt die Form der Isothermen im wesentlichen erhalten, bei einer Konzentration von 1 g/kg wird aus der zweistufigen Isotherme eine einstufige und der Plateauwert wird deutlich schneller erreicht (Abbildung 8.3), was zu einem Maximum in der Auftragung des Quotienten aus adsorbierter Menge mit und ohne Tensid führt (Abbildung 8.4). Womöglich hat das Vorhandensein von Mizellen einen Einfluss auf die Adsorption des Alginats. Erhöht man die Konzentration des LAS findet keine weitere sonderlich ausgeprägte Änderung der Isothermenform statt. Im Zusammenhang damit fällt auf, dass der Parameter n (siehe Gleichung 7.23) der Anpassungen mit steigender LAS Konzentration kontinuierlich abfällt (siehe Abbildung 8.5). Dieser Parameter gibt in der ursprünglichen Anwendung des Adsorptionsmodells auf Tensidsysteme

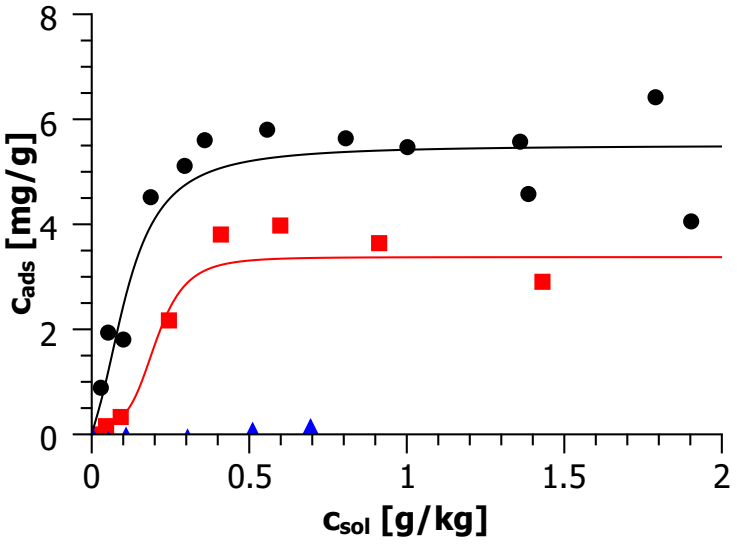

Abbildung 8.1: Adsorptionsisothermen von JR 400 an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer LAS Konzentration von 0 g/kg (●), 0.1 g/kg (■) und 1 g/kg (▲). Messungen bei mittleren Tensidkonzentrationen werden durch Niederschlagsbildung verhindert.

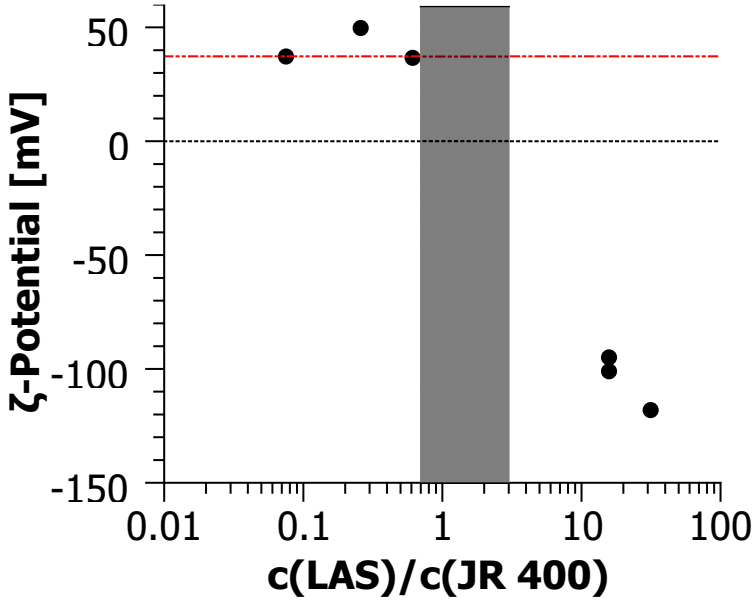

Abbildung 8.2: ζ-Potential von 0.1 g/kg JR 400 in Abhängigkeit von der LAS Konzentration; reines JR 400: -, verdunkelter Bereich: Niederschlagsbildung.

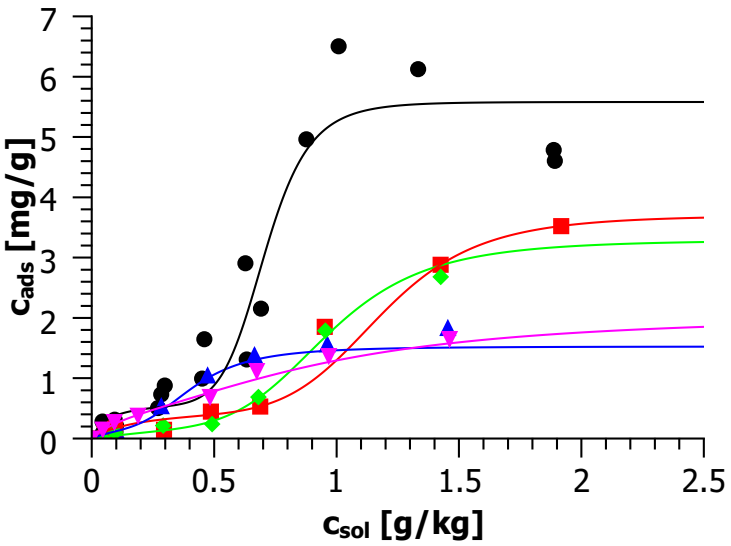

Abbildung 8.3: Adsorptionsisothermen von Alginat an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer LAS Konzentration von 0 g/kg (●), 0.1 g/kg (■), 0.5 g/kg (♦), 1 (▲) und 1.5 g/kg (▼).

die Größe der Hemimizellen auf der Oberfläche an. Diese Bedeutung lässt sich in der Anwendung auf Polymeradsorption nicht direkt übertragen, allerdings kann man trotzdem sagen, dass die Polymere zunehmend eher wie einzelne Moleküle adsorbieren und die Kooperativität des Vorgangs durch Tensidzugabe gesenkt wird. Eine mögliche Erklärung wäre die Bildung von Polymer-Tensid Aggregaten, deren Adsorptionsverhalten dann eher durch das adsorbierte LAS bestimmt wird. Diese Hypothese ist zumindest nicht im Widerspruch zu den FLCS Daten (Kapitel 4.3.2)

8.1.3 CMC

In gewissem Sinne ist das Verhalten des CMC dem des Alginats nicht unähnlich, da sich das Verhalten des Systems nach Überschreitung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) grundlegend ändert. Unterhalb der cmc und auch ohne Tensid wird praktisch keine CMC adsorbiert. Übersteigt die LAS Konzentration aber die cmc wird zumindest eine kleine Menge Polymer adsorbiert. Prinzipiell kommen zwei Möglichkeiten für die Ursache dieser Änderung in Frage. Entweder bilden sich in der Lösung bei ausreichend hoher Tensidkonzentration Polymer-Tensid Komplexe aus, die ein günstigeres Adsorptionsverhalten zeigen als das reine Polymer oder es bilden sich an der Baumwolle Tensidaggregate, die sich günstig auf die Polymeradsorption auswirken. In Anbetracht der Ergebnisse aus der FLCS (siehe Kapitel 4.3.2) ist die erste Möglichkeit vorzuziehen, da gezeigt werden

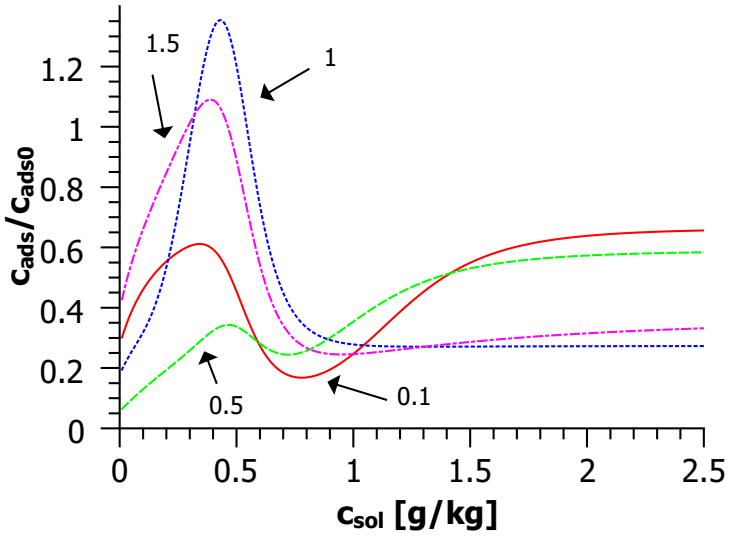

Abbildung 8.4: Adsorbierte Polymermenge bei gegebener LAS Konzentration geteilt durch die adsorbierte Polymermenge ohne Tensid für Alginat bei einer LAS Konzentration von 0.1 (–), 0.5 (- -), 1 (· · ·) und 1.5 g/kg(– · –).

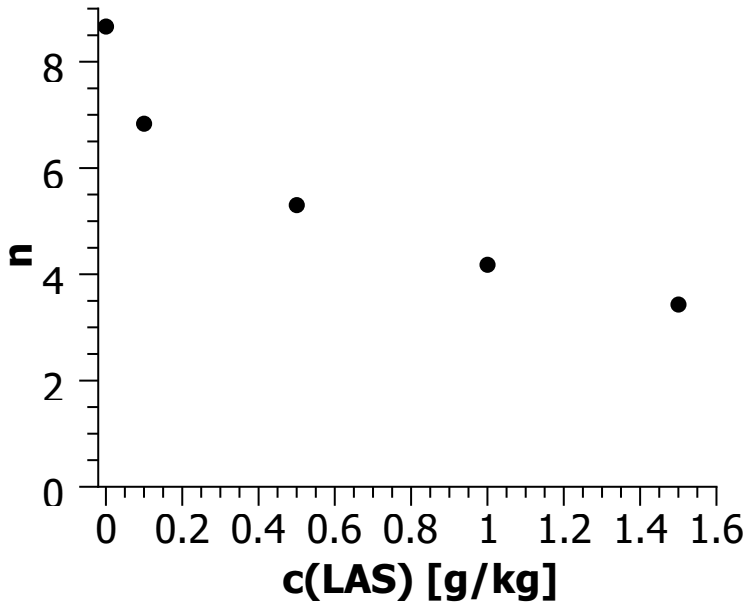

Abbildung 8.5: n in Abhängigkeit von der LAS Konzentration für Alginat, das Absinken von n zeigt die abnehmende Kooperativität der Adsorption durch Zugabe von LAS.

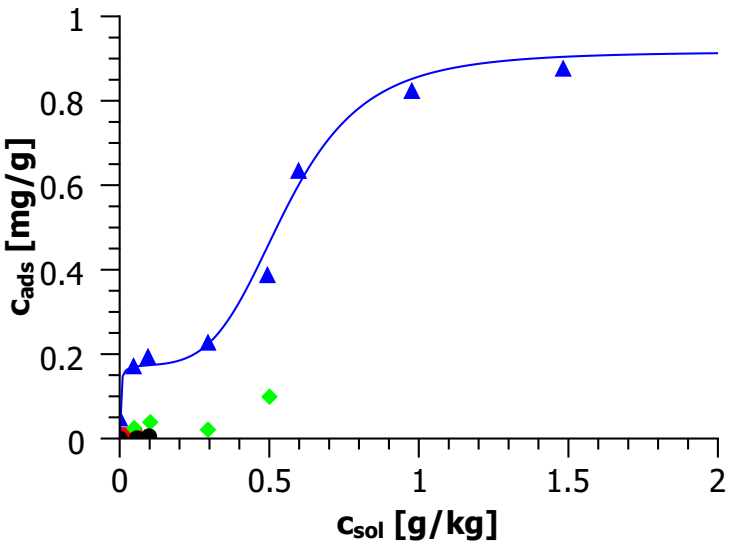

Abbildung 8.6: Adsorptionsisothermen von CMC an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer LAS Konzentration von 0 g/kg (●), 0.5 g/kg (♦) und 1 g/kg (▲). Es wurde ebenfalls die Adsorptionsisotherme mit 0.1 g/kg LAS gemessen, allerdings wurde so überhaupt keine Adsorption beobachtet.

konnte, dass sich Polymer-Tensidaggregate bilden.

8.1.4 MHEC

Die Änderung der Adsorbierten MHEC Menge mit der LAS Konzentration zeigt keinen stetigen Verlauf. Während sehr kleine Tensidmengen die Polymeradsorption fördern, findet eine Reduktion statt, sobald man die Tensidkonzentration etwas erhöht. Bei einer Konzentration von 1.5 g/kg wird schließlich so gut wie kein Polymer mehr adsorbiert. Die Form der Isothermen ändert sich durch Tensidzugabe praktisch nicht (siehe Abbildungen 8.7 und 8.8). Aller Wahrscheinlichkeit nach wird bei großer Tensidkonzentration das Polymer einfach durch das Tensid von der Oberfläche verdrängt, bis schließlich beinahe ausschließlich Tensid an der Baumwolle zu finden ist. Diese nicht stetige Änderung des Adsorptionsverhaltens korrespondiert in gewissem Maße mit der Änderung der Größe der Polymer-Tensidaggregate, die man mittels FLCS beobachten konnte (Kapitel 4.3.2). Man könnte schlussfolgern, dass die etwas Größeren Aggregate, die sich bei kleineren Tensidmengen bilden besser adsorbieren als das reine Polymer, während die später gebildeten, etwas kleineren Aggregate mit mehr LAS schlechter adsorbieren, da sie in ihrem Adsorptionsverhalten eher durch LAS dominiert werden. Erhöht man die Tensidkonzentration weiter, werden dann die Komplexe von der Oberfläche verdrängt.

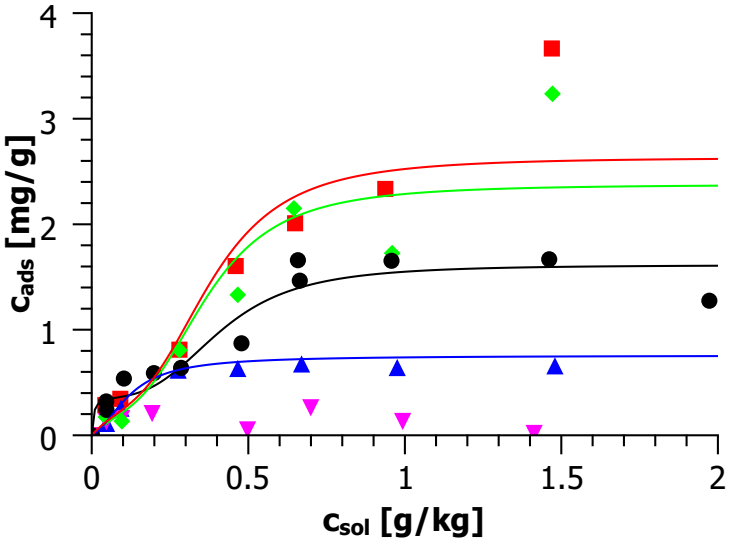

Abbildung 8.7: Adsorptionsisothermen von MHEC an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer LAS Konzentration von 0 g/kg (●), 0.1 g/kg (■), 0.5 g/kg (♦), 1 g/kg (▲) und 1.5 g/kg (▼).

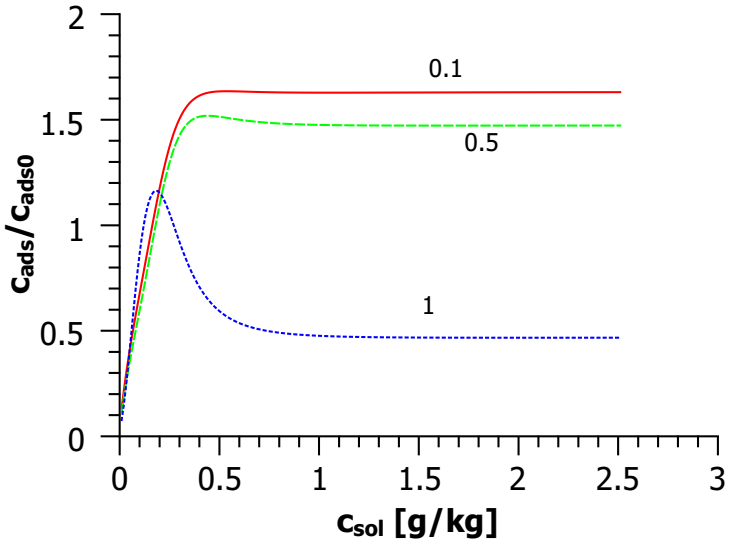

Abbildung 8.8: Adsorbierte Polymermenge bei gegebener LAS Konzentration geteilt durch die adsorbierte Polymermenge ohne Tensid für MHEC bei einer LAS Konzentration von 0.1 (–), 0.5 (- -) und 1 (· · ·) g/kg.

8.1.5 Einfluss von LAS auf die Adsorption der Polymere an Baumwolle (Zusammenfassung)

Es wurde der Einfluss von LAS auf die Adsorption der Polymere JR 400, Alginat, CMC und MHEC an Baumwolle bei 40˜°C untersucht. Das Tensid LAS hat einen signifikanten Einfluss auf die Adsorption der Polymere. Gleichzeitig lassen sich die Änderungen des Adsorptionsverhaltens gut mit FLCS Messungen der Polymer-Tensid Systeme (Kapitel 4.3.2) korrelieren, auch wenn diese nicht bei 40 °C, sondern bei Raumtemperatur stattgefunden haben.

Sofern sich kein Niederschlag gebildet hat, wurde die Adsorption des ohne LAS recht stark adsorbierenden JR 400 deutlich reduziert, was auf die Anbindung, einhergehend mit Reduktion der positiven Ladung und schließlich Ladungsumkehr des Polymer-Tensidkomplexes zurückzuführen ist. Die Bildung des Komplexes konnte zuvor mit FLCS gezeigt werden.

Alginat adsorbiert zunächst für ein anionisches Polymer überraschend stark an Baumwolle. Bei größeren LAS Konzentrationen ändert sich der Charakter der Isotherme von einem zweistufigen zu einem einstufigen Verlauf. Diese Änderung im Verhalten kann ebenfalls auf die Bildung von Aggregaten aus Polymer und Tensid zurückgeführt werden, deren Existenz durch die Ergebnisse der FLCS Messungen zumindest nahe gelegt wird.

CMC adsorbiert erst durch die Zugabe größerer Mengen LAS an Baumwolle, was wieder im Einklang mit der Bildung von Polymer-Tensid Aggregaten steht.

Die nicht kontinuierliche Änderung des Adsorptionsverhalten des MHEC entspricht ebenfalls der nicht kontinuierlichen Änderung der Relaxationszeit der Aggregate, die mit FLCS beobachtet werden.

8.2 Einfluss von Nio auf die Adsorption der Polymere

8.2.1 JR 400

Zugabe von Nio scheint keinen sonderlich signifikanten Einfluss auf die Adsorption von JR 400 zu haben (siehe Abbildungen 8.9 und 8.10). Sowohl die Form der Isothermen als auch die adsorbierte Polymermenge ändern sich kaum, was zeigt, dass die Adsorption von JR 400 in erheblichem Maße durch elektrostatische Effekte gesteuert wird, weswegen die Zugabe eines nichtionischen Tensids keinen starken Einfluss auf das Verhalten des Polymers ausübt. Allenfalls eine leichte Erhöhung von Γ_{max} kann vermutet werden, be-

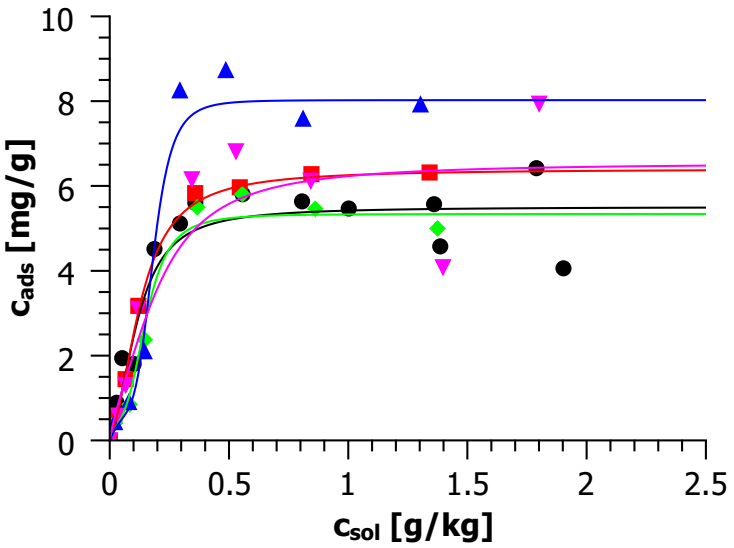

Abbildung 8.9: Adsorptionsisothermen von JR 400 an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer Nio Konzentration von 0 (●), 0.1 (■), 0.5 (♦), 1 g/kg (▲) und 1.5 g/kg ▼.

schränkt sich aber im Wesentlichen auf die Messung bei einem g/kg Nio und stellt keinen kontinuierlichen Trend dar.

8.2.2 Alginat

Die Zugabe von nichtionischem Tensid zu Alginat führt zu einer recht deutlichen Reduktion der adsorbierten Polymermenge schon bei kleinen Tensidkonzentrationen (siehe Abbildungen 8.11 und 8.12). Interessanter Weise gibt es keine systematische Änderung der Isothermenform mit der Tensidkonzentration, wie es bei LAS der Fall ist. Die Isotherme bleibt im ganzen Konzentrationsbereich zweistufig. Da durch ITC-Messungen keine Wechselwirkungen zwischen Alginat und Nio festgestellt werden konnten (Kapitel 4.2), ist davon auszugehen, dass die Änderungen im Adsorptionsverhalten auf Verdrängung beruhen.

8.2.3 CMC

Anders als bei LAS reicht schon eine kleine Konzentration des nichtionischen Tensids um die Adsorption von CMC zu fördern. Die adsorbierten Polymermengen sind allerdings recht klein (Abbildung 8.13).

Die Adsorption schon bei kleineren Tensidkonzentrationen kann womöglich auf die deutlich niedrigere cmc (0.02 g/kg) des nichtionischen Tensids zurückgeführt werden.

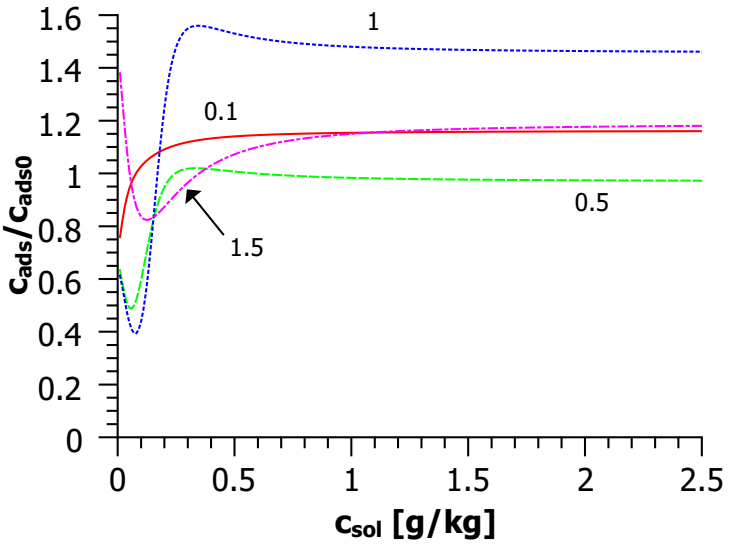

Abbildung 8.10: Adsorbierte Polymermenge bei gegebener Nio Konzentration geteilt durch die adsorbierte Polymermenge ohne Tensid für JR 400 bei einer Nio Konzentration von 0.1 (–), 0.5 (- -), 1 (· · ·) und 1.5 g/kg (-·-).

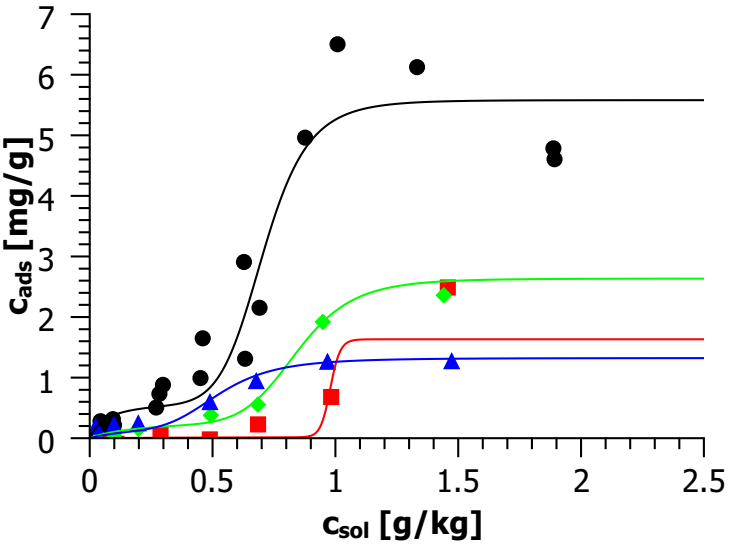

Abbildung 8.11: Adsorptionsisothermen von Alginat an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer Nio Konzentration von 0 (●), 0.1 (■), 0.5 (♦) und 1 g/kg (▲).

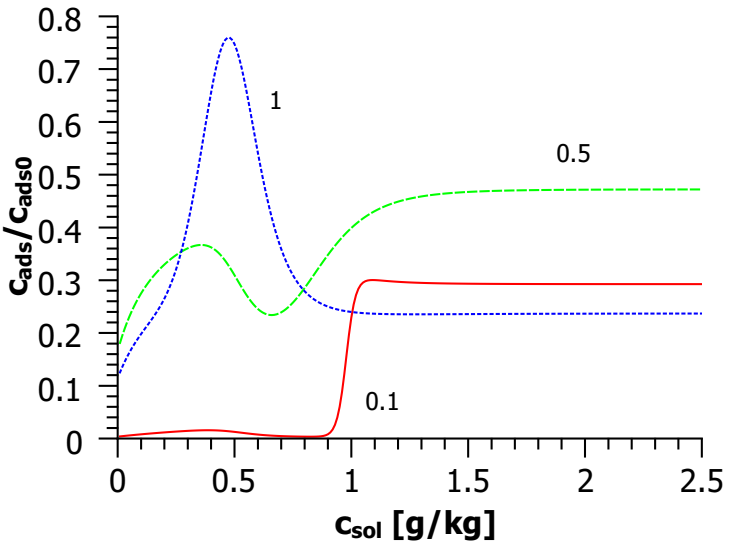

Abbildung 8.12: Adsorbierte Polymermenge bei gegebener Nio Konzentration geteilt durch die adsorbierte Polymermenge ohne Tensid für Alginat bei einer Nio Konzentration von 0.1 (–), 0.5 (- -) und 1 (· · ·) g/kg.

Auch hier konnten keine Wechselwirkungen zwischen Polymer und Tensid gezeigt werden 4.2, allerdings kann die Polymeradsorption durch Adsorption des Tensids an der Baumwolle gefördert werden und die Form der Tensidadsorptionsisotherme und insbesondere das Erreichen ihres Plateaus hängt bis zu einem gewissen Grad mit der cmc des Tensids zusammen [101, 137]. Selbst wenn keine Wechselwirkungen zwischen Polymer und Tensid vorhanden sind, so kann das adsorbierte Tensid doch unvorteilhafte Interaktionen zwischen Polymer und Baumwolle unterdrücken.

8.2.4 MHEC

Der Einfluss des nichtionischen Tensids auf die Adsorption von MHEC an Baumwolle ist ausgeprägter als bei LAS (siehe Abbildung 8.14). Schon kleine Tensidmengen reichen um die Adsorption des Polymers fast vollständig zu unterdrücken. Wahrscheinlich ist auch hier die niedrigere cmc des Tensids ausschlaggebend, da es so wahrscheinlich auch deutlich früher zur Bildung von Aggregaten an der Baumwolloberfläche kommt, die dann das Polymer deutlich effizienter Verdrängen. Dass MHEC durch das Tensid solubilisiert wird scheint in angesichts der ITC Messungen, die keine Wechselwirkung zwischen Nio und MHEC gezeigt haben (Kapitel 4.2) eher unwahrscheinlich.

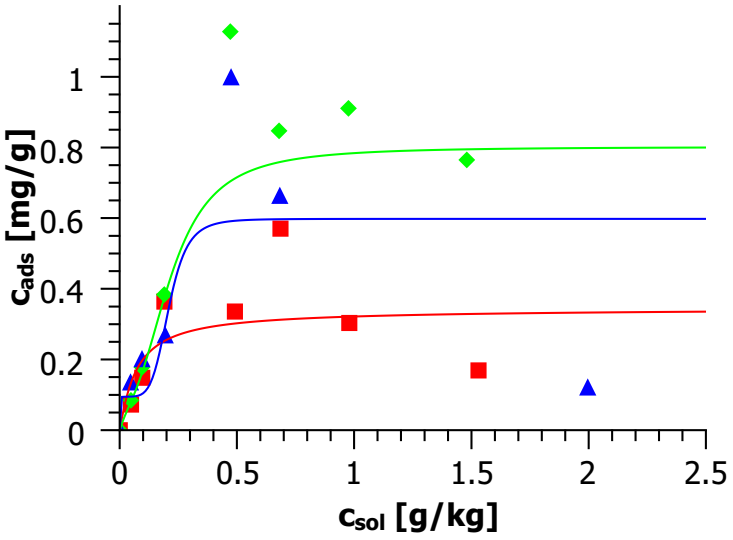

Abbildung 8.13: Adsorptionsisothermen von CMC an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer Nio Konzentration von 0.1 (■), 0.5 (♦) und 1 g/kg (▲), ohne Tensid wird kein Polymer adsorbiert.

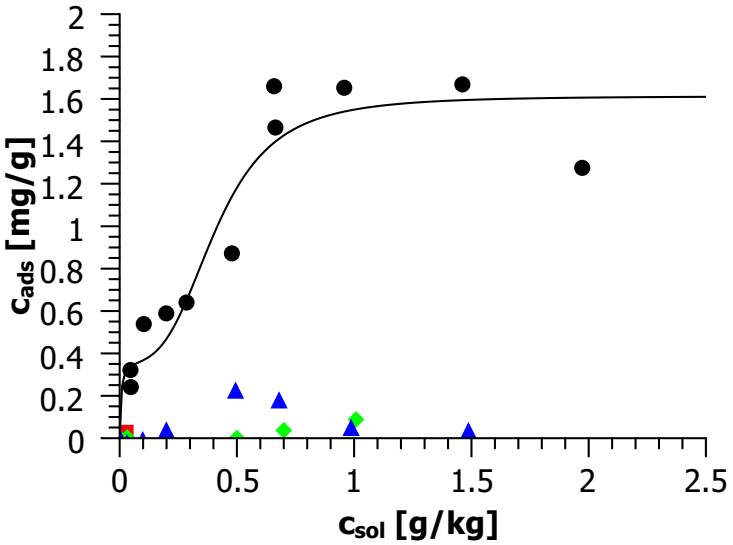

Abbildung 8.14: Adsorptionsisothermen von MHEC an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer Nio Konzentration von 0 (●), 0.1 (■), 0.5 (♦) und 1 g/kg (▲).

8.3 Einfluss von LAS/Nio 1:1 auf die Adsorption der Polymere

8.3.1 JR 400

Die Untersuchung des Einflusses von LAS/Nio Tensidmischungen auf die Adsorption wird durch die Bildung von Niederschlägen in der Nähe des Ladungsgleichgewichts erschwert. Aus den wenigen vorhandenen Daten lässt sich aber sehen, dass erstaunlicher Weise der negative Effekt des LAS nicht in dem Maße ausgeprägt ist wie bei der Verwendung des reinen anionischen Tensids im Polymerüberschussbereich (siehe Abbildung 8.15). Offenbar wird die ladungsgetriebene Bildung von Polymer-Tensid Komplexen durch das zusätzliche nichtionische Tensid unterdrückt, indem es das Polymer hydrophilisiert, was aber erstaunlich ist, da Niederschlagsbildung in der Nähe des Ladungsgleichgewichts unverändert auftritt und ITC Wechselwirkungen auch bei Polymerüberschuss anzeigt (Kapitel 4.2). So weit aus den Daten ersichtlich wird allerdings in der Tensidüberschussregion auch hier kein Polymer adsorbiert, wie man aus den Daten bei kleiner Polymerkonzentration und 0.5 g/kg Tensid sehen kann.

8.3.2 Alginat

Die Reduktion der Adsorbierten Polymermenge durch die Zugabe der LAS/Nio Tensidmischung ist deutlich weniger ausgeprägt als mit den Reinkomponenten (Abbildung 8.16). Wie beim LAS wird aber die Form der Isothermen mehr zu einer einstufigen Isotherme weg von der zweistufigen S-Form verschoben. Dass dies schon bei kleineren Konzentrationen geschieht, kann auf die niedrigere cmc der Mischung zurückgeführt werden. Bei niedrigen Polymerkonzentrationen ist die Adsorprtion nun teilweise sogar effektiver als ohne Tensidzusatz und die Adsorption relativ zur Adsorption ohne zusätzliches Tensid zeigt ein Maximum bei etwa 0.5 g/kg Alginat 8.17. ITC Messungen hatten Wechselwirkungen zwischen LAS/Nio und Alginat bei schon recht kleinen Tensidkonzentrationen gezeigt (Kapitel 4.2). Anders als bei reinem Nio bilden sich hier also wahrscheinlich wieder Polymer-Tensid Aggregate, die dann relativ gut an der Tensidbedeckten Baumwolle adsorbieren können, weswegen kein so ausgeprägter Verdrängungseffekt zu sehen ist (vergleiche auch Abbildung 8.11).

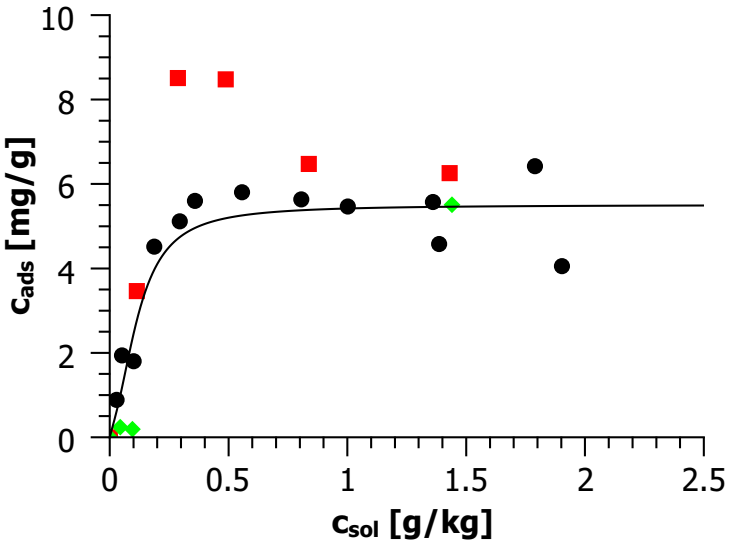

Abbildung 8.15: Adsorptionsisothermen von JR 400 an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer LAS/Nio(1:1) Konzentration von 0 g/kg (●), 0.1 g/kg (■) und 0.5 g/kg (♦).

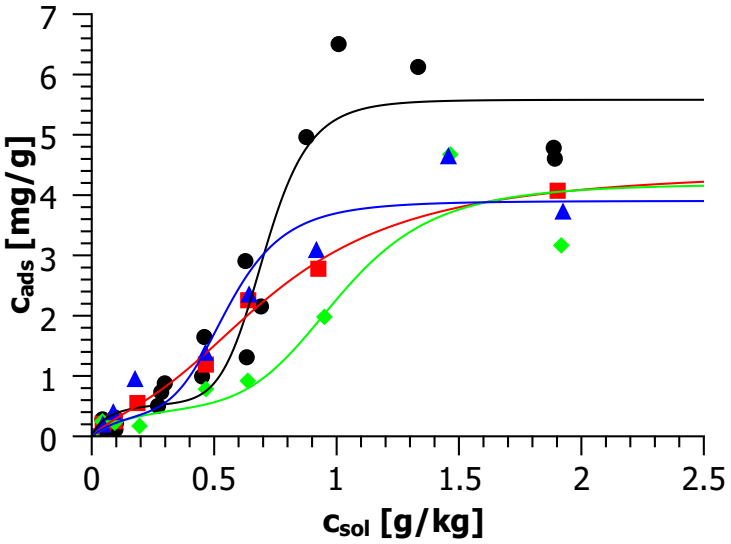

Abbildung 8.16: Adsorptionsisothermen von Alginat an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer LAS/Nio(1:1) Konzentration von 0 g/kg (●), 0.1 g/kg (■), 0.5 g/kg (♦) und 1 g/kg (▲).

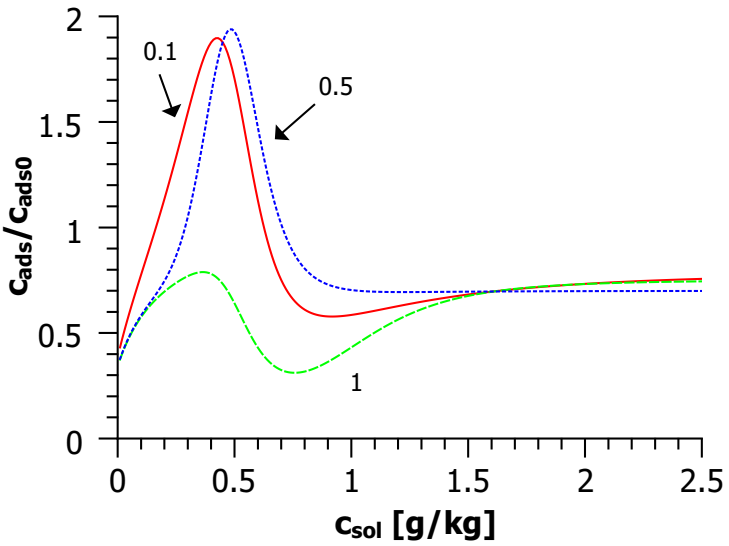

Abbildung 8.17: Adsorbierte Polymermenge bei gegebener LAS/Nio(1:1) Konzentration geteilt durch die adsorbierte Polymermenge ohne Tensid für Alginat bei einer LAS/Nio Konzentration von 0.1 (–), 0.5 (- -) und 1 (· · ·) g/kg.

8.3.3 CMC

Auch die LAS/Nio Mischung sorgt schon bei kleinen Tensidkonzentrationen für eine deutlich verbesserte Adsorption von CMC. Gleichzeitig ist die Verstärkung deutlich ausgeprägter als bei reinem nichtionischem Tensid. Die Verstärkung erfolgt nicht kontinuierlich, sondern zeigt ein Maximum bei 0.5 g/kg Tensid.

8.3.4 MHEC

Die bei den anderen Tensiden beobachtete Reduktion der Adsorption von MHEC ist auch mit der Tensidmischung zu beobachten, allerdings nicht so ausgeprägt wie bei reinem nichtionischem Tensid aber stärker als bei reinem LAS. Offenbar ist nichtionisches Tensid am effektivsten darin das Polymer von der Oberfläche zu verdrängen. Eine Verstärkung bei niedrigen Konzentrationen wie bei LAS kann hier nicht beobachtet werden.

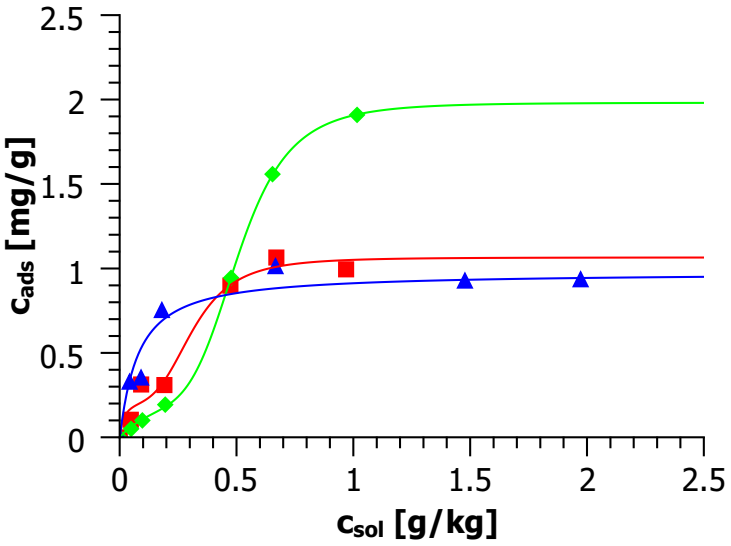

Abbildung 8.18: Adsorptionsisothermen von CMC an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer LAS/Nio(1:1) Konzentration von 0.1 g/kg (■), 0.5 g/kg (♦) und 1 g/kg (▲).

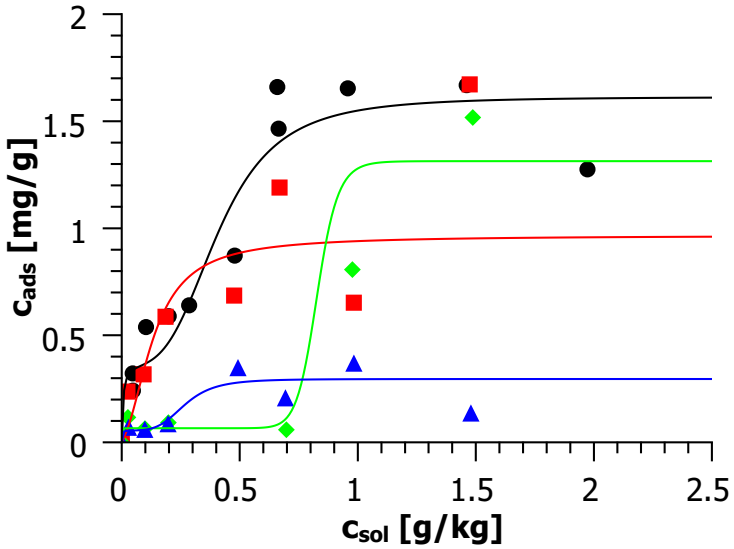

Abbildung 8.19: Adsorptionsisothermen von MHEC an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer LAS/Nio(1:1) Konzentration von 0 g/kg (●), 0.1 g/kg (■), 0.5 g/kg (♦) und 1 g/kg (▲).

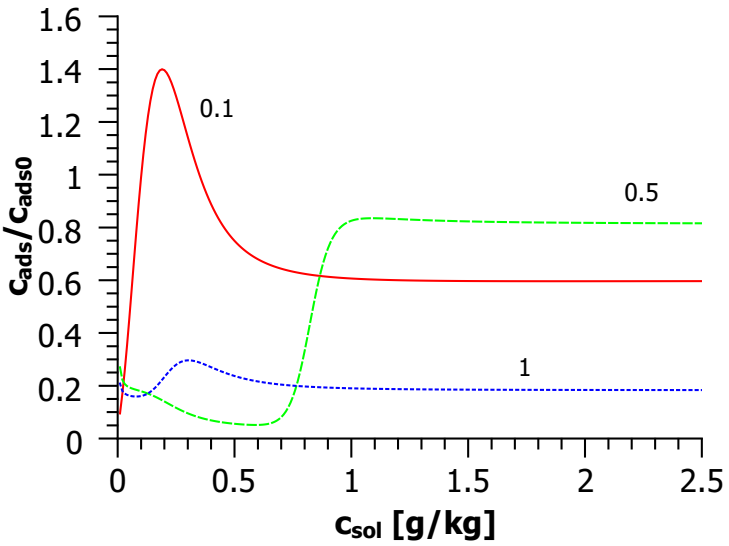

Abbildung 8.20: Adsorbierte Polymermenge bei gegebener LAS/Nio(1:1) Konzentration geteilt durch die adsorbierte Polymermenge ohne Tensid für MHEC bei einer LAS/Nio Konzentration von 0.1 (–), 0.5 (- -) und 1 (· · ·) g/kg.

8.4 Zusammenfassung

Die Abbildungen 8.21, 8.22 und 8.23 geben einen Überblick über die maximal adsorbierte Polymermenge in Abhängigkeit von der LAS, Nio und LAS/Nio Konzentration. Die Tabellen 8.1, 8.2 und 8.3 fassen alle Parameter, die aus den Anpassungen der Adsorptionsisothermen mit Gleichung 7.23 erhalten wurden. Das Adsorptionsverhalten von JR 400 wird offenbar in ganz erheblichem Ausmaß durch Coulombwechselwirkungen bestimmt, weswegen die Zugabe nichtionischen Tensids praktisch keine Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten hat. Andererseits bilden sich Polymer-Tensid Komplexe bei Zugabe anionischen Tensids. Zunächst wird die positive Ladungsdichte der Komplexe reduziert. Die Untersuchung der Adsorption ähnlicher Polymer-Tensid Komplexe an Silica Oberflächen [98] hat gezeigt, dass unter diesen Bedingungen die Adsorption der Komplexe zunehmen müsste und ein Maximum kurz vor der Phasengrenze zu beobachten sein sollte, da Komplexe mit geringerer Ladungsdichte weniger Platz auf der Oberfläche einnehmen, allerdings ist die Situation auf einer flachen Grenzfläche wohl nicht mit derjenigen Situation bei Baumwolle zu vergleichen. Tatsächlich lässt sich mit Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) ein gewisses Anschwellen der Fasern beobachten (siehe Kapitel 6.2), so dass man davon ausgehen kann, dass das Polymer deren Struktur zunächst modifiziert und dann tiefer in die Struktur eindringen kann, wie es auch für die Adsorption von JR 400 auf Haar vorgeschlagen wurde [110]. Ein weiteres Indiz dafür ist die deutlich verlangsamte

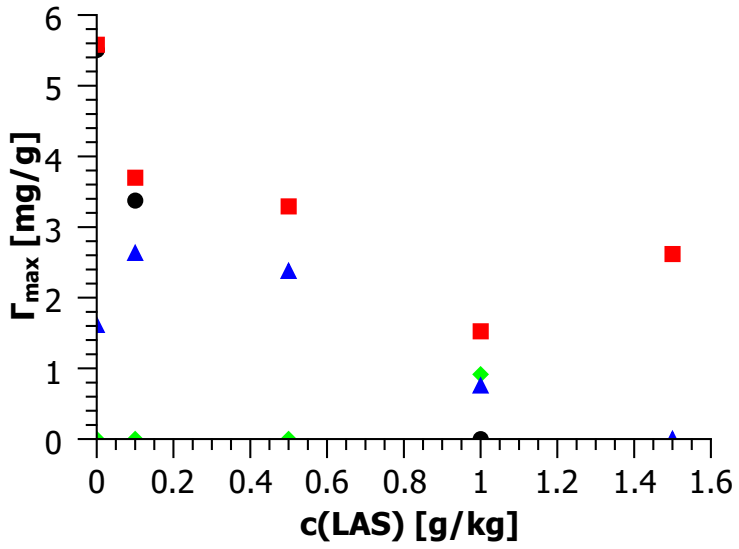

Abbildung 8.21: Γ_{max} als Funktion der LAS Konzentration für JR 400 (●), Alginat (■), CMC (♦) und MHEC (▲).

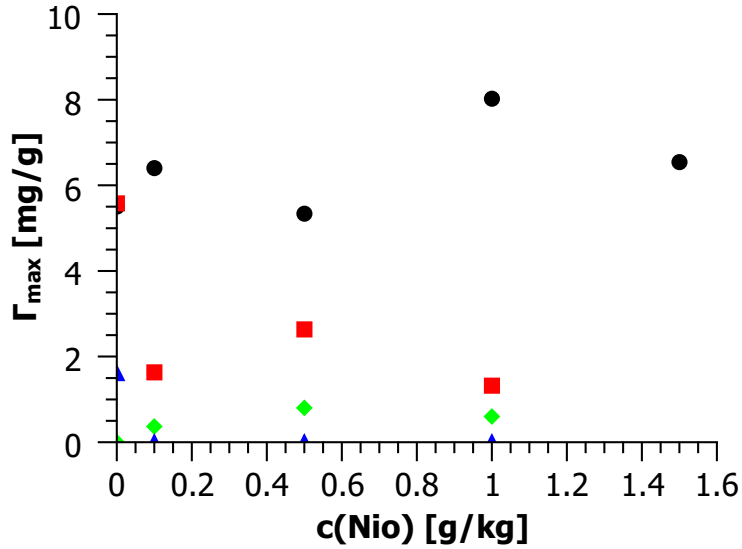

Abbildung 8.22: Γ_{max} als Funktion der Nio Konzentration für JR 400 (●), Alginat (■), CMC (♦) und MHEC (▲).

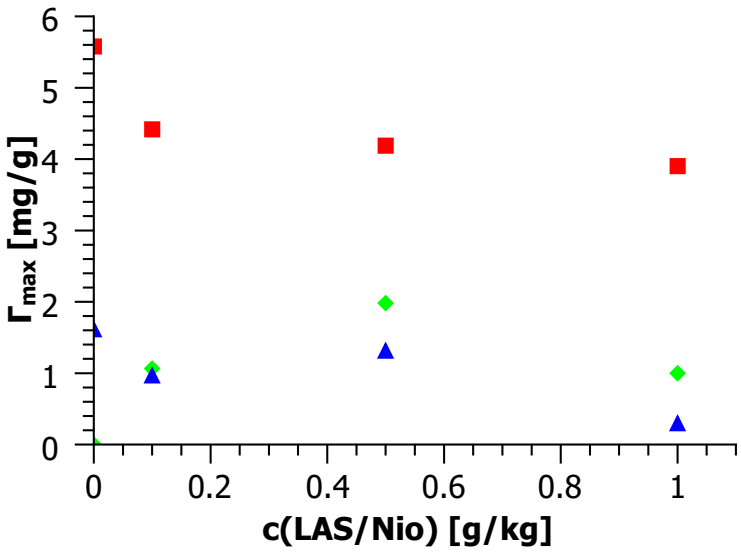

Abbildung 8.23: Γ_{max} als Funktion der LAS/Nio Konzentration für Alginat (■), CMC (♦) und MHEC (▲), für JR 400 können hier keine sinnvollen Daten angegeben werden.

Kinetik der Adsorption von JR 400 (siehe Kapitel 10) und es ist durchaus denkbar, dass für einen solchen Diffusionsprozess eine höhere Ladungsdichte hilfreich ist. Ein weiteres Indiz ist die Tatsache, dass die Isothermen den Eindruck vermitteln, dass sich eine Monoschicht bildet. Die Bildung einer solchen Schicht dürfte es aber nicht zulassen, dass sich deutlich mehr Polymer anlagert als nötig ist um die Ladung an der Oberfläche der Baumwolle zu kompensieren. Das ζ-Potential und die Ladungsdichte von Baumwollfasern wurden von Stana-Kleinschek et al. [124] mit Hilfe von Strömungspotentialmessungen [112, 61] in Abhängigkeit vom pH-Wert und verschiedenen Behandlungsmethoden bestimmt. Die Ladungsdichte von unbehandelter Baumwolle liegt ihnen zufolge bei 0.075 μC/cm^2 , bei anderen Behandlungsmethoden bis zu eine Größenordnung höher. Zusammen mit der per Stickstoffadsorption bestimmten Oberfläche von 7 m^2/g (siehe Abschnitt 6.3) und der Ladungsdichte von JR 400 von 1000 g/mol Ladungen [126] würden nur ungefähr $\frac{0.075\ \mu\text{C/cm}^2 \cdot 7\ \text{m}^2/\text{g} \cdot 1000\ \text{g/mol}}{96500\ \text{C/mol}} = 0.05$ mg/g JR 400 adsorbiert werden, tatsächlich liegt der Wert aber mehr als 2 Größenordnungen höher, weswegen der Gedanke nahe liegt, dass hier nicht nur die Ladungen an der Oberfläche eine Rolle spielen, sondern das Polymer tief in die Struktur eindringen kann.

Tensidzugabe reduziert in jedem Fall die adsorbierte Alginatmenge. Gibt man LAS hinzu, sinkt die Kooperativität der Adsorption und schließlich wird aus der zweistufigen Isotherme eine Einstufige L-Isotherme. Zwar sinkt der Plateauwert der adsorbierten Polymermenge ab, dieser wird aber früher erreicht, was auf die Bildung von Polymer-Tensid

Aggregaten zurückgeführt werden kann. Das Adsorptionsverhalten dieser Komplexe wird dann eher durch das Tensid bestimmt. Nichtionisches Tensid senkt schon bei kleineren Tensidmengen die adsorbierte Polymermenge stärker ab, ändert dabei aber nicht die Form der Isothermen, was dafür spricht, dass das Polymer hier einfach verdrängt wird. Bei Verwendung der Tensidmischung wird die adsorbierte Polymermenge weniger stark reduziert als bei Verwendung der reinen Tensidsystme. Auch hier wird das Ausmaß der Zweistufigkeit reduziert, allerdings nicht so sehr wie durch reines LAS, außerdem wird die maximale Reduktion schon durch geringere Tensidmengen erreicht als bei reinem LAS.

CMC wird erst bei Zugabe von Tensid adsorbiert. LAS wirkt sich erst bei einer Konzentration von 1 g/kg aus, während schon kleinere Mengen nichtionischen Tensids und der Tensidmischung ausreichen. Die adsorbierten Polymermengen bleiben mit nichtionischem Tensid kleiner (weniger als 1 mg/g) als mit LAS oder der LAS/Nio Mischung (bis zu 2 mg/g). Während es mit LAS und der LAS/Nio Mischung zur Bildung von Polymer-Tensid Aggregaten kommt, findet keine Wechselwirkung zwischen Polymer und Nio statt (Kapitel 4.3.2, 4.2). Das Adsorptionsverhalten des Komplexes wird dann durch das Adsorptionsverhalten des Tensids bestimmt. Da LAS/Nio eine deutlich niedrigere cmc hat (0.01 g/kg [57]) als LAS adsorbiert der Komplex dann schon bei deutlich niedrigeren Konzentrationen.

Auf die Adsorption von MHEC wirkt sich die Zugabe von Tensid im wesentlichen negativ aus. Lediglich die Zugabe kleiner Mengen LAS sorgt für eine leichte Förderung der Polymeradsorption, bei größeren Konzentrationen wird das Polymer aber von der Baumwolle verdrängt. Gibt man nichtionisches Tensid hinzu, so wird schon bei kleinen Tensidmengen so gut wie kein MHEC mehr adsorbiert. Die Tensidmischung reduziert die adsorbierte Polymermenge erst bei höheren Konzentrationen in erheblichem Maße. Da keine Wechselwirkungen zwischen MHEC und Nio per ITC detektiert werden konnten, ist davon auszugehen, dass das nichtionische Tensid einfach das Polymer von der Oberfläche verdrängt. Mit kleinen Mengen LAS bilden sich zunächst Polymer-Tensid Aggregate, die besser adsorbieren. In dem Maße in dem die Oberfläche der Baumwolle von Tensid besetzt wird, wird das Polymer allerdings auch wieder verdrängt, jedoch werden die Aggregate weiterhin in die Oberfläche eingebaut, wahrscheinlich aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit dem Tensid selbst.

Prinzipiell kann die Polymeradsorption durch Tenside beeinflusst werden, weil entweder das Polymer durch das Tensid von der Oberfläche abgelöst wird, sich also Polymer-Tensid Komplexe in der Lösung mit einem niedrigeren chemischen Potential bilden, weil

das Tensid die Oberfläche modifiziert und dabei entweder die Polymeradsorption erleichtert oder das Polymer von der Oberfläche verdrängt. Welcher dieser Fälle vorliegt ist aufgrund von Adsorptionsmessungen nicht ohne weiteres zu entscheiden. Zusammen mit FLCS (Kapitel 4.3.2) und ITC Messungen (Kapitel 4.2) ergibt sich aber ein recht konsistentes Bild. Aller Wahrscheinlichkeit nach spielen alle diese Effekte eine gewisse Rolle. Besonders Nio sorgt dafür, dass die Adsorption von Alginat und MHEC deutlich eingeschränkt wird, was wahrscheinlich auf Verdrängung von der Oberfläche zurückzuführen ist, da mit ITC keine Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten festgestellt werden kann. Dabei ist auffällig, dass es mehr LAS benötigt als nichtionisches Tensid oder Tensidmischung um einen Effekt zu erzielen. Tatsächlich liegt die cmc von LAS bei etwa 0.7 g/kg, während die des nichtionischen Tensids bei etwa 0.02 g/kg liegt. Damit sind alle Messungen mit dem nichtionischen Tensid jenseits der cmc erfolgt, während beim LAS nur die Messreihe mit 1 g/kg Tensid über der cmc liegt. Selbst wenn keine Wechselwirkung der beiden Komponenten in der Lösung vorliegt, so zeigen Tensidadsorptionsisothermen häufig doch einen Verlauf, der mit der cmc in der Lösung dahingehend verbunden ist, dass das Plateau der Adsorptionsisotherme etwa bei der gleichen Konzentration erreicht wird [101, 137] weswegen ab dieser Konzentration auch die Verdrängung des Polymers von der Oberfläche am besten funktionieren sollte.

Tabelle 8.1: Zusammenfassung der Anpassungsparameter der Adsorption der Polymere an Gleichung 7.23 mit verschiedenen LAS Konzentrationen.

Polymer	c(LAS) [g/kg]	Γ_{max} [mg/g]	K_1 [kg/g]	K_2 [$(kg/g)^{n-1}$]	n
JR 400	0	5.5	11	44	2.7
JR 400	0.1	3.4	6.3	920	5
JR 400	1	0	-	-	-
Alginat	0	5.6	15	15	8.7
Alginat	0.1	3.7	4.9	0.43	6.8
Alginat	0.5	3.3	0.87	2.4	5.3
Alginat	1	1.5	4.6	22	4.2
Alginat	1.5	2.6	5.2	0.85	3.4
CMC	0	0	-	-	-
CMC	0.1	0	-	-	-
CMC	0.5	0	-	-	-
CMC	1	0.92	500	12	5.2
MHEC	0	1.6	180	19	4.3
MHEC	0.1	2.6	5.1	21	3.9
MHEC	0.5	2.4	4.7	24	3.9
MHEC	1	0.76	5.3	28	2.3
MHEC	1.5	0	-	-	-

Tabelle 8.2: Zusammenfassung der Anpassungsparameter der Adsorption der Polymere an Gleichung 7.23 mit verschiedenen Nio Konzentrationen.

Polymer	c(Nio) [g/kg]	Γ_{max} [mg/g]	K_1 [kg/g]	K_2 [$(kg/g)^{n-1}$]	n
JR 400	0	5.5	11	44	2.7
JR 400	0.1	6.4	6.1	31	2.5
JR 400	0.5	5.3	11	390	4
JR 400	1	8	9.7	2700	5.4
JR 400	1.5	6.5	14	14	2.7
Alginat	0	5.6	15	15	8.7
Alginat	0.1	1.6	1	5.5	50
Alginat	0.5	2.6	4.9	4.1	8.2
Alginat	1	1.3	4.3	21	5.3
CMC	0	0	-	-	-
CMC	0.1	0.37	9	1.5	1.3
CMC	0.5	0.8	8.7	35	3.3
CMC	1	0.6	12000	3900	6.3
MHEC	0	1.6	180	19	4.3
MHEC	0.1	0	-	-	-
MHEC	0.5	0	-	-	-
MHEC	1	0	-	-	-

Tabelle 8.3: Zusammenfassung der Anpassungsparameter der Adsorption der Polymere an Gleichung 7.23 mit verschiedenen LAS/Nio Konzentrationen.

Polymer	c(LAS/Nio) [g/kg]	Γ_{max} [mg/g]	K_1 [kg/g]	K_2 [$(kg/g)^{n-1}$]	n
Alginat	0	5.6	15	15	8.7
Alginat	0.1	4.4	2.8	2.1	3.3
Alginat	0.5	4.2	4.7	1.1	6.1
Alginat	1	3.9	4.7	19	5.6
CMC	0	0			
CMC	0.1	1.1	51	58	4.5
CMC	0.5	2	4.2	27	5.4
CMC	1	1	4.8	2.2	1.1
MHEC	0	1.6	180	19	4.3
MHEC	0.1	0.97	5.5	26	2.4
MHEC	0.5	1.3	14000	35	20
MHEC	1	0.3	890	270	5.3

Kapitel 9

Einfluss von pH-Wert und Wasserhärte auf die Polymeradsorption an Baumwolle

9.1 Einfluss des pH-Werts auf die Adsorption von Polymeren an Baumwolle

Es wurde der Einfluss des pH-Werts auf die Adsorption der Polymere an Baumwolle bei 40 °C untersucht. Die Baumwollkonzentration betrug stets 25 g/kg. Der gewünschte pH-Wert wurde mit NaOH bei der Präparation der Polymerlösungen eingestellt und nach der Zugabe der Baumwolle noch einmal kontrolliert. Der pH-Wert ist eine relevante Größe, da er die Ladung sowohl der Baumwolle als auch der Polyelektrolyten beeinflusst und daher davon auszugehen ist, dass er sich somit auch auf das Adsorptionsverhalten auswirkt.

Bei den sonstigen Messungen lag der pH Wert bei etwa 6 (also dem Wert von entionisiertem Wasser), die Polymere selbst hatten keinen großen Einfluss auf den pH Wert, weswegen der pH Wert mit kleinen Mengen NaOH eingestellt werden konnte und somit keine große zusätzliche Änderung der Ionenstärke auftritt.

9.1.1 JR 400

Der pH-Wert scheint im untersuchten Bereich keinen sonderlich signifikanten Einfluss auf die Adsorption von JR 400 zu haben (siehe Abbildung 9.1). Die Endwerte sind nahezu identisch, man kann lediglich einen etwas verzögerten Anstieg der Isotherme beobachten.

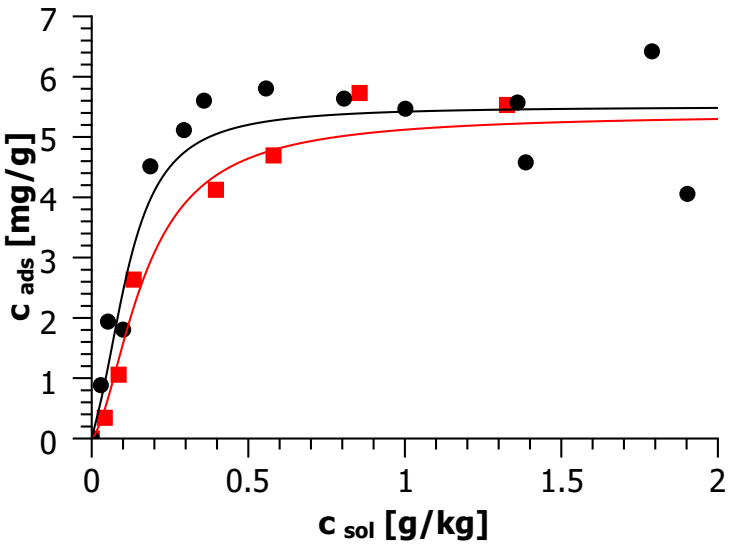

Abbildung 9.1: Adsorptionsisothermen von JR 400 an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einem pH-Wert von 6 (●) und 10 (■).

Prinzipiell sollte man meinen, dass die Adsorption eines positiv geladenen Polymers durch die Erhöhung der negativen Ladung an der Oberfläche gefördert wird, allerdings ist ab einer gewissen Menge Polymer die gegenseitige Abstoßung der Polymerketten der limitierende Faktor. Außerdem haben ζ-Potential Messungen von unterschiedlich behandelter Baumwolle in Abhängigkeit vom pH-Wert gezeigt, dass sich das Potential im pH-Bereich von 6 bis 10 kaum ändert [124].

9.1.2 Negativ geladene Polyelektrolyte

Unabhängig vom pH-Wert wird CMC praktisch nicht an der Oberfläche adsorbiert (nicht gezeigt). Die Adsorption von Alginat wird durch eine Erhöhung des pH-Werts signifikant reduziert (Abbildung 9.2). Bei einem pH-Wert von 10 wird praktisch kein Alginat adsorbiert.

Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen, da eine Erhöhung der negativen Ladungsdichte an der Oberfläche zu einer verstärkten Abstoßung der ebenfalls negativen Polymerketten führen sollte.

9.1.3 MHEC

Erhöht man den pH-Wert wird die Adsorption von MHEC deutlich reduziert, die zweistufige Form der Isotherme bleibt jedoch erhalten (Abbildung 9.3).

Es ist auf den ersten Blick etwas überraschend, dass die Adsorption eines neutralen

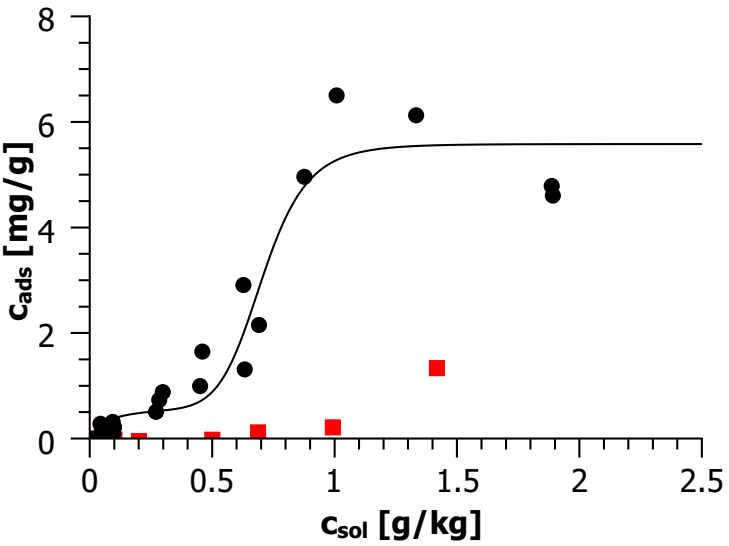

Abbildung 9.2: Adsorptionsisothermen von Alginat an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einem pH-Wert von 6 (●) und 10 (■).

Polymers durch den pH-Wert relativ stark beeinflusst wird. Zu einem guten Teil ist der Effekt aber wahrscheinlich auf eine Änderung der Oberflächenladung zurückzuführen, da unbehandelte Baumwolle einige Säuregruppen an ihrer Oberfläche hat und sich damit ihr ζ-Potential ändert [124]. Weiterhin ist es eine ungünstige Situation, die Ladungen an der Oberfläche in räumlicher Nähe zu Bereichen mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstanten, wie etwa den Polymersegmenten zu haben, weswegen auch die Adsorption neutraler Polymere durch einen erhöhten ph-Wert negativ beeinflusst werden sollte.

9.1.4 Zusammenfassung

Der pH-Wert beeinflusst die Polymeradsorption in nicht unerheblichem Maße. Negativ geladene Polymere werden bei höherem pH deutlich schwächer adsorbiert und auch die Adsorption neutraler Polymere wird deutlich negativ beeinflusst. Im Gegensatz dazu bleibt die Adsorption des kationischen JR 400 weitestgehend unbeeinflusst und nimmt nicht wie erwartet zu. Da das ζ-Potential von Baumwolle im untersuchten Bereich nicht deutlich variiert [124], sondern konstant, abhängig von der Vorbehandlung bei etwa -10 mV liegt, ist die Ursache für Änderungen im Adsorptionsverhalten wohl eher in einer Änderung des Verhaltens der Polymere zu suchen.

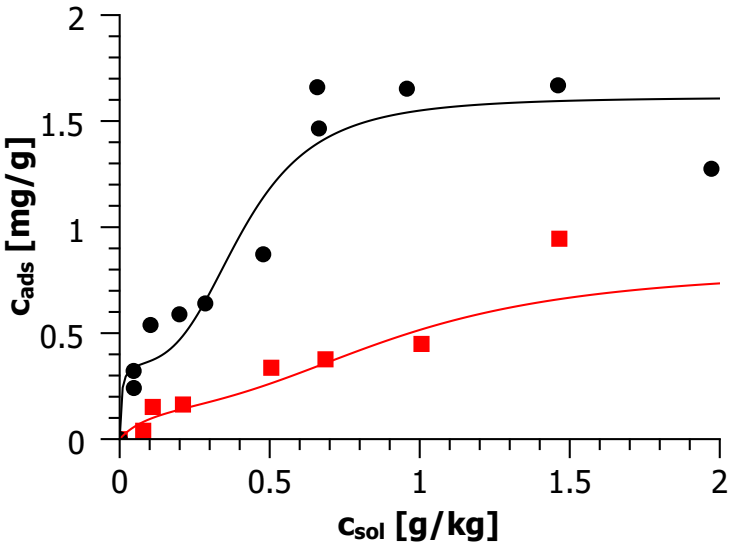

Abbildung 9.3: Adsorptionsisothermen von MHEC an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einem pH-Wert von 6 (●) und 10 (■).

Tabelle 9.1: Zusammenfassung der Anpassungsparameter der Adsorption der Polymere an Gleichung 7.23 bei verschiedenen pH-Werten.

Polymer	pH	Γ_{max} [mg/g]	K_1 [kg/g]	K_2 [kg/g]$^{n-1}$	n
JR 400	6	5.5	11	44	2.7
JR 400	10	10	3.0	1.9	0.33
Alginat	6	5.6	15	15	8.7
Alginat	10	0	-	-	-
CMC	6	0	-	-	-
CMC	10	0	-	-	-
MHEC	6	1.6	180	19	4.3
MHEC	10	0.81	7.2	1.2	3.6

Tabelle 9.2: Zusammenfassung der Anpassungsparameter der Adsorption von PEG-b-PDMAEMA an Gleichung 7.23 bei verschiedenen pH-Werten.

Polymer	pH	Γ_{max} $[mg/g]$	$K_1(1+K_2)$ $[kg/g]$	n
PEG-b-PDMAEMA	6	5.6	84	1
PEG-b-PDMAEMA	8	2.3	9.9	1
PEG-b-PDMAEMA	10	2.8	6.1	1

9.1.5 PEG-b-PDMAEMA

PEG-b-PDMAEMA ist ein Diblockcopolymer mit einem hydrophilen Block (PEG, Polyethylenglykol) und einem (abhängig vom pH-Wert) kationischen oder ebenfalls hydrophilen Block (PDMAEMA, Polydimethylaminoethylmethacrylat). Bei ausreichend niedrigen pH Werten kann der Stickstoff protoniert werden. Daher wurde zunächst eine pH-Titration durchgeführt um den Umschlagspunkt zu ermitteln. Titration von PEG-b-PDMAEMA aus basischer Lösung gegen HCl (siehe Abbildung 9.4) zeigt einen Umschlagspunkt um pH 8.5, bei niedrigeren pH Werten sollte das Polymer also protoniert und damit positiv geladen sein, was sich auch im Adsorptionsverhalten niederschlagen sollte.

Tatsächlich hat der pH-Wert hat einen signifikanten Einfluss auf die Adsorption von PEG-b-PDMAEMA. Bei einem pH-Wert von 6 wird das Polymer schon bei kleinen Polymerkonzentrationen in der Lösung stark adsorbiert und die Isotherme erreicht schnell ein Plateau. Erhöht man den pH-Wert auf 8 oder 10, kann eine deutliche Reduktion der Adsorption festgestellt werden, wobei kein signifikanter Unterschied zwischen einem pH-Wert von 8 und 10 besteht. Die Isothermen lassen sich mit der Langmuirgleichung beschreiben. Tatsächlich ist es auffällig, dass das Adsorptionsverhalten bei pH 6 dem des kationischen JR 400 ähnelt, während bei höherem pH die Plateauwerte der Adsorption eine Größe haben, die mit der des neutralen MHEC vergleichbar ist. Über den pH-Wert lässt sich also kontrollieren, ob sich PEG-b-PDMAEMA wie ein kationisches oder ein neutrales Polymer verhält. Interessant ist auch, dass sich das Adsorptionsverhalten jenseits des Umschlagspunkts nicht mehr sonderlich stark ändert, das Verhalten also im Wesentlichen durch die Aufladung der Polymerketten bestimmt ist.

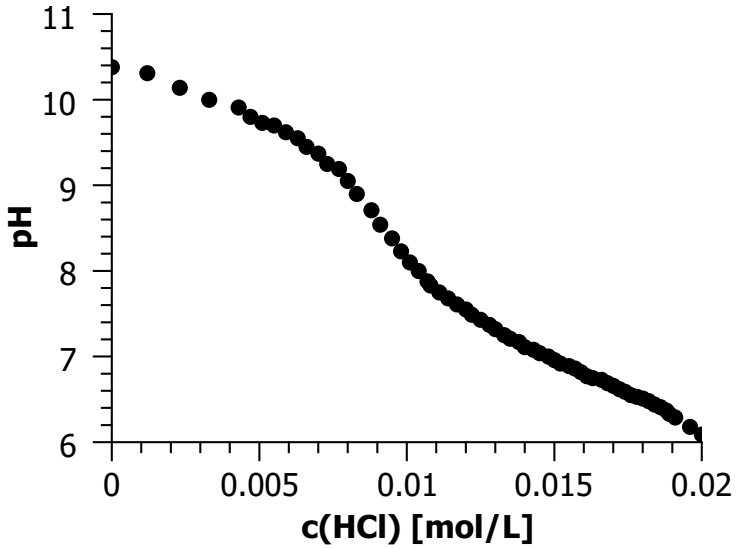

Abbildung 9.4: Titrationskurve von 0.1 g PEG-b-PDMAEMA gegen 0.025 mol/L HCl nach vorheriger Zugabe von NaOH zur vollständigen Deprotonierung.

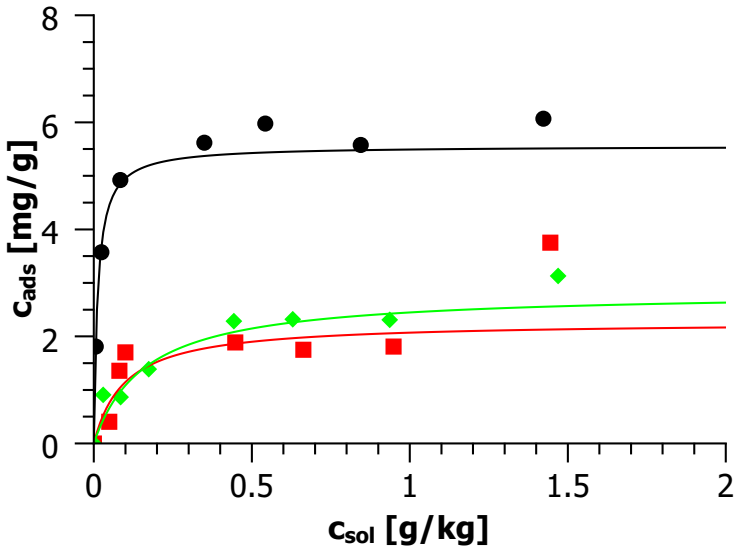

Abbildung 9.5: Adsorptionsisothermen von PEG-b-PDMAEMA an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einem pH-Wert von 6 (•), 8 (■) und 10 (♦).

9.2 Einfluss der Wasserhärte auf die Adsorption von Polymeren an Baumwolle

Die Wasserhärte ist ein weiterer Faktor, der die Polymeradsorption beeinflussen kann und von praktischem Interesse ist, da die Härte des Leitungswassers recht starken regionalen Schwankungen ausgesetzt ist. In den folgenden Versuchsreihen wurde $CaCl_2$ als zusätzliche Komponente verwendet, um die gewünschte Wasserhärte zu erzeugen. Ein Grad deutscher Härte (°dH) entspricht dabei 0.1783 mmol/L $CaCl_2$. Alle Isothermen wurden bei 40 °C und einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg Lösung aufgenommen.

9.2.1 JR 400

Der Einfluss der Wasserhärte auf die Adsorption von JR 400 scheint nicht sonderlich ausgeprägt zu sein (Abbildungen 9.6 und 9.7). Die Form der Isothermen bleibt unbeeinflusst. Kleinere Mengen $CaCl_2$ haben praktisch keinen Einfluss, größere Mengen reduzieren die maximal adsorbierbare Polymermenge allerdings recht deutlich. Zieht man in Betracht, dass die Adsorption von JR 400 zu erheblichen Teilen auf attraktiver elektrostatischer Wechselwirkung beruht ist ein solches Verhalten erwartbar, da die Ladungen durch das Salz abgeschirmt werden und Adsorption so unterdrückt wird. Allerdings wäre es auch denkbar gewesen, dass die ebenfalls reduzierte gegenseitige Abstoßung der Polymerketten untereinander dafür sorgt, dass sich an der Grenzfläche eine dickere Polymerschicht bilden kann, was aber offenbar nicht der Fall ist.

9.2.2 Alginat

Der Einfluss der Wasserhärte auf die Adsorption von Alginat ist deutlich ausgeprägter als bei JR 400 (Abbildungen 9.8 und 9.9). In jedem Fall wird die Adsorption bei kleineren Polymerkonzentration stark begünstigt. Bei kleineren Wasserhärten wird auch Γ_{max} deutlich größer. Bei großen Wasserhärten tritt allerdings ein anderer Effekt in den Vordergrund. Bei mittleren Polymerkonzentrationen wird die Polymeradsorption zunächst gehemmt um dann bei einem ähnlichen Endwert anzugelangen wie beim System ohne zusätzliche Wasserhärte. Dieses Verhalten kann als Wechselspiel zwischen zwei Effekten verstanden werden. Einerseits wird die Abstoßung des negativ geladenen Polymers von der ebenfalls negativ geladenen Baumwolloberfläche unterdrückt, andererseits bindet das Calcium auch am Alginat in der Lösung. Diese Komplexe können dann schlechter an der

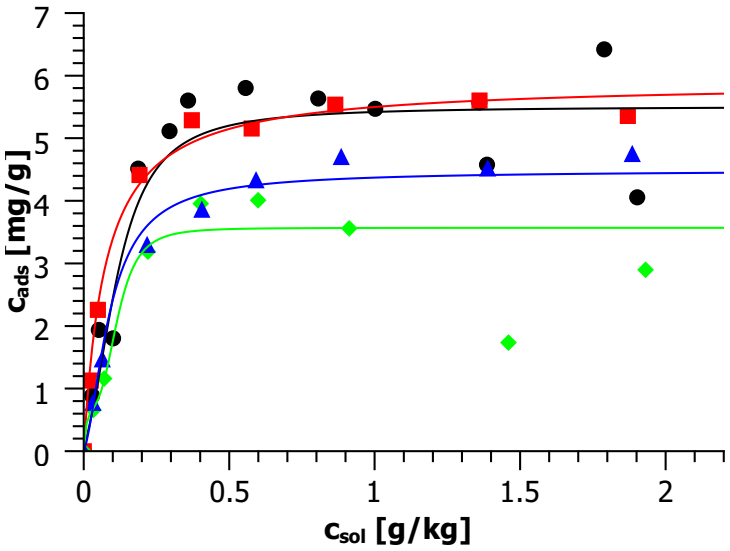

Abbildung 9.6: Adsorptionsisothermen von JR 400 an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer Wasserhärte von 0 °dH (●), 1 °dH (■), 6 °dH (♦) und 8 °dH (▲).

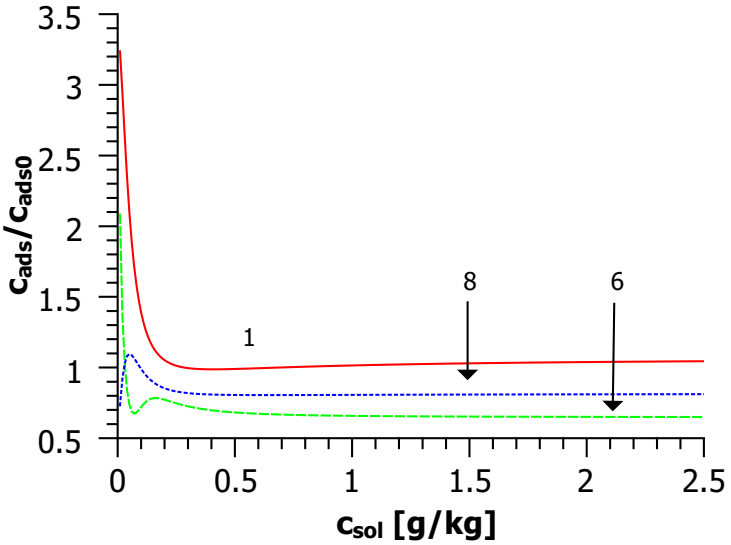

Abbildung 9.7: Adsorbierte Polymermenge bei gegebener Wasserhärte geteilt durch die adsorbierte Polymermenge ohne zusätzliche Wasserhärte für JR 400 bei einer Wasserhärte von 1 (–), 6 (- -) und 8 (· · ·) °dH.

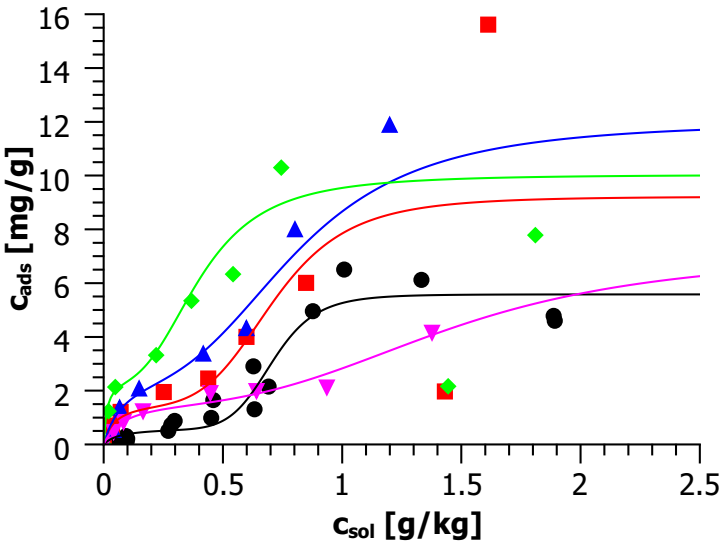

Abbildung 9.8: Adsorptionsisothermen von Alginat an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer Wasserhärte von 0 °dH (●), 1 °dH (■), 2 °dH (♦), 3 °dH (▲) und 16 °dH (▼).

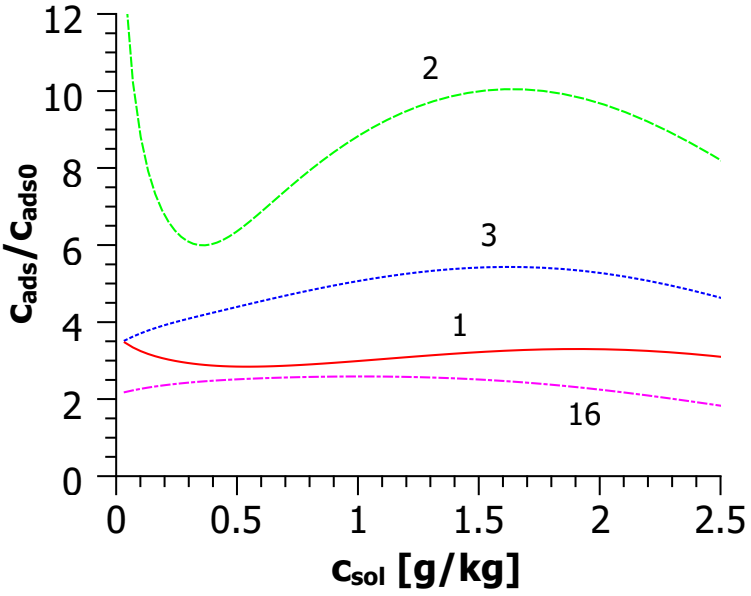

Abbildung 9.9: Adsorbierte Polymermenge bei gegebener Wasserhärte geteilt durch die adsorbierte Polymermenge ohne zusätzliche Wasserhärte für Alginat bei einer Wasserhärte von 1 (–), 2 (- -), 3 (· · ·) und 16 -·-°dH.

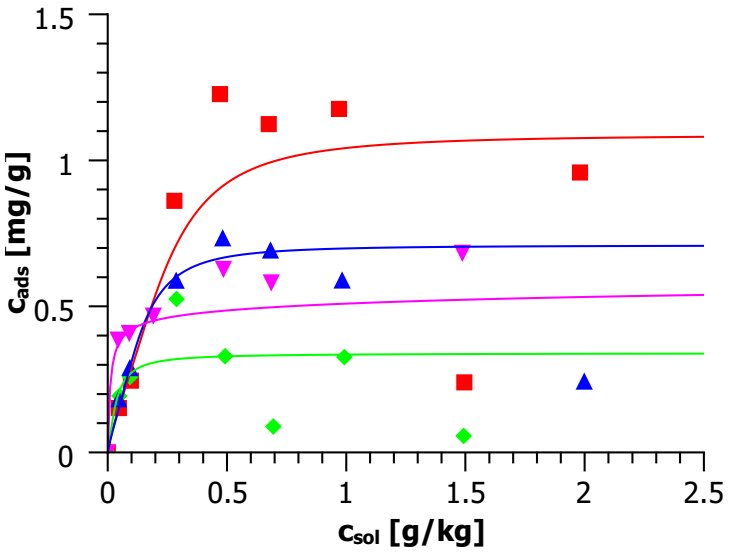

Abbildung 9.10: Adsorptionsisothermen von CMC an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer Wasserhärte von 1 °dH (■), 1.5 °dH (♦), 2 °dH (▲) und 3 °dH (▼).

Baumwolle adsorbieren als das nackte Polymer.

9.2.3 CMC

Durch Zugabe von $CaCl_2$ werden messbare Mengen CMC an Baumwolle adsorbiert. Schon kleine Mengen sind ausreichend, allerdings bleibt auch so die adsorbierte Menge am unteren Rand des Messbaren (Abbildungen 9.10). Die Form der Isothermen ist in jedem Fall ähnlich. Die Adsorption erfolgt in einem Schritt. Es ist schwer einen Trend in den Daten zu erkennen. Wenn etwas $CaCl_2$ zugegeben wurde scheint es keine sonderlich großen systematischen Unterschiede mehr zu geben. Man muss sich auch darüber im Klaren sein, dass die gezeigten Messungen im Rahmen des Fehlers in der Plateauregion alle etwa den gleichen Wert haben. Während des Anstiegs bei kleinen Polymerkonzentrationen kann man kaum einen Unterschied zwischen den Messreihen erkennen. Gibt man mehr Salz hinzu wird kein Polymer adsorbiert. Bei einer Härte von 5 °dH wird ist keine Polymeradsorption mehr messbar (Messung nicht abgebildet).

9.2.4 MHEC

Der Einfluss der Wasserhärte auf die Adsorption von MHEC ist ausgeprägter als es vielleicht für ein neutrales Polymer zu erwarten gewesen wäre (Abbildungen 9.11) und 9.12. Zum einen wird die maximal adsorbierbare Menge Γ_{max} gesteigert. Die Steigerung

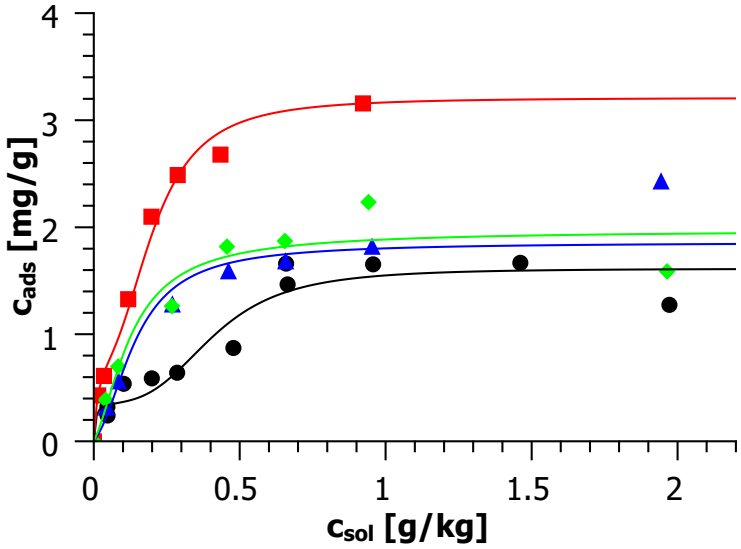

Abbildung 9.11: Adsorptionsisothermen von MHEC an Baumwolle bei 40 °C, einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg und einer Wasserhärte von 0 °dH (●), 1 °dH ■, 2 °dH ♦und 3 °dH (▲).

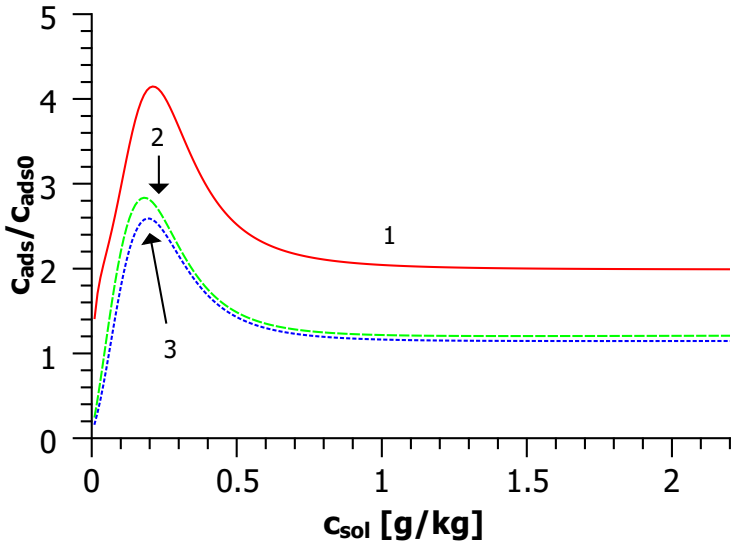

Abbildung 9.12: Adsorbierte Polymermenge bei gegebener Wasserhärte geteilt durch die adsorbierte Polymermenge ohne zusätzliche Wasserhärte für MHEC bei einer Wasserhärte von 1 (–), 2 (- -) und 3 (· · ·) °dH.

durchläuft ein Maximum bei kleinen Wasserhärten. Gibt man mehr $CaCl_2$ hinzu sinkt Γ_{max} wieder auf Werte, die dem reinen Polymersystem ähnlich sind. Steigert man die Wasserhärte noch weiter, findet keine messbare Adsorption von MHEC mehr statt. Bei einer Wasserhärte von 5 °dH findet keine Adsorption mehr statt (in der Abbildung nicht gezeigt). Abgesehen davon ändert sich auch die Form der Adsorptionsisothermen. Während man für das reine Polymersystem noch einen Zweistufigen Verlauf erkennen kann, ist dies nicht mehr gegeben, sobald zusätzliches Salz hinzu gegeben wird. Dann erfolgt die Adsorption einstufig und schon bei kleineren Konzentrationen, wie man an dem Maximum in Abbildung 9.12 sehen kann. Die Lage des Maximums ändert sich kaum mit der Wasserhärte.

Zunächst ist es überraschend, dass die Adsorption des neutralen MHEC so stark von der Wasserhärte abhängt. Eine mögliche Erklärung für die Förderung der Polymeradsorption durch die Zugabe kleiner Salzmengen könnte darin bestehen, dass normalerweise (also ohne zusätzliches Salz) Regionen des Polymers mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstanten gezwungen sind, sich in der Nähe negativer Ladungen an der Baumwolle aufzuhalten. Bei leicht erhöhter Ionenstärke werden diese ungünstigen Wechselwirkungen abgeschirmt. Erhöht man die Salzkonzentration weiter, tritt eine Konkurenz um Plätze für die Adsorption an der Baumwolle in den Vordergrund.

9.2.5 Zusammenfassung

Abbildungen 9.13 und 9.14 fassen die maximal adsorbierbare Polymermenge bzw. die maximal adsorbierbare Polymermenge relativ zur maximal adsorbierbaren Polymermenge ohne $CaCl_2$ als Funktion der Wasserähnrte zusammen. Tabelle 9.3 fasst die mit 7.23 erhaltenen Anpassungsparameter zusammen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine leicht erhöhte Wasserhärte in jedem Fall der Adsorption der Polymere an Baumwolle nicht abträglich ist. Erhöht man die Wasserhärte allerdings weiter, so stellt man fest, dass die etwaigen positiven Effekte in den Hintergrund treten und wieder weniger Polymer adsorbiert wird, vermutlich aufgrund der Konkurenz zwischen Polymer und $CaCl_2$. Was CMC betrifft, so wird erst durch die Zugabe von Salz eine messbare Menge Polymer adsorbiert, tendenziell wird die adsorbierte Menge bei größeren Wasserhärten auch wieder reduziert. Bei Alginat und MHEC ändern die Adsorptionsothermen ihre Form, was als Hinweis darauf gedeutet werden kann, dass sich der Mechanismus der Adsorption ändert. Eine andere Erklärung wäre es anzunehmen, dass das zusätzliche Salz nur bei kleineren

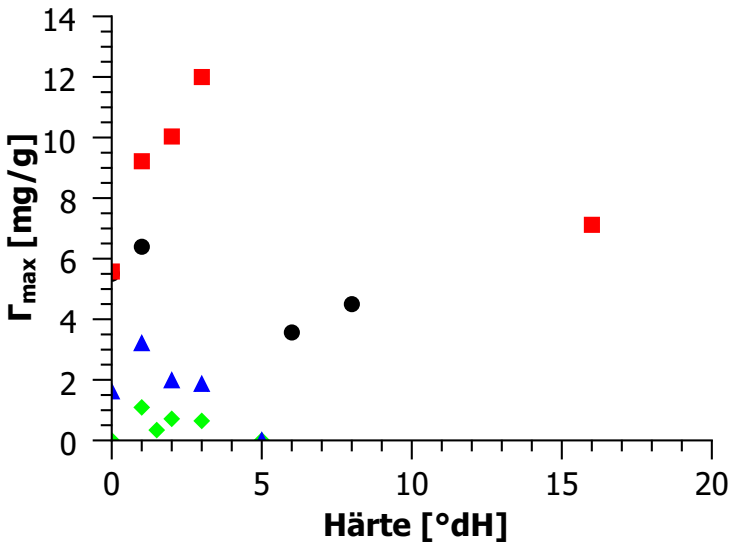

Abbildung 9.13: Γ_{max} als Funktion der Wasserhärte für JR 400 (●), Alginat (■), CMC (♦) und MHEC (▲).

Polymerkonzentrationen den Hauptbeitrag zur Ionenstärke liefert. Bei größeren Polymerkonzentrationen wird diese dann durch das Polymer selbst dominiert, was allerdings nur relevant ist, wenn eine veränderte Abstoßung zwischen Polymer und Baumwolle bzw. den Polymerketten an der Baumwolle und dem Polymer in der Lösung den entscheidenden Faktor darstellt. Weiterhin könnte sich die Struktur der Baumwolle selbst durch die Zugabe des Salzes ändern, was von SANS Messungen (Kapitel 6.2) aber nicht nahe gelegt werden konnte.

Die signifikantesten Änderungen von Γ_{max} sind bei Alginat zu beobachten, allerdings wird hier auch erst relativ spät ein Plateau in der adsorbierten Menge erreicht, weswegen sich Γ_{max} bei Alginat tendenziell etwas schwerer bestimmen lässt als bei den anderen Polymeren.

Weiterhin ist festzustellen, dass weder der pH-Wert noch die $CaCl_2$ Konzentration einen Einfluss auf die Schwellung der Baumwolle haben, der sich durch wiegen der Baumwollstücke messen ließe.

Tabelle 9.3: Zusammenfassung der Anpassungsparameter der Adsorption der Polymere an Gleichung 7.23 bei verschiedenen Wasserhärten.

Polymer	Härte [°dH]	Γ_{max} [mg/g]	K_1 [kg/g]	K_2 [(kg/g)$^{n-1}$]	n
JR 400	0	5.5	10	4e+01	2.7
JR 400	1	6.4	10	0.2	1.1
JR 400	6	3.6	100	1e+03	4.4
JR 400	8	4.5	5.0	2e+01	2
Alginat	0	5.6	15	15	8.7
Alginat	1	9.2	20	5	5.5
Alginat	2	10	70	1e+01	3.9
Alginat	3	12	10	2	4
Alginat	16	7.1	10	0.3	4.1
CMC	0	0	-	-	-
CMC	1	1.1	10	2e+01	3
CMC	1.5	0.34	5.0	2e+01	1.4
CMC	2	0.71	20	5e+01	2.9
CMC	3	0.64	100	0.7	1.5
CMC	5	0	-	-	-
MHEC	0	1.6	200	2e+01	4.3
MHEC	1	3.2	60	5e+01	3.5
MHEC	2	2	6	10	2.1
MHEC	3	1.9	5	20	2.4
MHEC	5	0	-	-	-

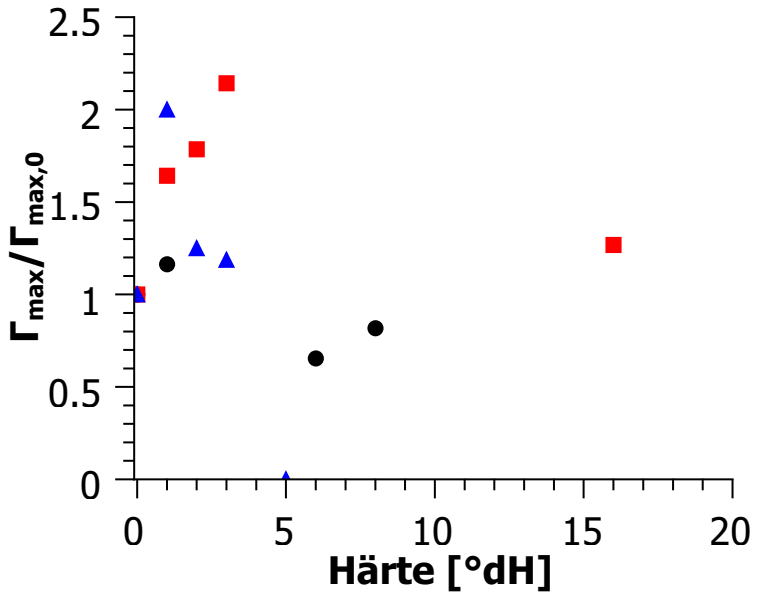

Abbildung 9.14: Quotient aus maximal adsorbierbarer Menge bei gegebener Wasserhärte und maximal adsorbierbarer Menge ohne $CaCl_2$ $\Gamma_{max}/\Gamma_{max,0}$ als Funktion der Wasserhärte für JR 400 ●, Alginat ■ und MHEC ▲.

Kapitel 10

Kinetik der Polymeradsorption

Es wurde die Adsorptionskinetik der Polymere an Baumwolle bei 40 °C und einer Baumwollkonzentration von 25 g/kg untersucht. Zunächst wurden verschiedene Versuchsbedingungen getestet, nämlich die Art der Vorbehandlung der Baumwolle und die Art des Rührers. Als Alternativen wurden zum einen ein KPG-Rüher zum anderen ein Magnetrührer verwendet.

10.1 Variation der Messbedingungen

Zunächst wurden Vorversuche unternommen, um festzustellen ob und wie die Systeme auf eine Variation einiger Messbedingungen reagieren.

Es ist denkbar, dass es einen Effekt hat, ob die Baumwolle schon vor der Messung aufgequollen ist oder trocken in die Lösung gegeben wird. Der Vorgang der Benetzung der Baumwolle selbst sollte auch einige Zeit in Anspruch nehmen und somit die Kinetik der Adsorption überlagern.

Außerdem ist anzunehmen, dass die Art und Geschwindigkeit des Rührens einen Einfluss auf die Geschwindigkeit hat.

Wie man Abbildung 10.1 sieht, scheint die genaue Vorbehandlung der Probe keine sonderlich große Rolle zu spielen. Lediglich bei der Verwendung von trockener Baumwolle ist ein relativ starker Unterschied zu beobachten. Die Adsorption verläuft langsamer, wie auch zu erwarten war, da der Stoff erstmal aufquellen muss. Allerdings ist der Endwert unabhängig von der Behandlung weitestgehend identisch.

Mit einem KPG-Rührer verläuft der Prozess etwas schneller als mit einem Magnetrührer, allerdings ist der Unterschied nicht sonderlich ausgeprägt. Rührt man hingegen überhaupt nicht, verlangsamt sich der Prozess sehr deutlich. Während sowohl mit einem Ma-

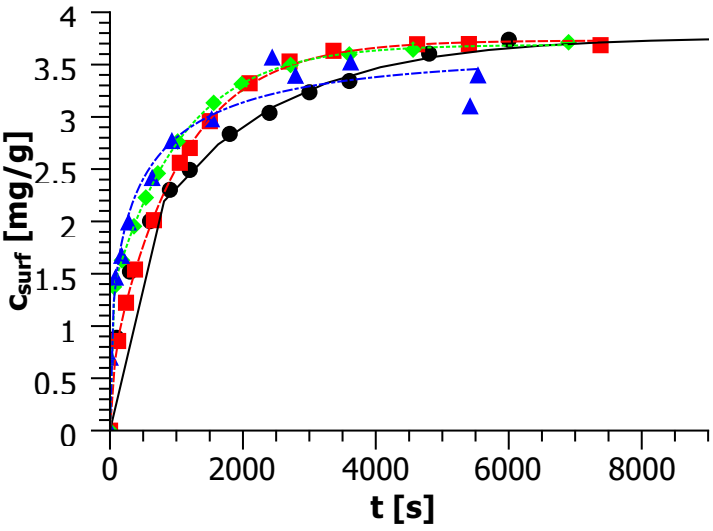

Abbildung 10.1: Kinetik der Adsorption von 0.1 g/L JR 400 bei 40 °C bei verschiedenen Reaktionsbedingungen: • trockene Baumwolle , Magnetrührer; ■ Baumwolle vorgequollen, sofort alles zusammengegeben, Magnetrührer; ♦Baumwolle vorgequollen, zuerst Wasser zur Polymerlösung gegeben, Magnetrührer; ▲Baumwolle vorgequollen, zuerst Wasser zur Polymerlösung gegeben, KPG-Rührer (240 U/min), Anpassungen: zwei e-Funktionen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen sind nicht sonderlich ausgeprägt, lediglich die Messung mit trockener Baumwolle läuft etwas langsamer ab.

gnetrührer als auch mit einem KPG-Rührer nach etwas mehr als einer Stunde ein Plateau erreicht wird, dauert der Vorgang ohne Rühren etwa einen Tag, wie Abbildung 10.2 zeigt. Allerdings ist auch hier der Endwert identisch. Die Ähnlichkeit der Geschwindigkeiten unabhängig von der Rührmethode legt den Schluss nahe, dass die Rührgeschwindigkeit nur bis zu einem gewissen Grenzwert eine Rolle spielt und danach konstant bleibt. Somit wären die ermittelten Zeiten tatsächlich Eigenschaften der gemessenen Systeme. Und die Plateaus Gleichgewichtswerte.

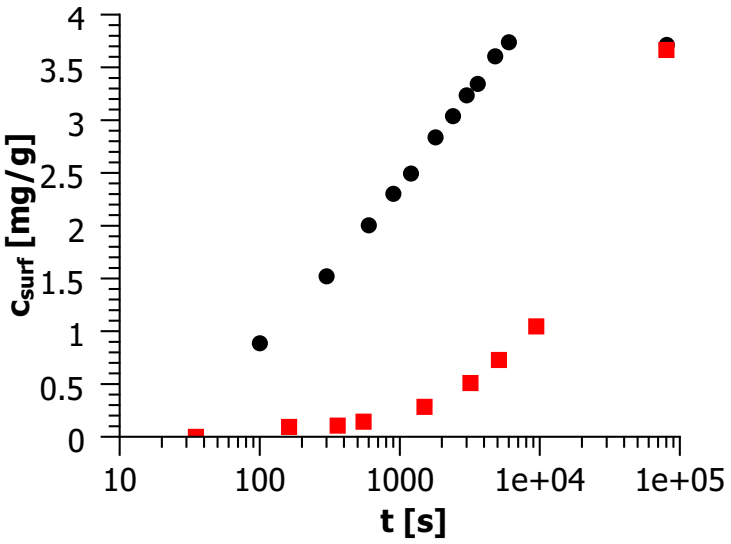

Abbildung 10.2: Kinetik der Adsorption von 0.1 g/L JR 400 bei 40 °C bei verschiedenen Reaktionsbedingungen: ● trockene Baumwolle , Magnetrührer; ■ Baumwolle vorgequollen, sofort alles zusammengegeben, kein Rührer. Ohne Rühren ist die Adsorption deutlich langsamer, der Endwert bleibt aber gleich.

10.2 Kinetik der Polymeradsorption bei verschiedenen Polymerkonzentrationen

Die Adsorptionskinetik der verschiedenen Polymere wurde bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen gemessen. Die Daten zeigen zwar keinen reinen monoexponentiellen Verlauf, lassen sich aber mit einem Stretched Exponential in der Form

$$c_{surf}(t) = -c_{surf}(\infty)\exp(-(t/\tau)^{\beta}) + c_{surf}(\infty) \tag{10.1}$$

darstellen. Diese Funktion entspricht einer Verteilung von Exponentialfunktionen mit der Verteilungsfunktion $\rho(\tau) = -\frac{1}{\pi\tau}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{-1^k}{k!}\sin(\pi\beta k)\Gamma(\beta k+1)\tau^{\beta k}$, mit der Γ-Funktion $\Gamma(x)$. Die mittlere Zeit ist dann durch $\tau_{av} = \int_0^{\infty}\exp(-(t/\tau)^{\beta})\,dt = \frac{\tau}{\beta}\Gamma(\frac{1}{\beta})$ gegeben [83]. Wenn β also kleiner wird, wird die Verteilung breiter und τ_{av} bei gegebenem τ sehr viel größer. Zusätzlich ist die $\frac{1}{e}$-Zeit (charakteristische Zeit) angegeben, also die Zeit nach der 63 % der Adsorption erfolgt sind, da häufig die Adsorption zu schnell war, als dass es möglich gewesen wäre, mit der Zeitauflösung des Experiments ausreichend schnell Daten für eine verlässliche Anpassung aufzunehmen.

Man sollte beachten, dass es nicht möglich ist, eine Unterscheidung zwischen eigentlicher Adsorption und einem Austausch des reinen Wasser in der geschwollenen Baumwolle gegen Polymerlösung zu treffen. Man hätte hoffen können, dass beide Vorgänge dafür sorgen, dass man zwei deutlich unterschiedliche Zeiten sehen kann, was aber nicht der Fall ist.

Abgesehen vom JR 400 ist die zeitliche Auflösung leider zu schlecht um die Kinetik gut verfolgen zu können. Allerdings ist auch diese Erkenntnis interessant, legt sie doch nahe, dass der Adsorptionsmechanismus von JR 400 grundlegend anders ist als derjenige der anderen Polymere. Im Gegensatz zu den anderen Polymeren ist JR 400 positiv geladen und kann deswegen wahrscheinlich tiefer in die Struktur der negativ geladenen Baumwolle eindringen, was auch die SANS Messungen an Baumwolle nahe legen (siehe Kapitel 6.2). Dieses Eindringen ist wahrscheinlich ein deutlich langsamerer Vorgang, sorgt aber auch dafür, dass der Endwert der Adsorption deutlich größer ist als bei den anderen Polymeren. Die Zeitkonstanten liegen, unabhängig von der Ausgangskonzentration bei einigen 100 s und der Stretchparameter β ist jeweils deutlich kleiner als 1, die Kurve ist also deutlich breiter als eine einfache Exponentialfunktion, möglicher Weise ein Hinweis auf die stark polydisperse Natur des Polymers (Abbildung 10.3).

Die Adsorption von Alginat ist bei kleinen Anfangskonzentrationen deutlich weniger ausgeprägt als die von JR 400 und erst bei relativ großen Anfangskonzentrationen werden beträchtliche Mengen Polymer adsorbiert (Abbildung 10.4). Interessant ist, dass bei 0.1, 0.2 und 0.5 g/kg der Endwert der Adsorption mehr oder weniger umgehend erreicht wird, bei 1 g/kg aber eine viel langsamere Kinetik beobachtet werden kann. Alginat wird schon bei vergleichsweise kleinen Konzentrationen recht viskos, möglicherweise ist die Verlangsamung der Kinetik darauf zurückzuführen.

Auch die Adsorption von CMC erfolgt mehr oder weniger sofort (Abbildung 10.5). Dadurch, dass nur wenig adsorbiert wird, sind die Werte auch mit beträchtlichen Fehlern versehen. So weit aus den vorliegenden Daten erkennbar, ist ein Plateau für die maximal adsorbierbare Menge schon bei 0.2 g/kg erreicht. Bei einem g/kg ist die relative Änderung der Konzentration so klein, dass keine Aussage getroffen werden kann, die Daten schwanken um den Nullpunkt, was auf das schnelle Anwachsen der Fehler der Messung bei der Bestimmung aus der Lösung zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 7.1.3).

Das Verhalten von MHEC ähnelt dem von CMC (Abbildung 10.6). Die Adsorption ist nur schwach ausgeprägt und auch hier ist die relative Änderung der Konzentration zu klein, als dass man bei der höchsten Anfangskonzentration vernünftige Werte erhalten würde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass positive Ladungen einen starken Einfluss auf die Polymeradsorption an Baumwolle haben, allerdings ist die Adsorption des neutralen MHEC nicht deutlich stärker als die des negativen CMC und sogar deutlich schwächer als die von Alginat. Es ließe sich spekulieren, dass es bei nicht zu hoher Ladungsdichte am Polymer wie an der Oberfläche den Ladungen ohne größere Schwierigkeiten möglich ist, sich gegenseitig zu vermeiden und trotzdem adsorbiert zu bleiben, etwa in einer Art Loop-Konformation, wie sie auch schon für die Adsorption von Polymeren an flachen Oberflächen vorgeschlagen wurde [98].

Es sei darauf hingewiesen, dass hier anders als bei den statischen Messungen nicht c_{ads} angegeben ist, sondern c_{surf}, die Werte sind also nicht korrigiert, um den Schwelleffekt der Baumwolle zu kompensieren. Die bei den Kinetikmessungen erhaltenen Endwerte fügen sich recht gut in die aus den statischen Messungen erhaltenen Adsorptionsisothermen ein, wie ein Vergleich von Abbildung 10.7 und 10.8 zeigt.

Tabelle 10.1 fasst die aus den Daten der Kinetik mit Hilfe einer Anpassung mit einem Stretched Exponential und die charakteristische Zeit zusammen. Die zeitliche Auflösung des Experiments war meistens zu schlecht um sonderlich genaue Werte zu erhalten. JR

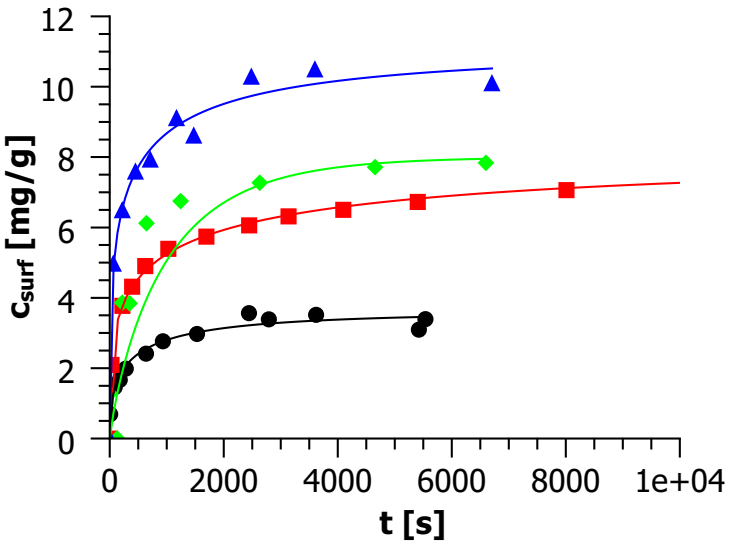

Abbildung 10.3: Adsorptionskinetik von JR 400 bei 40 °C und verschiedenen Konzentrationen; • 0.1 g/kg, ■0.2 g/kg, ♦0.5 g/kg, ▲1 g/kg

400 hat charakteristische Zeiten von einigen 100 s, ebenso Alginat bei einer Anfangskonzentration von 1 g/kg, sonst war die zeitliche Auflösung des Experiments zu schlecht und man kann lediglich feststellen, dass die charakteristischen Zeiten unter einer Minute liegen.

Bei einigen Messreihen insbesondere bei MHEC und CMC (Abbildungen 10.6 und 10.5) fällt auf, dass scheinbar zunächst mehr, dann wieder weniger Polymer adsorbiert ist. Eine schlüssige Erklärung kann hier nicht geliefert werden.

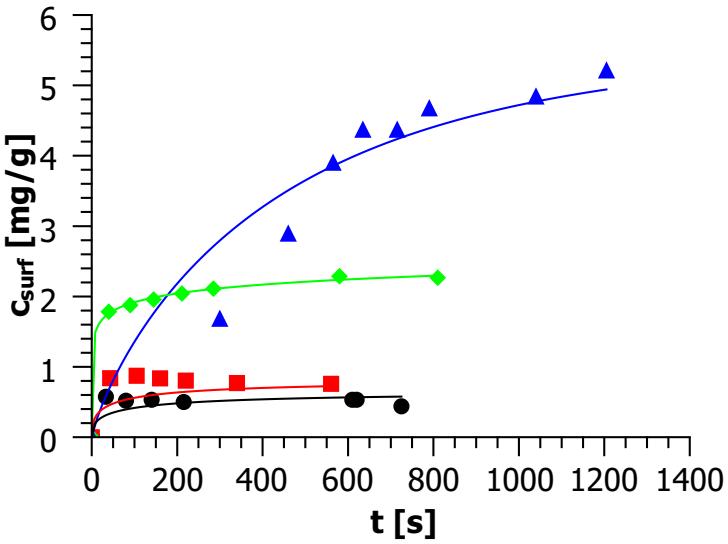

Abbildung 10.4: Adsorptionskinetik von Alginat bei 40 °C und verschiedenen Konzentrationen; • 0.1 g/kg, ■0.2 g/kg, ♦0.5 g/kg, ▲1 g/kg

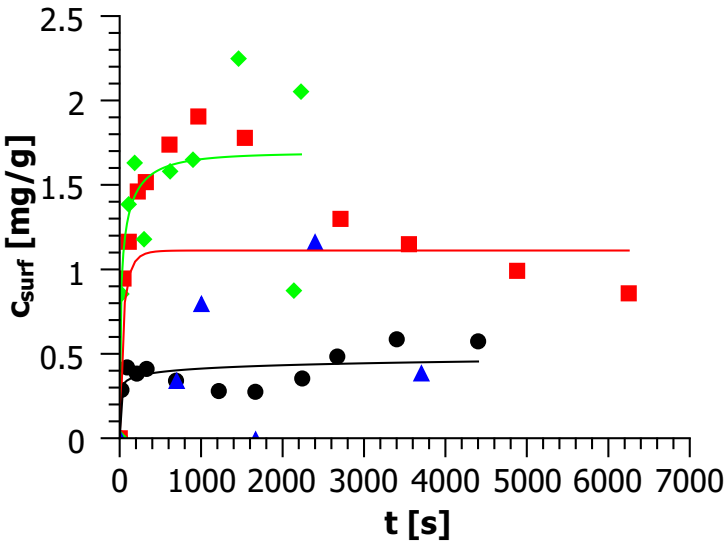

Abbildung 10.5: Adsorptionskinetik von CMC bei 40 °C und verschiedenen Konzentrationen; • 0.1 g/kg, ■0.2 g/kg, ♦0.5 g/kg, ▲1 g/kg

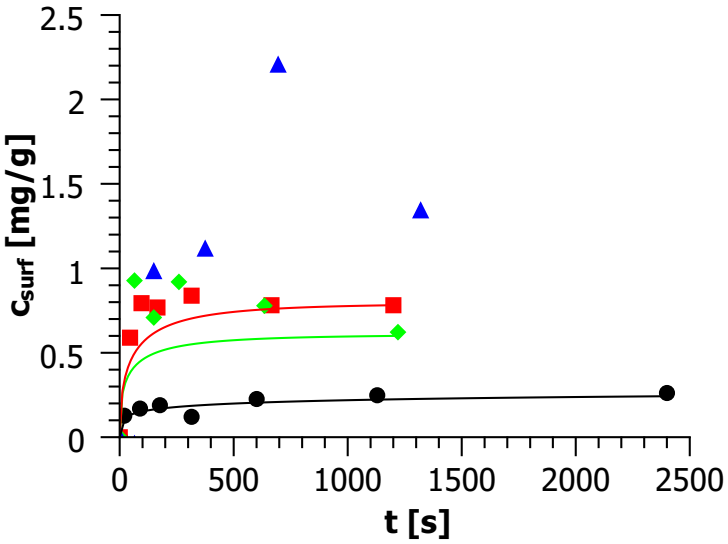

Abbildung 10.6: Adsorptionskinetik von MHEC bei 40 °C und verschiedenen Konzentrationen; • 0.1 g/kg, ■0.2 g/kg, ♦0.5 g/kg, ▲1 g/kg

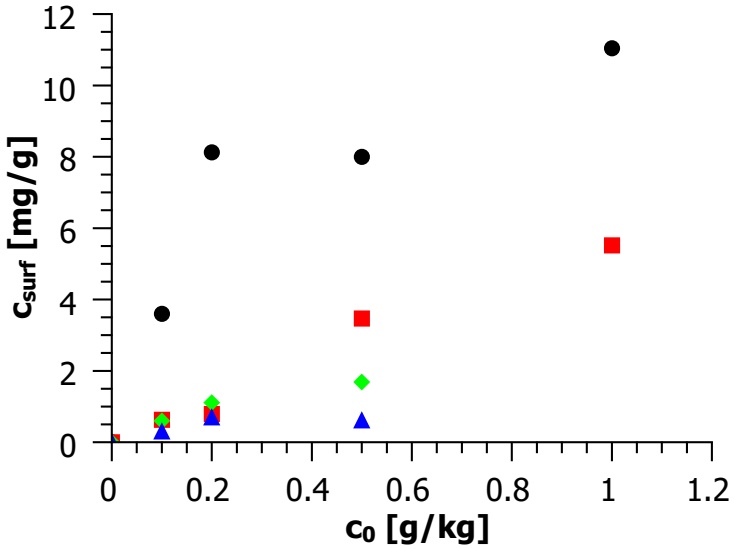

Abbildung 10.7: Adsorptionsisothermen von JR 400 (•), Alginat (■), CMC (♦), MHEC (▲) bei 40 °C, aus Messungen der Adsorptionskinetik

Tabelle 10.1: Anpassungsparameter der Adsorptionskinetiken der verschiedenen Polymere bei 40 °C gemäß $c_{surf}(t) = -c_{surf}(\infty)exp(-(t/\tau)^{\beta}) + c_{surf}(\infty)$, mittlere Zeit τ_{av} und $\frac{1}{e}$-Zeit. Abgesehen von JR 400 sollten die τ und τ_{av} mit Vorsicht betrachtet werden, da die Konetik für eine genaue Messung zu schnell war. Bei sehr kleinen β wird τ_{av} extrem groß und ist nicht angegeben.

Polymer	c_0 [g/kg]	$c_{surf}(\infty)$ [mg/g]	τ [s]	β	τ_{av} [s]	$\frac{1}{e} - Zeit$[s]
JR 400	0.1	3.6	400	0.4	1300	350
JR 400	0.2	8.1	900	0.3	8300	450
JR 400	0.5	8.0	1000	0.9	1100	400
JR 400	1	11.0	299	0.4	1000	200
Alginat	0.1	0.6	85	0.4	300	< 50
Alginat	0.2	0.8	61	0.4	200	< 50
Alginat	0.5	3.5	459	0.1	-	< 50
Alginat	1	5.5	455	0.8	515.5	500
CMC	0.1	0.6	332	0.1	-	< 50
CMC	0.2	1.1	44	0.7	60	< 50
CMC	0.5	1.7	41	0.4	140	50
CMC	1	0.6	453	0.7	570	< 50
MHEC	0.1	0.3	368	0.3	3400	< 50
MHEC	0.2	0.7	67	0.5	130	< 50
MHEC	0.5	0.6	47	0.4	160	< 50
MHEC	1	11.0	375	0.2	-	< 50

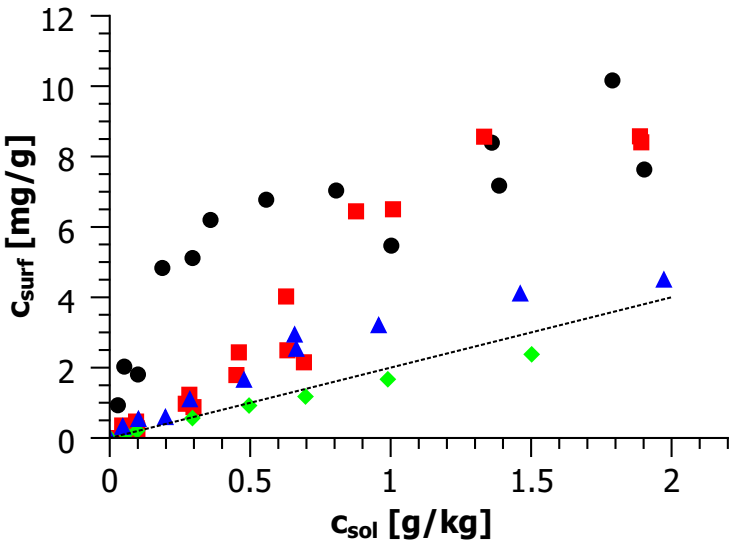

Abbildung 10.8: Oberflächenkonzentration von JR 400 (●), Alginat (■), CMC (♦) und MHEC (▲) in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration in der Lösung bei 40 °C aus Messungen der Oberflächenfluoreszenz. Die gestrichelte Linie zeigt das Verhalten für ein Polymer, das nicht adsorbiert aber auch nicht von Volumenausschlusseffekten betroffen ist bei einer Schwellkonstanten von $S = 2$.

Kapitel 11

Tensidadsorption

11.1 Methodik und Theorie

Es wurde das Adsorptionsverhalten von LAS an Baumwolle bei 40 °C mittels UV/Vis Spektroskopie untersucht. Dank der aromatischen Gruppe zeigt LAS Absorption im UV-Bereich. Die Konzentration eines Stoffes hängt mit seiner Absorption bei einer gegebenen Wellenlänge λ über das Lambert-Beer'sche Gesetz zusammen: $Abs(\lambda) = \epsilon(\lambda)\, d\, c$. Dabei ist $Abs(\lambda)$ die Absorption bei der Wellenlänge λ, $\epsilon(\lambda)$ der Extinktionskoeffizient bei eben dieser Wellenlänge, d die Schichtdicke (1 cm) und c die Konzentration der absorbierenden Spezies.

Baumwolle wurde in LAS getaucht und bei 40 °C mindestens eine Stunde temperiert und gerührt. Als Referenz wurde eine Lösung zurückbehalten, die nicht mit Baumwolle in Kontakt war. Vor der Messung wurden die Lösungen nochmal verdünnt und zentrifugiert, zum einen weil die Absorption sehr stark ist, zum anderen um dem Problem zu begegnen, dass die Baumwolle sehr leicht einige kleine Fäden verlieren kann, die dann insbesondere bei kurzen Wellenlängen stark streuen und somit das eigentliche Absorptionssignal überlagern. Die Verdünnung wurde stets so vorgenommen, dass die zu vermessende Lösung in einem gut messbaren Konzentrationsbereich lag.

Das Problem des Schwellens der Baumwolle sollte mit Tensiden nicht so ausgeprägt sein wie mit den sehr viel größeren Polymeren, daher kann auf eine entsprechende Korrektur verzichtet werden und man kann direkt aus der Abnahme der Absorption die Adsorption berechnen: $c_{ads} = \frac{\Delta c}{c_B}$, mit der Abnahme der Konzentration Δc und der Baumwollkonzentration c_B. Δc ergibt sich gemäß $\Delta c = \frac{\Delta Abs}{Abs_0} c_0$ mit der Differenz der Absorption vor und nach der Adsorption an Baumwolle ΔAbs, der Absortption der Referenzprobe Abs_0 und

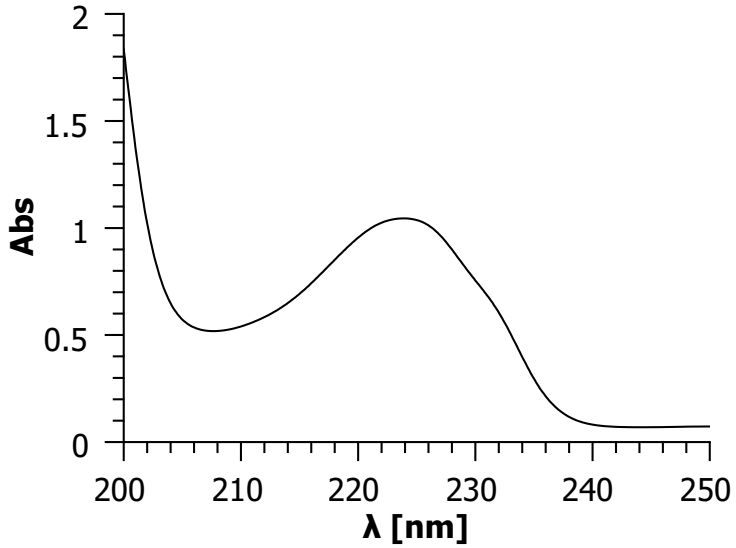

Abbildung 11.1: Absorptionsspektrum von 0.025 g/kg LAS, in einer 1 cm Küvette.

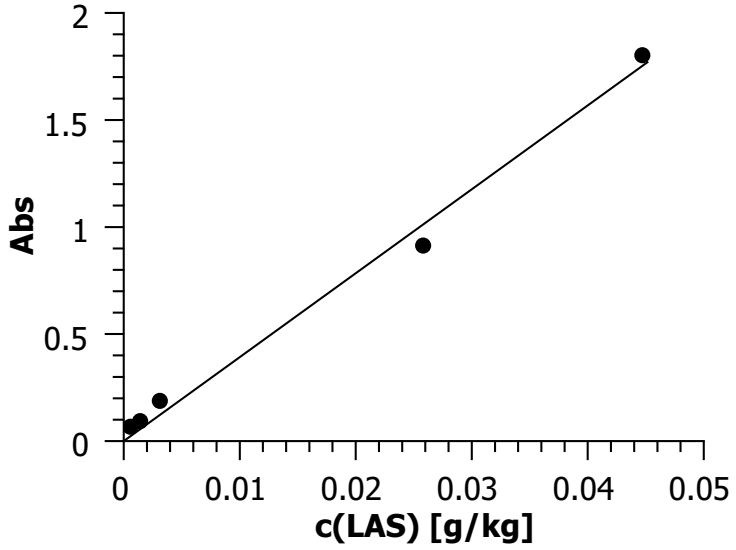

Abbildung 11.2: Absorption von LAS in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Wellenlänge von 223 nm und einer Küvettendicke von 1 cm.

der Ausgangskonzentration c_0. Als charakteristische Absorption wurde die Absorption bei 223 nm genommen.

Prinzipiell wäre es möglich, dass die Polymere den Absorptionskoeffizienten des LAS beeinflussen, dies war aber nicht in nennenswertem Maße der Fall, wie man an den Referenzmessungen sehen konnte.

11.2 Einfluss des Quellens der Baumwolle

Um zu überprüfen, ob das Vorquellen der Baumwolle einen Einfluss auf die Tensidadsorption hat, wurde die gleiche Messreihe einmal mit trockener Baumwolle und einmal mit 30 Minuten vorgequollener Baumwolle mit einer LAS Konzentration von 0.25 g/kg und verschiedenen Baumwollkonzentrationen durchgeführt. Das Vorquellen scheint kaum einen Einfluss auf die Tensidadsorption zu haben, wie Abbildung 11.3 zeigt. Gleichzeitig sieht man, dass der Effekt auf die Absorption schon bei recht kleinen Konzentrationen recht klein wird, was die Genauigkeit der Messung bei größeren Konzentrationen schnell limitiert.

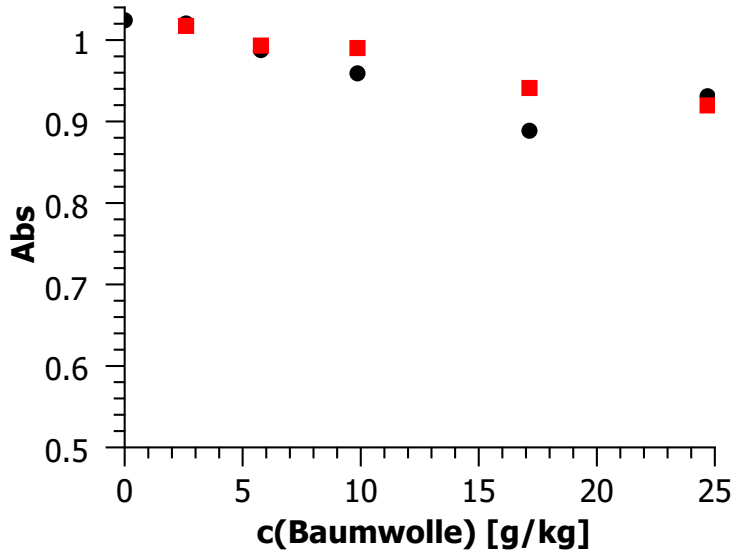

Abbildung 11.3: Absorption von 0.25 g/kg LAS an Baumwolle bei 40 °C mit trockener Baumwolle (●) und 30 Minuten vorgequollener Baumwolle (■) in 1 cm Küvetten.

11.3 Adsorption von LAS an Baumwolle

Es wurde die Adsorption von LAS an Baumwolle bei verschiedenen Baumwollkonzentrationen und einer Temperatur von 40 °C gemessen. Die Adsorptionsisothermen zeigen einen stetigen Anstieg bis zu einem Maximum in der Nähe der cmc des LAS. Während die adsorbierte Tensidmenge bis kurz vor dem Maximum recht ähnlich bleibt, ist das Maximum ausgeprägter, je geringer die Baumwollkonzentration ist, seine Position scheint aber kaum von der Baumwollkonzentration beeinflusst zu werden. Die Werte liegen bei wenigen mg/g adsorbierten Tensids. Diese Resultate zeigen gute Übereinstimmung mit früheren Studien [35, 103]. Die genauen Werte hängen zwar von der genauen Art und Behandlung der Baumwolle ab, lagen aber bei früheren Studien in einem ähnlichen Bereich. Die Werte sind, insbesondere bei größeren Tensidkonzentrationen in der Lösung mit recht großen Fehlern behaftet. Zwar ist die Messung an einer einzelnen bestimmten Probe gut reproduzierbar, allerdings liefert eine andere Probe bei gleichen Bedingungen schon wieder stark abweichende Werte. Zum einen sind die Effekte relativ klein, zum anderen können schon kleine Mengen Staub oder Faserreste von der Baumwolle die Messung stören.

Das Adsorptionsverhalten von Tensiden ist schon eingehend studiert worden ([121, 137] und Referenzen darin) und das Vorliegen eines Maximums der Adsorption in der Nähe der cmc des Tensids ist schon für die Adsorption von anionischen Tensiden und in schwächerem Maße auch nichtionische Tenside im Allgemeinen und für deren Adsorption an Baumwolle im Besonderen von einigen Autoren beobachtet worden, allerdings ist die

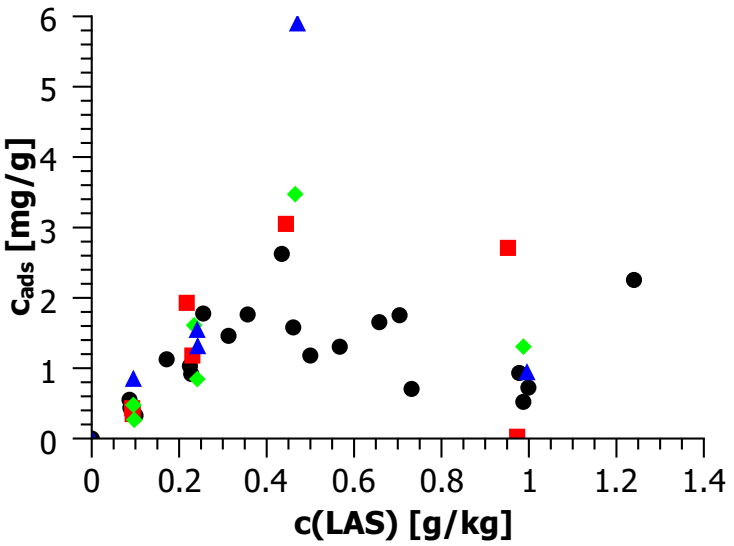

Abbildung 11.4: Adsorptionsisothermen von LAS bei 40 °C und einer Baumwollkonzentration von 25 (●), 18 (■), 10 (♦) und 5 g/kg (▲).

Ursache für dieses Phänomen noch nicht eindeutig geklärt. Ein Erklärungsansatz geht etwa davon aus, dass Stöße mit Mizellen zur Desorption von der Oberfläche führen. Diese Stöße werden dann effizienter, wenn die repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Tensiden ausreichend gut abgeschirmt werden [131]. Andere gehen davon aus, dass nur Monomere und sehr kleine Mizellen an der Oberfläche adsorbieren, während größere Mizellen nicht mehr oder zumindest schlechter adsorbieren [35]. Ein ähnlicher Ansatz nimmt an, dass das Maximum auf Verunreinigungen des Tensids mit kürzerkettigen, schlechter adsorbierenden Molekülen zurückzuführen ist. Oberhalb der cmc verschiebt sich das Verhältnis unter den Monomeren in der Lösung zu Ungunsten der besser adsorbierenden längerkettigen Moleküle und die Adsorption an der Oberfläche wird reduziert [103]. Speziell auf Baumwolle zielt die Erklärung, dass Baumwolle Spuren von Wachs enthält. Die Adsorption anionischer Tenside würde dann primär am Wachs stattfinden. Oberhalb der cmc wird das Wachs Teilweise in den Mizellen solubilisiert und somit die für die Adsorption zur Verfügung stehende Oberfläche reduziert [41]. Allerdings trat das Maximum auch bei anderen Materialien als Baumwolle auf. Außerdem müsste die Adsorbierte Tensidmenge kontinuierlich mit der Anzahl der Waschgänge abnehmen.

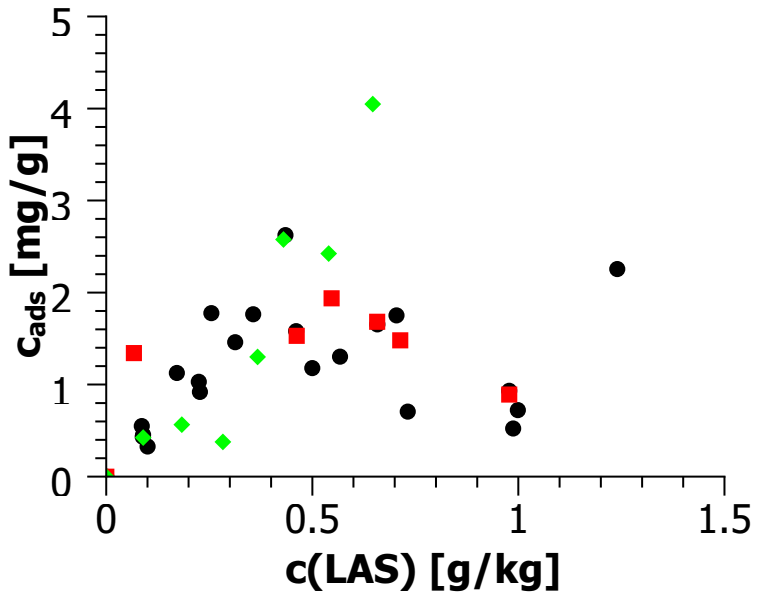

Abbildung 11.5: Adsorptionsisotherme von LAS an Baumwolle bei 40 °C ohne JR 400 (•), mit 0.1 g/kg JR 400 (■) und 1 g/kg JR 400 (♦).

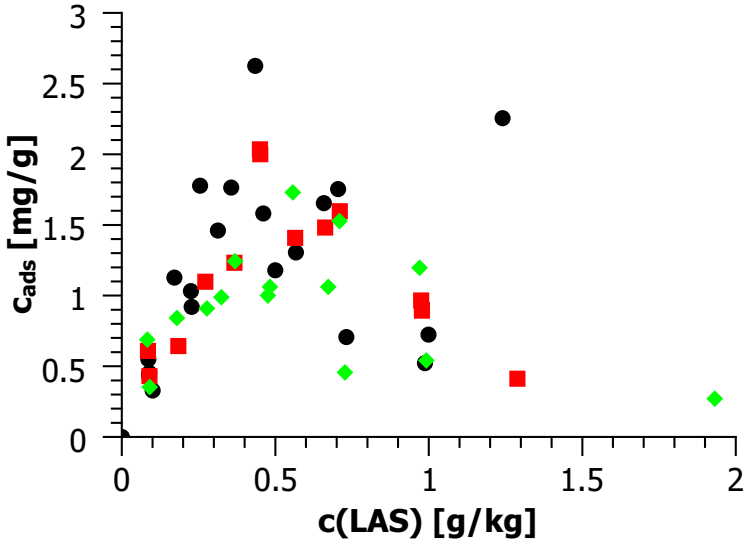

Abbildung 11.6: Adsorptionsisotherme von LAS an Baumwolle bei 40 °C ohne MHEC (•), mit 0.1 g/kg MHEC (■) und 1 g/kg MHEC (♦).

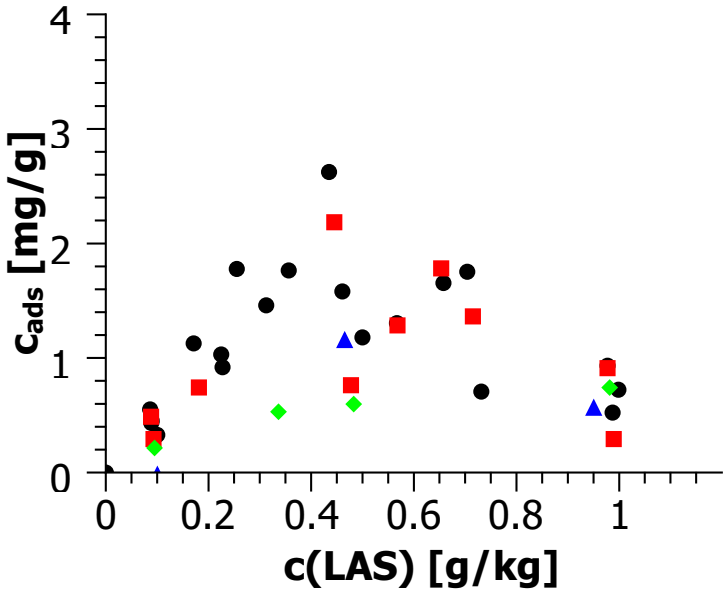

Abbildung 11.7: Adsorptionsisotherme von LAS an Baumwolle bei 40 °C ohne Alginat (•), mit 0.1 g/kg Alginat (■), 1 g/kg Alginat (♦) und 1.7 g/kg Alginat (▲).

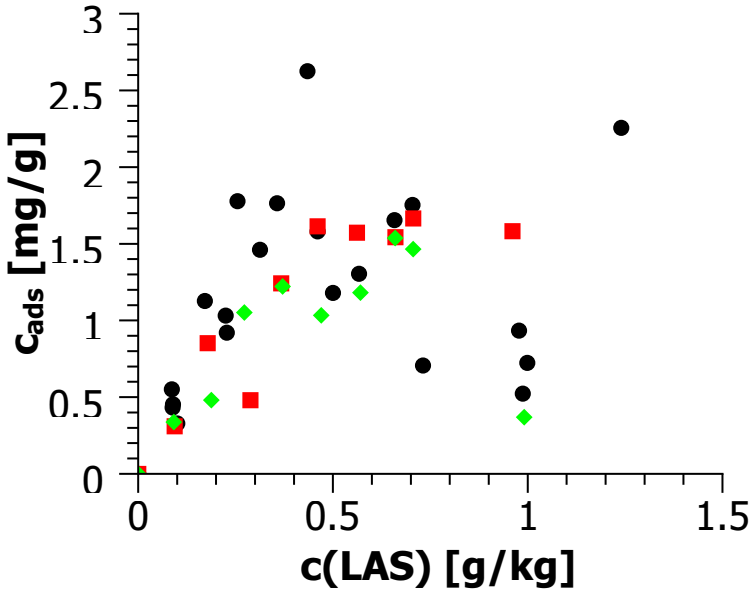

Abbildung 11.8: Adsorptionsisotherme von LAS an Baumwolle bei 40 °C ohne CMC (•), mit 0.1 g/kg CMC (■) und 1 g/kg CMC (♦).

11.3.1 Einfluss der Polymere auf die Adsorption von LAS an Baumwolle

Weder MHEC noch Alginat noch CMC scheinen einen dramatischen Einfluss auf die Adsorption des Tensids zu haben. MHEC scheint die Adsorption des Tensids nach dem Maximum etwas zu reduzieren. Alginat scheint bei größeren Konzentrationen das Minimum zum Verschwinden zu bringen und auch die Adsorption insgesamt etwas zu reduzieren. Ganz ähnlich verhält es sich mit CMC.

Bei JR 400 ist die Beobachtung wieder durch Niederschlagsbildung erschwert. Es zeigt allerdings ein etwas anderes Verhalten als die anderen Polymere. Bei einer JR 400 Konzentration von 0.1 g/kg wird scheinbar schon bei etwas kleineren Konzentrationen als sonst ein Maximum der Adsorption erreicht. Gibt man mehr JR 400 hinzu, so bleibt die Tensidadsorption zunächst geringer, um dann auf einen Wert zu steigen, der deutlich größer ist als ohne Polymer oder mit weniger Polymer. Es ist interessant zu beobachten, dass der Wert, bei dem der Anstieg der Tensidadsorption beginnt, in etwa dem Ladungsgleichgewicht entspricht, bei dem Niederschlagsbildung einsetzt, allerdings ist es nicht ganz einfach, die Niederschläge auf der Baumwolle mit bloßem Auge zu sehen. Es passt auch in dieses Bild, dass mit nur 0.1 g/kg JR 400 die Unterdrückung der Tensidadsorption bei kleineren Tensidkonzentrationen nicht beobachtet wird, da das Ladungsgleichgewicht schon eine Größenordnung früher erreicht ist. Das Tensid wird also wahrscheinlich vor der Niederschlagsbildung, so lange ein Polymerüberschuss vorhanden ist, am Polymer gebunden. Diese Polymer-Tensidkomplexe zeigen dann eine geringere Tendenz zur Adsorption als es die einzelnen Tensidmoleküle täten. Eine andere Erklärung wäre die Verdrängung des Tensids durch das Polymer, allerdings sollte die Reduktion der negativen Ladung an der Baumwolle durch JR 400 der Adsorption des negativen LAS eigentlich eher helfen.

Kapitel 12

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde das Aggregations- und Adsorptionsverhalten verschiedener Polymere und Polymer-Tensid Mischungen untersucht.

Die Untersuchung des Aggregationsverhaltens von Polymer-Tensidmischungen mittels SANS zeigt kaum einen Einfluss der Polymere, allerding sind für diese Messungen auch relativ große Konzentrationen nötig. ITC zeigt im verdünnten Bereich, in der Nähe der cmc des jeweiligen Tensids Wechselwirkungen zwischen dem anionischen LAS und den Polymeren, sowie zwischen einer Mischung aus LAS und Nio, während keine Wechselwirkungen zwischen Nio und den Polymeren beobachtet werden kann. FLCS zeigt, dass die beobachteten Wechselwirkungen auf die Bildung von Polymer-Tensid Aggregaten zurückzuführen ist. FCS und FLCS erweisen sich dabei als hervorragend geeignet für die Untersuchung von Aggregaten im stark verdünnten Bereich, da die Intensität des Signals nicht durch die Konzentration der zu untersuchenden Komponente bestimmt wird, sondern durch den Fluoreszenzmarker. Die extrem kleinen Konzentrationen des Markers machen es dabei fast unmöglich, dass dieser das System signifikant beeinflusst.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der hier verwendeten Baumwolle zeigen, dass es sich um junge, unbehandelte Baumwolle mit einem stark elliptischen Querschnitt der Fasern handelt. Die Fasern sind teilweise entlang der Achse in sich verdreht.

Untersuchungen der Baumwolle mit SANS zeigen ihre Feinstruktur in Form von Elementarfibrillen. Diese Feinstruktur kann mit der Oberfläche der Baumwolle, die mittels Stickstoffadsorption gemessen wurde in Verbindung gebracht werden, tatsächlich liefern beide Methoden ähnliche Werte. Die Polymere haben keinen großen Einfluss auf die Feinstruktur der Baumwolle. Lediglich JR 400 scheint tiefer in die Baumwolle einzudringen und für ein Anschwellen der Elementarfibrillen zu sorgen.

Es wurde ein Verfahren zur Messung der Polymeradsorption an Baumwolle entwickelt, das prinzipiell für beliebige Materialien eingesetzt werden kann. Dabei werden die Polymere fluoreszenzmarkiert. Es wurde dann die Fluoreszenzintensität direkt an der Baumwolle gemessen. Es wurde dargelegt, weshalb dieses Verfahren der Messung der Änderung der Fluoreszenzintensität der Lösung überlegen ist, da es zu intrinsisch kleineren Fehlern führt. Insbesondere bei der Messung des Einflusses von Tensiden auf das Adsorptionsverhalten der Polymere ist das vorgestellte Verfahren überlegen, da so Einflüsse des Tensids auf die Photophysik des Fluoreszenzmarkers unterdrückt werden können, was ein weiterer Vorteil ist. Das vorgestellte Verfahren bietet zahlreiche interessante Anwendungsmöglichkeiten für die Untersuchung von Oberflächen. So kann man, anderes als bei anderen Untersuchungsmethoden in Mehrkomponentensystemen gezielt das Verhalten einer einzelnen Komponente untersuchen. Weiterhin besteht ein hohes Maß an Flexibilität bezüglich der Oberfläche und man ist nicht auf flache Oberflächen beschränkt wie etwa bei Ellipsometrie oder Reflektometrie. Als Adsorbat kommen grundsätzlich alle Stoffe in Betracht, die sich fluoreszenzmarkieren lassen oder selbst fluoreszieren, was angesichts der Fülle an kommerziell erhältlichen Fluoreszenzmarkern keine ernsthafte Einschränkung darstellt. Lediglich bei kleinen Molekülen beeinflusst die Fluoreszenzmarkierung die sonstigen Eigenschaften des Stoffes.

Neben dem Einfluss von Tensiden wurde auch der Einfluss der Wasserhärte und des pH-Werts untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere das kationische JR 400 stark an Baumwolle adsorbiert, während die anionische CMC überhaupt nicht adsorbiert. Der Einfluss der Tenside auf die Polymeradsorption kann gut mit dem Aggregationsverhalten in der Lösung korreliert werden, da Polymer-Tensid Aggregate ein anderes Adsorptionsverhalten zeigen als die reinen Polymere. CMC adsorbiert erst durch Tensidzugabe an Baumwolle, in den meisten Fällen wird die Adsorption durch Tensidzugabe aber eher behindert, insbesondere durch Nio wird das Polymer einfach von der Oberfläche verdrängt.

Es wurde auch die Kinetik der Polymeradsorption an Baumwolle untersucht. Allerdings war die zeitliche Auflösung des Experiments zu schlecht. Lediglich JR 400 und bei höheren Konzentrationen auch Alginat adsorbieren langsam genug. Dass JR 400 deutlich langsamer adsorbiert als die anderen Polymere, zeigt auch, dass es tiefer in die Baumwollstruktur eindringen kann, wie es schon von den SANS Messungen nahe gelegt wurde.

Weiterhin wurde auch die Adsorption von LAS an Baumwolle untersucht. Leider sind die Daten mit großen Ungenauigkeiten behaftet, geben in der Tendenz aber wieder, dass

LAS an Baumwolle adsorbiert und die Isotherme in etwa bei der cmc ihren Plateauwert erreicht. Es wurde auch der Einfluss der Polymere auf die Adsorption von LAS gemessen, allerdings schien der Einfluss nicht sonderlich ausgeprägt zu sein.

Außerdem wurden Mischungen von JR 400 und entgegengesetzt geladenen Tensiden im halbverdünnten Bereich untersucht. Diese Mischungen bilden in der Nähe ihres Ladungsgleichgewichts mit einem leichten Überschuss an Polymerladungen hochviskose Netzwerkstrukturen. Direkt am Ladungsgleichgewicht bildet sich Niederschlag, der durch einen Tensidüberschuss wieder aufgelöst werden kann. Allerdings werden dabei auch wieder die Netzwerkstrukturen zerstört und die Viskosität hat wieder einen Wert in der Größenordnung des reinen Polymers. SANS an den viskosen Proben mit Polymerladungsüberschuss zeigt die Bildung in ihrer Länge wachsender zylindrischer Strukturen, die im Bereich größerer Tensidkonzentrationen wieder aufgelöst wurde. Das makroskopische Verhalten lässt sich also gut mit der mesoskopischen Struktur in Verbindung bringen.

Weitere Untersuchungen könnten zur Desorption der Polymere von der Baumwolle vorgenommen werden. Prinzipiell ist dafür das gleiche Verfahren anwendbar, wie es schon für die Adsorption benutzt wurde. Weiterhin wäre es sinnvoll Modellsysteme für die Messung der Adsorption auf Baumwolle zu entwickeln, wie etwa zellulosebeschichtete Wafer oder Nanopartikel. Die Messungen an diesen Modellsystemen könnten schneller, genauer und einfacher sein als es die Messungen an realer Baumwolle sind. So könnten Untersuchungen an Wafern mit Ellipsometrie und Reflektometrie durchgeführt werden, während beschichtete Nanopartikel etwa mit DLS oder SANS untersucht werden können. Dabei hätten sie den Vorteil, dass man eine sehr große Oberfläche zur Untersuchung zur Verfügung hätte. Die vorhandenen Daten aus dieser Arbeit können dann als Vergleich verwendet werden, um zu untersuchen, inwieweit die Modelle das reale System abbilden. Außerdem könnte man die Polymeradsorption mit Hilfe eines Durchflusskaloriemeters messen. Außer der Adsorption würde man so gleichzeitig Adsorptionswärmen bestimmen können, außerdem sollte diese thermodynamische Methode eine relativ hohe Präzision aufweisen.

Abkürzungsverzeichnis

cac Kritische Aggregationskonzentration

c_{ads} Menge Adsorbat (Polymer oder Tensid) pro Menge Adsorbens (Baumwolle) in mg/g

CMC Carboxymethylzellulose

cmc Kritische Mizellbildungskonzentration

c_{sol} Konzentration einer Komponente in der Lösung in g/kg

c_{surf} Oberflächenkonzentration, von der Baumwolle aufgenommene Menge Adsorbat pro Menge Baumwolle in mg/g, beinhaltet im Gegensatz zu c_{ads} auch durch Schwellen der Baumwolle aufgenommenes Polymer

DLS Dynamische Lichtstreuung

DTAF 5-([4,6-Dichlorotriazin-2-yl]amino)fluorescein

FCS Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie

FLCS Fluoreszenzlebenszeitkorrelationsspektroskopie

ITC Isotherme Titrationskalorimetrie

JR 400 N,N,N-Trimethylammoniumchlorid- und Hydroxyethylsubstituierter kationischer Zelluloseether

LAS Lineare Alkylsulfonsäure

MHEC Methylhydroxyethylzellulose

Nio Alkylglykolether, $C_{12}E_7$

PEG-b-PDMAEMA Polyethylenglykol-b-Polydimethylaminoethylmethacrylat Blockcopolymer

REM Rasterelektronenmikroskopie

RITC Rhodaminisothiocyanat

S Schwellkonstante, Masse an aufgenommener Lösung pro Masse an Baumwolle in g/g

SANS Kleinwinkelneutronenstreuung

Texapon N70 Dodecylglykolethersulfat

Z Ladungsverhältnis $+_{JR\,400}/-_{Tensid}$

Literaturverzeichnis

[1] Adamson, A. W.: *Physical Chemistry of Surfaces.* John Wiley & Sons, Inc., 5 Auflage, 1990.

[2] Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie.* Wiley-VCH, 2001.

[3] Baba-Ahmed, L. und M. Benmouna: *Elastic Scattering from Charged Colloidal Dispersions.* Phys. Chem. Liq., 16:235–238, 1987.

[4] Bartsch, E., M. Antonietti, W. Schupp und H. Sillescu: *Dynamic Light-Scattering Study Of Concentrated Microgel Solutions As Mesoscopic Model Of The Glass-Transition in Quasi-Atomic Fluids.* J. Chem. Phys., 97:3950–3963, 1992.

[5] Beckett, S. T.: *Is the taste of British milk chocolate different?* International Journal Of Dairy Technology, 56:139–142, 2003.

[6] Beheshti, N., H. Bu, K. Z. Zhu, A. L. Kjøniksen, K. D. Knudsen, R. Pamies, J. G. H. Cifre, J. G. de La Torre und B. Nyström: *Characterization of interactions in aqueous solutions of hydroxyethylcellulose and its hydrophobically modified analogue in the presence of a cyclodextrin derivative.* J. Phys. Chem. B, 110:6601–6608, 2006.

[7] Beheshti, N., G. T. M. Nguyen, A. L. Kjøniksen, K. D. Knudsen und B. Nyström: *Structure and dynamics of aqueous mixtures of an anionic cellulose derivative and anionic or cationic surfactants.* Colloids Surf., A, 279:40–49, 2006.

[8] Berne, B. J. und R. Pecora: *Dynamic Light Scattering With Applications to Chemistry, Biology and Physics.* Dover Publications; Reprint edition, 2000.

[9] Berret, J. F.: *Molecular Gels, Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Kapitel 19, Seiten 667–720. Springer, Netherlands, 2005.

[10] Berret, J. F., G. Cristobal, P. Herve, J. Oberdisse und I. Grillo: *Structure of colloidal complexes obtained from neutral/polyelectrolyte copolymers and oppositely charged surfactants.* Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys., 9:301–311, 2002.

[11] Bertleff, W., P. Neumann, R. Baur und D. Kiessling: *Aspects of polymer use in detergents.* Journal of Surfactants and Detergents, 1:419–424, 1998.

[12] Beyer, H., W. Francke und W. Walter: *Lehrbuch der organischen Chemie*, Seite 640. S. Hirzel, 2004.

[13] Bosco, S. J., H. Zettl, J. J. Crassous, M. Ballauff und G. Krausch: *Interactions between Methyl Cellulose and Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solution Studied by Single Molecule Fluorescence Correlation Spectroscopy.* Macromolecules, 39:8793–8798, 2006.

[14] Bronich, T. K., A. V. Kabanov, V. A. Kabanov, K. Yu und A. Eisenberg: *Soluble complexes from poly(ethylene oxide)-block-polymethacrylate anions and N-alkylpyridinium cations.* Macromolecules, 30:3519–3525, 1997.

[15] Brunauer, S., P. H. Emmett und E. Teller: *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.* J. Am. Chem. Soc., 60:309–319, 1938.

[16] Brückner, R.: *Reaktionsmechanismen, Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Seiten 357–358. Spektrum Verlag, 2004.

[17] Burger, C., S. Zhou und B. Chu: *Nanostructures in polyelectrolyte-surfactant complexes and their applications*, Band 3, Kapitel 7, Seiten 125–141. American Scientific Publishers, 2002.

[18] Cabane, B.: *Structure of some Polymer Detergent Aggregates in Water.* J. Phys. Chem., 81:1639–1645, 1977.

[19] Cabane, B. und R. Duplessix: *Organization of surfactant micelles adsorbed on a polymer molecule in water : a neutron scattering study.* J. Phys. France, 43:1529–1542, 1982.

[20] Cabane, B. und R. Duplessix: *Neutron scattering study of water-soluble polymers adsorbed on surfactant micelles.* Colloids and Surfaces, 13:19–33, 1985.

[21] Candau, S. J. und R. Oda: *Linear viscoelasticity of salt-free wormlike micellar solutions.* Colloids Surf., A, 183:5–14, 2001.

[22] Chen, S. H. und T. L. Lin: *Methods of Experimental Physics*, Band 23B. Academic Press, New York, 1987.

[23] Chestnut, M. H.: *Confocal microscopy of colloids.* Curr. Opin. in Colloid Interface Sci., 2:158–161, 1997.

[24] Claesson, P., R. Makuska, I. Varga, R. Meszaros, S. Titmuss, P. Linse, J. S. Pedersen und C. Stubenrauch: *Bottle-brush polymers: Adsorption at surfaces and interactions with surfactants.* Adv. Colloid Interface Sci., 155:50–57, 2010.

[25] Claesson, P. M., M. L. Fielden, A. Dedinaite, W. Brown und J. Fundin: *Interactions between a 30% charged polyelectrolyte and an anionic surfactant in bulk and at a solid-liquid interface.* J. Phys. Chem. B, 102:1270–1278, 1998.

[26] Cohen Stuart, M. A., B. Hofs, I. K. Voets und A. de Keizer: *Assembly of polyelectrolyte-containing block copolymers in aqueous media.* Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 10:30–36, 2005.

[27] Daoud, M., J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot und P. G. D. Gennes: *Solutions Of Flexible Polymers - Neutron Experiments and Interpretation.* Macromolecules, 8:804–818, 1975.

[28] Datta, A., D. Mandal, S. K. Pal und K. Bhattacharyya: *Intramolecular Charge Transfer Processes in Confined Systems. Nile Red in Reverse Micelles.* J. Phys. Chem. B, 101:10221–10225, 1997.

[29] Debelder, A. N. und K. Granath: *Preparation and properties of fluorescein-labelled dextrans.* Carbohydr. Res., 30:375–378, 1973.

[30] Degruy, I. V., J. H. Carra und W. R. Goynes: *The Fine Structure of Cotton.* Marcel Dekker, Inc., 1973.

[31] Dias, R., S. Mel'nikov, B. Lindman und M. G. Miguel: *DNA phase behavior in the presence of oppositely charged surfactants.* Langmuir, 16:9577–9583, 2000.

[32] Dreiss, C. A.: *Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques.* Soft Matter, 3:956–970, 2007.

[33] El Seoud, O. A., L. C. Fidale, N. Ruiz, M. L. O. D'Almeida und E. Frollini: *Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter?* Cellulose, 15:371–392, 2008.

[34] Ermi, B. D. und E. J. Amis: *Model Solutions for Studies of Salt-Free Polyelectrolytes.* Macromolecules, 29:2701–2703, 1996.

[35] Fava, A. und H. Eyring: *Equilibrium and Kinetics of Detergent Adsorption - A Generalized Equilibration Theory.* J. Phys. Chem., 60:890–898, 1956.

[36] Ferber, C. von und H. Löwen: *Complexes of polyelectrolytes and oppositely charged ionic surfactants.* J. Chem. Phys., 118:10774–10779, 2003.

[37] Fite, F. J. C.: *Behavior of Cellulose Ethers When Used As Anti-Redeposition Agents During Washing - Relationship Between The Deposition and The Zeta-Potential Of Polyester-Cotton Using Different Finishes.* J. Textile Inst., 84:582–592, 1993.

[38] Förster, S., V. Abetz und A. H. E. Müller: *Polyelectrolyte block copolymer micelles.* Polyelectrolytes With Defined Molecular Architecture II, 166:173–210, 2004.

[39] Förster, S., M. Schmidt und M. Antonietti: *Static and dynamic light scattering by aqueous polyelectrolyte solutions: effect of molecular weight, charge density and added salt.* Polymer, 31:781–792, 1990.

[40] Gerber, M. J., S. R. Kline und L. M. Walker: *Characterization of Rodlike Aggregates Generated from a Cationic Surfactant and a Polymerizable Counterion.* Langmuir, 20:8510–8516, 2004.

[41] Ginn, M., F. Kinney und J. Harris: *Effect of cotton substrate characteristics upon surfactant adsorption.* J. Am. Oil Chem. Soc., 38:138–143, 1961.

[42] Gisler, T., H. Ruger, S. U. Egelhaaf, J. Tschumi, P. Schurtenberger und J. Ricka: *Mode-Selective Dynamic Light-Scattering - Theory Versus Experimental Realization.* Applied Optics, 34:3546–3553, 1995.

[43] Giuffria, R. und V. W. Tripp: *Effects of Tension on The Swelling of Cotton Fibers.* Text. Res. J., 22:21–25, 1952.

[44] Glatter, O. und O. Kratky (Herausgeber): *Small Angle X-ray Scattering.* Academic Press Inc, 1982.

[45] Goddard, E. D.: *Polymer/Surfactant Interaction - Its Relevance To Detergent Systems.* Journal of The American Oil Chemists Society, 71:1–16, 1994.

[46] Goddard, E. D.: *Polymer/surfactant interaction: Interfacial aspects.* J. Colloid Interface Sci., 256:228–235, 2002.

[47] Goddard, E. D. und R. B. Hannan: *Cationic polymer/anionic surfactant interactions.* J. Colloid Interface Sci., 55:73–79, 1976.

[48] Goodwin, J. W. und R. W. Hughes: *Rheology for Chemists, an Introduction.* The Royal Society of Chemistry, 2000.

[49] Gregor, I. und J. Enderlein: *Time-resolved methods in biophysics. 3. Fluorescence lifetime correlation spectroscopy.* Photochemical & Photobiological Sciences, 6:13–18, 2007.

[50] Groot, R. D.: *Mesoscopic simulation of polymer-surfactant aggregation.* Langmuir, 16:7493–7502, 2000.

[51] Grundke, K., T. Bogumil, C. Werner, A. Janke, K. Pöschel und H.-J. Jacobasch: *Liquid-fluid contact angle measurements on hydrophilic cellulosic materials.* Colloids Surf., A, 116:79–91, 1996.

[52] Guillot, S., M. Delsanti, S. Desert und D. Langevin: *Surfactant-induced collapse of polymer chains and monodisperse growth of aggregates near the precipitation boundary in carboxymethyleellulose-DTAB aqueous solutions.* Langmuir, 19:230–237, 2003.

[53] Hayter, J. B. und J. Penfold: *An Analytic Structure Factor for Macroion Solutions.* Mol. Phys., 42:109–118, 1981.

[54] Heinze, T. und T. Liebert: *Unconventional methods in cellulose functionalization.* Prog. Polym. Sci., 26:1689–1762, 2001.

[55] Hoff, E., B. Nyström und B. Lindman: *Polymer-surfactant interactions in dilute mixtures of a nonionic cellulose derivative and an anionic surfactant.* Langmuir, 17:28–34, 2001.

[56] Hoffmann, H., A. Rauscher, M. Gradzielski und S. F. Schulz: *Influence of Ionic Surfactants on The Viscoelastic Properties of Zwitterionic Surfactant Solutions.* Langmuir, 8:2140–2146, 1992.

[57] Hoffmann, I.: *Selbstaggregation von Mischungen aus Tensiden und Polymeren und deren Solubilisationsverhalten.* Diplomarbeit, TU Berlin, 2007.

[58] Holland, P. M. und D. N. Rubingh: *Nonideal multicomponent mixed micelle model.* J. Phys. Chem., 87:1984–1990, 1983.

[59] Humpolíčková, J., K. Procházka, M. Hof, Z. Tuzar und M. Špírková: *Fluorescence Correlation Spectroscopy Using Octadecylrhodamine B as a Specific Micelle-Binding Fluorescent Tag; Light Scattering and Tapping Mode Atomic Force Microscopy Studies of Amphiphilic Water-Soluble Block Copolymer Micelles.* Langmuir, 19:4111–4119, 2003.

[60] Israelachvili, J. N., D. J. Mitchell und B. W. Ninham: *Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 72:1525–1568, 1976.

[61] Jacobasch, H. J. und W. Bobeth: *Electrokinetic Measurements For Characterization of Textile Fibers.* Papier, 29:555–561, 1975.

[62] Jain, N., S. Trabelsi, S. Guillot, D. Mcloughlin, D. Langevin, P. Letellier und M. Turmine: *Critical Aggregation Concentration in Mixed Solutions of Anionic Polyelectrolytes and Cationic Surfactants.* Langmuir, 20:8496–8503, 2004.

[63] Jones, M. N.: *The interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethylene oxide.* J. Colloid Interface Sci., 23:36–42, 1967.

[64] Jones, M. N.: *Dye solubilization by a polymer-surfactant complex.* J. Colloid Interface Sci., 26:532–533, 1968.

[65] Jost, F., H. Andree und M. J. Schwuger: *Mechanisms of Polymeric Antiredeposition Agents in Detergents.* Colloid Polym. Sci., 264:56–64, 1986.

[66] Jäger, H.-U. und W. Denzinger: *Wirkungsweise von Polymeren mit farbübertragungsinhibierenden Eigenschaften.* Tenside Surfactants Detergents, 28:428–433, 1991.

[67] Jörgensen, L.: *Swelling and Heterogeneous Hydrolysis of Cotton Linters and Wood Pulp Fibers Related To Their Fine Structure.* Acta Chem Scand, 4:185–199, 1950.

[68] Kabanov, A. V., T. K. Bronich, V. A. Kabanov, K. Yu und A. Eisenberg: *Spontaneous formation of vesicles from complexes of block ionomers and surfactants.* J. Am. Chem. Soc., 120:9941–9942, 1998.

[69] Keiderling, U.: *The new 'BerSANS-PC' software for reduction and treatment of small angle neutron scattering data.* Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 74:S1455–S1457, 2002. Part 2 Suppl. S.

[70] Kling, W.: *Theorie des Waschens.* Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 59:260–272, 1955.

[71] Kling, W. und H. Lange: *Über das elektrophoretische Verhalten von Pigmentteilchen in Waschmittel-Lösungen.* Colloid Polym. Sci., 127:19–27, 1952.

[72] Kohlbrecher, J.: *SASfit*, 2007.

[73] Kosmella, S., J. Koetz, K. Shirahama und J. Liu: *Cooperative nature of complex formation in mixed polyelectrolyte-surfactant systems.* J. Phys. Chem. B, 102:6459–6464, 1998.

[74] Kroy, K. und E. Frey: *Dynamic scattering from solutions of semiflexible polymers.* Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys., 55:3092–3101, 1997.

[75] Kryszewski, M.: *Gradient polymers and copolymers.* Polym. Adv. Technol., 9:244–259, 1998.

[76] Kwak, J. C. T. (Herausgeber): *Polymer-Surfactant Systems*, Band 77. Marcel Dekker, Inc., 1998.

[77] Kästner, U., H. Hoffmann, R. Donges und R. Ehrler: *Interactions between modified hydroxyethyl cellulose (HEC) and surfactants.* Colloids Surf., A, 112:209–225, 1996.

[78] Lam, V. D. und L. M. Walker: *A pH-Induced Transition of Surfactant-Polyelectrolyte Aggregates from Cylindrical to String-of-Pearls Structure.* Langmuir, 26:10489–10496, 2010.

[79] Lapitsky, Y. und E. W. Kaler: *Surfactant and polyelectrolyte gel particles for encapsulation and release of aromatic oils.* Soft Matter, 2:779–784, 2006.

[80] Lewis, K. E. und C. P. Robinson: *The interaction of sodium dodecyl sulfate with methyl cellulose and polyvinyl alcohol.* J. Colloid Interface Sci., 32:539–546, 1970.

[81] Lin, S.-C., W. I. Lee und J. M. Schurr: *Brownian motion of highly charged poly-L-lysine. Effects of salt and polyion concentration.* Biopolymers, 17:1041–1064, 1978.

[82] Lindner, P. und Th. Zemb (Herausgeber): *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter.* Elsevier Sci Ltd, 2002.

[83] Lindsey, C. P. und G. D. Patterson: *Detailed comparison of the Williams–Watts and Cole–Davidson functions.* J. Chem. Phys., 73:3348–3357, 1980.

[84] Lysenko, E. A., T. K. Bronich, A. Eisenberg, V. A. Kabanov und A. V. Kabanov: *Block ionomer complexes from polystyrene-block-polyacrylate anions and N-cetylpyridinium cations.* Macromolecules, 31:4511–4515, 1998.

[85] Magde, D., E. Elson und W. W. Webb: *Thermodynamic Fluctuations in a Reacting System—Measurement by Fluorescence Correlation Spectroscopy.* Phys. Rev. Lett., 29:705–708, 1972.

[86] Marques, E. F., O. Regev, A. Khan, M. D. G. Miguel und B. Lindman: *Interactions between Catanionic Vesicles and Oppositely Charged Polyelectrolytes-sPhase Behavior and Phase Structure.* Macromolecules, 32:6626–6637, 1999.

[87] Meader, A. L. und B. A. Fries: *Adsorption in the Detergent Process.* Ind. Eng. Chem, 44:1636–1648, 1952.

[88] Meyer-Rochow, V. und J. Gal: *Pressures produced when penguins pooh - calculations on avian defaecation.* Polar Biology, 27:56–58, 2003.

[89] Mezei, A. und R. Meszaros: *Novel nanocomplexes of hyperbranched poly(ethyleneimine), sodium dodecyl sulfate and dodecyl maltoside.* Soft Matter, 4:586–592, 2008.

[90] Moore, A. T., L. W. Scott, I. V. Derguy und M. L. Rollins: *The Swelling of Cotton in Water - A Microscopical Study.* Text. Res. J., 20:620–630, 1950.

[91] Ngai, K. L., A. K. Rajagopal und T. P. Lodge: *Star polymer diffusion in concentrated solutions: Dependence on functionality via the coupling model.* J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 28:1367–1377, 1990.

[92] Ngai, K. L., A. K. Rajagopal und S. Teitler: *Slowing Down of Relaxation in A Complex System By Constraint Dynamics.* J. Chem. Phys., 88:5086–5094, 1988.

[93] Nierlich, M., F. Boue, A. Lapp und R. Oberthür: *Characteristic lengths and the structure of salt free polyelectrolyte solutions. A small angle neutron scattering study.* Colloid Polym. Sci., 263:955–964, 1985.

[94] Nitsche, J. M., H. C. Chang, P. A. Weber und B. J. Nicholson: *A transient diffusion model yields unitary gap junctional permeabilities from images of cell-to-cell fluorescent dye transfer between Xenopus oocytes.* Biophys. J., 86:2058–2077, 2004.

[95] Nizri, G., S. Lagerge, A. Kamyshny, D. T. Major und S. Magdassi: *Polymer-surfactant interactions: Binding mechanism of sodium dodecyl sulfate to poly(diallyldimethylammonium chloride).* J. Colloid Interface Sci., 320:74–81, 2008.

[96] Nizri, G., S. Magdassi, J. Schmidt, Y. Cohen und Y. Talmon: *Microstructural characterization of micro- and nanoparticles formed by polymer-surfactant interactions.* Langmuir, 20:4380–4385, 2004.

[97] Nizri, G., A. Makarsky, S. Magdassi und Y. Talmon: *Nanostructures Formed by Self-Assembly of Negatively Charged Polymer and Cationic Surfactants.* Langmuir, 25:1980–1985, 2009.

[98] Nylander, T., Y. Samoshina und B. Lindman: *Formation of polyelectrolyte-surfactant complexes on surfaces.* Adv. Colloid Interface Sci., 123:105–123, 2006.

[99] Nörenberg, R., J. Klingler und D. Horn: *Study of the Interactions between Poly(vinyl pyrrolidone) and Sodium Dodecyl Sulfate by Fluorescence Correlation Spectroscopy.* Angewandte Chemie International Edition, 38:1626–1629, 1999.

[100] Olofsson, G. und W. Loh: *On the use of Titration Calorimetry to Study the Association of Surfactants in Aqueous Solutions.* J. Braz. Chem. Soc., 20:577–593, 2009.

[101] Paria, S. und K. C. Khilar: *A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface.* Adv. Colloid Interface Sci., 110:75–95, 2004.

[102] Paria, S., C. Manohar und K. C. Khilar: *Experimental Studies on Adsorption of Surfactants onto Cellulosic Surface and its Relevance to Detergency.* J. Inst. Chem. Engineers, Singapore, 43:34–44, 2003.

[103] Paria, S., C. Manohar und K. C. Khilar: *Adsorption of anionic and non-ionic surfactants on a cellulosic surface.* Colloids Surf., A, 252:221–229, 2005.

[104] Paria, S., C. Manohar und K. C. Khilar: *Kinetics of Adsorption of Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants.* Ind. Eng. Chem. Res., 44:3091–3098, 2005.

[105] Paria, S. und P. K. Yuet: *Adsorption of Non-ionic Surfactants onto Sand and Its Importance in Naphthalene Removal.* Ind. Eng. Chem. Res., 46:108–113, 2007.

[106] Pergushov, D. V., E. V. Remizova, M. Gradzielski, P. Lindner, J. Feldthusen, A. B. Zezin, A. H. E. Müller und V. A. Kabanov: *Micelles of polyisobutylene-block-poly(methacrylic acid) diblock copolymers and their water-soluble interpolyelectrolyte complexes formed with quaternized poly(4-vinylpyridine).* Polymer, 45:367–378, 2004.

[107] Piculell, L. und B. Lindman: *Association and Segregation in Aqueous Polymer/Polymer, Polymer Surfactant, And Surfactant Surfactant Mixtures - Similarities and Differences.* Adv. Colloid Interface Sci., 41:149–178, 1992.

[108] Porod, G.: *Small Angle X-ray-Scattering*, Kapitel 2, Seiten 17–52. Academic Press Inc, 1982.

[109] Procházka, K., Z. Limpouchová, F. Uhlík, P. Košovan, P. Matějíček, M. Štěpánek, M. Uchman, J. Kuldová, R. Šachl, J. Humpolíčkova und M. Hof: *Fluorescence Spectroscopy as a Tool for Investigating the Self-Organized Polyelectrolyte Systems.* Adv. Polym. Sci., in Print:1–63, 2010.

[110] Regismond, S. T. A., Y.-M. Heng, E. D. Goddard und F. M. Winnik: *Fluorescence Microscopy Observation of the Adsorption onto Hair of a Fluorescently Labeled Cationic Cellulose Ether.* Langmuir, 15:3007–3010, 1999.

[111] Rehage, H. und H. Hoffmann: *Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research.* Mol. Phys., 74:933–973, 1991.

[112] Ribitsch, V., C. Jorde, J. Schurz und H. Jacobasch: *Measuring the zetapotential of fibers, films and granulates.* Prog. Colloid Polym. Sci., 77:49–54, 1988.

[113] Ricka, J.: *Dynamic Light-Scattering With Single-Mode and Multimode Receivers.* Applied Optics, 32:2860–2875, 1993.

[114] Roe, R.-J.: *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science.* Oxford University Press, 2000.

[115] Rollins, M. L.: *Microscopical Methods in The Measurement of Swelling in Cotton Fibers - A Literature Survey.* Text. Res. J., 17:19–26, 1947.

[116] Runge, F., J. Detering, G. Zwissler, D. Boeckh und C. Schade: *Binding Equilibria of Multiazo Dyes with Polymeric Dye Transfer Inhibitors.* Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 100:661–670, 1996.

[117] Schubert, B. A., N. J. Wagner, E. W. Kaler und S. R. Raghavan: *Shear-induced phase separation in solutions of wormlike micelles.* Langmuir, 20:3564–3573, 2004.

[118] Schweizer, K. S., M. Fuchs, G. Szamel, M. Guenza und H. Tang: *Polymer-mode-coupling theory of the slow dynamics of entangled macromolecular fluids.* Macromol. Theory Simul., 6:1037–1117, 1997.

[119] Shirahama, K., K. Tsujii und T. Takagi: *Free-Boundary Electrophoresis of Sodium Dodecyl Sulfate-Protein Polypeptide Complexes With Special Reference To Sds-Polyacrylamide Gel-Electrophoresis.* J. Biochem., 75:309–319, 1974.

[120] Skau, E. L.: *The Possible Contribution of Shape To The Swelling and Moisture-Sorption Behavior of Cotton Fiber At The Saturation Point.* Text. Res. J., 16:556–563, 1946.

[121] Somasundaran, P. und L. Huang: *Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces.* Adv. Colloid Interface Sci., 88:179–208, 2000.

[122] Srivastava, A., J. H. Waite, G. D. Stucky und A. Mikhailovsky: *Fluorescence Investigations into Complex Coacervation between Polyvinylimidazole and Sodium Alginate.* Macromolecules, 42:2168–2176, 2009.

[123] Stackelberg, M. von, W. Kling, W. Benzel und F. Wilke: *Die elektrokinetischen Potentiale von Textilfasern in Lösungen von normalen Elektrolyten und von grenzflächenaktiven Verbindungen.* Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 135:67–80, 1954.

[124] Stana-Kleinschek, K. und V. Ribitsch: *Electrokinetic properties of processed cellulose fibers.* Colloids Surf., A, 140:127–138, 1998.

[125] Tellinghuisen, J.: *Calibration in isothermal titration calorimetry: Heat and cell volume from heat of dilution of NaCl(aq).* Anal. Biochem., 360:47–55, 2007.

[126] Thuresson, K., S. Nilsson und B. Lindman: *Effect of Hydrophobic Modification on Phase Behavior and Rheology in Mixtures of Oppositely Charged Polyelectrolytes.* Langmuir, 12:530–537, 1996.

[127] Thünemann, A. F., S. Kubowicz und U. Pietsch: *Ultrathin solid polyelectrolyte-surfactant complex films: Structure and wetting.* Langmuir, 16:8562–8567, 2000.

[128] Trabelsi, S., S. Guillot, E. Raspaud, M. Delsanti, D. Langevin und F. Boue: *New nano- and microparticles with a liquid-crystal-like interior.* Adv. Mater., 18:2403–2406, 2006.

[129] Trabelsi, S. und D. Langevin: *Co-adsorption of carboxymethyl-cellulose and cationic surfactants at the air-water interface.* Langmuir, 23:1248–1252, 2007.

[130] Tsianou, M., A. L. Kjøniksen, K. Thuresson und B. Nyström: *Light scattering and viscoelasticity in aqueous mixtures of oppositely charged and hydrophobically modified polyelectrolytes.* Macromolecules, 32:2974–2982, 1999.

[131] Vold, R. D. und N. H. Sivaramakrishnan: *The Origin of the Maximum in the Adsorption Isotherms of Association Colloids.* J. Phys. Chem., 62:984–989, 1958.

[132] Willenbacher, N., C. Oelschlaeger, M. Schopferer, P. Fischer, F. Cardinaux und F. Scheffold: *Broad Bandwidth Optical and Mechanical Rheometry of Wormlike Micelle Solutions.* Phys. Rev. Lett., 99:068302, 2007.

[133] Winnik, F. M., S. T. A. Regismond und E. D. Goddard: *Interactions of an anionic surfactant with a fluorescent-dye-labeled hydrophobically-modified cationic cellulose ether.* Langmuir, 13:111–114, 1997.

[134] Wu, M., P. Kaur, H. Yue, A. M. Clemmens, D. H. Waldeck, C. Xue und H. Liu: *Charge Density Effects on the Aggregation Properties of Poly(p-phenylene-ethynylene)-Based Anionic Polyelectrolytes.* J. Phys. Chem. B, 112:3300–3310, 2008.

[135] Yue, H., M. Wu, C. Xue, S. Velayudham, H. Liu und D. H. Waldeck: *Evolution in the Supramolecular Complexes between Poly(phenylene ethynylene)-Based Polyelectrolytes and Octadecyltrimethylammonium Bromide as Revealed by Fluorescence Correlation Spectroscopy.* J. Phys. Chem. B, 112:8218–8226, 2008.

[136] Zettl, U., S. T. Hoffmann, F. Koberling, G. Krausch, J. Enderlein, L. Harnau und M. Ballauff: *Self-Diffusion and Cooperative Diffusion in Semidilute Polymer Solutions As Measured by Fluorescence Correlation Spectroscopy.* Macromolecules, 42:9537–9547, 2009.

[137] Zhang, R. und P. Somasundaran: *Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces.* Adv. Colloid Interface Sci., 123:213–229, 2006.

[138] Zhang, Y.-Q., T. Tanaka und M. Shibayama: *Super-absorbency and phase transition of gels in physiological salt solutions.* Nature, 360:142–144, 1992.

[139] Zhou, S. und B. Chu: *Assembled Materials: Polyelectrolyte-Surfactant Complexes.* Adv. Mater., 12:545–556, 2000.

[140] Zhu, B. Y. und T. Gu: *Interfacial Film of Surfactant Adsorbed At A Solid Liquid Interface.* J. Chem. Soc. Farad. T., 87:2745–2748, 1991.

[141] Zhu, B. Y. und T. R. Gu: *General Isotherm Equation For Adsorption of Surfactants At Solid Liquid Interfaces.* J. Chem. Soc. Farad. T. 1, 85:3813–3817, 1989.

[142] Zhu, B. Y., T. R. Gu und X. L. Zhao: *General Isotherm Equation For Adsorption of Surfactants At Solid Liquid Interfaces .2. Applications.* J. Chem. Soc. Farad. T. 1, 85:3819–3824, 1989.

[143] Zimin, D.: *Synergetic effects of polymer-surfactant mixtures on solid-liquid interfaces.* Doktorarbeit, Universität Regensburg, Universitätsstraße, 93042 Regensburg, 2003.

[144] Zimin, D., V. S. J. Craig und W. Kunz: *Adsorption and desorption of polymer/surfactant mixtures at solid-liquid interfaces: Substitution experiments.* Langmuir, 20:8114–8123, 2004.

[145] Zimin, D., V. S. J. Craig und W. Kunz: *Adsorption pattern of mixtures of trimethylammonium-modified hydroxyethylcellulose and sodium dodecyl sulfate at solid-liquid interfaces.* Langmuir, 20:2282–2291, 2004.