

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Wachstum von Stäbchenmicellen und der Stabilität der lyotrop nematischen Phase in wässrigen Lösungen von Trimethylammonium-Tensiden. Untersucht wurden aliphatische Tenside mit den Alkylkettenlängen C_{12} , C_{14} und C_{16} sowie den Gegenionen Chlorid, Bromid und 4-Toluolsulfonat. Im Zentrum des Interesses stand die Konzentrationsabhängigkeit der mittleren Aggregationszahl im isotropen und flüssigkristallinen Konzentrationsbereich. Die Bestimmung der mittleren Aggregationszahlen erfolgte mit Hilfe der zeitaufgelösten Fluoreszenz-Quenching-Methode, welche im Vorfeld der geplanten Untersuchungen auf ihre Eignung für konzentrierten Tensidlösungen eingehend geprüft wurde.

Die in isotropen micellaren Lösungen durchgeführten Aggregationszahlbestimmungen ergaben die folgenden Resultate:

- Das Wachstumsverhalten von Stäbchenmicellen mit anorganischen Gegenionen läßt sich innerhalb der isotropen Phase über einen relativ weiten Konzentrationsbereich hinweg im Rahmen eines thermodynamischen Wachstumsmodells für wechselwirkungsfreie Micellen verstehen [18, 19]. Dieses im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals experimentell nachgewiesene Wachstumsverhalten beweist die Relevanz von Translations und Rotationsfreiheitsgraden für das Wachstumsverhalten von Stäbchenmicellen.
- Die Grenztensidkonzentration, ab der Abweichungen vom idealen Wachstumsgesetz auftreten, ist bei Systemen mit gleicher Alkylkettenlänge umso niedriger je höher der Gegenionenbindungsgrad ist. In Systemen mit identischen anorganischen Gegenionen, aber unterschiedlichen Alkylkettenlängen, nimmt die Grenztensidkonzentration mit wachsender Alkylkettenlänge zu.
- In viskoelastischen Tensidlösungen wurde für Stäbchenmicellen mit organischen Gegenionen ein Länge/Breite-Verhältnis von 3.3 ± 0.4 bestimmt. Die viskoelastischen Eigenschaften dieser Tensidlösungen sind daher eher auf eine Verknüpfung einzelner Micellen zu Micellketten als auf die Existenz langer Zylindermicellen zurückzuführen [23, 24].
- Elektrolytzusatz zu verdünnten Lösungen von Alkyltrimethylammonium-Micellen führt erwartungsgemäß zu Micellwachstum. Die entsprechenden Wachstumskurven flachen aber im Bereich hoher Elektrolytkonzentration ab. Das höchste ermittelte Länge/Breite-Verhältnis für die Stäbchenmicellen liegt im System Hexadecyltrimethylammoniumbromid/Wasser/NaBr bei 4 ± 0.6 , so daß eine Bildung von „Riesenmicellen“, wie sie aus Lichtstreuendaten gefolgert wurde [86], nicht bestätigt werden kann.

Die Ergebnisse der Aggregationzahlbestimmungen in der lyotrop nematischen und der hexagonalen Phase können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Die am Phasenübergang isotrop/nematisch bzw. isotrop/hexagonal bestimmten mittleren Länge/Breite-Verhältnisse der Stäbchenmicellen liegen zwischen 2 und 4, so daß die Formanisotropie der Stäbchenmicellen am Übergang zum flüssigkristallinen Bereich nur verhältnismäßig gering ist. Vergleichbare Länge/Breite-Verhältnisse in der nematischen und hexagonalen Phase wurden auch mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen und durch Neutronen- bzw. Röntgenstreuung in anderen Tensid/Wasser Systemen gefunden [27, 88, 89]. Das Fluoreszenz-Quenching bestätigt somit als unabhängige Methode zur Aggregationszahlbestimmung die Resultate anderer Meßverfahren.
- Sowohl am Übergang von der isotropen zur nematischen Phase als auch am Übergang von der nematischen zur hexagonalen Phase wurde ein kontinuierlicher Verlauf der mittleren Aggregationszahl gefunden. Eine in der Literatur diskutierte Kopplung zwischen Micellorientierung und Micellwachstum konnte daher nicht bestätigt werden [25, 26].
- Im Fall von Hexadecyltrimethylammonium-Micellen konnte nachgewiesen werden, daß für die Stabilität der lyotrop nematischen Phase ein minimales Länge/Breite-Verhältnis erforderlich ist, welches bei 3.8 ± 0.6 liegt.

Abstract

This Ph. D. thesis deals with the growth behaviour of cylindrical micelles and the stability of the lyotropic nematic phase in aqueous solutions of trimethylammonium surfactants. In particular, aliphatic surfactants with the chain lengths C_{12} , C_{14} , and C_{16} , as well as the counterions chloride, bromide, and 4-toluene sulfonate were studied. A special feature of interest was the concentration dependence of the mean aggregation number in the isotropic and liquid crystalline concentration region. The mean aggregation number was determined by means of the dynamic fluorescence quenching method, which at first was extensively checked for its applicability in concentrated surfactant solutions.

The measurements carried out in the isotropic phase yielded the following results:

- The growth behaviour of cylindrical micelles with inorganic counterions can be understood in terms of a thermodynamic growth model within a relatively broad concentration range in the isotropic phase [18, 19]. This growth behaviour, which was experimentally verified for the first time, provides evidence of the importance of rotational and translational degrees of freedom for micellar growth.
- The threshold concentration for deviations from the ideal growth behaviour is for systems with equal alkyl chain length the higher, the greater the degree of counterion binding is. For systems with identical inorganic counterions but different alkyl chain lengths the threshold concentration increases with increasing chain length.
- In viscoelastic surfactant solutions for cylindrical micelles with organic counterions a mean length-to-width ratio of 3.3 ± 0.4 was found. Therefore, the viscoelastic properties of these surfactant solutions are rather a consequence of the formation of micellar chains than of the existence of long cylindrical micelles [23, 24].
- As expected the addition of an electrolyte to a dilute solution of alkyltrimethylammonium micelles induces micellar growth. However, the corresponding growth curves flatten in the region of higher electrolyte concentration. The maximum mean length-to-width ratio estimated for cylindrical micelles in the hexadecyltrimethylammonium bromide/NaBr/water system was 4 ± 0.6 . Hence, a formation of giant micelles as concluded from light scattering experiments could not be confirmed [86].

The results of the determination of mean aggregation numbers in the nematic and hexagonal phase can be summarized as follows:

- The mean length-to-width ratios of cylindrical micelles at, respectively, the isotropic-to-nematic and isotropic-to-hexagonal phase boundary range from 2 to 4. Thus, the shape anisotropy of cylindrical micelles is relatively small at the isotropic-liquid crystalline phase transition. Similar length-to-width ratios were observed in the nematic and hexagonal phase using NMR spectroscopy, X-ray, and neutron scattering, respectively [27, 88, 89]. Therefore, the fluorescence quenching as an independent method confirms the results of other experimental techniques.
- At the isotropic-to-nematic phase transition as well as at the nematic-to-hexagonal phase transition a continuous course of the aggregation number curve was found. Thus, a predicted coupling between micellar growth and alignment could not be confirmed [25, 26].
- For hexadecyltrimethylammonium micelles a minimum length-to-width ratio in order to build up a nematic phase was established. The required minimum length-to-width ratio amounts 3.8 ± 0.6 .