

**Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften  
von fluorhaltigen amphipolaren Polymeren  
als Additive für Polyurethanhartschäume**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Michaela Steng

aus Besigheim

Hauptberichter: Prof. Dr. C.D. Eisenbach

Mitberichter: Prof. Dr. W. Oppermann

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Januar 2002

Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie der Universität Stuttgart

2002



Die vorliegende Arbeit wurde von März 1999 bis Dezember 2001 am Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie der Universität Stuttgart unter der wissenschaftlichen Leitung von

Herrn Prof. Dr. C.D. Eisenbach

angefertigt, dem ich für die Überlassung des interessanten Themas sowie die hilfreichen Diskussionen und Ratschläge danke.

Herrn Prof. Dr. W. Oppermann danke ich für seine Tätigkeit als Mitberichter.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. H.-W. Engels, Leiter der Polyurethanforschung der Bayer AG, für die Kooperation, in deren Rahmen diese Arbeit angefertigt wurde. Ebenso möchte ich mich bei Herrn Dr. R.-J. Kumpf und meinen beiden Projektbetreuern Herrn Dr. B. Kleszczewski und Frau Dr. J. Kušan ganz herzlich für ihre Unterstützung und für die zahlreichen Anregungen bedanken, mit denen sie mir beratend zur Seite standen. Für die Durchführung der Schäumversuche danke ich Frau C. Fussangel und Herrn D. Gerke. Ebenso gilt mein Dank Herrn J. Pausch für die Aufnahme der MALDI-TOF-Massenspektren sowie Herrn D. Rühle für die Messung der dynamischen Oberflächenspannung.

Herrn Dr. W. Sigle vom Max-Planck-Institut für Metallforschung danke ich sehr für die Durchführung der TEM-Messungen.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dr. K. Dirnberger für die hilfreichen Anregungen und die tatkräftige Unterstützung in zahlreichen Diskussionen bedanken.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich ganz herzlich für das sehr freundliche Arbeitsklima. Danke Andi B., für Deine unerschöpfliche Bereitschaft zum Ideen- und Gedankenaustausch. Bei Tini und Dominik möchte ich mich vor allem für die schöne, gemeinsame Zeit, die vielen Gespräche und ihre Freundschaft bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir so viel in meinem Leben ermöglicht haben.

Andy, Dir danke ich für Deine Unterstützung, Dein Verständnis und Deine Geduld während der letzten drei Jahre.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Prozeß der Polyurethanschaumherstellung .....	2
1.2	Schaumstabilisatoren als Additive bei der Polyurethanschaumherstellung .....	4
1.2.1	Aufgaben eines Stabilisators im Schaumprozeß .....	5
1.2.2	Einfluß eines Stabilisators auf die oberflächenphysikalischen Prozesse der Schaumbildung .....	7
1.3	Poly(dimethylsiloxan)-Poly(oxyalkylen)-Copolymere als Schaumstabilisatoren .....	12
<b>2</b>	<b>Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit</b> .....	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>Syntheseansätze</b> .....	<b>21</b>
3.1	Syntheseansatz für die Fluor-Blocksysteme .....	21
3.2	Syntheseansatz für die Fluor-Pfropfpolymere .....	22
<b>4</b>	<b>Synthese der fluorhaltigen amphipolaren Polymere</b> .....	<b>23</b>
4.1	Synthese der Fluor-Blocksysteme .....	23
4.1.1	Allgemeine Grundlagen zur Urethanreaktion zwischen Alkoholen und Isocyanaten .....	25
4.1.2	Zwei-Schritt-Synthese .....	28
4.1.2.1	Synthese des Monoisocyanats MI5000 .....	28
4.1.2.1.1	Bestimmung des Umsatzes zum Monoisocyanat MI5000 mittels IR-Spektroskopie .....	29
4.1.2.1.2	Bestimmung des Anteils des zweifachen Additionsproduktes Bis(PEO5000)-IPDI mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) .....	34
4.1.2.2	Synthese des einseitig fluorfunktionalisierten Poly(ethylenoxid)s PEO5000F <sub>17</sub> .....	37
4.1.2.2.1	Bestimmung der Fluorfunktionalisierung mittels <sup>19</sup> F-NMR-Spektroskopie .....	37
4.1.2.2.2	Bestimmung der Fluorfunktionalisierung mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) .....	38
4.1.2.3	Diskussion der Ergebnisse aus der Zwei-Schritt-Synthese .....	41

4.1.3	One-Pot-Synthese.....	42
4.1.3.1	Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen.....	44
4.1.3.2	Synthesen der gereinigten Fluor-Blocksysteme .....	48
4.1.3.3	Synthesen von ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie der Verunreinigungen .....	51
4.2	Synthese der Fluor-Pfropfcopolymere .....	53
4.2.1	Auswahl der geeigneten Reglerkonzentration zur Steuerung des Molekulargewichts .....	53
4.2.2	Synthese von definierten fluorhaltigen Pfropfcopolymeren .....	57
4.3	Zusammenfassung Synthese der fluorhaltigen amphipolaren Polymere .....	60
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der amphipolaren Polymere .....</b>	<b>63</b>
5.1	Fluor-Blocksysteme der einseitig fluorfunktionalisierten Polyether .....	64
5.1.1	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie .....	64
5.1.1.1	Strukturelle Charakterisierung der gereinigten Fluor-Blocksysteme.....	64
5.1.1.2	Strukturelle Charakterisierung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie der Verunreinigungen .....	65
5.1.2	MALDI-TOF Massenspektrometrie.....	69
5.1.2.1	Beschreibung der Methode.....	69
5.1.2.2	Untersuchung der gereinigten Fluor-Blocksysteme mittels MALDI-TOF-MS.....	70
5.1.3	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	73
5.1.3.1	Peakfitting von GPC-Chromatogrammen.....	73
5.1.3.2	Untersuchung der eingesetzten Polyether.....	75
5.1.3.3	Untersuchung der gereinigten Fluor-Blocksysteme.....	77
5.1.3.4	Untersuchung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme.....	80
5.1.4	<sup>19</sup> F-NMR-Spektroskopie .....	82
5.2	Fluor-Pfropfcopolymere PPfOMA-graft-PEO .....	86
5.2.1	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	86
5.2.2	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie .....	88
5.3	Siloxan-Kammpolymer PDMS-graft-Polyether.....	91
5.3.1	Herstellerangaben.....	91
5.3.2	Eigene Analysen.....	92
5.3.2.1	Gelpermeationschromatographie (GPC) .....	92
5.3.2.2	<sup>29</sup> Si-NMR-Spektroskopie.....	93
5.4	Zusammenfassung Charakterisierung der amphipolaren Polymere.....	95

<b>6</b>	<b>Oberflächenaktive Eigenschaften der amphipolaren Polymere .....</b>	<b>99</b>
6.1	Oberflächenaktive Eigenschaften in Wasser .....	100
6.1.1	Statische Oberflächenspannungsmessung .....	100
6.1.1.1	Beschreibung der Methode .....	101
6.1.1.2	Oberflächenspannungsmessungen der Fluor-Blocksysteme .....	105
6.1.1.2.1	Oberflächenaktivität $\Pi$ .....	107
6.1.1.2.2	Platzbedarf der Kopfgruppe $A_{\min}$ .....	110
6.1.1.2.3	Kritische Mizellbildungskonzentration $cmc$ .....	113
6.1.1.2.4	Einfluß des hydrophoben Fluorrestes auf den Kurvenverlauf der $\sigma/\log c$ -Isothermen ..	117
6.1.1.3	Vergleich der Fluor-Block- und Fluor-Pfropfsysteme mit dem Siloxan-Kammpolymer .....	122
6.1.1.4	Zusammenfassung Statische Oberflächenspannungsmessung .....	122
6.1.2	Untersuchung der kritischen Mizellbildungskonzentration ( $cmc$ ) durch Fluoreszenz-Spektroskopie .....	123
6.1.2.1	Beschreibung der Methode .....	123
6.1.2.2	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Fluor-Blocksysteme .....	127
6.1.2.2.1	Vergleich der fluoreszenzspektroskopisch ermittelten $cmc$ -Werte mit denjenigen aus den Oberflächenspannungsmessungen .....	127
6.1.2.2.2	Einfluß des hydrophilen Blockes auf die $cmc$ .....	132
6.1.2.2.3	Betrachtung des Verhältnisses $I_1/I_3$ .....	134
6.1.2.3	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Fluor-Pfropfsysteme .....	136
6.1.2.4	Vergleich der oberflächenphysikalischen Parameter der Fluor-Block- und Fluor-Pfropf- systeme mit dem Siloxan-Kammpolymer .....	138
6.1.2.5	Zusammenfassung Fluoreszenz-Spektroskopie .....	140
6.1.3	Dynamische Oberflächenspannung .....	142
6.1.3.1	Beschreibung der Methode des hängenden Tropfens .....	142
6.1.3.2	Dynamische Oberflächenspannung der Fluor-Blocksysteme .....	144
6.1.3.3	Vergleich der Fluor-Block- und -Pfropfsysteme mit dem Siloxan-Kammpolymer .....	148
6.1.3.4	Zusammenfassung dynamische Oberflächenspannung .....	152
6.1.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	153
6.1.4.1	Beschreibung der Methode .....	153
6.1.4.2	Untersuchung der mizellaren Struktur der Fluor-Blocksysteme .....	154
6.1.4.3	Zusammenfassung Transmissionselektronenmikroskopie .....	156
6.1.5	Schub-Flächen-Diagramme .....	157
6.1.5.1	Beschreibung der Methode .....	157
6.1.5.2	Schub-Flächen-Diagramme der gereinigten Fluor-Blocksysteme mit einem Polyetherblock aus 100%PEO .....	160
6.1.5.2.1	Flächenbedarf der pancake-Konformation $A_{op}$ (pancake limiting area) .....	164
6.1.5.2.2	Fläche des Übergangs pancake-mushroom $A_t$ (area of transition) .....	166

6.1.5.2.3	Flächenbedarf in der brush-Konformation $A_{ob}$ und Vergleich mit dem Platzbedarf der Kopfgruppe $A_{min}$ .....	168
6.1.5.3	Schub-Flächen-Diagramme der gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksysteme mit einem gemischten Polyetherblock aus PEO/PPO .....	173
6.1.5.4	Vergleich der Fluor-Block - und Fluor-Pfropfsysteme mit dem Siloxan-Kammpolymer .....	179
6.1.5.5	Zusammenfassung Schub-Flächen-Diagramme .....	181
6.2	<b>Oberflächenaktive Eigenschaften in der Polyolmischung .....</b>	<b>182</b>
6.2.1	Zusammensetzung der Polyolmischung .....	182
6.2.2	Statische Oberflächenspannungsmessung .....	184
6.2.2.1	Ergebnisse und Diskussion .....	184
6.2.2.2	Zusammenfassung statische Oberflächenspannungsmessung .....	189
6.2.3	Dynamische Oberflächenspannungsmessung .....	191
6.2.3.1	Ergebnisse und Diskussion .....	191
6.2.3.2	Zusammenfassung dynamische Oberflächenspannungsmessung .....	195
6.2.4	Oberflächenaktivität in nichtwässrigem Medium .....	196
6.2.4.1	Löslichkeitsverhalten in wässrigem und nichtwässrigem Medium .....	197
6.2.4.2	Frage nach Struktur-Eigenschafts-Beziehung .....	201
<b>7</b>	<b>Wirksamkeit der amphipolaren Polymere im Schaumprozeß .....</b>	<b>209</b>
7.1	Beschreibung der Schäumexperimente .....	209
7.2	Ergebnisse der Schäumexperimente .....	212
7.2.1	Gereinigte Fluor-Blocksysteme .....	212
7.2.2	Ungereinigte Fluor-Blocksysteme und fluorhaltige Verunreinigungen .....	216
7.2.3	Fluor-Pfropfsysteme .....	222
7.3	Diskussion der Schäumergebnisse .....	227
7.4	Zusammenfassung Untersuchungen zur Stabilisatorwirksamkeit .....	238
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>241</b>
8.1	Reagentien und Lösungsmittel .....	241
8.2	Methoden und Geräte .....	243
8.2.1	IR-Spektroskopie .....	243
8.2.2	NMR-Spektroskopie .....	243



8.2.3	MALDI-TOF Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS)	244
8.2.4	Gelpermeationschromatographie (GPC)	244
8.2.5	Statische Oberflächenspannungsmessung	246
8.2.6	Fluoreszenz-Spektroskopie (Bestimmung der CMC)	246
8.2.7	Dynamische Oberflächenspannungsmessung	246
8.2.8	Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)	247
8.2.9	Schub-Flächen-Diagramme	247
8.2.10	Schäumexperimente	247
8.3	Beschreibung der Versuche	249
8.3.1	Synthese der Fluor-Blocksysteme über die 2-Schritt-Synthese	249
8.3.1.1	Monoisocyanat MI5000	249
8.3.1.2	PEO5000me	250
8.3.1.3	PEO5000F <sub>17</sub>	250
8.3.2	Synthese der Fluor-Blocksysteme über One-Pot-Synthese	251
8.3.2.1	PEO5000F <sub>17</sub> und PEO5000F <sub>13</sub>	253
8.3.2.2	PEO2000F <sub>17</sub> und PEO2000F <sub>13</sub>	254
8.3.2.3	PEO900F <sub>17</sub> und PEO900F <sub>13</sub>	255
8.3.2.4	PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>17</sub> und PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	256
8.3.2.5	PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	257
8.3.2.6	PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900 F <sub>13</sub>	258
8.3.2.7	PO <sub>70</sub> PE <sub>30</sub> 2000 F <sub>13</sub>	259
8.3.3	Verunreinigungen	260
8.3.3.1	Mischung der Verunreinigungen	261
8.3.3.2	Fluoriertes Bisurethan Bis(F <sub>13</sub> )-IPDI	261
8.3.4	Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO	262
8.3.5	Siloxan-Kammpolymer	264
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>265</b>
<b>10</b>	<b>Summary</b>	<b>271</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>277</b>



## Abkürzungen und Symbole

a	Aktivität
A	Grenzfläche
$A_{\min}$	Platzbedarf der Kopfgruppe
$A_{\text{ob}}$	Flächenbedarf der brush-Konformation
$A_{\text{op}}$	Flächenbedarf der pancake-Konformation
$A_t$	Fläche des Übergangs pancake-mushroom
$A_{\text{PS}}$	Summe der Flächen unter einer Peakserie
$A_{\text{ges}}$	gesamte Summe der Flächen unter allen Peakserie
AIBN	Azo-bis-isobutyronitril
Abb.	Abbildung
Abs.	absolut
AQ	Akquisitionszeit
b	breit
c	Konzentration
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
d	dublet
d	Tag
D1	Relaxationsverzögerungszeit
DBTA	Dibutylzinndiacetat
DBTL	Dibutylzinndilaurat
E	Extinktion
$I_0$	Intensität des Lichts vor dem Durchgang durch die Probe
$I_x$	Intensität des Lichts nach dem Durchgang durch die Probe für die Schwingung x
$I_1$	Intensität des Peaks 1 des Fluoreszenzemissionsspektrums von Pyren
$I_3$	Intensität des Peaks 3 des Fluoreszenzemissionsspektrums von Pyren
IPDI	Isophorondiisocyanat
IR	Infrarotspektroskopie
$\Delta F$	Energiebetrag
$F_{13}\text{OH}$	1H,1H,2H,2H-perfluorooctan-1-ol
$F_{13}$	1H,1H,2H,2H-perfluorooctanyl-Rest
$F_{17}\text{OH}$	1H,1H,2H,2H-perfluorodecan-1-ol
$F_{17}$	1H,1H,2H,2H-perfluorodecanyl-Rest
FG	funktionelle Gruppe
Gew.-Teile	Gewichtsteile
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
$\Delta G$	Freie Enthalpie
G- $M_n$ -(m:n)	Konstitutionsbeschreibung eines Fluor-Pfropfpolymers der Gesamt-molmasse $M_n$ g/mol und einem Einbauverhältnis PfOMA:PEO-MA von m:n
h	Stunde
$\Delta H$	Enthalpie
HOEtSH	Mercaptoethanol
k	Boltzmann-Konstante
Kap.	Kapitel

$k_1$	Geschwindigkeitskonstante der sekundären cycloaliphatischen Isocyanatgruppe
$k'_1$	Geschwindigkeitskonstante der primären aliphatischen Isocyanatgruppe
$l_{PEO}$	Länge der PEO-Kette
Lsg.	Lösung
m	multiplet
m	Einbauverhältnis von PfoMA in die Fluor-Pfropfpolymeren
M	Molekulargewicht
MALDI-TOF-MS	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time OF Flight – Mass Spectrometry
[M]	Gesamtmonomerkonzentration
MG	Molekulargewicht
$M_n$	Zahlenmittel des Molekulargewichts
$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
mePEO2000me	Poly(ethylenoxid)2000-dimethylether
mol-%	Molprozent
n	Polymerisationsgrad
n	Einbauverhältnis von PEO-MA in die Fluor-Pfropfpolymeren
$n_{EO}$	Anzahl der Ethylenoxideinheiten
$n_{CF2}$	Anzahl der Fluormethyleneinheiten
$N_A$	Avogadro-Zahl
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
OHZ	OH-Zahl
p	Druck
P1	Pulsweite
$P_n$	Polymerisationsgrad
PE	Polyether
PEO	Poly(ethylenoxid)
PEO-MA	Poly(ethylenoxid)1000-monomethylether-monomethacrylat
PEO <sub>y</sub>	Poly(ethylenoxid)-monomethylether der Molmasse y g/mol
PEO900	Poly(ethylenoxid)900-monobutylether
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000	Poly(ethylenoxid)-block-poly(propylenoxid)-monobutylether der Gesamtmolmasse 2000 g/mol mit einem Anteil von 90%PEO sowie 10%PPO
PO <sub>m</sub> PE <sub>n</sub> y	Poly(propylenoxid)-block-poly(ethylenoxid)-monobutyldiglykolether der Gesamtmolmasse y g/mol mit einem Anteil von m %PPO sowie n %PEO
Polyether-F <sub>x</sub>	Konstitutionsbeschreibung eines Fluor-Blocksystems entstanden aus der Addition eines Polyethers (PEO <sub>y</sub> , PEO900, PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000 sowie PO <sub>m</sub> PE <sub>n</sub> y) und eines Fluoralkohols (x = 13: F <sub>13</sub> OH und x = 17: F <sub>17</sub> OH ) an IPDI
PEO-F <sub>x</sub>	Konstitutionsbeschreibung eines Fluor-Blocksystems entstanden aus der Addition eines PEO-Homopolymers (PEO <sub>y</sub> und PEO900) und eines Fluoralkohols (x = 13: F <sub>13</sub> OH und x = 17: F <sub>17</sub> OH ) an IPDI
PEO <sub>y</sub> -F <sub>x</sub>	Konstitutionsbeschreibung eines Fluor-Blocksystems entstanden aus der Addition des Polyethers PEO <sub>y</sub> und eines Fluoralkohols (x = 13: F <sub>13</sub> OH und x = 17: F <sub>17</sub> OH ) an IPDI
PEO900-F <sub>x</sub>	Konstitutionsbeschreibung eines Fluor-Blocksystems entstanden aus der Addition des Polyethers PEO900 und eines Fluoralkohols (x = 13: F <sub>13</sub> OH und x = 17: F <sub>17</sub> OH ) an IPDI

PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000-F <sub>x</sub>	Konstitutionsbeschreibung eines Fluor-Blocksystems entstanden aus der Addition des Polyethers PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000 und eines Fluoralkohols (x = 13: F <sub>13</sub> OH und x = 17: F <sub>17</sub> OH ) an IPDI
PO <sub>m</sub> PE <sub>n</sub> y-F <sub>13</sub>	Konstitutionsbeschreibung eines Fluor-Blocksystems entstanden aus der Addition des Polyethers PO <sub>m</sub> PE <sub>n</sub> y und des Fluoralkohols F <sub>13</sub> OH an IPDI
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PfOMA	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylmethacrylat
PPfOMA	Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctylmethacrylat)
PPO	Poly(propylenoxid)
PS	Poly(styrol)
ppm	parts per million
R	Radius der Gasblase bzw. des Tropfens
R	Allgemeine Gaskonstante
s	Sekunde
RT	Raumtemperatur
s	singulet
s	Trägheitsradius
S <sub>0</sub>	Vibrationsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes
S <sub>1</sub>	Vibrationsgrundzustand des elektronisch angeregten Singulettneaus
[S]	Reglerkonzentration
ΔS	Entropie
Sdp.	Siedepunkt
t	triplet
t	Zeit
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
W	Arbeit
V <sub>0,m</sub>	mittleres Molvolumen eines Gitterplatzes
Vergr.	Vergrößerung
δ	Schichtdicke
δ	chemische Verschiebung
δ	Hildebrand'scher Löslichkeitsparameter
ε	Extinktionskoeffizient
ρ	Dichte
Γ	Selektivität
Γ	Konzentration des Oberflächenüberschusses
dμ	Änderung des chemischen Potentials
Π	Oberflächenaktivität
Π <sub>max</sub>	maximaler Oberflächendruck
σ	Oberflächenspannung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Φ	Volumenbruch
χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter



# 1 Einleitung

Die Entwicklung der Polyurethan(PUR)-Hartschäume geht auf Arbeiten von Otto Bayer in den frühen 40er Jahren zurück [1]. Im Bereich der Polyurethanchemie wurden Hartschaumstoffe bereits nach ihrer Entdeckung in kleinerem Maßstab industriell verwendet [2].

Der Durchbruch zum großindustriellen Einsatz von PUR-Hartschaumstoffen erfolgte erst in den 60er Jahren, nachdem drei grundlegende Entwicklungen realisiert wurden, die nicht nur die Schaumstoffeigenschaften deutlich verbesserten sondern auch das Herstellungsverfahren wesentlich vereinfachten. Mit der Verwendung des um 1960 großtechnisch zur Verfügung stehenden polymeren Diphenylmethandiisocyanats (MDI) in Kombination mit den um die gleiche Zeit entwickelten, preisgünstigen Polyetherpolyolen sowie dem Einsatz von Fluoralkanen als Treibmittel waren die technischen und ökonomischen Voraussetzungen für die schnelle Ausbreitung der PUR-Hartschäume geschaffen. Mit dem polymeren MDI hatte man eine Isocyanatkomponente gefunden, die sich gut nach dem One-Shot-Verfahren verarbeiten ließ [3], und die in großer Variabilität herstellbaren Polyetherpolyole ermöglichten eine Verbreiterung des Eigenschaftsspektrums der Hartschaumstoffe [4,5,6]. Der Einsatz von Fluorchloralkanen als Treibmittel in Kombination mit chemischen Treibmitteln führte zu geschlossenzelligen PUR-Hartschäumen niedriger Rohdichte [7,8]. Neben einer deutlichen Verbesserung des mechanischen Eigenschaftsbildes zeigten diese Schaumstoffe eine von anderen Kunststoffschäumen nicht erreichte, extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit [9]. Damit erschloß sich eines der wichtigsten Anwendungsgebiete der PUR-Hartschäume, der Bereich der Wärmedämmung. Aufgrund der unübertroffenen thermischen Dämmwirkung des Materials finden die PUR-Hartschäume gegenwärtig überwiegend Verwendung bei der Wärmedämmung von Kühl- und Gefriergeräten sowie im Bausektor [10, 11,12,13].

Die Wärmeleitung in PUR-Hartschäumen hängt in wesentlichem Maße von der Zellstruktur bzw. Zellgröße des Schaums ab. Dem Einsatz von Schaumstabilisatoren als Additive bei der PUR-Hartschaumherstellung kommt deshalb eine entscheidende Rolle zu, da sie den thermodynamisch instabilen Zustand des Schaumes während des Steigvorganges bis zu seiner Aushärtung stabilisieren und dadurch eine Schaumstruktur mit einer einheitlichen Zellgrößenverteilung sowie einem möglichst geringen Zelldurchmesser ermöglichen [2]. Schaumstabilisatoren sind somit für die Eigenschaften eines PUR-Hartschaumes von erheblicher Bedeutung.

Die Herstellung eines PUR-Hartschaumes ist allerdings weitaus komplexer als jede andere Polyurethananwendung. Zusätzlich zu den chemischen Aspekten einer Polyreaktion zweier Ausgangsmonomere, bringt der Schaumprozeß noch die Besonderheiten eines kolloidalen, durch Grenzflächenphänomene bestimmten, Systems mit sich [14]. Um diesen komplexen Mechanismus zur Herstellung eines PUR-Hartschaumes zu verstehen und damit auch den Einfluß dieser Additive auf die Stabilisierung des Schaumes, ist es notwendig, nicht nur die chemische Seite des Schaumprozesses, d.h. die Polymer- bzw. Treibreaktion, zu betrachten, sondern auch die für die Schaumbildung maßgeblichen oberflächenphysikalischen Prozesse.

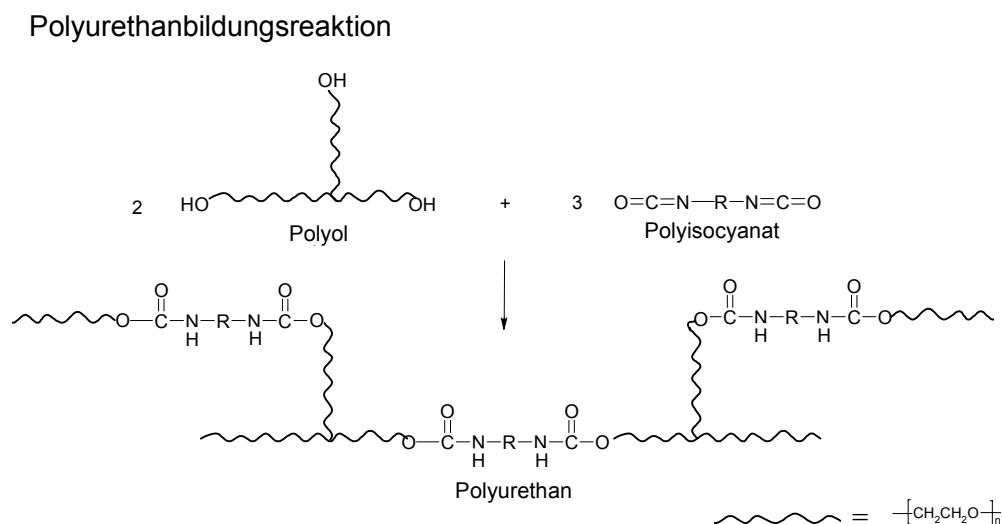
## 1.1 Prozeß der Polyurethanschaumherstellung

Polyurethanschäume entstehen durch die Reaktion eines Polyisocyanats mit einem Polyol (Polyaddition) in Gegenwart von Treibmitteln, Additiven (z.B. Schaumstabilisatoren) und Katalysatoren ohne externe Wärmezufuhr.

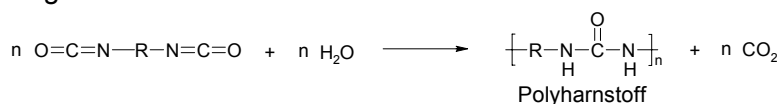
Bei der Herstellung von PUR-Hartschäumen werden vor allem Polyole mit einem Molekulargewicht von 400-1000g/mol und einer OH-Funktionalität von vier bis acht eingesetzt [15,16]. Als Polyole können sowohl Polyester als auch Polyether verwendet werden, wobei für die meisten Anwendungen im Bereich der PUR-Hartschäume bevorzugt Polyetherpolyole zum Einsatz kommen aufgrund ihrer niedrigen Kosten sowie großen Vielfalt bei der Herstellung [17]. Als Isocyanate für PUR-Hartschäume kommen hauptsächlich Tolylendiisocyanat (TDI) als rohes TDI oder in Form eines TDI-Prepolymers sowie polymeres Diphenylmethandiisocyanat (MDI) mit einer durchschnittlichen NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3 in Frage [15,16]. Aufgrund der günstigeren physiologischen Eigenschaften von MDI, der Typenvielfalt und der breiten Einsatzmöglichkeiten ist polymeres MDI die dominierende Isocyanat-Komponente für Hartschaumstoffe [2].

Das Prinzip der Schaumherstellung basiert auf dem gleichzeitigen Ablauf von zwei Reaktionen, der Polyurethanbildungsreaktion (Polyol und Polyisocyanat) und der Treibgasreaktion (Abb. 1.1).





**Treibgasreaktion**

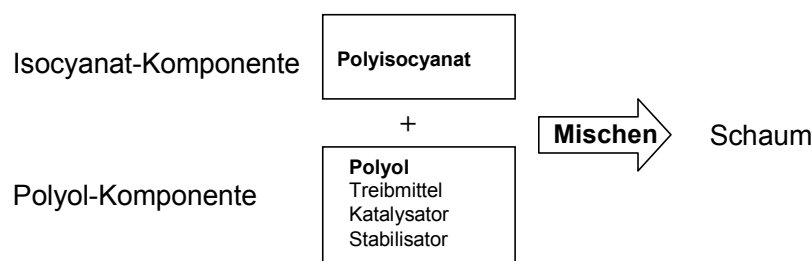


**Abb. 1.1:** Schematische Darstellung der PUR-Hartschaumbildungsreaktionen: Polyurethanbildungsreaktion und Treibgasreaktion

Bei der PUR-Hartschaumherstellung ist Kohlendioxid als chemisches Treibmittel aus der Isocyanat-Wasser-Reaktion (siehe Abb. 1.1) von untergeordneter Bedeutung. Wasser wird dennoch in gewissen Mengen der Schaumformulierung zugegeben, da auf diese Weise Harnstoffgruppen eingeführt werden, die als Verknüpfungspunkte dienen und durch die Ausbildung von gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich zur Festigkeit des entstehenden Schaumes beitragen.

In praktisch allen Fällen werden niedrig siedende Lösungsmittel als physikalische Treibmittel eingesetzt. Bis vor einigen Jahren wurden hauptsächlich Halogenalkane (chlorofluorocarbons, CFCs), insbesondere Monofluortrichlormethan, verwendet. Diese Verbindungen verdampfen durch die Reaktionswärme der stark exothermen Polyurethanreaktion und verbleiben in den geschlossenen Zellen des Schaumstoffes. Aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit sind die Fluorchloralkane für die sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit des PUR-Hartschaums verantwortlich. Halogenalkane zeichnen sich allerdings durch ein hohes globales Erwärmungspotential (global warming potential, GWP) sowie durch ihre Anreicherung in der Ozonschicht (ozone depletion potential, ODP) aus [18,19], so daß seit einigen Jahren die CFCs sukzessiv durch alternative Treibmittel ersetzt wurden. Die im europäischen Raum am häufigsten verwendeten nicht-fluorierten Treibmittel stellen Kohlenwasserstoffe wie cyclo-, iso- oder n-Pentan dar [20,21].

Der Prozeß der PUR-Hartschaumherstellung erfolgt in erster Linie durch das One-Shot-Verfahren (Abb. 1.2). Wie bereits oben beschrieben, setzt sich eine PUR-Hartschaumformulierung aus verschiedenen Komponenten zusammen: Polyol, Polyisocyanat, Katalysator, Additive (z.B. Schaumstabilisatoren) und Treibmittel. Dabei werden alle Bestandteile, die als Zusätze in der Schaumformulierung für den Herstellungsprozeß sowie für die Eigenschaften des Schaums mitverantwortlich sind (Katalysator, Additive, Treibmittel), im Polyol gelöst und zusammen als Polyolkomponente verarbeitet. Das Polyisocyanat wird aufgrund der hohen Reaktivität sowie der Unverträglichkeit mit den oben genannten Zusätzen separat als eine Komponente behandelt. Im One-Shot-Prozeß werden beide Komponenten direkt und ohne die Ausbildung von Prepolymer-Zwischenstufen vermischt und verschäumt (Abb. 1.2).



**Abb. 1.2:** One-Shot-Verfahren zur Herstellung von PUR-Hartschäumen

Um einen PUR-Hartschaum mit den gewünschten Eigenschaften (niedrige Dichte, hohe Druckfestigkeit, Geschlossenzelligkeit und geringe Wärmeleitfähigkeit) zu erhalten, müssen alle den Schaumprozeß bestimmenden Parameter, wie Polyol- und Polyisocyanatkomponente, Verarbeitung, Katalysator, Treibmittel und Additive, sorgfältig aufeinander abgestimmt werden.

## 1.2 Schaumstabilisatoren als Additive bei der Polyurethanschaumherstellung

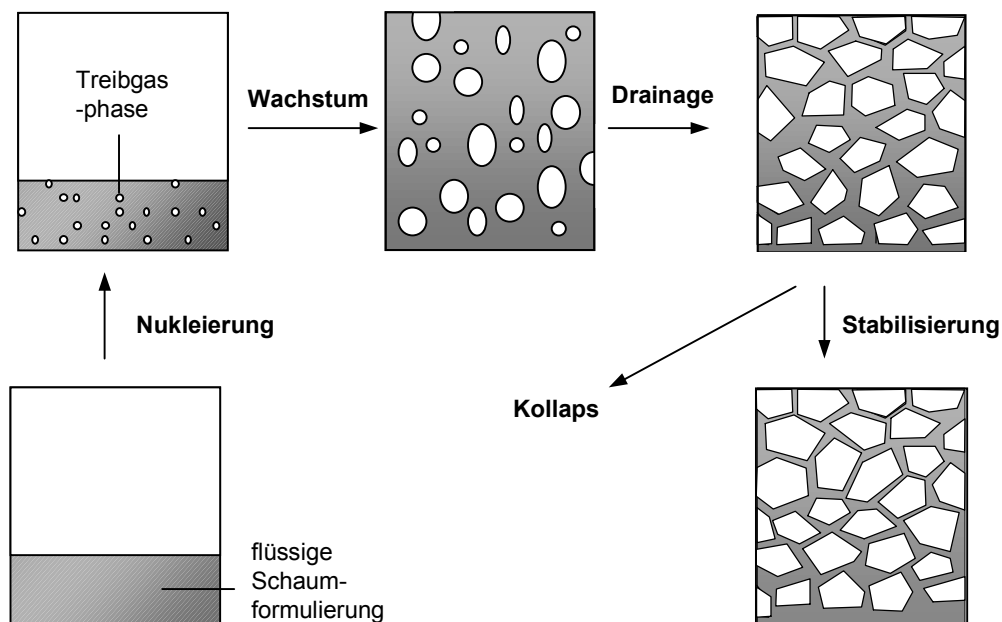
Der Prozeß der PUR-Schaumbildung läßt sich nicht alleine durch die zu Grunde liegenden chemischen Polyreaktionen der beteiligten Monomersysteme erklären. Neben diesen chemischen Aspekten der Polyurethanbildungsreaktion sind oberflächenphysikalische Prozesse bei der Schaumbildung von entscheidender Bedeutung. In der flüssigen Schaumformulierung entwickelt sich aufgrund der zugesetzten Treibmittel das Treibgas,

wodurch dieses homogene System in ein mehrphasiges, weitaus komplexeres kolloidales System übergeht, das durch Grenzflächenphänomene bestimmt wird und an sich thermodynamisch instabil ist.

Die Aufgabe eines Schaumstabilisators als oberflächenaktive Substanz besteht nun darin, diesen thermodynamisch instabilen Zustand des Schaumes während des Steigvorgangs bis zu seiner Aushärtung durch Oberflächenkräfte aufrecht zu erhalten. Aus diesem Grund kommt den Schaumstabilisatoren bei der PUR-Hartschaumherstellung eine zentrale Rolle zu, denn sie sind in erster Linie für eine geschlossene und feine Zellstruktur mit einer uniformen Zellgrößenverteilung und damit für einige der wichtigsten Eigenschaftsmerkmale der PUR-Hartschäume verantwortlich [2,14,18].

### 1.2.1 Aufgaben eines Stabilisators im Schaumprozeß

Mit seinem oberflächenaktiven Verhalten greift der Schaumstabilisator in alle Stufen des Schaumprozesses ein. Deshalb sind in der folgenden Abb. 1.3 die verschiedenen Stadien des Schäumvorganges sowie die dazugehörigen Oberflächenprozesse im Überblick dargestellt [17].



**Abb. 1.3:** Schematische Darstellung der verschiedenen Stufen des Schaumprozesses

Durch die freiwerdende Reaktionswärme der einsetzenden Polymerbildungsreaktion verdampft das Treibmittel und das Treibgas wird freigesetzt. Die durch den Mischvorgang in die flüssige Schaumformulierung eingerührte und dispergierte Luft bildet den Keim für die entstehenden Bläschen aus Treibgas. Diesen Prozeß der Bildung von Gasblasen in der flüssigen Schaumformulierung nennt man Nukleierung. Weiteres Treibgas wird freigesetzt und diffundiert in die wachsenden Gasbläschen, wodurch die Oberflächenenergie des gesamten Systems steigt. Durch den aufsteigenden Schaum nimmt gleichzeitig auch die Gravitationsenergie des Systems zu, so daß nun Prozesse einsetzen, welche die Gesamtenergie des entstehenden Schaums erniedrigen, wie z.B. die Drainage. Das Polymermaterial fließt aus den Zellwänden in die Zellstege (Ausdünnen der Zellwände) und die sphärische Blasenform geht in eine polyhedrale Form über. Setzen nun keine Mechanismen ein, die ein weiteres zu starkes Anwachsen der Gasblasen und ein fortschreitendes Ausdünnen und somit den Bruch der Zellwände verhindern, wird die Oberflächenenergie des Systems durch eine Verringerung der Oberfläche gesenkt indem der Schaum kollabiert. Wird jedoch dieser thermodynamisch instabile Zustand der hohen Oberflächenenergie so lange stabilisiert, bis das Polymernetzwerk sich ausgebildet hat und das Polymermaterial genügend ausgehärtet ist, daß es der Tendenz zur Verringerung der Oberfläche entgegenwirken kann, führt dies zum Erhalt der zellulären Struktur des Schaumes.

Die aus den verschiedenen Stufen des Schaumbildungsprozesses sich ableitenden Anforderungen bzw. Aufgaben eines Schaumstabilisators sind im sogenannten Goldschmidt-Dreieck zusammengefaßt (Abb. 1.4).



**Abb. 1.4:** Goldschmidt-Dreieck zur Darstellung der verschiedenen Aufgaben eines Schaumstabilisators bei der PUR-Schaumherstellung: Emulgierung, Nukleierung, Stabilisierung

Wie in Kap. 1.1 bereits dargestellt wurde, besteht die PUR-Hartschaumformulierung aus einer Vielzahl an teilweise gegenseitig unverträglichen Komponenten (Isocyanat- bzw. Polyolkomponente, Treibmittel, Katalysator, Additive), so daß der Schaumstabilisator aufgrund seiner oberflächenaktiven Eigenschaften vor Beginn des Schäumvorganges als Emulgator für das Gesamtsystem wirkt. In der Nukleierungsphase besteht die Aufgabe des Stabilisators darin, die Bildung von Gasbläschen in der flüssigen Schaumformulierung zu fördern. Die bedeutendste Eigenschaft eines Schaumstabilisators ist die Stabilisierung der sich nun ausbildenden Schaumstruktur. Bis zur Aushärtung des PUR-Schaums wirkt der Stabilisator durch seine Oberflächenkräfte einem zu starken Anwachsen der Gasblasen sowie dem Ausdünnen und dem Bruch von Zellwänden und Zellstegen entgegen. Das Zusammenspiel dieser verschiedenen Aufgaben schafft eine Voraussetzung für die Ausbildung der geschlossenen und feinzelligen Schaumstruktur eines PUR-Hartschaumes mit einer einheitlichen Zellgrößenverteilung.

### **1.2.2 Einfluß eines Stabilisators auf die oberflächenphysikalischen Prozesse der Schaumbildung**

Die Herstellung eines Polyurethanschaums umfaßt die Bildung einer Gasblase in einem flüssigen System, das aus zwei Monomeren besteht und zu polymerisieren beginnt, dem Wachstum und der Stabilisierung dieser gebildeten Gasblasen bis die Viskosität der flüssigen Polymerkomponente ansteigt und sich das Polymergerüst ausbildet, wodurch die zelluläre Struktur fixiert wird. Folglich sind die grenzflächenphänomenologischen Aspekte der Bildung (Nukleierung), des Wachstums und der Stabilisierung der durch das Treibmittel entstandenen Gasblasen von entscheidender Bedeutung für die Schaumbildung [14,17,18].

Die Faktoren, welche die Bildung, das Wachstum und die Stabilität von Blasen in einem wässrigen Schaumsystem beeinflussen, wurden von deVries bereits untersucht [22]. Im Folgenden werden die grundlegenden oberflächenphysikalischen Prinzipien der Schaumbildung vorgestellt und auf die PUR-Schaumherstellung übertragen, wodurch man einen Einblick erhalten kann, welche Rolle der Stabilisator während des Schaumprozesses einnimmt [14].

Der erste Schritt des Schäumvorgangs ist die Bildung einer Gasblase in einem flüssigen System, wobei die durch den Mischvorgang eingebrachte Luft als Keim den Nukleierungsprozeß unterstützt [17].

Wird ein gegebenes Volumen an Gas in einer Flüssigkeit dispergiert, erhöht sich die freie Energie des Systems um den Energiebetrag  $\Delta F$ , wie es aus Gl. 1.1 hervorgeht:

$$\Delta F = \sigma \cdot A \quad (\text{Gl. 1.1})$$

mit:  $\sigma$ : Oberflächenspannung der flüssigen Phase

A: gesamte Grenzfläche

Ein Zweiphasensystem wird deshalb immer bestrebt sein, die Grenzfläche A zu verringern, um dem thermodynamisch instabilen Zustand der erhöhten freien Energie des Gesamtsystems auszuweichen. Dies bedeutet, daß aufgrund der größeren Grenzfläche von kleinen Bläschen die freie Energie des Systems um einen größeren Betrag  $\Delta F$  ansteigt, wenn kleinere Bläschen bzw. feinere Zellen entstehen als bei der Bildung von größeren Blasen. Daraus folgt, daß der Zusammenschluß (Koaleszenz) von Bläschen bzw. Zellen oder der Schaumkollaps energetisch begünstigt ist, wenn nicht andere Faktoren stabilisierend dies verhindern. Aus Gl. 1.1 geht auch hervor, daß durch eine Absenkung der Oberflächenspannung  $\sigma$  der flüssigen Phase, z.B. durch den Schaumstabilisator, die mit der Dispersion des Gases verbundene Erhöhung der freien Energie reduziert wird. Der Schaumstabilisator kann somit durch sein oberflächenaktives Verhalten über die Absenkung der Oberflächenspannung der flüssigen Phase zur Stabilisierung der Gasbläschen in der Schaumformulierung beitragen [14,17,18].

Die Größe der Blasen ändert sich fortschreitend zum einen wegen der anhaltenden Diffusion des Treibgases aus der flüssigen Phase in die bestehenden Zellen und zum anderen auch wegen des aufgrund von Gl. 1.1 energetisch begünstigten Zusammenschlusses von kleineren Bläschen zu größeren Blasen. Neben diesen Faktoren ist für das Wachstum der Blasen auch noch ein weiterer Gesichtspunkt von wesentlicher Bedeutung. So ist der Gasdruck in einer sphärischen Blase größer als der Druck in der umgebenden Flüssigkeit. Die Druckdifferenz  $\Delta p$  ist durch die Laplace-Gleichung (Gl. 1.2) gegeben [14,17,18].

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \sigma}{R} \quad (\text{Gl. 1.2})$$

mit:  $\sigma$ : Oberflächenspannung der flüssigen Phase

R: Radius der Gasblase

Aus Gl. 1.2 folgt, daß der Druck in einer kleinen Blase höher ist als in einer größeren Blase. Für den Fall zweier Gasblasen mit den Radien  $R_1$  und  $R_2$  ( $R_1 < R_2$ ) wird die Druckdifferenz  $\Delta p^2$  zwischen diesen beiden Gasblasen durch Gl. 1.3 beschrieben:

$$\Delta p^2 = 2\sigma \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{Gl. 1.3})$$

mit:  $\sigma$ : Oberflächenspannung der flüssigen Phase

$R_1$  bzw.  $R_2$ : Radien der Gasblasen ( $R_1 < R_2$ )

In einem flüssigen System diffundiert aufgrund der bestehenden Druckdifferenz  $\Delta p^2$  gemäß Gl. 1.3. Gas aus kleinen Blasen in größere Gasblasen. Die Folge davon ist das Verschwinden von kleineren Gasblasen zu Gunsten von großen Blasen, welche fortschreitend an Größe gewinnen. Dies führt zu einem Anstieg der durchschnittlichen Blasen- bzw. Zellgröße des polydispersen Systems. Aus Gl. 1.3 kann man ebenfalls erkennen, daß eine niedrige Oberflächenspannung  $\sigma$  die Druckdifferenz zwischen Gasblasen unterschiedlicher Größe verringert und dadurch die Stabilität kleiner Gasblasen bzw. Zellen erhöht. Folglich kann ein Schaumstabilisator durch die Absenkung der Oberflächenspannung in der flüssigen Schaumformulierung kleine Blasen stabilisieren und der Bildung großer Blasen entgegenwirken, wodurch eine feine Zellstruktur mit einer kleinen durchschnittlichen Zellgröße resultiert [14,17,18].

Haben sich nach einsetzender Gasentwicklung Blasen gebildet und beginnt sich, eine Zellstruktur auszubilden, muß der thermodynamisch instabile Zustand des Schaumes (Gl. 1.1) während des Steigvorganges bis zu seiner Aushärtung stabilisiert werden. Bis die zelluläre Struktur durch das Polymergerüst fixiert werden kann, nehmen während des fortschreitenden Steigvorganges Prozesse zu, die einer weiteren Vergrößerung der Oberfläche entgegenwirken (z.B. Bruch der Zellwände und -stege). Neben der Oberflächenspannung der flüssigen Phase (siehe oben) sind für die Stabilisierung der ausgebildeten Schaumstruktur weitere Faktoren entscheidend.

Reine Flüssigkeiten sind unabhängig von der Oberflächenspannung nicht in der Lage, einen stabilen Schaum auszubilden. Um einen stabilen Schaum zu erhalten, sind mindestens zwei Komponenten nötig: eine Komponente, welche die flüssige Phase ausbildet, und eine, die bevorzugt an die Oberfläche adsorbiert (Tensidmolekül). Die Gibbs Gleichung beschreibt,

wie die Oberflächenspannung durch die Art und die Menge der an die Oberfläche adsorbierten Komponente bestimmt wird (Gl. 1.4):

$$d\sigma = -\Sigma\Gamma \cdot d\mu \quad (\text{Gl. 1.4})$$

mit:  $d\sigma$ : Änderung der Oberflächenspannung

$\Gamma$ : Konzentration des Oberflächenüberschusses der adsorbierten Komponente

$d\mu$ : Änderung des chemischen Potentials

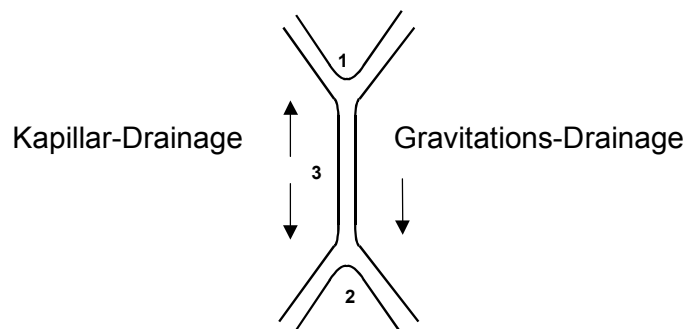
Wenn nur eine begrenzte Menge der oberflächenaktiven Komponente im System vorhanden ist, führt eine Vergrößerung der Oberfläche zu einem Absinken der Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  der adsorbierten Komponente und daher aufgrund von Gl. 1.4 zu einem gleichzeitigen Anstieg der Oberflächenspannung. Diese Erhöhung der Oberflächenspannung wirkt einer weiteren Expansion der Oberfläche und damit dem Ausdünnen von Zellwänden entgegen. Angesichts der Tatsache, daß Zellwände bzw. -stege um so leichter reißen bzw. brechen je dünner sie sind, trägt dieser gegen das fortschreitende Ausdünnen arbeitende Mechanismus zur Stabilisierung der Zellen bei.

Wenn eine Membran bzw. eine Zellwand expandiert, verringert sich die Konzentration  $\Gamma$  eines an die Oberfläche adsorbierten Tensids und es besteht die Tendenz, diesen Konzentrationsgradienten wieder auszugleichen. Es werden zwei unterschiedliche Mechanismen beschrieben, über welche das System versucht, die ursprüngliche Konzentration wiederherzustellen. Die oberflächenaktive Komponente kann zum einem aus der Subphase an die Oberfläche diffundieren bis die Oberflächenspannung wieder nennenswert gesunken ist (Gibbs-Effekt). Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß das adsorbierte Tensid aus oberflächennahen Schichten mit niedriger Oberflächenspannung in die Regionen mit hoher Oberflächenspannung (niedriger Konzentration) fließt (Marangoni-Effekt) [17,18,23]. Dadurch, daß die oberflächenaktive Komponente an die Grenzfläche adsorbiert und mit ihrem hydrophilen Baustein im Zellmaterial verankert ist, können durch den Oberflächenfluß der Tensidmoleküle die darunterliegenden Flüssigkeitsschichten mitgeführt werden. Auf den Schäumvorgang übertragen bedeutet das, daß durch den Marangoni-Effekt neben der Zuwanderung von Stabilisatormolekülen aus Regionen niedriger Oberflächenspannung in Regionen mit hoher Oberflächenspannung auch ein Zufluß von Zellmaterial aus intakten in stark ausgedünnte Zellregionen zu beobachten ist. Folglich wirkt der Marangoni-Effekt über den beschriebenen Selbstheilungs-Effekt hinsichtlich einer



Reparatur der Zellwanddicke einem Ausdünnen und damit dem Bruch der Zellwände entgegen [17,18].

Ein weiterer Punkt, der die Stabilität des Schaumes beeinflusst, ist die Drainage, d.h. der Abfluß von Zellmaterial aus den Zellwänden in die Zellstege aufgrund der Schwer- oder Kapillarkraft [14,17,18]. Dies ist anhand eines Querschnitts von aneinandergrenzenden Zellen in Abb. 1.5 verdeutlicht. Die Theorie von LaPlace und Young beschreibt, daß der Druck an den Punkten 1 und 2 geringer ist als im Punkt drei in der Zellwand [14,17,22]. Als Konsequenz daraus folgt, daß ein Fluß von Zellmaterial von Punkt drei nach Punkt eins (entgegen der Schwerkraft) und aus der Zellwand die Graviations-Drainage verstärkend nach Punkt zwei stattfindet (Abb. 1.5).



**Abb. 1.5:** Schematische Darstellung des Ausdünnens der Zellwände über den Mechanismus der Drainage aufgrund der Kapillar- bzw. Schwerkraft

Der Abfluß des Zellmaterials aus den Zellwänden kann durch eine Erhöhung der Viskosität, vor allem an der Filmoberfläche erreicht werden [18]. Im Verlaufe der Schaumbildung steigt die Viskosität des Systems durch die fortschreitende Ausbildung des Polymergerüsts zunehmend an wodurch bis zum endgültigen Aushärten der zellulären Struktur der Einfluß der Drainage abnimmt. Bis die Erhöhung der Viskosität durch die polymerisierende flüssige Phase einsetzt, kann der Schaumstabilisator durch die Ausbildung einer Monolayer an der Phasengrenzfläche einen der Drainage entgegen wirkenden Beitrag leisten. Die Filmoberfläche hat infolge der in ihr verankerten und adsorbierten Monolayer der Stabilisatormoleküle eine höhere Viskosität als die Volumenphase in den Zellwänden. Dies erzeugt eine hohe Oberflächenviskosität bzw. -elastizität, welche dem Abfluß des Zellmaterials aus den Zellwänden und dadurch dem Bruch der Zellwand entgegenwirken kann [2].

Abschließend muß man allerdings festhalten, daß es mit dem derzeitige Kenntnisstand nicht möglich ist, alle Phänomene des Stabilisierungsmechanismus zu verstehen, und daß die Wirkungsweise der Stabilisatoren bei der Schaumbildung trotz zahlreicher Untersuchungen [24,25,26] noch nicht ausreichend geklärt ist [2,14,17,27,28,29].

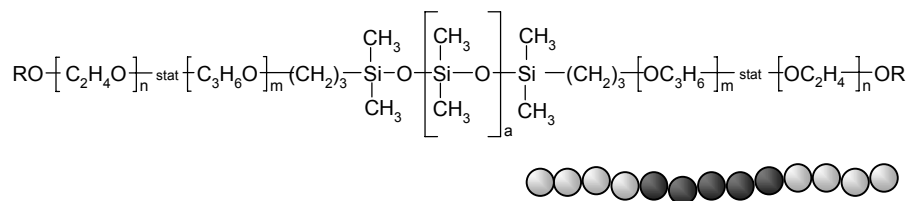
### **1.3 Poly(dimethylsiloxan)-Poly(oxyalkylen)-Copolymere als Schaumstabilisatoren**

Als Stabilisatoren für PUR-Hartschäume werden heute nahezu ausschließlich Poly(dimethylsiloxan)-Poly(oxyalkylen)-Copolymere verwendet [2,15,17,18]. Seitdem sie in den 50er Jahren erstmals als Schaumstabilisatoren für die Polyurethanschaumherstellung eingesetzt wurden, haben sie in der industriellen Praxis eine überragende Bedeutung erlangt. Diese Substanzklasse hat in großem Maße zum gewaltigen Wachstum der Polyurethanschaumstoff-Industrie beigetragen, insbesondere bei der direkten Verschäumung der Polyether durch das One-Shot-Verfahren [30,27].

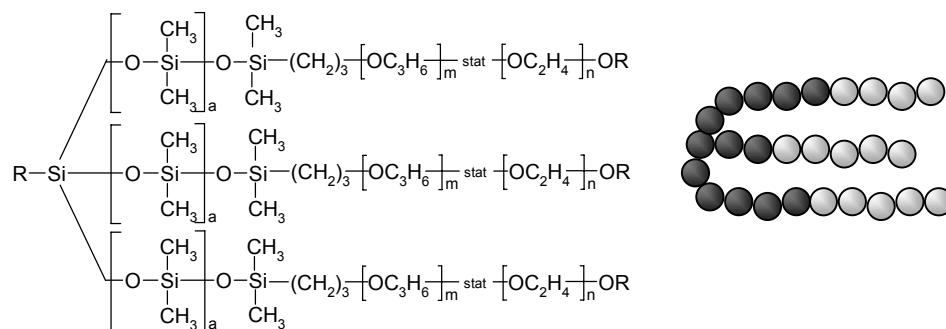
Diese Stabilisatorsysteme sind generell Copolymere aus Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) und Polyethern. Die große oberflächenaktive Wirkung der Siloxan-Stabilisatoren ist auf die sehr geringe Oberflächenenergie des hydrophoben Polydimethylsiloxan-Bausteins zurückzuführen [30,28]. Durch die daraus resultierende hohe Grenzflächenaktivität der PDMS-Ketten adsorbieren die Stabilisatormoleküle an die entstehende Oberfläche des Schaumes und senken die Oberflächenenergie des kolloidalen Systems. Der hydrophile Poly(oxyalkylen)block der Stabilisatorsysteme besteht aus einem gemischten Polyether, welcher aus statistisch angeordneten Ethylen- und Propylenoxideinheiten aufgebaut ist [2,15, 18]. Der hydrophile Polyetherbaustein ist für die Löslichkeit des Stabilisators in der Polyol- bzw. Schaumformulierung und für seine Verankerung im flüssigen Zellmaterial an der Schaumoberfläche verantwortlich [27,31].

Zur PUR-Hartschaumherstellung steht eine große Zahl dieser Siloxan-Stabilisatoren zur Verfügung, die sich im Aufbau und in der Molekülarchitektur stark voneinander unterscheiden. So werden sowohl lineare als auch verzweigte Polyethersiloxane sowie entsprechende Pfropfpolymeren als Stabilisatorsysteme verwendet [18,30,28]. Die unterschiedlichen Strukturmerkmale der linearen und verzweigten Systeme sowie der Pfropfcopolymere sind in der folgenden Abb. 1.6 zusammengefaßt.

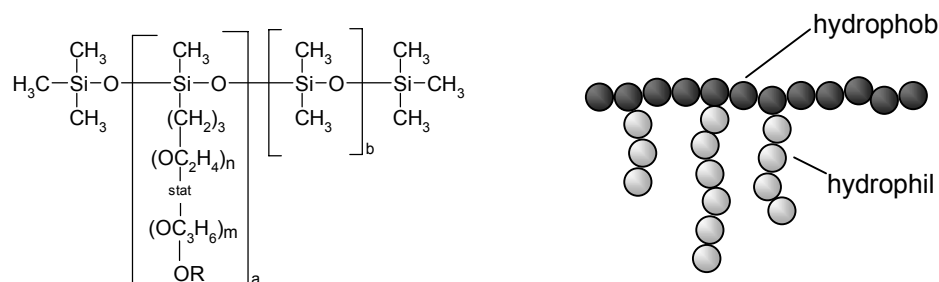
### lineare Blockcopolymerere



### verzweigte Copolymerere



### Pfropfcopolymerere



**Abb. 1.6:** Übersicht über den Aufbau und die unterschiedlichen Molekülarchitekturen der Siloxan-Stabilisatoren (lineare und verzweigte Systeme sowie Pfropfstrukturen)

Die in Abb. 1.6 dargestellten Siloxan-Stabilisatoren sind in verschiedener Weise modifizierbar, z.B. hinsichtlich des Molekulargewichts des Stabilisators, der Zusammensetzung des Polyethers (PEO/PPO), des Verhältnisses der hydrophilen zu hydrophoben Bausteine oder des Verzweigungs- bzw. Pfropfungsgrades, um sie in Bezug auf die Anforderungen im Schaumprozeß anzupassen und zu optimieren [2]. Da die theoretischen Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirksamkeit der Stabilisatoren bei den komplexen, oberflächenphysikalischen Prozessen der Schaumbildung (siehe Kap. 1.2.2) noch weitgehend ungeklärt sind, dominiert bei der Weiterentwicklung dieser Verbindungsklasse bisher die Empirie [2,27,28,29].



## 2 Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

In der gesamten Polyurethanproduktion nimmt die Gruppe der Polyurethanschäume den mit Abstand größten Anteil ein (ca. 80% der Weltjahresproduktion) [2]. Demgegenüber steht allerdings ein weitaus geringerer Anteil von etwa 10% an der gesamten über Polyurethane publizierten Literatur [32]. Denn gleichzeitig ist das Gebiet der Polyurethanschäume im Vergleich zu allen übrigen Anwendungen weitaus komplexer, so daß in der Literatur bisher nur wenig über die theoretischen Zusammenhänge bei der Schaumherstellung und die Wirkungsweise der die Schaumbildung stabilisierenden Additive beschrieben wurde [2,14,17,27,28,29].

Ein grundlegendes Verständnis der Vorgänge während des Schaumprozesses, insbesondere im Hinblick auf die eingesetzten Schaumstabilisatoren, ist nicht nur unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten von Interesse sondern bildet auch unter anwendungstechnischen Aspekten die Voraussetzung für eine fortschreitende Optimierung der Schaumeigenschaften sowie für eine ständige Anpassung an neueste Entwicklungen und Anforderungen. So wurden im Bereich der PUR-Hartschäume aufgrund von Gesetzesregelungen die seither als Treibmittel eingesetzten Halogenalkane durch Kohlenwasserstoffe (z.B. Pentane) ersetzt [18,21]. Dies führte aufgrund der erhöhten Wärmeleitfähigkeit des Materials zu einer deutlichen Verschlechterung der Wärmedämmung, die ein wichtiges Merkmal im Eigenschaftsspektrum von PUR-Hartschäumen darstellt [18,19,32,33]. Da die Wärmeleitung in grundlegendem Maße durch die Zellgröße des Schaumes beeinflusst wird [34], sollte es möglich sein, aufgrund dieser Beziehung der verringerten thermischen Dämmwirkung über die Zellstruktur entgegen zu wirken. Aufgrund ihres entscheidenden Einflusses auf die Zellstruktur spielen die Schaumstabilisatoren dabei eine wesentliche Rolle [33].

Gegenwärtig steht eine große Anzahl und Auswahl an Poly(dimethylsiloxan)-Poly(oxyalkylen)-Stabilisatoren für die PUR-Hartschaumherstellung zur Verfügung. Allerdings liegen nur sehr ungenügende Kenntnisse über die Wirkungsweise der Siloxan-Stabilisatorsysteme vor, so daß der genaue Mechanismus, über welchen diese Additive den Schaumprozeß beeinflussen, noch nicht ausreichend geklärt ist [2,14,17,27,29]. Der Grund hierfür liegt in dem äußerst komplexen und dynamischen System des schnell expandierenden Schaumes. Während des Schaumprozesses ändert sich nicht nur die chemische Konstitution

des Schaumes sondern auch die Phasenzusammensetzung des kolloidalen Systems, so daß bisher die Wirksamkeit bzw. Eignung eines Stabilisators mit physikalisch-chemischen Parametern nicht beschrieben und definiert werden konnte. Dies ist auch die Ursache, daß bisher nur ungenügende Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen der Struktur des Additivs und dessen Wirkung bei der Schaumstabilisierung vorliegen. Bei der Weiterentwicklung der Siloxan-Stabilisatoren wird deshalb zur Zeit auf empirisch gewonnene Erkenntnisse zurückgegriffen [2,27,28,29,30]. Bisher konnte man diese Verbindungsklasse zwar an viele neu gestellte Aufgaben und Anforderungen anpassen, allerdings handelt es sich bei diesen Siloxan-Stabilisatoren bereits um solch hoch optimierte Systeme, daß ihr künftiges Entwicklungspotential als gering eingeschätzt werden kann, z.B. hinsichtlich einer weiteren Verbesserung der Zellstruktur.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, neuartige und definierte Stabilisatorsysteme zu entwickeln anhand derer es möglich sein soll, Grundlagen für ein tiefergehendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen molekularer Architektur und den Eigenschaften von Schaumstabilisatoren zu erarbeiten. Aufgrund der entscheidenden Bedeutung der oberflächenphysikalischen Prozesse bei der Schaumbildung, ist es naheliegend, den Einfluß der Struktur der neuartigen Stabilisatoren nicht nur auf die schaumstabilisierenden sondern auch auf die oberflächenaktiven Eigenschaften zu untersuchen. Anhand dieser definierten Stabilisatorsysteme in Verbindung mit einer umfassenden oberflächenphysikalischen Charakterisierung sollte es möglich sein, mehr über die Zusammenhänge zwischen der Struktur des Stabilisators und dessen Wirkung bei der Schaumstabilisierung im Schaumprozeß zu lernen. Dabei soll ebenfalls untersucht werden, ob die beobachtete Auswirkung der Additive bei der Schaumbildung sich mit bestimmten oberflächenphysikalischen Eigenschaftsmerkmalen der Stabilisatoren korrelieren lassen.

Ausgehend von der gestellten Zielsetzung gliedert sich die vorliegende Arbeit in folgende Schwerpunkte: Synthese von definierten und neuartigen Stabilisatoren sowie ihre eingehende polymeranalytische Charakterisierung hinsichtlich ihrer Struktur, die umfassende Charakterisierung der neuartigen Stabilisatorsysteme im Hinblick auf ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften und die Untersuchung der stabilisierenden Wirkung der neuen Additive bei der PUR-Hartschaumherstellung.

Die Synthese der fluorhaltigen Stabilisatorsysteme soll ausgehend von den in Abb. 1.6 dargestellten bekannten Poly(dimethylsiloxan)-Poly(oxyalkylen)-Stabilisatoren erfolgen.

Dabei soll Poly(ethylenoxid) (PEO) bzw. ein gemischter Polyetherblock aus Poly(ethylenoxid) (PEO) und Poly(propylenoxid) (PPO) beibehalten werden, da dieser für die Löslichkeit des Stabilisators in der Polyol- bzw. Schaumformulierung verantwortlich ist. Es ist bekannt, daß fluorhaltige Materialien aufgrund ihrer extrem niedrigen Oberflächenenergie eine sehr hohe Oberflächenaktivität besitzen [35,36]. Der auf Silicium basierende oberflächenaktive Strukturbaustein soll deshalb durch ein fluorhaltiges Strukturelement ersetzt werden. Als hydrophobes Strukturelement wurden Perfluoralkylbausteine ausgewählt, da diese, wie z.B. von Zisman gezeigt wurde, sich ideal an der Oberfläche anordnen und dadurch die Oberflächenenergie auf niedrigste Werte senken können [37]. Durch die Verknüpfung eines hydrophilen Polyetherblocks mit einem auf Perfluoralkylresten basierenden hydrophoben Strukturbaustein sollen fluorhaltige amphipolare Polymere synthetisiert werden, welche eine neue Stabilisatorklasse für die PUR-Hartschaumherstellung darstellen verbunden mit der hohen Oberflächenaktivität von nichtionischen fluorhaltigen Tensiden.

Um den Einfluß der molekularen Architektur auf die Eigenschaften der neuartigen Stabilisatorsysteme untersuchen zu können, sollen amphipolare fluorhaltige Polymere mit Block- und Pfropfstruktur synthetisiert werden. Als Voraussetzung für eine Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Struktur und Eigenschaft muß eine genügend großen Bandbreite von Block- bzw. Pfropfsystemen mit unterschiedlichen Konstitutionen zur Verfügung stehen. Deshalb ist eine wesentliche Anforderung an die entsprechenden Synthesen die leichte und gezielte Variation des Verhältnisses der hydrophilen zu hydrophoben Bausteine.

Als einfachster Ansatz zur Synthese von fluorhaltigen Stabilisatorsystemen mit Blockstruktur soll von literaturbekannten, von Hogen-Esch [38] beschriebenen Zweiblocksystemen ausgegangen werden, bei welchen ein hydrophiler Polyetherblock und ein Perfluoralkohol als hydrophober Baustein über eine Additionsreaktion miteinander verknüpft sind. Diese Verbindungsklasse bietet durch die einfache Verknüpfung eines Polyethers mit einer Perfluoralkylkette die Möglichkeit durch die Variation der Ausgangskomponenten gezielt verschiedene Verhältnisse hydrophil zu hydrophob einzustellen.

Zur Realisierung einer verzweigten Struktur bzw. Pfropfarchitektur, wie sie die gegenwärtig bevorzugt eingesetzten Siloxan-Stabilisatoren auszeichnet, bieten sich für die fluorhaltigen Stabilisatorsystemen Pfropfcopolymersynthesen an. Als Ausgangspunkt bei den Fluor-Pfropfsystemen soll ein technisch relevanter Siloxan-Stabilisator mit Pfropfstruktur dienen, dem die fluorhaltigen Stabilisatoren hinsichtlich des prinzipiellen Aufbaus der hydrophoben

und hydrophilen Strukturelemente nachempfunden werden. So soll das Rückgrat entsprechend dem hydrophoben PDMS-Rückgrat des Siloxan-Stabilisators bei den fluorhaltigen Stabilisatoren aus Perfluoralkylketten nachgebaut und die Pfpöpfäste analog dem technisch eingesetzten Siloxan-Stabilisator aus hydrophilen Polyetherbausteinen aufgebaut werden. Dies ermöglicht bei gleicher Molekülarchitektur einen direkten Vergleich der fluorhaltigen Stabilisatorsysteme mit den bekannten Siloxan-Stabilisatoren. Über eine Variation der beiden Comonomere bei der Synthese der Pfpöpfocopolymere sind Fluor-Pfpöpfsysteme mit unterschiedlichen Verhältnissen der hydrophilen zu hydrophoben Bausteine leicht zugänglich.

Um eine eindeutige Interpretation bzw. Bewertung der oberflächenaktiven Eigenschaften und der Wirksamkeit der Stabilisatoren im Schaumprozeß im Hinblick auf die Struktur des Additivs zu ermöglichen, ist eine eingehende polymeranalytische Untersuchung der synthetisierten neuartigen Stabilisatorsysteme notwendig.

Bei den Fluor-Blocksystemen sollen zur strukturellen Charakterisierung der Zielverbindungen unterschiedlichste spektroskopische Methoden, u.a.  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{19}\text{F}$ -Spektroskopie sowie MALDI-TOF Massenspektrometrie, angewandt werden. Vor allem die MALDI-TOF Massenspektrometrie ist bei Polymeren mit einer Poly(oxyalkylen)struktureinheit eine wertvolle Methode, um in exakter Weise einen quantitativen Strukturnachweis zu erbringen. Mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) soll die Zusammensetzung in Bezug auf das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung untersucht werden.

Bei den synthetisierten Fluor-Pfpöpfocopolymeren soll das Einbauverhältnis der Monomerbausteine über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt und das mittlere Molekulargewicht der Pfpöpfsysteme über Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt werden.

Da der technisch relevante Siloxan-Stabilisator zum einen als Ausgangspunkt der Synthese der Fluor-Pfpöpfpolymere dient und zum anderen die fluorhaltigen Stabilisatorsysteme im Folgenden mit diesem industriell eingesetzten Stabilisator verglichen werden sollen, ist es ebenfalls notwendig, diesen über  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie (GPC) strukturell zu charakterisieren.

Die Ergebnisse dieser strukturellen Charakterisierung der fluorhaltigen Stabilisatorsysteme dienen als Grundlage für die Interpretation der Ergebnisse aus den Untersuchungen sowohl der oberflächenaktiven Eigenschaften als auch der Wirksamkeit der amphipolaren Polymere als Stabilisieradditiv im Schaumprozeß.



Um die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte neue Stabilisator-Klasse hinsichtlich der Struktur-Wirkungs-Beziehung in dem von oberflächenphysikalischen Vorgängen dominierten Schaumprozeß untersuchen zu können, ist es von elementarer Bedeutung, grundlegende Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen der Struktur und den oberflächenaktiven Eigenschaften dieser Verbindungen zu erhalten; wichtig ist hierbei auch, daß die ermittelten Daten bzw. Analysenbedingungen sich möglichst nah an den Bedingungen der Schaumbildung orientieren. Deshalb sollen die fluorhaltigen amphipolaren Moleküle mit ergänzenden oberflächenphysikalischen Methoden umfassend im Hinblick auf ihr oberflächenaktives Verhalten charakterisiert werden. Dabei sollen die fluorhaltigen Stabilisatorsysteme mit einem technischen Siloxan-Schaumstabilisator verglichen werden, um mögliche relevante oberflächenphysikalische Parameter zu identifizieren.

Eine wichtige oberflächenphysikalische Eigenschaft von amphipolaren Molekülen ist die Fähigkeit zur Ausbildung von Überstrukturen (z.B. Mizellen) in einer vorliegenden Subphase. Dieses Aggregationsverhalten kann über die Messung der statischen Oberflächenspannung sowie über eine ergänzende spektroskopische Bestimmung (Fluoreszenz-Methode) untersucht werden. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können die ausgebildeten Überstrukturen visualisiert werden, wodurch Aussagen über ihren strukturellen Aufbau möglich sein sollen.

Da der Schaumprozeß aufgrund des expandierenden Schaumes ein stark dynamisches System darstellt, in welchem neue Ober- und Grenzflächen innerhalb weniger Sekunden entstehen, ist es auch von Interesse, das oberflächenphysikalische Verhalten der neuartigen Stabilisatorsysteme unter dynamischen Bedingungen zu untersuchen. Dies kann mittels der Messung der dynamischen Oberflächenspannung geschehen.

Die an der Phasengrenzfläche des Schaums ausgebildete Monolayer aus Stabilisator-molekülen kann z.B. über die Erhöhung der Viskosität dem weiteren Ausdünnen und damit dem Bruch der Zellwände entgegenwirken. Das Adsorptionsverhalten der amphipolaren Moleküle an einer Grenzfläche sowie die Stabilität der an dieser Phasengrenze ausgebildeten Monolayer soll über die Aufnahme von Schub-Flächen-Diagrammen (Filmwaage-Experiment) untersucht werden.

Das oberflächenaktive Verhalten der fluorhaltigen Stabilisatoren soll dabei einerseits in wässriger Lösung untersucht werden, um grundlegende Kenntnisse über das Adsorptionsverhalten an der Grenzfläche Wasser/Luft sowie über das Aggregationsverhalten in der wässrigen Subphase zu erhalten. Andererseits soll unter anwendungstechnischen Aspekten ein Transfer von diesen wissenschaftlichen Grundlagen zur Praxis des Schäumvorgangs

ermöglicht werden. Deshalb ist die Untersuchung der oberflächenphysikalischen Eigenschaften in einem dem Schaumprozeß nahen Lösungsmittel ebenfalls von Bedeutung.

Die Wirksamkeit der neuartigen fluorhaltigen Stabilisatoren bei der PUR-Hartschaumherstellung soll in praxisnahen Schäumversuchen überprüft werden. Die stabilisierende Wirkung der fluorhaltigen amphipolaren Polymere soll dabei mit einem industriell eingesetzten und als technischer Standard geltenden Siloxan-Stabilisator verglichen werden.

Mit den vom molekularen Aufbau her definierten amphipolaren Polymeren sollen die erhaltenen Schäumergebnisse hinsichtlich des Einflusses der Struktur auf die Schäumeigenschaften interpretiert und bewertet werden. Dadurch sollen weiterführende Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen der Struktur des Additivs und dessen Wirkung bei der Schaumstabilisierung heraus gearbeitet werden.

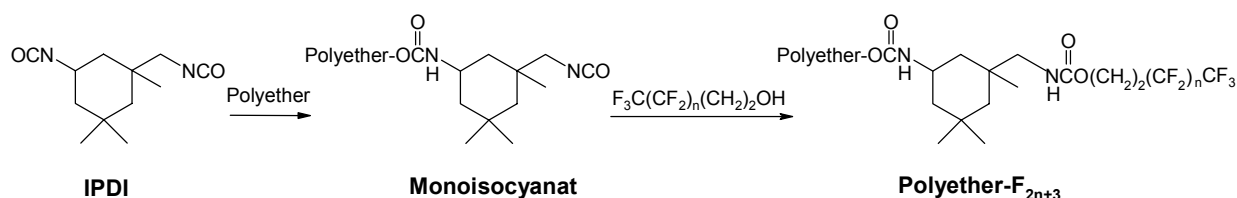
Die umfassende Charakterisierung der neuen Stabilisatorklasse durch oberflächenphysikalische Methoden soll als Grundlage dienen, um zu untersuchen, ob sich die Auswirkungen der Additive bei der Schaumbildung mit bestimmten oberflächenphysikalischen Parametern korrelieren lassen und ob sich gewisse tensidchemische Molekülcharakteristika in der Schaumbildung widerspiegeln.

### 3 Syntheseansätze

Die verschiedenen amphipolaren fluorhaltigen Polymere mit unterschiedlicher Molekülarchitektur (Block- und Pfropfstruktur) und unterschiedlicher Konstitution wurden über die folgenden Synthesestrategien realisiert. Ausgehend von den bekannten Siloxan-Stabilisatoren auf Basis von Poly(dimethylsiloxan)-Polyether-Copolymeren sollten neuartige Fluor-Stabilisatoren synthetisiert werden, die aus einem hydrophilen Polyetherblock und einem hydrophoben Teil aus Perfluoralkylketten bestehen (Kap. 2). Voraussetzung für eine eingehende Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung dieser neuartigen Stabilisatoren ist, daß neben unterschiedlichen Molekülarchitekturen auch eine genügend große Bandbreite an amphipolaren Polymeren mit unterschiedlichen Konstitutionen synthetisiert werden kann. Die Synthese der Block- und Pfropfsysteme mußte deshalb den Anspruch erfüllen, daß eine leichte Variation des Verhältnisses hydrophil zu hydrophob zu realisieren ist.

#### 3.1 Syntheseansatz für die Fluor-Blocksysteme

Als Fluor-Blocksysteme wurden einseitig fluorfunktionalisierte Polyetherderivate ausgewählt, wie sie bereits von Hogen-Esch [38] beschrieben wurden. Die Synthese dieser amphiphilen fluorhaltigen Polymere erfolgt über eine Endgruppenfunktionalisierung von monofunktionellen Polyethern durch Perfluoralkylreste mittels einer schrittweisen Addition des Polyethers und Perfluoralkohols  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  an Isophorondiisocyanat **IPDI** unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktivität der beiden Isocyanatgruppen (Abb. 3.1).



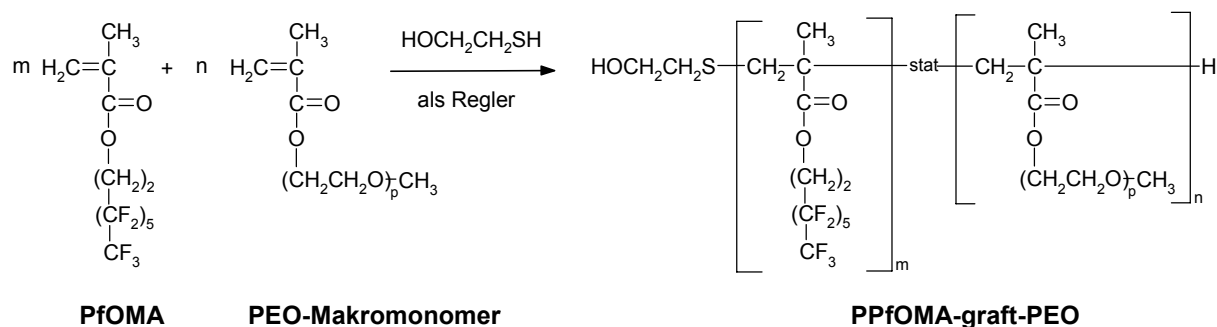
**Abb. 3.1:** *Synthese der Fluor-Blocksysteme Polyether- $\text{F}_{2n+3}$  über eine schrittweise Addition des Polyethers und Perfluoralkohols an IPDI*

Diese Synthese bietet die Möglichkeit, das Verhältnis hydrophil zu hydrophob auf einfache Art und Weise durch Variation beider Ausgangssubstituenten zu steuern. Durch den Einsatz von Polyethern mit verschiedenem Molekulargewicht und unterschiedlicher Konstitution (Poly(ethylenoxid) bzw. Poly(propylenoxid) Homo- oder Copolymere) sowie durch Variation der Perfluoralkylkette des verwendeten Perfluoralkohols, lassen sich nach dem Baukastenprinzip gezielt wohl definierte Fluor-Blocksysteme Polyether- $F_{2n+3}$  unterschiedlicher Amphiphilie synthetisieren.

### 3.2 Syntheseansatz für die Fluor-Pfropfpolymeren

Die Fluor-Stabilisatoren mit Pfropfarchitektur sollten bezüglich ihrer Konstitution den bekannten Siloxan-Stabilisatoren auf Basis von Poly(dimethylsiloxan)-graft-Polyether Pfropfcopolymeren nachempfunden werden, d.h. das hydrophobe Rückgrat sollte durch Perfluoralkylketten und die hydrophilen Pfropfäste aus Poly(ethylenoxid) gebildet werden.

Die Synthese der definierten Pfropfsysteme wurde mittels der Makromonomertechnik über eine radikalische Copolymerisation von 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylmethacrylat **PfOMA** als Comonomer und Poly(ethylenoxid)methacrylat **PEO-MA** als Makromonomer unter Verwendung von Mercaptoethanol als Regler realisiert (Abb. 3.2).



**Abb. 3.2:** *Synthese der Pfropfcopolymeren PPfOMA-graft-PEO durch radikalische Copolymerisation von **PfOMA** und **PEO-MA** unter Verwendung von Mercaptoethanol als Regler*

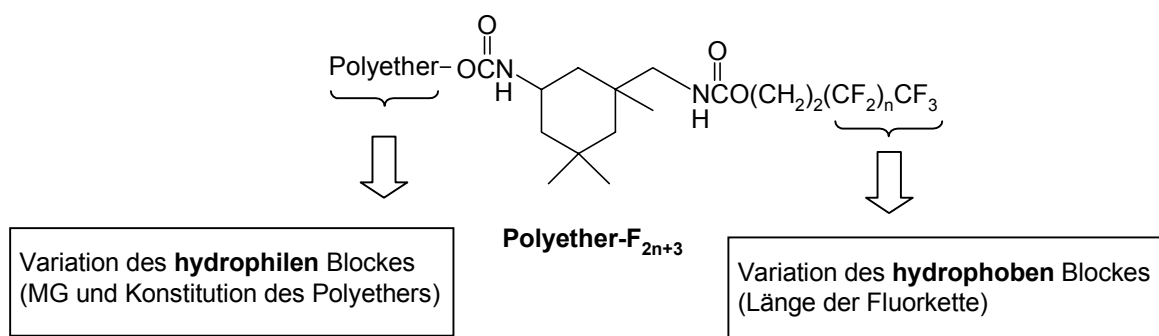
Mercaptoethanol dient als Regler zur Steuerung des Molekulargewichts, und unterschiedliche Verhältnisse hydrophil zu hydrophob können durch Variation der Monomerenverhältnisse eingestellt werden. Auf diese Weise lassen sich wohl definierte Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO mit einem hydrophoben PPfOMA-Rückgrat und mit hydrophilen PEO-Pfropfästen aufbauen.

## 4 Synthese der fluorhaltigen amphipolaren Polymere

In diesem Kapitel werden die Syntheseergebnisse vorgestellt. Es wird nachfolgend im einzelnen auf die Synthese der Block- und der Pfropfsysteme eingegangen sowie der Reaktionsverlauf beschrieben und schematisch dargestellt, wobei die detaillierte Beschreibung des Versuchsablaufes dem experimentellen Teil zu entnehmen ist (Kap. 8). Besonderes Interesse wird auf die Vorgehensweise und die Schritte, die zur Synthese der Zielstrukturen führen, und auf die grundlegenden Prinzipien der Reaktionen sowie auf synthetische Besonderheiten gelegt. Deshalb fließen in diesem Kapitel bereits in dem Maße Daten zur Charakterisierung der Polymere ein, wie sie zur Beschreibung und Auswertung der Synthesen nötig sind. Die ausführliche und umfassende Charakterisierung der Zielpolymere findet sich in Kap. 5 (Charakterisierung der amphipolaren Polymere).

### 4.1 Synthese der Fluor-Blocksysteme

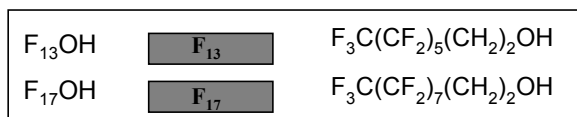
Wie in Kap. 3.1 dargestellt, wurden als amphiphile Polymere mit Blockstruktur die Bisurethane des **IPDI** ausgewählt, welche über eine schrittweise Addition eines Polyethers und Perfluoralkohols an **IPDI** den Aufbau von definierten einseitig fluorfunktionalisierten Polyethern erlauben. Diese Synthese bietet die Möglichkeit nach dem Baukastenprinzip auf einfache Art und Weise über die Variation der eingesetzten Bausteine, die Konstitution und Zusammensetzung der Zielverbindungen Polyether- $F_{2n+3}$  zu beeinflussen (Abb. 4.1).



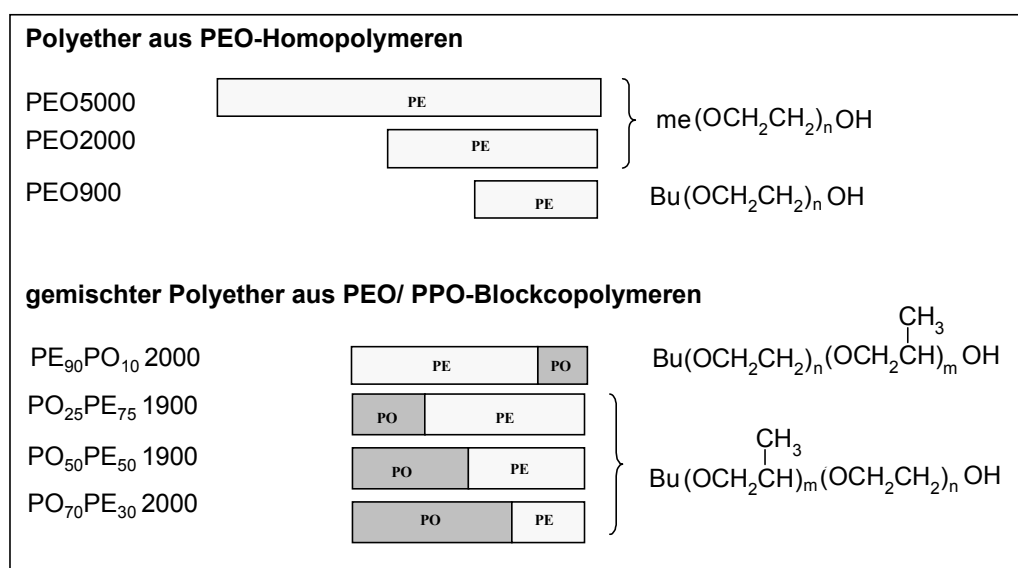
**Abb. 4.1:** Allgemeine Struktur und Variationsmöglichkeiten von Polyether-Polydifluormethylen-Zweiblockcopolymeren

Um einen besseren Überblick über die Synthese der Fluor-Blocksysteme zu ermöglichen, werden zunächst sämtliche Polyether und Fluoralkohole, die bei der Darstellung der einseitig fluorfunktionalisierten Polyether eingesetzt wurden, sowie die für die Fluor-Blocksysteme verwendeten Konstitutionsbeschreibungen in Abb. 4.2 vorgestellt.

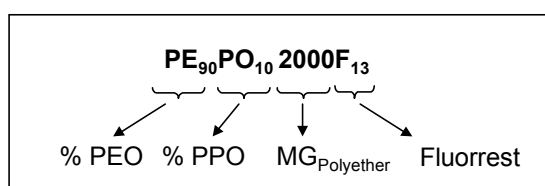
### Fluoralkohole



### Polyether



### Konstitutionsbeschreibung der Fluor-Blocksysteme



**Abb. 4.2:** Übersicht über die zum Aufbau der Fluor-Blocksysteme eingesetzten Ausgangsverbindungen (Fluoralkohole und Polyether) und Beschreibung des verwendeten Abkürzungssystems für die Konstitutionsbeschreibungen der Fluor-Blocksysteme anhand des Beispiels der Verbindung **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>**

Zur Variation des hydrophoben Restes wurden zwei Fluoralkohole (**F<sub>13</sub>OH** und **F<sub>17</sub>OH**) mit unterschiedlich langer Fluorkette eingesetzt. Die tiefgestellte Zahl gibt die Anzahl der Fluoratome in der Fluorkette an. Der Polyetherblock wurde sowohl hinsichtlich des Molekulargewichts als auch hinsichtlich der Konstitution variiert. So kamen reine PEO-

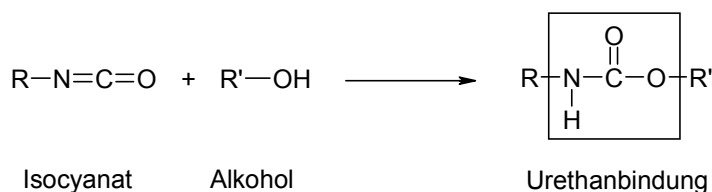
Homopolymere (MG von 5000 bis 900g/mol) als Polyether als auch gemischte PEO/PPO-Blockpolyethersysteme mit unterschiedlichem prozentualen Anteil der jeweiligen Blöcke zum Einsatz. Dabei wird der prozentuale Anteil an PEO (PE) sowie PPO (PO) am gesamten Molekulargewicht des Polyethers als tiefgestellte Zahlen angezeigt, die gesamte Molmasse des Polyethers folgt direkt im Anschluß. Zur Abkürzung des entsprechenden einseitig fluorfunktionalisierten Polyethers wird nun noch der Fluorrest nachgestellt. Dies ist in Abb. 4.2 anhand des Fluor-Blocksystems  $PE_{90}PO_{90}2000F_{13}$  beispielhaft veranschaulicht.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Zielverbindungen als Fluor-Blocksysteme bezeichnet und definiert, obwohl diese natürlich im engeren Sinne keine Blockcopolymere darstellen, sondern über eine polymeranaloge Umsetzung einseitig fluorfunktionalisierte Polyether sind. Mit der Bezeichnung soll einerseits die Betonung des amphiphilen Charakters der synthetisierten Polymere zum Ausdruck gebracht werden, welche aus einem hydrophilen (Polyether) und hydrophoben (Perfluoralkylkette) Baustein aufgebaut sind. Andererseits soll über eine begriffliche Abgrenzung im Hinblick auf die fluorhaltigen Polymere mit Pfropfarchitektur die strukturellen Unterschiede dieser beiden Systeme hervorgehoben werden.

Im folgenden Kap. 4.1.1 wird zunächst auf die grundlegenden Prinzipien der Urethanreaktion von Alkoholen und Isocyanaten im allgemeinen und **IPDI** im speziellen eingegangen, da diese Reaktion die Grundlage für den Aufbau der Fluor-Blocksysteme bildet. In den weiteren Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 werden dann anschließend die beiden Synthesewege der Zwei-Schritt-Synthese und der One-Pot-Synthese vorgestellt.

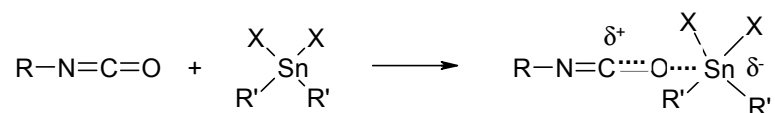
### 4.1.1 Allgemeine Grundlagen zur Urethanreaktion zwischen Alkoholen und Isocyanaten

Eine der Grundreaktionen der Isocyanate bildet die Urethanreaktion mit Alkoholen [2]. Dabei addiert eine nucleophile Verbindung mit einem aziden H-Atom (Alkohol) an das elektrophile Carbonyl-C-Atom des Isocyanats unter Bildung des entsprechenden Urethans (Abb. 4.3).



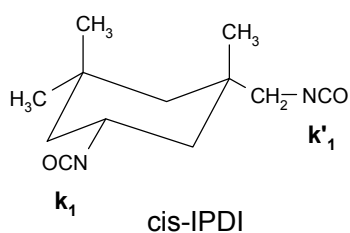
**Abb. 4.3:** Synthese eines Urethans aus Isocyanat und Alkohol

Prinzipiell kann die Urethanreaktion durch Amine oder durch zinnorganische Verbindungen katalysiert werden. Da in der vorliegenden Arbeit die zuletzt genannten Zinn-Katalysatoren eine entscheidende Rolle spielen, soll kurz auf ihre Wirkungsweise eingegangen werden. Zinn(+IV)-Organyle koordinieren als Lewissäuren an die Carbonylgruppe der Isocyanatgruppe, wodurch über eine Erhöhung der Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms die Reaktivität gegenüber einem nucleophilen Angriff erhöht wird (Abb. 4.4).



**Abb. 4.4:** Wirkungsweise von lewis-sauren zinnorganischen Verbindungen als Katalysatoren in der Urethanreaktion.

Der Aufbau der einseitig fluorfunktionalisierten Polyether auf Basis eines Bisurethans erfolgte über **IPDI**, da dieses Isocyanat zwei unterschiedlich reaktive Isocyanatgruppen besitzt: Zum einen die reaktivere sekundäre, cycloaliphatische und zum anderen die weniger reaktive primäre, aliphatische Isocyanatgruppe. Dies ist anhand des Hauptisomeren, des **cis-IPDI**, und den unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten in der Urethanreaktion der beiden Isocyanatgruppen ( $k_1$ ,  $k'_1$ ) dargestellt in Abb. 4.5.



$$k_1 > k'_1$$

$k_1$ : Geschwindigkeitskonstante der sekundären, cycloaliphatischen Isocyanatgruppe

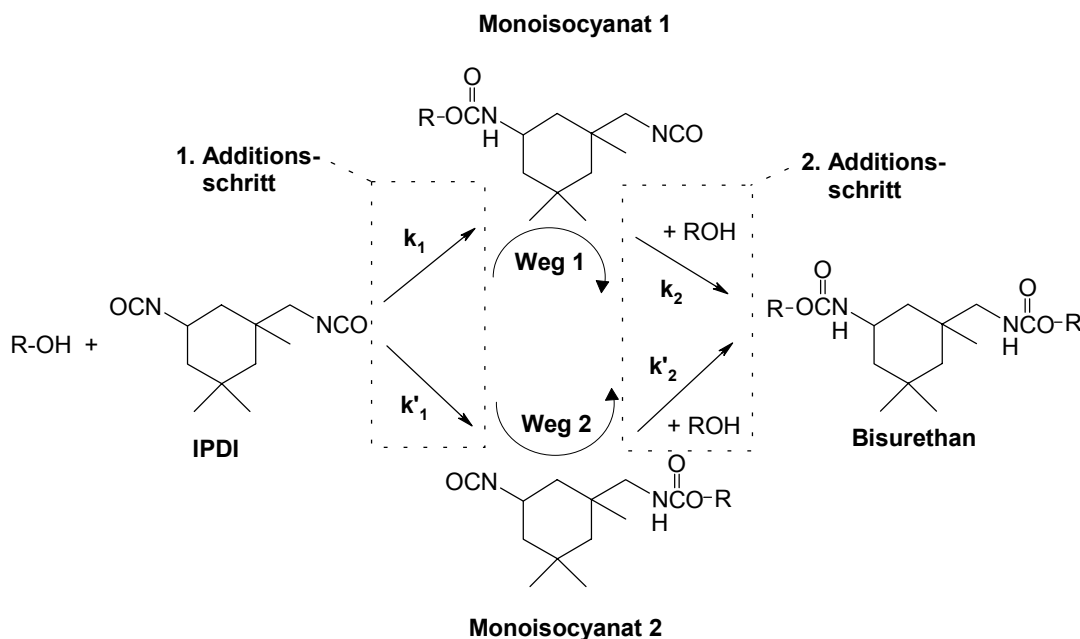
$k'_1$ : Geschwindigkeitskonstante der primären, aliphatischen Isocyanatgruppe

**Abb. 4.5:** Darstellung der unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen des cis-Isomers des Isophorondiisocyanat **IPDI**

Die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich dadurch erklären, daß die primäre, aliphatische Isocyanatgruppe sowohl durch die in  $\beta$ -Position sitzende Methylengruppe als auch durch die axial stehende Methylgruppe gegenüber dem nucleophilen Angriff stark abgeschirmt wird, während die sekundäre, cycloaliphatische Isocyanatgruppe dem Alkohol weitgehend frei zugänglich ist.



Es ergibt sich folgendes kinetisches Gesamtmodell für die Urethanreaktion des **IPDI** (Abb. 4.6):



**Abb. 4.6:** Kinetisches Gesamtmodell für die Urethanreaktion des IPDI ( $k_1 > k'_1$ )

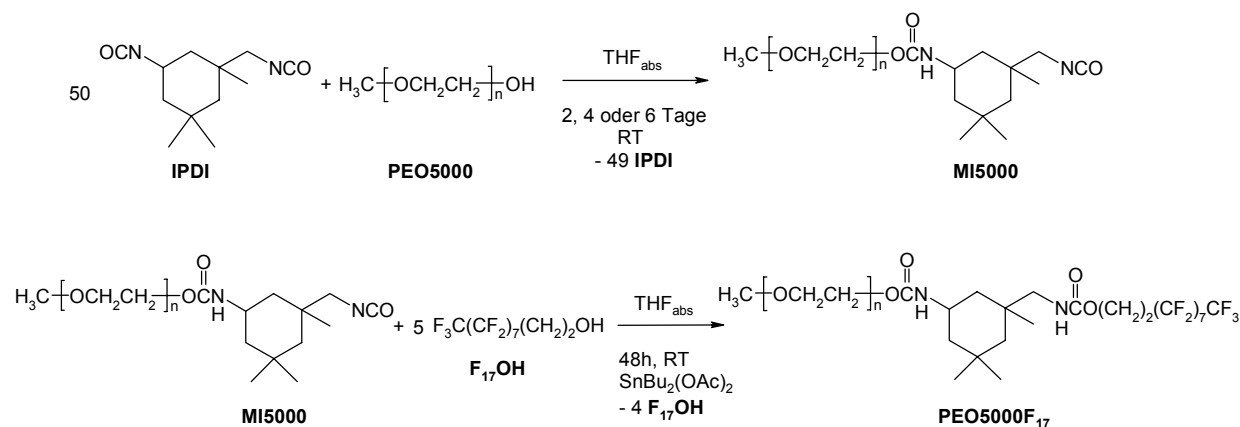
Unter Ausnutzung der unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k'_1$  der beiden Isocyanatgruppen ( $k_1 > k'_1$ ) kann man über das Monoisocyanat 1 (Weg 1) definiert ein mit zwei verschiedenen Gruppen substituiertes Bisurethan des **IPDI** aufgebaut werden unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Alkoholen im ersten und zweiten Additionsschritt. Auf diese Weise lassen sich die Zielstrukturen auf Basis von einseitig fluorfunktionalisierten Polyethern folgendermaßen darstellen, daß im ersten Schritt zunächst bevorzugt der Polyether addiert wird und im anschließenden zweiten Schritt der Fluoralkohol.

Im Folgenden wird zunächst die Zwei-Schritt-Synthese beschrieben, in der einerseits der erste Additionsschritt des Polyethers unkatalysiert erfolgte und andererseits die Zwischenverbindung des Monoisocyanats isoliert wurde bevor die weitere Umsetzung zum einseitig fluorfunktionalisierten Polyether erfolgte (Kap. 4.1.2).

Im Anschluß daran wird die One-Pot-Synthese zum Aufbau der Fluor-Blocksysteme vorgestellt. Bei dieser alternativen Syntheseroute wurde die erste Addition unter Dibutylzinndilaurat (**DBTL**)-Katalyse durchgeführt und der zweite Additionsschritt erfolgte ohne Isolierung bzw. Aufarbeitung des intermediär entstehenden Monoisocyanats sofort nach dem ersten Schritt (Kap. 4.1.3).

## 4.1.2 Zwei-Schritt-Synthese

Die Synthese der einseitig fluorfunktionalisierten Polyether erfolgte zunächst über eine Zwei-Schritt-Synthese nach Hogen-Esch [38] (Abb. 4.7).



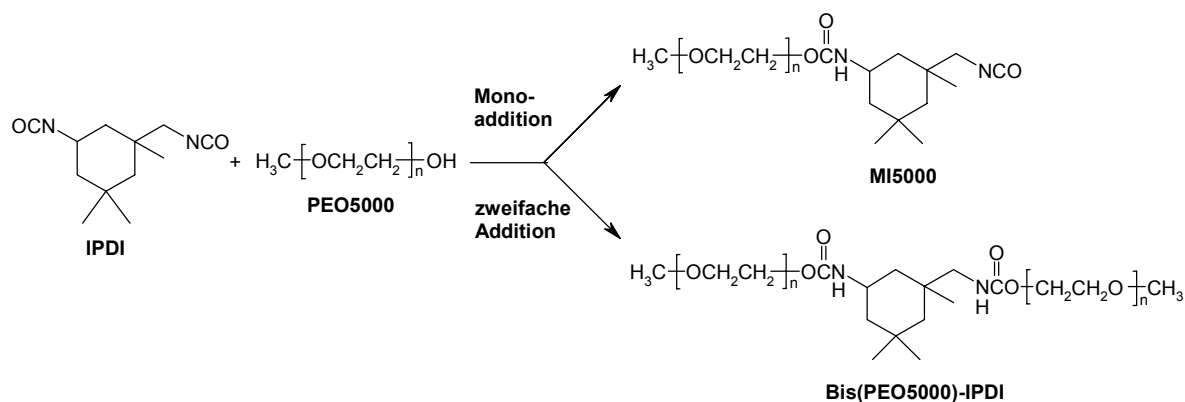
**Abb. 4.7:** Aufbau des einseitig fluorfunktionalisierten Poly(ethylenoxid)s **PEO5000F<sub>17</sub>** über eine Zwei-Schritt-Synthese nach Hogen-Esch mit Isolierung des Monoisocyanats **MI5000** nach dem ersten Schritt

Im ersten Schritt erfolgte die Addition des Polyethers an die reaktivere sekundäre, cycloaliphatische Isocyanatgruppe des **IPDI**. Dazu wurde Poly(ethylenoxid)5000-monomethylether **PEO5000** mit einem 50-fachen Überschuß an **IPDI** zum Monoisocyanat **MI5000** umgesetzt. Im zweiten Schritt erfolgte dann anschließend die Reaktion des 1H,1H,2H,2H-perfluorodecan-1-ol **F<sub>17</sub>OH** an der weniger reaktiven primären, aliphatischen Isocyanatgruppe des **IPDI** zum einseitig fluorfunktionalisierten Poly(ethylenoxid)derivat **PEO5000F<sub>17</sub>**. Dazu wurde das Monoisocyanat **MI5000** isoliert und unter Dibutylzinndiacetat (**DBTA**)-Katalyse mit einem fünffachen Überschuß an **F<sub>17</sub>OH** versetzt.

### 4.1.2.1 Synthese des Monoisocyanats MI5000

Um möglichst nur eine Reaktion des **PEO5000** an der reaktiveren sekundären, cycloaliphatischen Isocyanatgruppe des **IPDI** und somit eine Monoaddition zu erreichen, wurde **IPDI** in großem Überschuß mit dem Polyether zur Reaktion gebracht [38] (siehe Abb. 4.7 in Kap. 4.1.2). Dadurch sollte vermieden werden, daß **PEO5000** in diesem ersten

Schritt auch an die weniger reaktive primäre, aliphatische Isocyanatgruppe addiert und das entsprechende Bisurethan **Bis(PEO5000)-IPDI** als Nebenprodukt entsteht, welches nicht abgetrennt werden kann (Abb. 4.8).



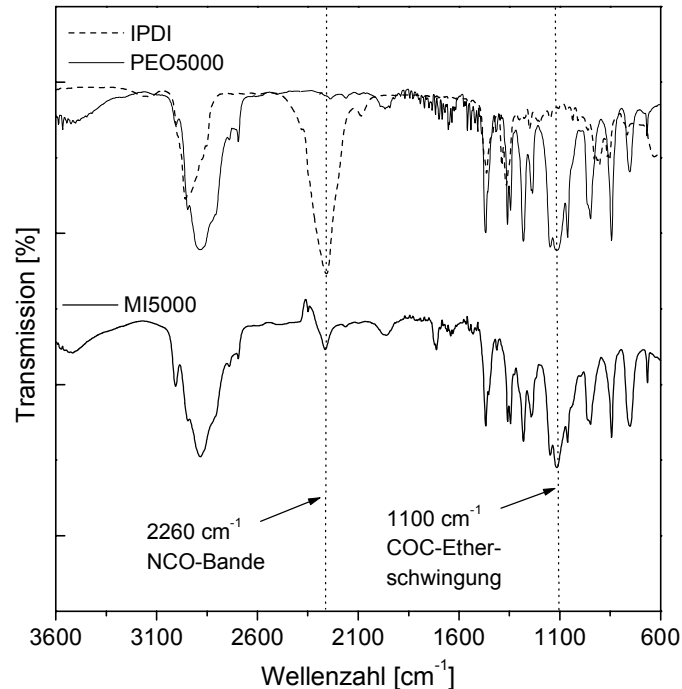
**Abb. 4.8:** Darstellung der im ersten Reaktionsschritt neben der Monoaddition ablaufenden möglichen zweifachen Addition des **PEO5000** an **IPDI**

Um den 50-fachen Überschuß an **IPDI**, welcher in dieser ersten Reaktionsstufe zur Minimierung des Anteils des zweifachen Additionsproduktes **Bis(PEO5000)-IPDI** eingesetzt wurde, abzutrennen, wurde die Reaktionslösung in absolutem Petrolether gefällt und das Monoisocyanat **MI5000** als farbloser Feststoff isoliert. Dabei war es wichtig unter Ausschluß von Feuchtigkeit (unter Argon) zu arbeiten, um ein Reaktion der freien aliphatischen Isocyanatgruppe des **IPDI** mit Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

#### 4.1.2.1.1 Bestimmung des Umsatzes zum Monoisocyanat **MI5000** mittels IR-Spektroskopie

Der Grad der Umsetzung des **IPDI** mit **PEO5000** nach einer Reaktionsdauer von zwei, vier bzw. sechs Tagen (siehe Abb. 4.7) wurde mit Hilfe einer Quantifizierung der Isocyanat-Endgruppenfunktionalität des Polyethers untersucht. Über IR-Spektroskopie wurde der Gehalt an der noch freien primären, aliphatischen Isocyanatgruppe des **IPDI** im Reaktionsprodukt und somit der Grad der Umsetzung zum Monoisocyanat **MI5000** bestimmt. Dies erfolgte über einer quantitative Bandenauswertung der charakteristischen Isocyanatbande des **IPDI** bei  $\tilde{\nu} = 2260\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zur Etherschwingungsbande des Polyetherblocks bei  $\tilde{\nu} = 1100\text{cm}^{-1}$ . In der folgenden Abb. 4.9 sind die IR-Spektren der beiden Ausgangskomponenten **IPDI** und **PEO5000** sowie des Monoisocyanats **MI5000** mit den

beiden charakteristischen Schwingungsbanden dargestellt. Das Vorliegen sowohl der Etherschwingungsbande als auch der Isocyanatbande im Spektrum des **MI5000** zeigt qualitativ, daß eine Addition des **PEO5000** an **IPDI** im ersten Reaktionsschritt erfolgt ist.



**Abb. 4.9:** Vergleichende Darstellung der IR-Spektren der zwei Ausgangskomponenten **PEO5000** und **IPDI** sowie des Monoisocyanats **MI5000** mit den charakteristischen Schwingungsbanden der Isocyanatgruppe und der Ethergruppe

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie lassen sich quantitative Aussagen über die Konzentration eines Stoffes in einer Lösung machen, da das Lambert-Beer-Gesetz wie in der UV-Spektroskopie den direkten Zusammenhang zwischen absorbiertem Licht und der Stoffkonzentration beschreibt (Gl. 4.1).

$$E_{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 4.1})$$

mit:  $E_{\lambda}$ : Extinktion

$I_0/I$ : Intensitätsverhältnis des Lichts vor und nach seinem Durchgang durch die Probe bei der Wellenlänge  $\lambda$

$\varepsilon$ : Extinktionskoeffizient

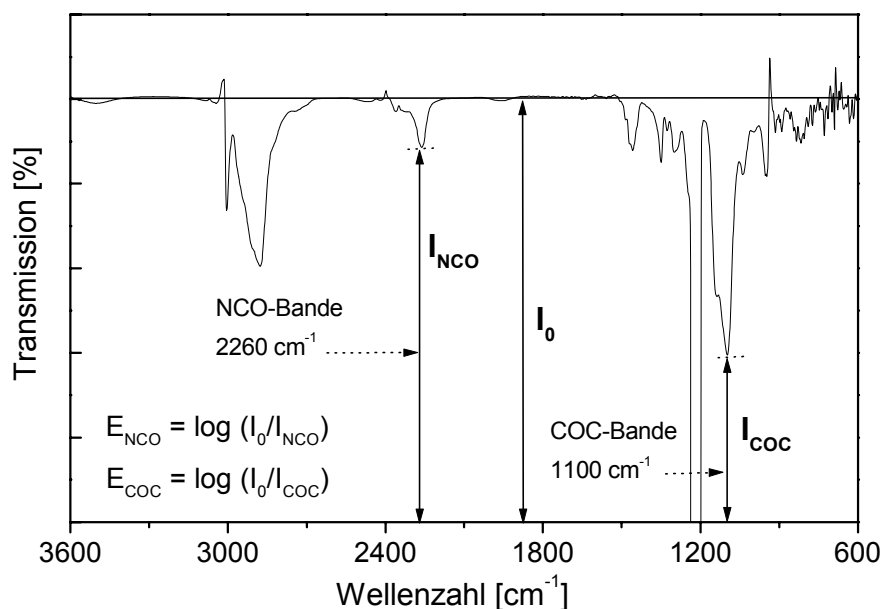
$\delta$ : Schichtdicke

$c$ : Konzentration

Trägt man die Extinktion  $E_\lambda$  für verschiedene Konzentrationen eines Stoffes über die entsprechende Konzentration auf, erhält man eine Kalibrations- bzw. Eichkurve. Bestimmt man die Extinktion  $E_\lambda$  von einer Probe mit unbekannter Konzentration, kann über diese Eichbeziehung die entsprechende Probenkonzentration abgelesen werden. Dieses Verfahren wurde auf die Bestimmung der Endgruppenfunktionalisierung des Polyethers mit der Isocyanatgruppe des **IPDI** übertragen. Dabei wurden allerdings keine absoluten Konzentrationen der Isocyanatgruppe bestimmt, sondern ihr molarer Anteil pro 100g PEO ( $\text{mmol}_{\text{NCO}}/100\text{g PEO}$ ).

Zunächst wurden Kalibrationsmischungen aus **IPDI** und Poly(ethylenoxid)2000-dimethylether **mePEO2000me** in Chloroform unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt (Tab. 4.1). Die IR-Spektren der Mischungen unterscheiden sich nun – in Abhängigkeit des Verhältnisses der eingewogenen Mengen von **IPDI** : **mePEO2000me** – in der Intensität der NCO-Bande im Vergleich zur Intensität der Etherschwingungsbande.

Unter Anwendung des Basislinien-Verfahrens erfolgte die quantitative Bandenauswertung der NCO-Bande bei  $\tilde{\nu} = 2260\text{cm}^{-1}$  und der Etherschwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 1100\text{cm}^{-1}$  (Abb. 4.10) [39].

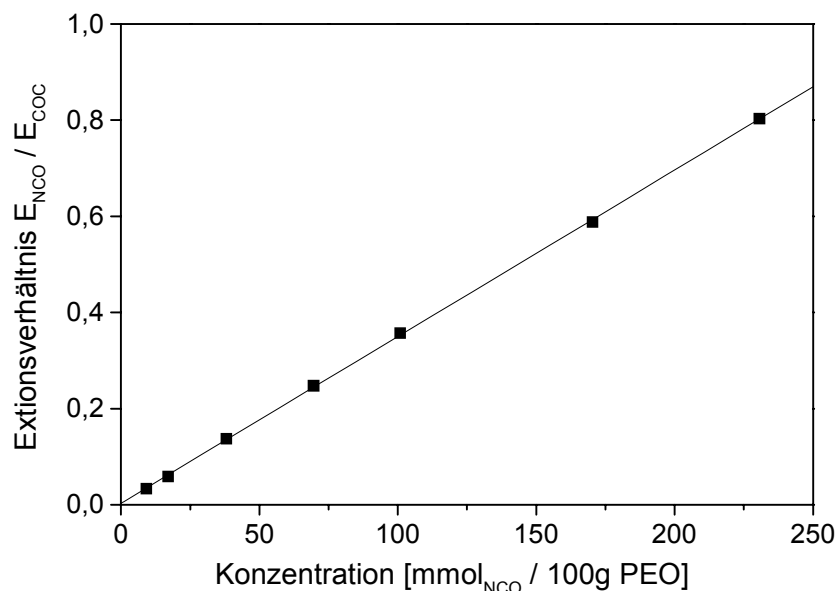


**Abb. 4.10:** *Quantitative Bandenauswertung der NCO-Bande bei  $\tilde{\nu} = 2260\text{cm}^{-1}$  und der Etherschwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 1100\text{cm}^{-1}$  über das Basislinien-Verfahren am Beispiel der Kalibrationsmischung 3; Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$*

Die Kurve ohne Absorption wird dabei durch eine horizontale Gerade bei 100% Transmission ersetzt, welche der Intensität  $I_0$  entspricht. Wie in Abb. 4.10 dargestellt, lassen sich dadurch die Intensitäten  $I_{\text{NCO}}$  bzw.  $I_{\text{COC}}$  und damit gemäß Gl. 4.1 die Extinktionen  $E_{\text{NCO}}$  bzw.  $E_{\text{COC}}$  bestimmen. In Tab. 4.1 sind die Werte der auf diese Weise bestimmten Verhältnisse  $E_{\text{NCO}}/E_{\text{COC}}$  der einzelnen Kalibrationsmischungen 1 bis 7 sowie die Konzentrationen der Eichlösungen aufgeführt. Trägt man nun diese Verhältnisse  $E_{\text{NCO}}/E_{\text{COC}}$  über den entsprechenden Konzentrationen der einzelnen Mischungen [ $\text{mmol}_{\text{NCO}}/100\text{g PEO}$ ] auf, erhält man die Eichkurve in Abb. 4.11. Anhand dieser Eichbeziehung kann man über die Bestimmung des Verhältnisses  $E_{\text{NCO}}/E_{\text{COC}}$  den Anteil der Isocyanatgruppen pro 100g PEO einer unbekannt Probe ermitteln.

**Tab. 4.1:** Zusammenstellung der Konzentrationen [ $\text{mmol}_{\text{NCO}}/100\text{g PEO}$ ] der Kalibrationsmischungen 1 bis 7 sowie der entsprechenden Werte für das Verhältnis der Extinktionen  $E_{\text{NCO}} / E_{\text{COC}}$  der NCO-Schwingung zu der COC-Etherschwingungsbande

	Kalibrationsmischungen						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>c [<math>\text{mmol}_{\text{NCO}}/100\text{g PEO}</math>]</b>	9,18	17,04	38,06	69,61	100,90	170,28	230,65
<b><math>E_{\text{NCO}} / E_{\text{COC}}</math></b>	0,034	0,059	0,137	0,248	0,357	0,588	0,803



**Abb. 4.11:** Darstellung der Eichkurve aus der Auftragung des Extinktionsverhältnisses  $E_{\text{NCO}}/E_{\text{COC}}$  über den entsprechenden Konzentrationen [ $\text{mmol}_{\text{NCO}}/100\text{g PEO}$ ] der Kalibrationsmischungen 1 bis 7 aus Tab. 4.1

Die entsprechenden Banden der IR-Spektren der Reaktionsprodukte, welche aus einer Umsetzung von **PEO5000** und **IPDI** zu **MI5000** und einer Reaktionsdauer von zwei, vier bzw. sechs Tagen stammen, wurden quantitativ gemäß der in Abb. 4.10 dargestellten Weise ausgewertet und das Verhältnis  $E_{\text{NCO}}/E_{\text{COC}}$  der Extinktionen beider Banden ermittelt. Die Menge an NCO-Endgruppen pro 100g PEO der Monoisocyanate läßt sich dann aus der Eichkurve in Abb. 4.11 bestimmen. Vergleicht man diese experimentell bestimmte Konzentration [ $\text{mmol}_{\text{NCO}}/100\text{g PEO}$ ] mit der theoretisch berechneten Konzentration wie sie bei einer vollständigen Addition des **PEO5000** an **IPDI** anzunehmen ist (siehe Tab. 4.2), erhält man daraus den Umsetzungsgrad für diesen ersten Additionsschritt.

**Tab. 4.2:** Berechnung des Umsetzungsgrades des **PEO5000** mit **IPDI** zum Monoisocyanat **MI5000** in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer aus den über die quantitative Bandenauswertung ermittelten Verhältnissen  $E_{\text{NCO}}/E_{\text{COC}}$ . Aus dem Vergleich der aus der Eichkurve erhaltenen Konzentration  $c_{\text{Eichkurve}}[\text{mmol}_{\text{NCO}}/100\text{g PEO}]$  mit der theoretisch berechneten Konzentration  $c_{\text{theoret.}}[\text{mmol}_{\text{NCO}}/100\text{g PEO}]$  ergibt sich der Grad der Umsetzung.

<b>MI5000</b> Reaktionsdauer des ersten Additionsschrittes [d]	$E_{\text{NCO}} / E_{\text{COC}}$	$c_{\text{Eichkurve}}$ [ $\text{mmol}_{\text{NCO}}/$ 100g PEO]	$c_{\text{theoret.}}$ [ $\text{mmol}_{\text{NCO}}/$ 100g PEO]	Umsetzungs- grad [%]
2	0,025	6,60	20,0	33
4	0,033	8,62	20,0	43
6	0,035	9,36	20,0	47

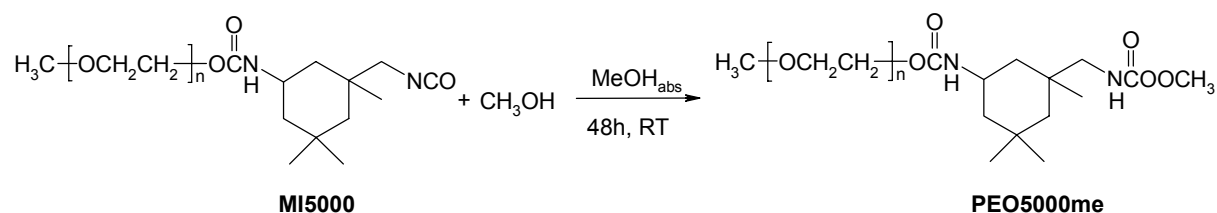
Die IR-spektroskopische Analyse in Tab. 4.2 zeigt, daß die unkatalysierte Umsetzung des Polyethers mit **IPDI** zu **MI5000** nur zu 33-47% stattfand. Selbst bei einer Verlängerung der Reaktionszeit von zwei auf vier bzw. sechs Tage, konnte eine Steigerung des Umsetzungsgrades nur auf maximal 47% realisiert werden, so daß davon ausgegangen werden muß, daß im Reaktionsprodukt neben **MI5000** noch unumgesetztes **PEO5000** vorliegt. Dies konnte durch eine Untersuchung des Reaktionsproduktes nach der anschließenden, zweiten Reaktionsstufe mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestätigt werden (siehe Abb. 4.15 in Kap. 4.1.2.2.2). Der Grund für die unvollständige Umsetzung selbst nach einer Reaktionsdauer von sechs Tagen liegt darin, daß die Reaktivität von aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Isocyanatgruppen gegenüber einer unkatalysierten Reaktion mit Alkoholen nur gering ist, weswegen eine Urethanreaktion mit aliphatischen und cycloaliphatischen Isocyanaten im allgemeinen unter Zusatz eines Katalysators durchgeführt wird.

## 4.1.2.1.2 Bestimmung des Anteils des zweifachen Additionsproduktes

**Bis(PEO5000)-IPDI mittels Gelpermeationschromatographie (GPC)**

Das Bisurethan **Bis(PEO5000)-IPDI** ist die dem einseitig fluorfunktionalisierten Polyether **PEO5000F<sub>17</sub>** entsprechende Verbindung, welche an beiden Seiten des **IPDI** einen **PEO5000**-Polyetherblock trägt (siehe Abb. 4.8) und besitzt somit ein Molekulargewicht, welches ungefähr doppelt so groß ist (MG ~ 10000g/mol) wie das des Ausgangspolyethers **PEO5000** bzw. des Monoisocyanats **MI5000** oder des nach dem zweiten Reaktionsschritt resultierenden Fluor-Blocksystems **PEO5000F<sub>17</sub>** (MG ~ 5000g/mol). Dies bietet die Möglichkeit, den während des ersten Reaktionsschrittes entstandenen Anteil des zweifachen Additionsproduktes **Bis(PEO5000)-IPDI** über GPC-Chromatographie zu bestimmen. Über ein Peakfitting-Verfahren der GPC-Elutionskurven der Proben können die entsprechenden prozentualen Anteile der Verbindungen mit dem jeweiligen Molekulargewicht ermittelt werden. Das Verfahren des Peakfittings von GPC-Chromatogrammen wird im Detail in Kap. 5.1.3.1 beschrieben.

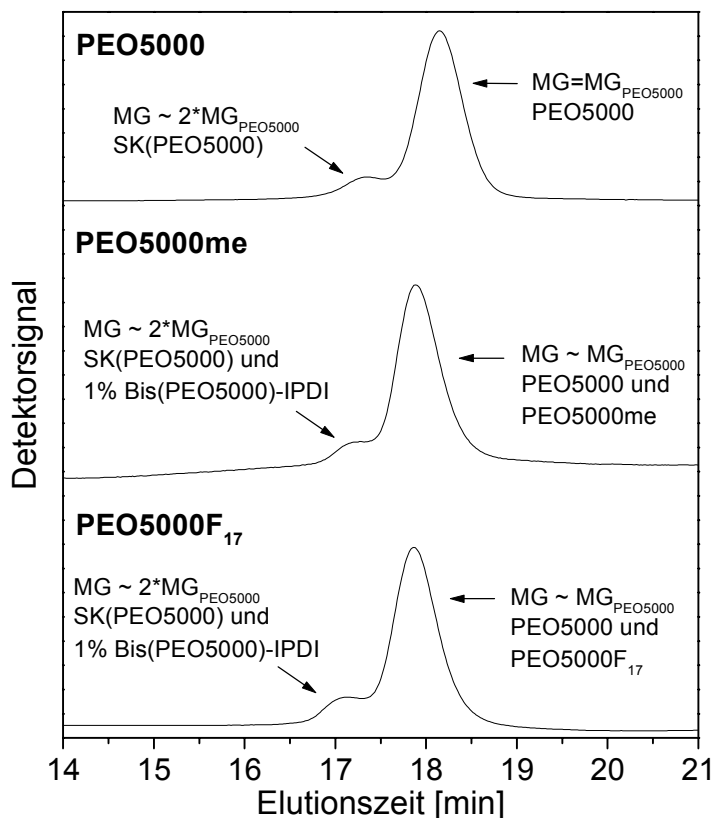
Die Charakterisierung des Monoisocyanats **MI5000** mittels GPC wurde über das entsprechende Methylurethan durchgeführt, um eine Reaktion der noch freien, reaktiven Isocyanatgruppe mit dem Säulenmaterial zu vermeiden. Dazu wurde die noch freie primäre, aliphatische Isocyanatgruppe von **MI5000** mit absolutem Methanol zum entsprechenden Methylurethan **PEO5000me** umgesetzt (Abb. 4.12).



**Abb. 4.12:** Umsetzung des Monoisocyanats **MI5000** mit absolutem Methanol zum Methylurethan **PEO5000me**.

In der folgenden Abb. 4.13 sind die GPC-Chromatogramme des Ausgangspolyethers **PEO5000**, des Methylurethans **PEO5000me** und um einen umfassenden Überblick zu erhalten auch den aus der zweiten, anschließenden Reaktionsstufe der Zwei-Schritt-Synthese hervorgehenden fluorfunktionalisierten Polyether **PEO5000F<sub>17</sub>** dargestellt.





**Abb. 4.13:** Darstellung der GPC-Elutionskurven des Ausgangspolyethers **PEO5000**, des Methylurethans **PEO5000me** sowie des fluorfunktionalisierten Polyethers **PEO5000F<sub>17</sub>** aus der Zwei-Schritt-Synthese

Da die IR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes nach dem ersten Additionsschritt nur eine geringe Umsetzung des **PEO5000** und **IPDI** zum Monoisocyanat **MI5000** von 33-47% ergeben hat, muß man annehmen, daß neben **MI5000** (bzw. **PEO5000me**) und **PEO5000F<sub>17</sub>** nach der zweiten Reaktionsstufe noch unumgesetztes **PEO5000** im Reaktionsprodukt vorliegt. Dies ist in Abb. 4.13 in den Elutionsdiagrammen des **PEO5000me** sowie **PEO5000F<sub>17</sub>** entsprechend dargestellt und wurde durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie für das Reaktionsprodukt nach der zweiten Reaktionsstufe (**PEO5000F<sub>17</sub>**) nachgewiesen (siehe Abb. 4.15 in Kap. 4.1.2.2.2).

Aus Abb. 4.13 kann man erkennen, daß bereits der Ausgangspolyether **PEO5000** einen Anteil an einer Verbindung mit ungefähr dem doppelten Molekulargewicht ( $2 \cdot \text{MG}_{\text{PEO5000}}$ ) besitzt. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Nebenprodukt, welches während der Synthese

des **PEO5000** aus einer Sauerstoffkopplung (SK) der lebend-anionischen Kette entsteht [40], und im folgenden mit **SK(PEO5000)** bezeichnet wird (siehe auch Kap. 5.1.3.2).

Die aus dem Peakfitting-Verfahren erhaltenen Anteile der Verbindungen mit ungefähr dem einfachen Molekulargewicht von **PEO5000** ( $MG \sim MG_{PEO5000}$ ) und mit ungefähr dem doppelten Molekulargewicht ( $MG \sim 2 \cdot MG_{PEO5000}$ ) sowie die daraus resultierenden Anteile an dem zweifachen Additionsprodukt **Bis(PEO5000)-IPDI** sind in Tab. 4.3 zusammengefaßt.

**Tab. 4.3:** Zusammenstellung der aus der GPC-Analytik (PEO-Kalibrierung,  $CHCl_3$ ) erhaltenen Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts, Gewichtsmittel  $M_w$  des Molekulargewichts und Polydispersität  $M_w/M_n$  des Ausgangspolyethers **PEO5000**, des Methylurethans **PEO5000me** und des Fluor-Blocksystems **PEO5000F<sub>17</sub>** sowie die über Peakfitting erhaltene Zusammensetzung der Probe bezüglich des Methylurethans bzw. Fluor-Blocksystems ( $MG \sim MG_{PEO5000}$ ) und der Verbindung mit ungefähr dem doppeltem Molekulargewicht ( $MG \sim 2 \cdot MG_{PEO5000}$ ) und dem daraus resultierenden Anteil an **Bis(PEO5000)-IPDI**

Verbindung	MG			Zusammensetzung	Anteil an entstandenem <b>Bis(PEO5000)-IPDI</b> [%]
	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [g/mol]	$MG \sim 2 \cdot MG_{PEO5000}$  $MG \sim MG_{PEO5000}$	
PEO5000	5119	5430	1,06	10,5 <sup>a)</sup> : 89,5	-
PEO5000me	5151	5578	1,08	11,5 : 88,5	1,0 <sup>b)</sup>
PEO5000F <sub>17</sub>	5371	5872	1,09	11,5 : 88,5	1,0 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup>entspricht dem Anteil an der aus der Sauerstoffkopplung entstandenen Verbindung **SK(PEO5000)** mit ungefähr doppeltem Molekulargewicht des Polyethers **PEO5000**

<sup>b)</sup>Berücksichtigung des Anteils an der Verbindung **SK(PEO5000)** in reinem **PEO5000** von 10,5%:

$$\text{Anteil (BIS(PEO5000)-IPDI)} = \text{Anteil } (\sim 2 \cdot MG_{PEO5000}) - \text{Anteil (SK(PEO5000))} = (11,5 - 10,5 = 1)\%$$

Unter Berücksichtigung des Anteils der Verbindung **SK(PEO5000)** aus der Sauerstoffkopplung bei der Synthese des Ausgangspolyethers **PEO5000** ergibt sich ein Anteil des Bisurethans **Bis(PEO5000)-IPDI** im Reaktionsprodukt des **PEO5000me** bzw. des **PEO5000F<sub>17</sub>** von nur 1% (siehe Tab. 4.3). Dies bedeutet, daß durch den 50-fachen Überschuß an **IPDI** in der ersten Reaktionsstufe eine zweifache Addition des **PEO5000** an **IPDI** weitgehend ausgeschlossen werden konnte, so daß nahezu ausschließlich eine Monoaddition des **PEO5000** an **IPDI** zum **MI5000** stattfand.

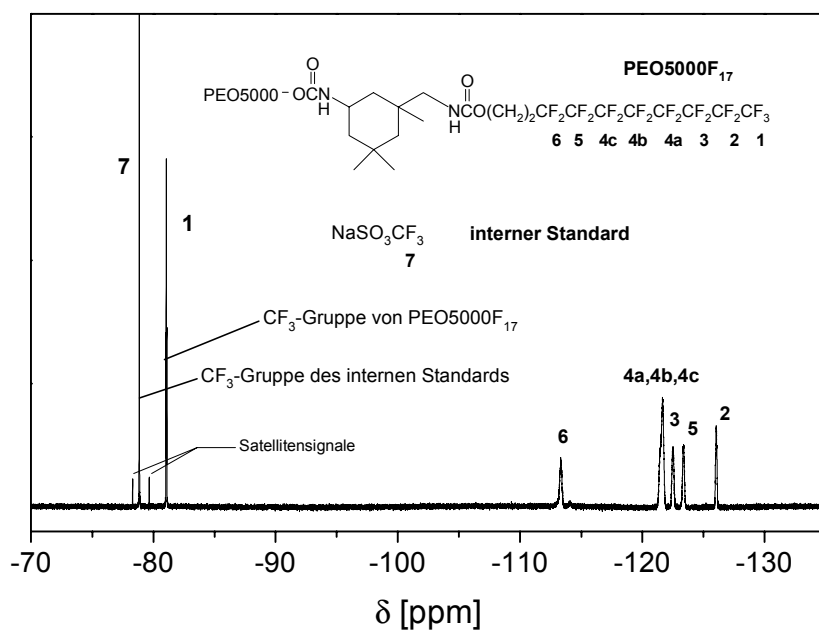
### 4.1.2.2 Synthese des einseitig fluorfunktionalisierten Poly(ethylenoxid)s PEO5000F<sub>17</sub>

Im nächsten Schritt wurde das Reaktionsprodukt aus der ersten Additionsstufe, welches neben Monoisocyanat **MI5000** noch unumgesetztes **PEO5000** enthält, mit einem fünffachen Überschuß an **F<sub>17</sub>OH** unter Dibutylzinndiacetat (**DBTA**)-Katalyse zum Fluor-Blocksystem **PEO5000F<sub>17</sub>** umgesetzt. Das Ende der Reaktion wurde nach 48h mittels IR-Spektroskopie über das Verschwinden der Isocyanat-Bande detektiert und die Reaktionslösung in Petrolether gefällt. Man erhielt das Produkt als farblosen Feststoff, der neben der Zielverbindung **PEO5000F<sub>17</sub>** noch unumgesetztes **PEO5000** aus der ersten Reaktionsstufe enthielt. Dies wurde bereits im Zusammenhang der GPC-analytischen Untersuchung der Verbindungen **MI5000** (bzw. **PEO5000me**) und **PEO5000F<sub>17</sub>** im vorigen Kap. 4.1.2.1.2 diskutiert (siehe Abb. 4.13).

Die Fluorfunktionalisierung des **PEO5000** zu **PEO5000F<sub>17</sub>** nach beiden Reaktionsschritten wurde durch zwei verschiedene analytische Methoden bestimmt; zum einen über quantitative <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie und zum anderen mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie.

#### 4.1.2.2.1 Bestimmung der Fluorfunktionalisierung mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie

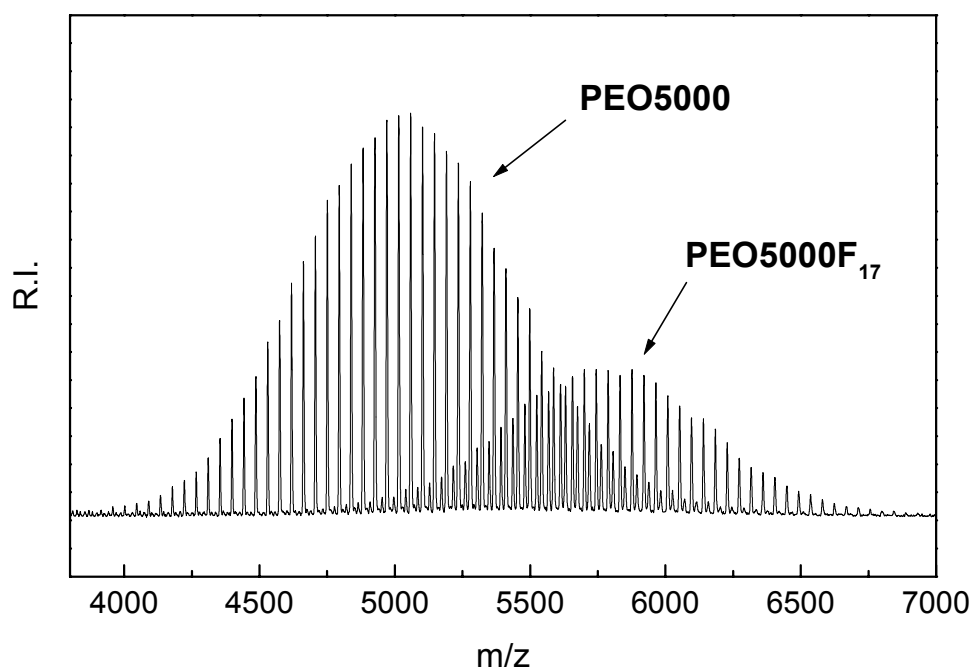
Die Fluorfunktionalisierung des **PEO5000** zu **PEO5000F<sub>17</sub>** wurde über quantitative <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie unter Zusatz von Natriumtrifluormethansulfonat NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> als internem Standard ermittelt [38]. Details der quantitativen Auswertung sind in Kap. 5.1.4 beschrieben. Abb. 4.14 zeigt das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum sowie die entsprechende Signalzuordnung der Verbindung **PEO5000F<sub>17</sub>** aus der Zwei-Schritt-Synthese mit zugesetztem internem Standard (Natriumtrifluormethansulfonat). Durch einen Intensitätsvergleich der Signale der CF<sub>3</sub>-Gruppen (**1** bzw. **7**) beider Verbindungen läßt sich unter Berücksichtigung der jeweiligen Einwaagen die Fluorfunktionalisierung der Verbindung **PEO5000F<sub>17</sub>** zu 27% bestimmen. Dies steht im Einklang mit der geringen IR-spektroskopisch bestimmten Isocyanat-Endgruppenfunktionalisierung von 33-47% nach der ersten Reaktionsstufe (Kap. 4.1.2.1.1).



**Abb. 4.14:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Lösung der Verbindung **PEO5000F<sub>17</sub>** aus der Zwei-Schritt-Synthese und des internen Standards Natriumtrifluormethansulfonat  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  für die quantitative Auswertung der Signale der  $\text{CF}_3$ -Gruppen beider Verbindungen (**1** und **7**)

#### 4.1.2.2.2 Bestimmung der Fluorfunktionalisierung mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS)

Als ergänzende Analysenmethode konnte mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie (eine genaue Beschreibung der Methode befindet sich in Kap. 5.1.2) der Umsetzungsgrad bzw. die Fluorfunktionalisierung des **PEO5000** zu **PEO5000F<sub>17</sub>** bestimmt werden. Das in Abb. 4.15 dargestellte MALDI-TOF-MS-Spektrum des Reaktionsprodukts nach der zweiten Additionsstufe aus der Zwei-Schritt-Synthese zeigt zwei homologe Peakserien. Über eine Endgruppenanalyse konnten die beiden homologen Peakserien der Zielverbindung **PEO5000F<sub>17</sub>** und dem unumgesetzten Polyether **PEO5000** zugeordnet werden. Das prinzipielle Vorgehen einer Endgruppenanalyse wird im Detail in Kap. 5.1.2 beschrieben.



**Abb. 4.15:** Zuordnung der homologen Peakserien des MALDI-TOF-MS-Spektrum des Reaktionsproduktes der Zwei-Schritt-Synthese zu unumgesetzten **PEO5000** und der Zielverbindung **PEO5000F<sub>17</sub>**

Bestimmt man die Flächen unter den einzelnen Signalen und vergleicht die Summe der Integrale für die jeweilige Peakserie ( $A_{PS}$ ) des **PEO5000F<sub>17</sub>** bzw. **PEO5000** mit der Gesamtsumme aus allen Signalen ( $A_{ges}$ ), erhält man den prozentualen Anteil der jeweiligen Verbindungen. Die entsprechenden Daten sind in Tab. 4.4 zusammengefaßt.

**Tab. 4.4:** Bestimmung des prozentualen Anteiles der Verbindungen **PEO5000** und **PEO5000F<sub>17</sub>** im Reaktionsprodukt aus der Zwei-Schritt-Synthese über quantitative Auswertung beider Peakserien des MALDI-TOF-MS-Spektrums in Abb. 4.15

Verbindung	Fläche unter der Peakserie $A_{PS}$ [R.I.]	Anteil der Verbindung $(A_{PS}/A_{ges}^a) \cdot 100$ [%]
PEO5000	1,5095	73,01
PEO5000F <sub>17</sub>	0,5580	26,99

<sup>a)</sup> Die Gesamtfläche beider Peakserien  $A_{ges}$  berechnet sich aus der Summe der einzelnen Peakserien:  $A_{ges} = A_{PEO5000} + A_{PEO5000F_{13}} = 1,5095 + 0,5580 = 2,0675$

Wie aus Tab. 4.4 hervorgeht, beträgt der auf diese Weise ermittelte Anteil für **PEO5000** 73,01% und für **PEO5000F<sub>17</sub>** 26,99%. Dies entspricht einem Umsetzungsgrad des Polyethers **PEO5000** zur fluorierten Verbindung **PEO5000F<sub>17</sub>** von ca. 27%.

Aus der GPC-Analyse des eingesetzten Polyethers **PEO5000** (siehe Abb. 4.13 in Kap. 4.1.2.1.2) geht hervor, daß dieser zu ungefähr 10% die aus einer Sauerstoffkopplung des Polyethers bei dessen Synthese stammende Verbindung **SK(PEO5000)** enthält, welche ungefähr das doppelte Molekulargewicht besitzt und bei einem Molekulargewicht von ungefähr 10000g/mol im MALDI-TOF-MS-Spektrum der Verbindung **PEO5000F<sub>17</sub>** detektiert werden müßte. Wie in Abb. 4.15 zu erkennen ist, wurde allerdings nur ein Ausschnitt des Spektrums bis zu einem Molekulargewicht von 7000g/mol dargestellt, da die Verbindung **SK(PEO5000)** (MG ~10000g/mol) nicht detektiert werden konnte und entsprechende Signale im MALDI-TOF-Massenspektrum nicht auftraten. Dies ist damit zu begründen, daß sämtliche MALDI-TOF-Massenspektren mit dem sogenannten Reflektron-Detektor aufgenommen wurden, welcher im Bereich niedriger Molekulargewichte zwar die gewünschte sehr hohe Auflösung besitzt, jedoch Molmassen ab 10000g/mol nicht mehr detektieren kann [41].

Berücksichtigt man diesen Anteil von ca. 10% der Verbindung **SK(PEO5000)** aus der Sauerstoffkopplung des Ausgangspolyethers, ergibt sich ein geringerer Anteil des Fluor-Blocksystems **PEO5000F<sub>17</sub>** am Reaktionsprodukt aus der Zwei-Schritt-Synthese als die über das MALDI-TOF-MS-Spektrum ermittelten 27%.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der über <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie ermittelten geringen Fluorfunktionalisierung dieses Produkts (Kap. 4.1.2.2.1) und dem über IR-Spektroskopie bestimmten geringen Umsetzungsgrad zur entsprechenden Vorstufe (Monoisocyanats **MI5000**) nach der ersten Additionsstufe (Kap. 4.1.2.1.1).

### 4.1.2.3 Diskussion der Ergebnisse aus der Zwei-Schritt-Synthese

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Synthese des Fluor-Blocksystems **PEO5000F<sub>17</sub>** über die Zwei-Schritt-Synthese nur in einem unbefriedigendem Maße realisiert werden konnte. Die Fluorfunktionalisierung des Polyethers **PEO5000** nach beiden Reaktionsstufen lag wie über <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie übereinstimmend ermittelt werden konnte unter 30%.

Der Grund dafür ist in der ersten, unkatalysierten Additionsstufe der Zwei-Schritt-Synthese zu suchen. So konnte über IR-Spektroskopie nur eine unvollständige Umsetzung des **PEO5000** mit **IPDI** zum Monoisocyanat **MI5000** von 33-47% detektiert werden (Kap. 4.1.2.1.1). Dies kann mit der zu geringen Reaktivität einer cylo- bzw. aliphatischen Isocyanatgruppe im Falle der unkatalysierten Urethanreaktion erklärt werden. Allgemein sind aliphatische und cyloaliphatische Isocyanatgruppen im Vergleich zu aromatischen Isocyanatgruppen reaktionsträger, weshalb in der Regel bei der Umsetzung von cyclo- bzw. aliphatischen Isocyanatgruppen mit Alkoholen ein Katalysator eingesetzt wird.

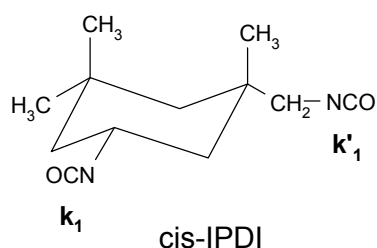
Der zweite, katalysierte Additionsschritt des Fluoralkohols **F<sub>17</sub>OH** an **MI5000** hingegen verläuft quantitativ, da durch den eingesetzten Zinn(+IV)-Katalysator (Dibutylzinndiacetat **DBTA**) die Reaktivität der aliphatischen Isocyanatgruppe in der Reaktion mit Alkoholen erhöht wird. Dies wurde zum einen IR-spektroskopisch durch das völlige Verschwinden der Isocyanatbande nach Ablauf des zweiten Reaktionsschrittes gezeigt und zum anderen dadurch, daß das MALDI-TOF-MS-Spektrum nur zwei homologe Peakserien aufweist, die eindeutig dem **PEO5000** und **PEO5000F<sub>17</sub>** zugeordnet werden konnten. Weitere Peakserien, die auf unumgesetztes Monoisocyanat **MI5000** oder dessen mögliche Folgeprodukte im Hinblick auf eine Reaktion mit Wasser hindeuten, wurden nicht detektiert (siehe Abb. 4.15 in Kap. 4.1.2.2.2).

Da es nicht möglich war, durch fraktionierte Fällung die Zielverbindung **PEO5000F<sub>17</sub>** von unumgesetztem **PEO5000** abzutrennen, sollte die Synthese der einseitig fluorierten Polyether über einen alternativen Synthesewegs (One-Pot-Synthese) realisiert werden. In dieser sollte auch der erste Additionsschritt des Polyethers an **IPDI** unter Zinn(+IV)-Katalyse durchgeführt werden.

### 4.1.3 One-Pot-Synthese

Nachdem über die Zwei-Schritt-Synthese aufgrund der zu geringen Umsetzung des Polyethers mit **IPDI** in der ersten Stufe keine zufriedenstellende Darstellung des Fluor-Blocksystems Polyether-F<sub>x</sub> realisiert werden konnte (Kap. 4.1.2), war das Ziel des alternativen Synthesewegs, eine Optimierung in diesem ersten Additionsschritt zu erreichen. Dies sollte über die Verwendung von lewissauren Zinn(+IV)-Katalysatoren möglich sein (siehe Kap. 4.1.1). Da die Grundvoraussetzung für den Aufbau des Fluor-Blocksystems über **IPDI** durch eine schrittweise Addition des Polyethers und Fluoralkohols die unterschiedliche Reaktivität der beiden Isocyanatgruppen des **IPDI** darstellt, darf die mit einer Zinn(+IV)-Katalyse verbundene erhöhte Reaktivität der Isocyanatgruppen nicht auf Kosten einer niedrigeren Selektivität der beiden unterschiedlichen Isocyanatgruppen des **IPDI** gehen.

In Anlehnung an Untersuchungen von Lomoelder, Plogmann und Speier [42] sowie Hatada und Papas [43] wurde Dibutylzinndilaurat (**DBTL**) als Katalysator ausgewählt. Dieser Katalysator verbindet neben einer deutlichen Steigerung der Reaktivität beider Isocyanatgruppen des **IPDI** gegenüber Alkoholen vor allem die Eigenschaft einer ungleichmäßigen Erhöhung der Reaktivität dieser Isocyanatgruppen. Die Selektivität wird bestimmt durch das Verhältnis der zwei Geschwindigkeitskonstanten  $\Gamma = k_1/k'_1$  beider Isocyanatgruppen des **IPDI** in der Urethanreaktion (Abb. 4.16).



**Selektivität:**  $\Gamma = k_1 / k'_1$

$k_1$ : Geschwindigkeitskonstante der sekundären, cycloaliphatischen Isocyanatgruppe

$k'_1$ : Geschwindigkeitskonstante der primären, aliphatischen Isocyanatgruppe

**Abb. 4.16:** Darstellung der unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten des **IPDI**  $k_1$  und  $k'_1$  in der Reaktion mit Alkoholen und die daraus resultierende Selektivität  $\Gamma = k_1/k'_1$

Lomoelder *et al.* beschreiben, daß unter **DBTL**-Katalyse die Selektivität  $\Gamma$  der beiden Isocyanatgruppen des **IPDI** um mehr als das Doppelte steigt im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion mit n-Butanol [42] (siehe Tab. 4.5).



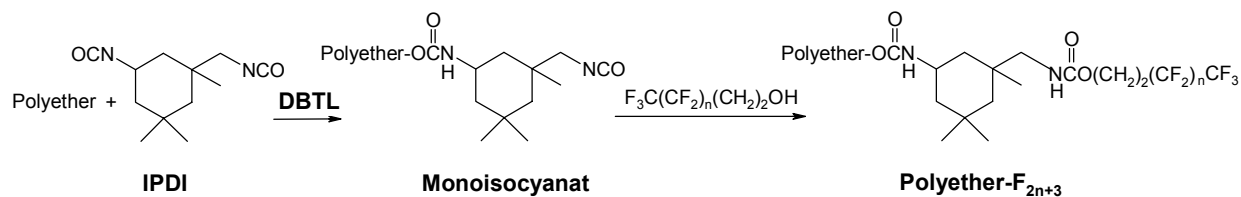
**Tab. 4.5:** *Einfluß der DBTL-Katalyse auf die Urethanreaktion des IPDI in Bezug auf die Selektivität  $\Gamma$  und Reaktivität (Zeit für die vollständige Umsetzung zum Monoisocyanat); Verhältnis IPDI : n-Butanol = 1:1; 20°C, [42]*

Katalyse	$\Gamma = k_1/k'_1$	Zeit für die vollständige Umsetzung
keine	5,5	8d
DBTL	11,5	6h

Wie in Tab. 4.5 dargestellt, beträgt  $\Gamma$  bei einem äquimolaren Einsatz von IPDI und n-Butanol ohne Katalyse 5,5 und steigt unter DBTL-Katalyse auf 11,5 an (jeweils bei 20°C), verbunden mit einer erheblich kürzeren Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung zum entsprechenden Monoisocyanat im katalysierten Fall (sechs Stunden) verglichen mit der unkatalysierten Reaktion (acht Tage).

Der Grund, daß der Reaktivitätsunterschied zwischen den beiden Isocyanatgruppen unter DBTL-Katalyse noch vergrößert wird, liegt an der Wirkungsweise der Lewissäure-Katalysatoren, welche an das Carbonyl-C-Atom der Isocyanatgruppe koordinieren (siehe Abb. 4.4). Der dabei entstehende zusätzliche Platzbedarf des aktivierten Übergangszustandes ist bei der sterisch sehr anspruchsvollen Lewissäure DBTL aufgrund der langen Laurylreste besonders groß. Der Platzanspruch dieses Zinnkatalysators ist dafür verantwortlich, daß die ohnehin reaktivere sekundäre, cycloaliphatische und sterisch weniger stark gehinderte Isocyanatgruppe gegenüber der weniger reaktiven primären, aliphatischen und sterisch stärker abgeschirmten Isocyanatgruppe bevorzugt katalysiert wird.

Die deutliche Erhöhung der Selektivität des IPDI durch DBTL-Katalyse bietet nun die Möglichkeit, den 50-fachen Überschuß des Isocyanats (IPDI : Polyether = 50:1) in der ersten Additionsstufe der Zwei-Schritt-Synthese deutlich zu verringern und dadurch auf eine Abtrennung des überschüssigen IPDI bzw. der Isolierung des als Zwischenprodukt auftretenden Monoisocyanats zu verzichten. Der zweite Additionsschritt kann nun direkt im Anschluß an den ersten durchgeführt und der Fluoralkohol direkt in die Reaktionslösung der ersten Stufe gegeben werden, wodurch auch dieser zweite Teilschritt automatisch Zinn(+IV)-katalysiert wird. Der Aufbau der einseitig fluorfunktionalisierten Polyether läßt sich dadurch über eine One-Pot-Synthese realisieren (Abb. 4.17).



**Abb. 4.17:** Aufbau der einseitig fluorfunktionalisierten Polyether durch eine One-Pot-Synthese mit einem **DBTL**-katalysierten Teilschritt

Im nächsten Kapitel wird zunächst die Übertragung des von Lomoelder *et al.* sowie von Hatada und Papas beschriebenen Systems (n-Butanol in Reaktion mit **IPDI**) auf die Reaktion des **IPDI** mit den zum Aufbau der Fluor-Blocksysteme verwendeten Polyethern beschrieben (Kap. 4.1.3.1). Im Anschluß daran wird in den folgenden Kapiteln im einzelnen auf die Synthese der verschiedenen Systeme eingegangen, die über die One-Pot-Synthese dargestellt wurden (Kap. 4.1.3.2 und 4.1.3.3).

#### 4.1.3.1 Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen

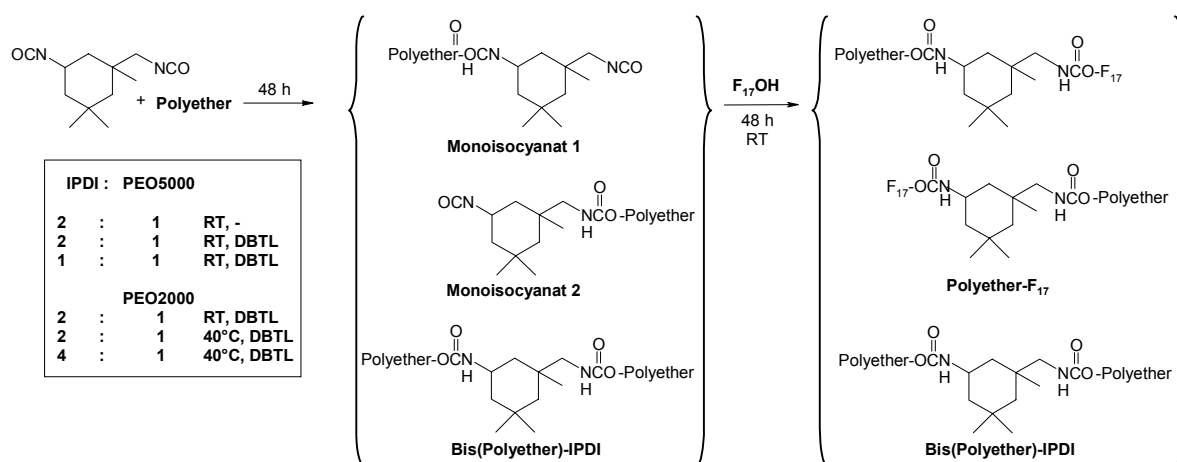
Ziel war es durch Variation der Reaktionstemperatur sowie des Verhältnisses von **IPDI** : Polyether eine möglichst hohe Selektivität des **IPDI** zu erreichen. Auf diese Weise sollten geeignete Reaktionsbedingungen ausgewählt werden, über welche die Zielverbindungen mit einem möglichst geringen Anteil an unumgesetztem Polyether sowie an dem durch eine zweifache Addition des Polyethers an **IPDI** entstandenen Bisurethan **Bis(Polyether)-IPDI** zu synthetisieren sind.

Nimmt die Selektivität des **IPDI** und damit auch der Unterschied in der Reaktivität beider Isocyanatgruppen ab, nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, daß beide Wege 1 und 2 im Sinne des Kinetikmodells in Abb. 4.6 beschriftet werden können. Dies führt dazu, daß zum einen auf Kosten des Monoisocyanats 1 (über den Weg 1) und zum anderen auch über den Weg 2 das Bisurethan **Bis(Polyether)-IPDI** gebildet wird (siehe auch Abb. 4.18), woraus eine geringere Fluorfunktionalisierung des Polyethers resultiert.

Daraus lassen sich zwei Methoden zur Untersuchung der Selektivität ableiten. Aus dem GPC-Chromatogramm kann die prozentuale Zusammensetzung der Probe aus der One-Pot-Synthese (Polyether- $F_{2n+3}$  : **Bis(Polyether)-IPDI**) über eine quantitative Auswertung der

Flächen unter beiden Signalen bestimmt werden und dadurch das prozentuale Entstehen des zweifachen Additionsproduktes **Bis(Polyether)-IPDI**. Eine weitere Möglichkeit ist die Untersuchung der Fluorfunktionalisierung des Polyethers über die Bestimmung des Fluorierungsgrades der Probe mittels quantitativer  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie.

Zunächst wurde die One-Pot-Synthese im Hinblick auf die Reaktion des **IPDI** und Polyethern mit einer primären OH-Gruppe (**PEO5000** und **PEO2000**) untersucht. Hierzu wurde gezielt der Einfluß der Zusammensetzung der Reaktanden im ersten Reaktionsschritt (**IPDI** : Polyether) sowie der Reaktionstemperatur ermittelt (Abb. 4.18).



**Abb. 4.18:** Variation der Reaktionstemperatur und des Reaktandenverhältnisses zur Optimierung der Reaktionsbedingungen der One-Pot-Synthese

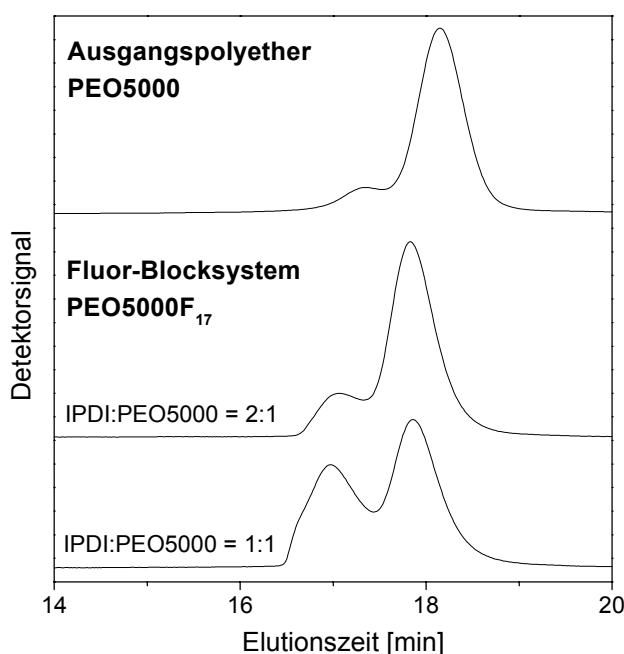
Nachdem der erste Schritt unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen (siehe Abb. 4.18) durchgeführt wurde, schloß sich die zweite Stufe direkt an, indem der Fluoralkohol **F<sub>17</sub>OH** im 1,5-fachen Überschuß (bezogen auf die vorhandenen Isocyanatgruppen) in die Reaktionslösung gegeben wurde. Nach beendeter Reaktion (48h, RT) wurde die Reaktionslösung in einem Petrolether/Diethylether Lösungsmittelgemisch mehrmals gefällt, um den überschüssigen Fluoralkohol **F<sub>17</sub>OH** sowie das fluorierte Bisurethan **Bis(F<sub>17</sub>)-IPDI**, welches während des zweiten Additionsschrittes aus der Reaktion von überschüssigem **IPDI** mit **F<sub>17</sub>OH** entstanden ist, abzutrennen (siehe auch Abb. 4.21 und Abb. 4.24).

Die Ergebnisse der sich anschließenden GPC-Analytik sowie  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie sind in der folgenden Tab. 4.6 zusammengefaßt und Abb. 4.19 zeigt beispielhaft die GPC-Diagramme der Umsetzungen mit **PEO5000** unter Variation des eingesetzten Verhältnisses **IPDI** : **PEO5000**.

**Tab. 4.6:** Übersicht über die Ergebnisse der  $^{19}\text{F}$ -NMR- und GPC-Analytik der Umsetzungen der One-Pot-Synthese unter Variation der Reaktionsbedingungen (Verhältnis **IPDI** : Polyether, Reaktionstemperatur, Katalyse): Fluorierungsgrad und der aus der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes ( $\text{MG} \sim 2 \cdot \text{MG}_{\text{PE}}$  :  $\text{MG} \sim \text{MG}_{\text{PE}}$ ) ermittelte Anteil an entstandenem **Bis(Polyether)-IPDI**

Eingesetzter Polyether (PE)	Reaktionsbedingungen IPDI : Polyether, Reaktionstemperatur, Katalyse	Analytik		
		$^{19}\text{F}$ -NMR Fluorierung [%]	GPC	
			Zusammensetzung $\text{MG} \sim 2 \cdot \text{MG}_{\text{PE}}$ : $\text{MG} \sim \text{MG}_{\text{PE}}$ [%]	Anteil an entstandenem <b>Bis(Polyether)-IPDI</b> [%]
PEO5000	2 : 1, RT, -	14	10,5 : 89,5	-
	2 : 1, RT, DBTL	99	13,5 : 86,5	3 <sup>a)</sup>
	1 : 1, RT, DBTL	59	38 : 62	27,5 <sup>a)</sup>
PEO2000	2 : 1, RT, DBTL	99	8 : 92	8
	2 : 1, 40°C, DBTL	95	14 : 86	14
	4 : 1, 40°C, DBTL	99	6 : 94	6

<sup>a)</sup>Berücksichtigung des Anteils an der aus der Sauerstoffkopplung entstandenen Verbindung **SK(PEO5000)** (mit ungefähr dem doppeltem Molekulargewicht des Polyethers **PEO5000**) in reinem **PEO5000** von 10,5%:  
Anteil (**BIS(PEO5000)-IPDI**) = Anteil ( $\sim 2 \cdot \text{MG}_{\text{PEO5000}}$ ) – Anteil (**SK(PEO5000)**) = (13,5 – 10,5 = 3)% bzw.  
Anteil (**BIS(PEO5000)-IPDI**) = Anteil ( $\sim 2 \cdot \text{MG}_{\text{PEO5000}}$ ) – Anteil (**SK(PEO5000)**) = (38 – 10,5 = 27,5)%



**Abb. 4.19:** Gegenüberstellung der GPC-Chromatogramme des Polyethers **PEO5000** und des Fluor-Blocksystems **PEO5000F<sub>17</sub>** aus der One-Pot-Synthese unter Einsatz eines Reaktandenverhältnisses **IPDI**:Polyether = 2:1 und 1:1, bei RT

In Tab. 4.6 kann man anhand der Variation des Verhältnisses **IPDI** : Polyether (Umsetzung mit **PEO5000**) erkennen, daß mindestens ein zweifacher Überschuß an **IPDI** nötig ist, um eine ausreichende Selektivität zu erreichen. Bei einem Einsatz von äquimolaren Mengen an **IPDI** und dem Polyether entsteht das **Bis(Polyether)-IPDI** zu 27,5% und es wurde nur eine Fluorfunktionalisierung des Polyethers von 59% erreicht. Setzt man hingegen **IPDI** im zweifachen Überschuß ein, so entsteht nahezu kein **Bis(Polyether)-IPDI** (nur zu 3%) und man erhält eine fast vollständige Fluorierung des Polyethers (Tab. 4.6). So zeigen die GPC-Chromatogramme in Abb. 4.19 aus den Umsetzungen mit **PEO5000** beim Übergang von einem zweifachen Überschuß an **IPDI** (mittlere Elutionskurve) auf einen äquimolaren Einsatz von **IPDI:PEO5000** (untere Elutionskurve) einen deutlichen Anstieg der Fläche unter dem Signal bei kürzeren Elutionszeiten ( $MG \sim 2 \cdot MG_{PEO5000}$ ) und somit einen erheblich größeren Anteil an entstandenem Bisurethan **Bis(Polyether)-IPDI**. Vergleicht man hingegen das GPC-Chromatogramm des reinen Polyethers mit dem der Verbindung **PEO5000F<sub>17</sub>**, welche über ein Verhältnis von **IPDI:PEO5000** = 2:1 synthetisiert wurde, stellt man fest, daß der Anteil an der Verbindung mit doppeltem Molekulargewicht kaum angestiegen ist. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Signal bei doppeltem Molekulargewicht im Ausgangspolyether der Verbindung aus der Sauerstoffkopplung **SK(PEO5000)** entspricht, kann man den Schluß ziehen, daß unter diesen Bedingungen (**IPDI:PEO5000** = 2:1, RT) nur wenig an **Bis(PEO5000)-IPDI** während der One-Pot-Synthese entstanden ist (3%, Tab. 4.6). Eine unkatalysierte Umsetzung spiegelte außerdem nochmals den Einfluß des Katalysators **DBTL** wider. In dieser Reaktion war die Reaktivität der Isocyanatgruppen so gering, daß eine Fluorfunktionalisierung des Polyethers nur in sehr geringem Maße (14%) realisiert werden konnte (Tab. 4.6). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Zwei-Schritt-Synthese (Kap. 4.1.2.2).

Im nächsten Schritt wurde der Einfluß der Temperatur untersucht (Umsetzungen mit **PEO2000**). Aus Tab. 4.6 geht hervor, daß die besten Ergebnisse bei RT erzielt wurden. Wird die erste Additionsstufe bei einem Verhältnis von **IPDI** : Polyether von 2 : 1 bei 40°C durchgeführt, entsteht das Bisurethan **Bis(Polyether)-IPDI** zu 14% und es wurden nur Fluorierungsgrade von 95% erreicht. Bei einer Durchführung der Reaktion bei niedrigerer Temperatur (RT) hingegen zeichnete sich das Produkt gemäß der GPC-Charakterisierung nur mit einem Anteil von 8% des unerwünschten Nebenprodukts aus und es ließen sich hohe Fluorfunktionalisierungen (>99%) nachweisen. Dasselbe Ergebnis wurde erhalten, wenn die Reaktion im ersten Schritt bei 40°C und einem vierfachen Überschuß an **IPDI** durchgeführt wurde. Da im zweiten Schritt ein entsprechend höherer Überschuß des teuren Fluoralkohols **F<sub>17</sub>OH** eingesetzt werden mußte, wurde die Durchführung der One-Pot-Synthese unter diesen Bedingungen nicht weiter verfolgt.

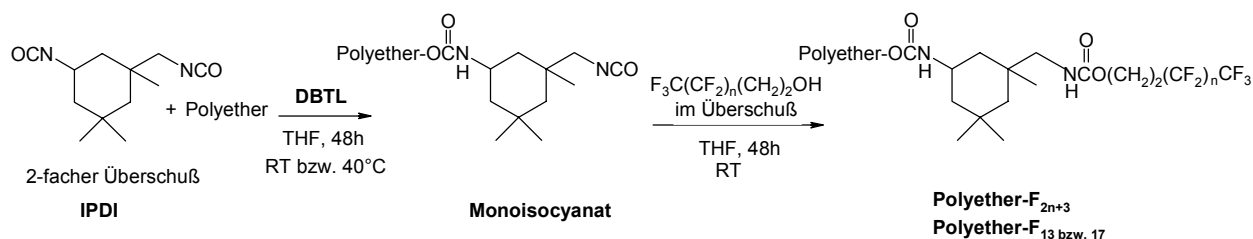
Da bei der Synthese der Fluor-Blocksysteme auch ein Polyether mit sekundären OH-Gruppen (PEO/PPO-Blockpolyether) zum Einsatz kommen sollte, wurden die Reaktionsbedingungen ebenfalls für die Reaktion des **IPDI** mit dem Polyether **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000** untersucht. Dieser Polyether mit Blockstruktur und einem Gesamtmolekulargewicht von 2000g/mol besteht aus einem PEO-Block mit einer Etherendgruppe und einem PPO-Block mit der sekundären OH-Gruppe (siehe Abb. 4.2). Es stellte sich heraus, daß aufgrund der verringerten Reaktivität der sekundären OH-Gruppe im Vergleich zur primären OH-Gruppe, sehr gute Ergebnisse erzielt werden, wenn die Reaktion in der ersten Stufe bei 40°C und einem Verhältnis des IPDI zum Polyether von 2 : 1 durchgeführt wird (nur 5% entstandenes **Bis(Polyether)-IPDI**, Fluor-funktionalisierung von 99%).

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß sich als optimale Reaktionsbedingung der **DBTL**-katalysierten One-Pot-Synthese ein zweifacher Überschuß des **IPDI** in der ersten Stufe herausgestellt hat, wobei die Umsetzung von Polyethern mit primären OH-Gruppen bei RT und mit sekundären OH-Gruppen bei 40°C erfolgt.

In den folgenden Kapiteln wird die Synthese der einzelnen Fluor-Blocksysteme beschrieben, die über die One-Pot-Synthese dargestellt wurden.

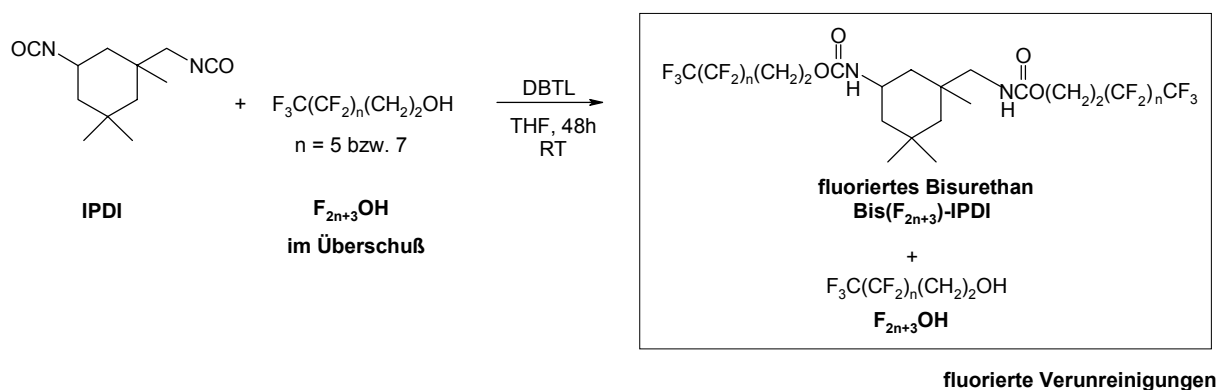
#### 4.1.3.2 Synthesen der gereinigten Fluor-Blocksysteme

Die Darstellung der Fluor-Blocksysteme erfolgte unter den im vorangegangenen Kapitel ausgewählten Reaktionsbedingungen mit den in Abb. 4.2 vorgestellten Ausgangssubstituenten über die One-Pot-Synthese (Abb. 4.20).



**Abb. 4.20:** Darstellung der Fluor-Blocksysteme über die One-Pot-Synthese unter den optimierten Reaktionsbedingungen

Im ersten Schritt wurde der entsprechende Polyether an das im zweifachen Überschuß eingesetzte **IPDI** unter **DBTL**-Katalyse addiert. Im Falle von Polyethern mit primären OH-Gruppen erfolgte die erste Stufe bei RT, im Falle von Polyethern mit sekundären OH-Gruppen bei 40°C. Anschließend wurde der Fluoralkohol (**F<sub>13</sub>OH** bzw. **F<sub>17</sub>OH**) der Reaktionslösung zugegeben und es folgte der zweite Additionsschritt. Der Fluoralkohol wurde im 1,5-fachen Überschuß bezogen auf vorhandene Isocyanatgruppen eingesetzt, damit das im Überschuß eingesetzte **IPDI** aus der ersten Reaktionsstufe vollständig umgesetzt wurde, um eine quantitative Addition des Fluoralkohols an das intermediär entstehende Monoisocyanat zu erhalten. Aus diesem Grund waren neben der Zielverbindung noch überschüssiger Fluoralkohol und das entsprechende fluorierte Bisurethan **Bis(F<sub>2n+3</sub>)-IPDI**, welches aus der zweifachen Addition des Fluoralkohols an **IPDI** entstanden ist, als Verunreinigungen in der Reaktionsmischung vorhanden (Abb. 4.21).

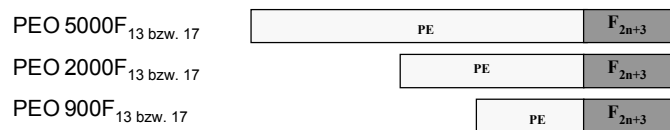


**Abb. 4.21:** Fluorierte Verunreinigungen, die einerseits bei der One-Pot-Synthese im zweiten Additionsschritt entstehen (Bisurethan **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI**) bzw. andererseits als überschüssiges Edukt nach der Reaktion mit im Produkt enthalten sind (**F<sub>13</sub>OH**)

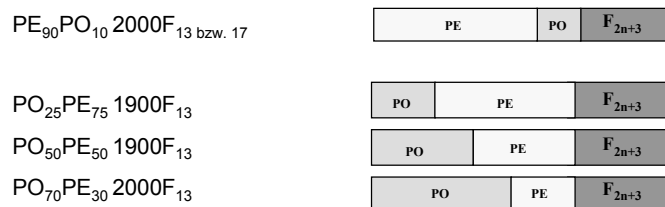
Bei Polyethern mit einem PEO-Anteil von  $\geq 90\%$  konnten die Verunreinigungen durch mehrmaliges Fällen in Petrolether/Diethylether-Lösungsmittelgemischen von dem gewünschten Zielprodukt abgetrennt werden; bei Polyethern mit einem PEO-Anteil von  $< 90\%$  gelang dies über eine säulenchromatographische Methode (siehe Kap. 8.3.2).

Die nachfolgende Abb. 4.22 soll einen Überblick über sämtliche gereinigten Fluor-Blocksysteme geben, die auf diese Weise über die One-Pot-Synthese hergestellt wurden.

## Fluor-Blocksysteme mit einem Polyetherblock aus PEO-Homopolymeren

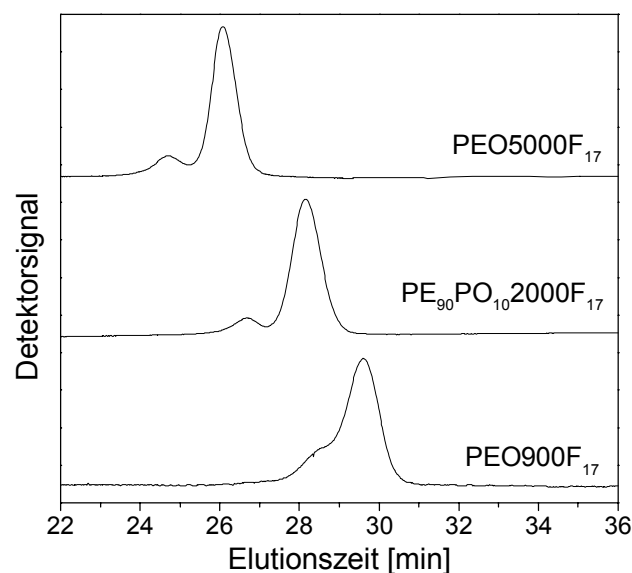


## Fluor-Blocksysteme mit gemischter Polyether aus PEO/ PPO-Blockcopolymeren



**Abb. 4.22:** Übersicht über sämtliche durch die One-Pot-Synthese hergestellten gereinigten Fluor-Blocksysteme

Die GPC-analytische Untersuchung ergab, daß das zweifache Additionsprodukt des Polyethers an das Isocyanat **Bis(Polyether)-IPDI** in allen Fällen nur zwischen 3 und 12% während der Synthese entstand, so daß eine hohe Selektivität des **IPDI** realisiert werden konnte. In Abb. 4.23 sind stellvertretend die GPC-Elutionskurven der Verbindungsreihe Polyether-F<sub>17</sub> (**PEO5000F<sub>17</sub>**, **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>17</sub>** und **PEO900F<sub>17</sub>**) dargestellt.



**Abb. 4.23:** GPC-Elutionskurven der gereinigten Fluor-Blocksysteme am Beispiel der Verbindungsreihe Polyether-F<sub>17</sub> (**PEO5000F<sub>17</sub>**, **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>17</sub>** und **PEO900F<sub>17</sub>**)



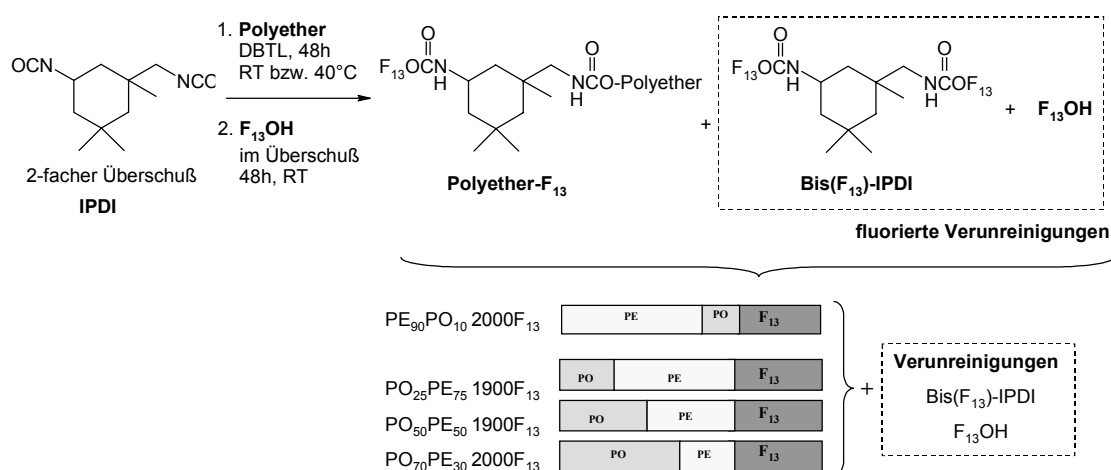
Diese hohe Selektivität wurde durch  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt, welche bei allen Proben eine Fluorfunktionalisierung des Polyethers von  $>94\%$  zeigte (Kap. 5.1.4).

Die vollständige Charakterisierung der in Abb. 4.22 dargestellten Verbindungen ( $^1\text{H}$ -NMR, MALDI-TOF, GPC und  $^{19}\text{F}$ -NMR) ist dem Kap. 5 zu entnehmen, in welchem alle analytischen Daten sämtlicher synthetisierten Fluor-Blocksysteme sowie Details zu den entsprechenden Methoden aufgeführt sind.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß es gelungen ist, die gewünschten Fluor-Blocksysteme in sehr guter Ausbeute und Reinheit über die One-Pot-Synthese zu synthetisieren.

### 4.1.3.3 Synthesen von ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie der Verunreinigungen

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die synthetisierten amphiphilen Polymere auf ihre Wirksamkeit bei der PUR-Hartschaumherstellung, d.h. einem industriellen Prozeß, zu untersuchen. Da im industriellen Maßstab eine aufwendige Aufreinigung von Substanzen oft nicht durchgeführt werden kann, aus mangelnder Realisierbarkeit oder zu hohen Kosten, war es nun auch von Interesse, die Fluor-Blocksysteme in ungereinigter Form sowohl hinsichtlich ihrer Schaumwirkung als auch bezüglich ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften zu untersuchen. Aus diesem Grunde wurden über die One-Pot-Synthese verschiedene ungereinigte Fluor-Blocksysteme dargestellt, bei welchen die Verunreinigungen (fluoriertes Bisurethan, überschüssiger Fluoralkohol) nicht abgetrennt wurden. In Abb. 4.24 sind die synthetisierten ungereinigten Verbindungen dargestellt.



**Abb. 4.24:** Übersicht über die durch die One-Pot-Synthese dargestellten ungereinigten Fluor-Blocksysteme Polyether- $\text{F}_{13}$  mit den entsprechenden Verunreinigungen des difluorierten Bisurethans Bis( $\text{F}_{13}$ )-IPDI und  $\text{F}_{13}\text{OH}$

Um den Einfluß der Verunreinigungen der ungereinigten amphiphilen Polymere im Vergleich zu den aufgereinigten Systemen im Hinblick auf die Wirksamkeit im Schaumprozeß sowie die oberflächenchemischen Eigenschaften untersuchen zu können, wurden die Verunreinigungen selbst gezielt synthetisiert.

Die Mischung der Verunreinigungen (**Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** mit **F<sub>13</sub>OH**) wurde durch das entsprechende Verhältnis der Reaktanden (**IPDI** und **F<sub>13</sub>OH**) gemäß dem Reaktionsschema in Abb. 4.21 in der Zusammensetzung dem Verhältnis der Verunreinigungen nachempfunden wie sie bei der One-Pot-Synthese (siehe Abb. 4.24) entstehen. Gleichermaßen wurde das reine fluoriierte Bisurethan **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** synthetisiert.

Die Zusammensetzung der ungereinigten, einseitig fluorfunktionalisierten Polyether sowie die der Mischung der Verunreinigungen wurde ausgehend von den eingesetzten Ausgangsverbindungen (**IPDI**, Polyether und **F<sub>13</sub>OH** bzw. **IPDI** und **F<sub>13</sub>OH**) berechnet. Die erhaltenen Daten, welche durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt wurden (siehe Kap. 5.1.1.2), sind in Tab. 4.7 zusammengefaßt.

**Tab. 4.7:** Zusammenstellung der Zusammensetzung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>13</sub> mit den entsprechenden Verunreinigungen **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** und **F<sub>13</sub>OH** sowie die Zusammensetzung der Mischung der Verunreinigungen (**Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** mit **F<sub>13</sub>OH**)

Proben	Zusammensetzung Polyether-F <sub>13</sub> : F <sub>13</sub> OH: Bis(F <sub>13</sub> )-IPDI [Gew.-Teile]
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	1 : 0,42 : 0,44
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	1 : 0,43 : 0,62
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900F <sub>13</sub>	1 : 0,43 : 0,61
PO <sub>70</sub> PE <sub>30</sub> 2000F <sub>13</sub>	1 : 0,42 : 0,59
Mischung der Verunreinigungen Bis(F <sub>13</sub> )-IPDI und F <sub>13</sub> OH	- : 0,43 : 0,61

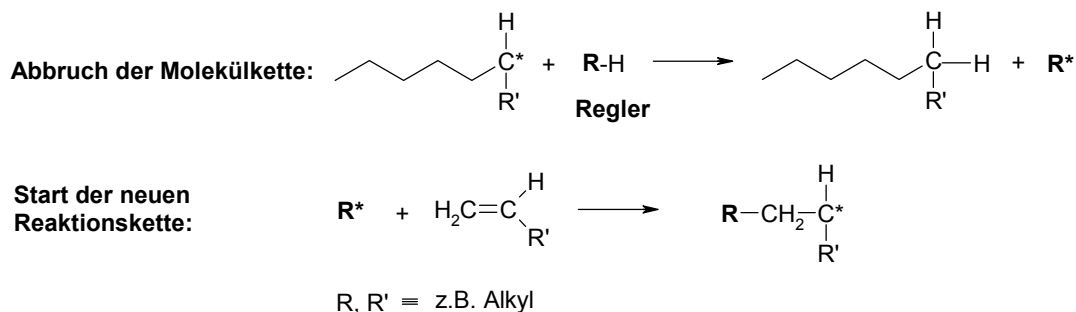
Die umfassende Charakterisierung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie der fluorhaltigen Verunreinigungen (<sup>1</sup>H-NMR, GPC) wird in Kap. 5 beschrieben.

## 4.2 Synthese der Fluor-Pfropfcopolymere

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben sollten die amphiphilen fluorhaltigen Polymere mit Pfropfstruktur in ihrer Konstitution sowie in ihrem Molekulargewicht dem technisch bekannten Siloxan-Stabilisator, welcher aus einem PDMS-Rückgrat und Polyether-Pfropfästen aufgebaut ist, nachempfunden werden. Dies sollte mit dem Pfropfsystem PPfOMA-graft-PEO realisiert werden, welches über die Makromonomertechnik [44] aus **PEO-MA** als Makromonomer und 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylmethacrylat **PfOMA** als Comonomer hergestellt wurde. Dabei bietet sich die Möglichkeit, die Konstitution durch einfache Variation der Verhältnisse der eingesetzten Monomere zu beeinflussen (siehe Kap. 4.2.2). Die Steuerung des Molekulargewichts in Richtung der Siloxan-Kammpolymere sollte durch den Einsatz von Reglern gelingen. Dies wird im folgenden Kap. 4.2.1 beschrieben.

### 4.2.1 Auswahl der geeigneten Reglerkonzentration zur Steuerung des Molekulargewichts

Die Steuerung bzw. Regelung des Molekulargewichts bei einer radikalischen Polymerisation ist durch den Einsatz von sogenannten Reglern möglich. Dabei wird das Wachstum einer Radikalkette durch das Reglermolekül beendet und damit in seiner Länge limitiert, ohne daß das Radikal, welches die Kettenreaktion unterhält, verschwindet. Der Radikalzustand wird von der wachsenden Polymerkette auf den Regler übertragen, so daß dort eine neue Kette zu wachsen beginnt und die Reaktionskette nicht abgebrochen wird (Abb. 4.25).

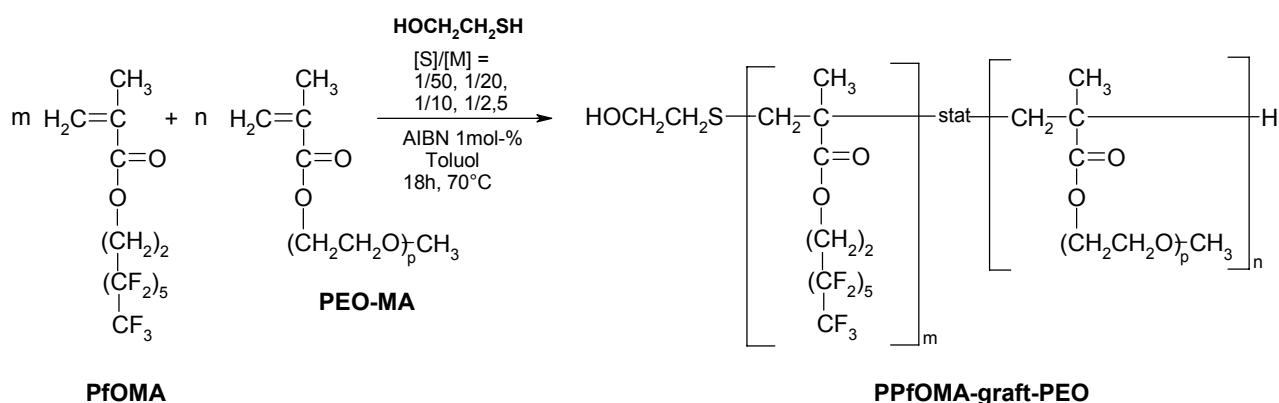


**Abb. 4.25:** Darstellung der Wirkungsweise von Reglern zur Steuerung des Molekulargewichts bei einer radikalischen Polymerisation durch Abbruch der wachsenden Molekülkette durch den Regler, Übertragung des Radikalzustandes auf den Regler und Start der neuen Reaktionskette

Da die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat unter Einsatz von Mercaptoethanol bereits literaturbekannt ist, wurde Mercaptoethanol als Regler ausgewählt [45,46].

Zunächst wurde untersucht, mit welcher Reglerkonzentration das Molekulargewicht des Fluor-Pfropfcopolymers PPfOMA-graft-PEO sich in Richtung des Molekulargewichts des Siloxan-Pfropfsystems von ca. 8000g/mol (berechnet über  $^{29}\text{Si}$ -NMR, siehe Kap. 5.3.2.2) steuern läßt. Da die Polyether-Pfropfäste des Siloxan-Kammpolymers ein Molekulargewicht von 800g/mol aufweisen (siehe Kap. 5.3.1), wurde als Makromonomer **PEO-MA** mit einem Molekulargewicht von 1000g/mol ausgewählt.

Um den Einfluß des Reglers auf das Molekulargewicht zu bestimmen, wurde **PEO-MA** als Makromonomer und **PfOMA** als Comonomer bei einem konstantem Verhältnis beider Monomere **PfOMA:PEO-MA** von 1:2 radikalisch polymerisiert, wobei die Konzentration des Mercaptoethanols über das Verhältnis der eingesetzten Regler- zu Gesamtmonomerkonzentration ( $[S]/[M]$ ) variiert wurde (siehe Abb. 4.26).

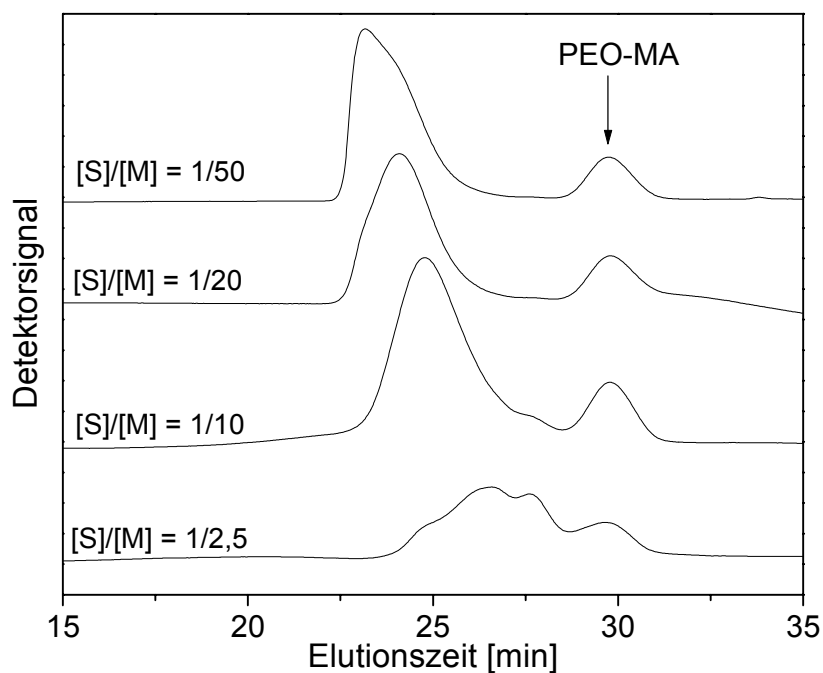


**Abb. 4.26:** Steuerung des Molekulargewichts von PPfOMA-graft-PEO durch Variation des Verhältnisses der eingesetzten Regler- zu Gesamtmonomerkonzentration  $[S]/[M]$  bei konstantem Verhältnis **PfOMA:PEO-MA** von 1:2;  $[S] \equiv$  Reglerkonzentration und  $[M] \equiv$  Gesamtmonomerkonzentration

Die Reaktionslösungen sämtlicher Polymerisationen wurden nach 18h Reaktionszeit in Petrolether gefällt und das mittlere Molekulargewicht der erhaltenen Polymere mittels GPC bestimmt. In Tab. 4.8 sind die GPC-Daten sämtlicher Ansätze mit verschiedenen Reglerkonzentrationen aufgeführt und in der folgenden Abb. 4.27 die entsprechenden Elutionskurven abgebildet. Sämtliche GPC-Chromatogramme der synthetisierten PPfOMA-graft-PEO in Abb. 4.27 zeigen zusätzlich zum Signal des Pfropfcopolymers noch ein weiteres, zu höheren Elutionszeiten hin verschobenes Signal, welches von nicht abgetrennten PEO-Makromeren **PEO-MA** stammt.

**Tab. 4.8:** Zusammenstellung der aus der GPC-Analytik (PS-Kalibrierung, THF) erhaltenen Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts, Gewichtsmittel  $M_w$  des Molekulargewichts sowie Polydispersität  $M_w/M_n$  der Ansätze 1 bis 4 zur Synthese der PPfOMA-graft-PEO Pffropfcopolymere, welche aus der mit Mercaptoethanol geregelten radikalischen Polymerisation von **PfOMA** und **PEO-MA** unter Variation des Verhältnisses der eingesetzten Regler- zur Gesamtmonomerkonzentration  $[S]/[M]$  bei konstantem Verhältnis von **PfOMA** : **PEO-MA** = 1:2 stammen

Ansatz Nr.	$[S]/[M]$	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$ [g/mol]
1	1/50	15290	19230	1,26
2	1/20	11310	15180	1,34
3	1/10	7960	11320	1,42
4	1/2,5	2950	4600	1,56



**Abb. 4.27:** GPC-Elutionskurven der unter verschiedenen Verhältnissen der Mercaptoethanol- zu Gesamtmonomerkonzentration  $[S]/[M]$  synthetisierten PPfOMA-graft-PEO Fluor-Pffropfcopolymere mit nicht abgetrenntem **PEO-MA** (1000g/mol)

Die Ergebnisse aus der GPC-Analytik in Tab. 4.8 zeigen, daß es mit Hilfe von Mercaptoethanol möglich ist, das Molekulargewicht des Pfropfcopolymers PPfOMA-graft-PEO gezielt zu kontrollieren.

Dabei ist neben der Abnahme des mittleren Molekulargewichts, eine Verringerung der Polydispersität bei steigender Reglerkonzentration zu beobachten (Tab. 4.8 und Abb. 4.27). Dies ist dadurch zu erklären, daß in Gegenwart von Reglern der Polymerisationsgrad der Polymere nicht nur von Kettenabbruchreaktionen (siehe Abb. 4.25) sondern auch zusätzlich von Kettenübertragungsreaktionen begrenzt wird. Bei hohen Konzentrationen nimmt die Wahrscheinlichkeit für die letztere zu, was eine wachsende Polydispersität zur Folge hat.

Aus Tab. 4.8 kann man erkennen, daß mit einem Verhältnis von Regler- zu Gesamtmonomerkonzentration  $[S]/[M]$  von 1/10 die Steuerung des Molekulargewichts der Fluor-Pfropfpolymeren PPfOMA-graft-PEO mit einem Zahlenmittel von  $M_n = 7960 \text{ g/mol}$  gezielt in die Richtung des angestrebten Molekulargewichts des Siloxan-Kammpolymers von ca.  $8000 \text{ g/mol}$  gelungen ist. Bei Verwendung einer geringeren Reglerkonzentration ( $[S]/[M] = 1/50$ ) liegt das Molekulargewicht mit  $M_n = 15290 \text{ g/mol}$  an der Ausschlußgrenze der verwendeten GPC-Säule (erkennbar an dem steilen Abfall der linken Flanke des Signals im GPC-Chromatogramm des entsprechenden Ansatzes in Abb. 4.27) und damit deutlich zu hoch. Unter Einsatz einer größeren Reglerkonzentration ( $[S]/[M] = 1/2,5$ ) erhält man hingegen mit  $M_n = 2950 \text{ g/mol}$  ein zu geringes Molekulargewicht verbunden mit einer sehr hohen Polydispersität (Tab. 4.8 und Abb. 4.27).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das Verhältnis von  $[S]/[M] = 1/10$  eine geeignete Regler- zu Gesamtmonomerkonzentration darstellt, mit welcher der Aufbau von PPfOMA-graft-PEO Fluor-Pfropfcopolymeren mit einem vergleichbaren Molekulargewicht im Hinblick auf die Siloxan-Pfropfsysteme realisiert werden kann. Im folgenden Kap. 4.2.2 wird unter Verwendung dieser Reglerkonzentration der definierte Aufbau der PPfOMA-graft-PEO Fluor-Pfropfcopolymere beschrieben.

## 4.2.2 Synthese von definierten fluorhaltigen Pfropfcopolymeren

Wie im vorangegangenen Kapitel dargelegt wurde, ist es möglich unter Verwendung einer geeigneten Konzentration an Mercaptoethanol ( $[S]/[M] = 1/10$ ) das Molekulargewicht von PPfOMA-graft-PEO im Hinblick auf das Molekulargewicht des Siloxan-Kammpolymers von 8000g/mol zu steuern.

Als nächster Schritt sollte die Konstitution, d.h. das Verhältnis von hydrophoben zu hydrophilen Struktureinheiten, des Fluor-Pfropfcopolymers auf die des Siloxan-Pfropfsystems abgestimmt werden.

Durch eine Charakterisierung des Siloxan-Pfropfsystems PDMS-graft-Polyether mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie (siehe Kap. 5.3.2.2) wurde das Gesamtmolekulargewicht der hydrophilen Polyetherpfropfäste  $M_{G_{\text{ges/Pfropfast}}}$  zu ungefähr 4000g/mol und das Molekulargewicht des PDMS-Rückgrats  $M_{G_{\text{PDMS}}}$  zu ebenfalls ungefähr 4000g/mol bestimmt. Daraus ergibt sich ein Anteil an hydrophoben Struktureinheiten (PDMS-Rückgrat) von ungefähr 50Gew.-% am Gesamtmolekulargewicht des Siloxan-Pfropfsystems.

Über eine Variation des Verhältnisses der eingesetzten Monomere **PfOMA** : **PEO-MA** sollte nun einerseits ein Anteil von ungefähr 50Gew.-% an hydrophoben Struktureinheiten eingestellt werden und andererseits die Synthese eines Fluor-Pfropfsystems mit einem geringeren Anteil an PPfOMA-Strukturbausteinen möglich sein, um ein weiteres Fluor-Pfropfsystem zu synthetisieren, welches bei einem vergleichbaren Molekulargewicht einen höheren Anteil an hydrophilen Pfropfästen aufweist. Um dies zu realisieren, wurde gemäß dem Reaktionsschema in Abb. 4.19 unter konstanter Reglerkonzentration ( $[S]/[M] = 1/10$ ) die Verhältnisse der eingesetzten Monomere variiert.

Die erhaltenen Polymere wurden GPC-analytisch hinsichtlich des erhaltenen Molekulargewichts sowie der Molekulargewichtsverteilung charakterisiert; bimodale Verteilung bestehend aus dem höher molekularen Pfropfcopolymer (Peak bei kürzerer Elutionszeit) und aus nicht umgesetzttem **PEO-MA** (siehe Kap. 5.2.1). Das Einbauverhältnis der hydrophoben zu hydrophilen Monomerbausteine bzw. die Copolymerenzusammensetzung ( $m:n$ ) wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt (Kap. 5.2.2) und gibt somit gleichsam das Verhältnis von hydrophoben (PPfOMA-Rückgrat) zu hydrophilen (PEO-Pfropfast) Struktureinheiten an.

Die entsprechenden Ergebnisse aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie aus der GPC-Analytik sind für die synthetisierten PPfOMA-graft-PEO Pfropfcopolymere zusammen mit den Daten des Siloxan-Kammpolymers in Tab. 4.9 aufgeführt. Dabei werden die Graft-Copolymere mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts  $M_n$  und dem Einbauverhältnis der hydrophoben zu hydrophilen Monomerbausteine ( $m:n$ ) im Folgenden über **G- $M_n$ -( $m:n$ )** abgekürzt.

**Tab. 4.9:** Variation des Verhältnisses der eingesetzten Monomere **PfOMA** : **PEO-MA** bei konstantem Verhältnis der Regler- zur Gesamtmonomerkonzentration  $[S]/[M] = 1/10$ : Zusammenstellung der aus der GPC-Analytik erhaltenen Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts, Gewichtsmittel  $M_w$  des Molekulargewichts und Polydispersität  $M_w/M_n$  sowie die über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie berechneten Daten des Einbauverhältnisses ( $m:n$ ), des Molekulargewichts und des Anteils (Gew.-%) der hydrophoben Struktureinheiten für die Pfpfocopolymere **PPfOMA-graft-PEO** ( $G-M_n-(m:n)$ ) und für das Siloxan-Kammpolymer

Verbindung $G-M_n-(m:n)$	eingesetztes Verhältnis PfOMA: PEO-MA	GPC <sup>a)</sup>			$^1\text{H-NMR}$		
		$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	Einbauver- hältnis <sup>b)</sup>  $m:n$	hydrophobe Struktureinheit <sup>d)</sup>	
						MG [g/mol]	Anteil [Gew.-%]
G-7960-(0,57:1)	0,5:1	7960	11320	1,42	0,57 : 1	1550	19
G-6540-(2,47:1)	2:1	6540	8860	1,35	2,47 : 1	3380	52
Siloxan- Kammpolymer	-	7070	12470	1,76	9 : 1 <sup>c)</sup>	4000	50

<sup>a)</sup> GPC-Analyse der PPfOMA-graft-PEO Pfpfocopolymere erfolgte über PS-Kalibrierung in THF und die des Siloxan-Kammpolymers über PEO-Kalibrierung in Chloroform. Aufgrund der unterschiedlichen Meßsysteme können die GPC-Daten der Fluor-Pfpfocopolymere und des Siloxan-Kammpolymers nicht direkt miteinander verglichen werden, sondern nur als Anhaltspunkte dienen. Als Vergleichsgröße wurde für das Siloxan-Kammpolymer das über  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Molekulargewicht von 8000g/mol verwendet.

<sup>b)</sup> Das Einbauverhältnis  $m:n$  wird definiert als das Verhältnis von PPfOMA-Rückgrat : PEO-Pfpfocopolymer für die Fluor-Pfpfocopolymere bzw. von PDMS-Rückgrat zu Polyether-Pfpfocopolymer für das Siloxan-Kammpolymer

<sup>c)</sup> Das Einbauverhältnis  $m:n$  für das Siloxan-Kammpolymers wurde über  $^{29}\text{Si-NMR}$  berechnet

<sup>d)</sup> Das Molekulargewicht und der Anteil (Gew.-%) der gesamten hydrophoben Struktureinheiten wurde über das Einbauverhältnis  $m:n$ , das Gesamtmolekulargewicht des Pfpfocopolymers sowie über das Molekulargewicht der Monomere ermittelt. Als Gesamtmolekulargewicht des Pfpfocopolymers wurde für die Systeme PPfOMA-graft-PEO  $M_n$  (GPC) und für das Siloxan-Kammpolymer PDMS-graft-Polyether den über  $^{29}\text{Si-NMR}$  berechneten Wert von 8000g/mol verwendet.

Aus Tab. 4.9 geht hervor, daß es bei beiden Fluor-Pfpfocopolymeren gelungen ist, das Molekulargewicht der Pfpfocopolymere durch Verwendung von Mercaptoethanol in der in Kap. 4.2.1 ausgewählten Reglerkonzentration ( $[S]/[M] = 1/10$ ) auf den angestrebten Molekulargewichtsbereich von 8000g/mol einzustellen.

Vergleicht man die in Tab. 4.9 über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie berechneten Einbauverhältnisse  $m:n$  mit den jeweils eingesetzten Monomerenverhältnissen von **PfOMA:PEO-MA**, stellt man fest, daß diese beiden Werte für das jeweilige Pfpfocopolymere kaum voneinander abweichen. Daraus läßt sich ableiten, daß beide Monomere nahezu gleichberechtigt und damit fast vollständig in das entstehende Pfpfocopolymer eingebaut werden. Bei näherer Betrachtung der Werte für  $m:n$  kann man erkennen, daß **PfOMA** jedoch etwas bevorzugter



als das PEO-Makromonomer eingebaut wird, was man aus dem etwas höheren Wert für das PfOMA-Rückgrat im berechneten Einbauverhältnis im Vergleich zu dem eingesetzten Monomerenverhältnis (**PfOMA:PEO-MA**) ablesen kann. Auf diese Weise war es möglich, den Anteil an hydrophoben Struktureinheiten über die Variation der eingesetzten Monomerenverhältnisse gezielt auf den Wert des Siloxan-Kammpolymers hin zu steuern. Vergleicht man die berechneten Werte für den Anteil der gesamten hydrophoben Struktureinheiten der PPfOMA-graft-PEO Pfropfsysteme in Tab. 4.9 mit dem des Siloxan-Kammpolymers, kann man erkennen, daß dies für den Ansatz mit einem Monomerenverhältnis von **PfOMA:PEO-MA** von 2:1 in sehr gutem Maße gelungen ist. So beträgt dieser Anteil in guter Übereinstimmung mit dem Siloxan-Pfropfsystem (50Gew.-%) für das Pfropfcopolymer **G-6540-(2,4:1)** 52%. Der Ansatz, bei welchem das PEO-MA Makromonomer im Überschuß eingesetzt worden ist (PfOMA : PEO-MA = 0,5 : 1), führte zum Pfropfcopolymer **G-7960-(0,57:1)**, welches nur einen Anteil an hydrophoben Struktureinheiten von 19Gew.-% besitzt und damit in gewünschter Weise einen höheren Anteil an hydrophilen PEO-Pfropfästen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es gelungen ist, den technisch relevanten Siloxan-Stabilisator in Bezug auf dessen Molekulargewicht und dessen Konstitution (Anteil an hydrophoben Struktureinheiten) durch fluorhaltige Pfropfcopolymeren nachzubauen. Dies konnte mit dem PPfOMA-graft-PEO Pfropfcopolymer **G-6540-(2,4:1)** realisiert werden. Darüber hinaus ist es mit dem Pfropfsystem **G-7960-0,57:1** gelungen unter Beibehaltung des Molekulargewichts des Siloxan-Kammpolymers, ein entsprechendes PPfOMA-graft-PEO Pfropfcopolymer zu synthetisieren, bei welchem der Anteil an hydrophoben Struktureinheiten etwas niedriger als beim Siloxan-Pfropfsystem liegt.

Auf diese Weise konnten zwei Fluor-Pfropfsysteme mit derselben Molekülarchitektur verbunden mit einem vergleichbaren Molekulargewicht und unterschiedlichen Konstitutionen, d.h. verschiedenen Verhältnissen an hydrophoben zu hydrophilen Strukturbausteinen, für eine eingehende Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung dieser neuartigen fluorhaltigen Stabilisatoren synthetisiert werden.

## 4.3 Zusammenfassung Synthese der fluorhaltigen amphipolaren Polymere

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, anhand von definierten, neuartigen Schaumstabilisatoren auf Basis eines fluorhaltigen hydrophoben Blockes, die Auswirkungen der Struktur dieser Stabilisatoren auf die oberflächenchemischen Eigenschaften sowie auf das Schäumverhalten zu untersuchen. Um eingehend den Einfluß der Struktur auf die entsprechenden Eigenschaften untersuchen zu können, sollten amphipolaren fluorhaltige Polymere mit unterschiedlicher Architektur (Block- und Pfropfstruktur) in einer Bandbreite von unterschiedlichen Konstitutionen mit verschiedenen Verhältnissen hydrophil zu hydrophob synthetisiert werden.

Die Synthese von fluorhaltigen Stabilisatoren mit Blockstruktur gelang durch die Fluorfunktionalisierung von Polyethern über eine schrittweise Addition des Polyethers und Fluoralkohols an Isophorondiisocyanat **IPDI**. Nach dem Baukastenprinzip war es nun über die Variation der eingesetzten Bausteine (verschiedene Polyether und zwei Fluoralkohole **F<sub>13</sub>OH** und **F<sub>17</sub>OH**) möglich, Fluor-Blocksysteme mit unterschiedlichen Verhältnissen hydrophob zu hydrophil zu synthetisieren.

In ersten Ansätzen wurde die Darstellung der fluorfunktionalisierten Polyether über die Zwei-Schritt-Synthese mit einem unkatalysierten ersten Teilschritt (**PEO5000** und 50-facher Überschuß an **IPDI**) durchgeführt, bei der das Zwischenprodukt des Monoisocyanats **MI5000** isoliert wurde bevor es weiter unter Verwendung eines Katalysators (**DBTA**) mit **F<sub>13</sub>OH** zum **PEO5000F<sub>17</sub>** umgesetzt wurde. Allerdings konnten über diesen Syntheseweg nur geringe Fluorfunktionalisierungen des **PEO5000** zum **PEO5000F<sub>17</sub>** realisiert werden, was über eine quantitative Analyse des MALDI-TOF-MS-Spektrums des Reaktionsproduktes nach der zweiten Reaktionsstufe sowie über eine Bestimmung des Fluorierungsgrades der Probe mittels <sup>19</sup>F-NMR gezeigt werden konnte. Die ergänzenden Methoden weisen übereinstimmend einen geringen Umsetzungsgrad von unter 30% nach. Dies konnte aufgrund der geringen Reaktivität der aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Isocyanatgruppen bei einer unkatalysierten Urethanreaktion auf die geringe Umsetzung des **PEO5000** zum Monoisocyanat **MI5000** in der ersten unkatalysierten Reaktionsstufe von nur 33-43% (IR-Spektroskopie) zurückgeführt werden, was durch MALDI-TOF-MS bestätigt werden konnte. Mittels GPC konnte gezeigt werden, daß das aus der zweifachen Addition des Polyether an **IPDI** stammende Bisurethan **Bis(Polyether)-IPDI** während der Zwei-Schritt-Synthese kaum entstanden ist.

Durch Modifikation der Reaktionsbedingungen konnte eine quantitative Umsetzung der eingesetzten Polyether zu den einseitig fluorfunktionalisierten Verbindungen realisiert werden, indem beide Additionsschritte unter Dibutylzinn-dilaurat (**DBTL**)-Katalyse durchgeführt wurden (One-Pot-Synthese). Durch das ausgewählte Syntheseverfahren konnte aufgrund des verwendeten Katalysators (**DBTL**) im ersten Additionsschritt unter Beibehaltung der Selektivität die Reaktivität des **IPDI** erhöht werden und gleichzeitig der Anteil des bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukts **Bis(Polyether)-IPDI** aus der zweifachen Addition des Polyethers an **IPDI** minimal gehalten werden (3-12%, GPC).

Die bei der One-Pot-Synthese anfallenden niedermolekularen fluorhaltigen Verunreinigungen konnten über entsprechend an die verschiedenen Systeme angepasste Reinigungsmethoden abgetrennt werden. Auf diese Weise wurden verschiedene Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>x</sub> mit einem abgestuften Molekulargewicht und unterschiedlichen Verhältnissen hydrophil zu hydrophob in reiner Form synthetisiert.

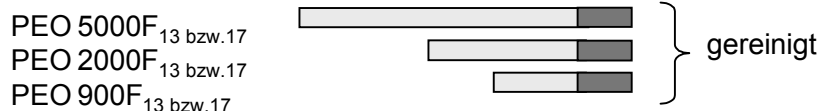
Im Hinblick auf einen technischen Einsatz der Schaumstabilisatoren wurden gezielt entsprechend ungereinigte Fluor-Blocksysteme zusammen mit den entsprechenden fluorierten Verunreinigungen (**F<sub>13</sub>OH** und **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI**) dargestellt.

Die fluorhaltigen Stabilisatoren mit Pfropfstruktur sollten in ihrem Aufbau dem technisch relevanten Siloxan-Stabilisator mit einem Poly(dimethylsiloxan)rückgrat und Polyether-pfropfästen nachempfunden werden. Dazu wurde das über eine radikalische Copolymerisation von 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylmethacrylat **PfOMA** und PEO-Makromonomer **PEO-MA** zugängliche PPfOMA-graft-PEO Fluor-Pfropfsystem ausgewählt. Dabei gelang es zum einen, unter Einsatz von Mercaptoethanol als Regler das Molekulargewicht in Richtung des Siloxan-Kammpolymers zu steuern, und zum anderen über die Variation der eingesetzten Monomerenverhältnisse, ein Fluor-Pfropfsystem mit einer vergleichbaren Konstitution des Siloxan-Stabilisators bezüglich des Anteils an hydrophoben Struktureinheiten (~50Gew.-%) nachzubauen. Zusätzlich konnte ein weiteres Fluor-Pfropfcopolymer mit einem höheren Anteil an hydrophilen Struktureinheiten synthetisiert werden, so daß insgesamt zwei Fluor-Pfropfsysteme im vergleichbaren Molekulargewichtsbereich mit unterschiedlichen Verhältnissen hydrophil zu hydrophob synthetisiert werden konnten.

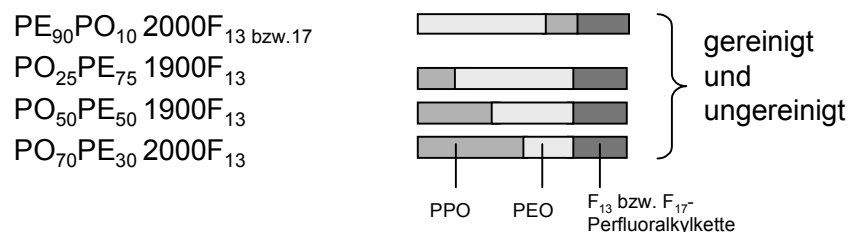
In der folgenden Abb. 4.28 sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten neuartigen fluorhaltigen Stabilisatorsysteme auf Basis von amphipolaren Fluor-Block- und – Pfropfpolymeren zusammengestellt.

### Fluor-Blocksysteme

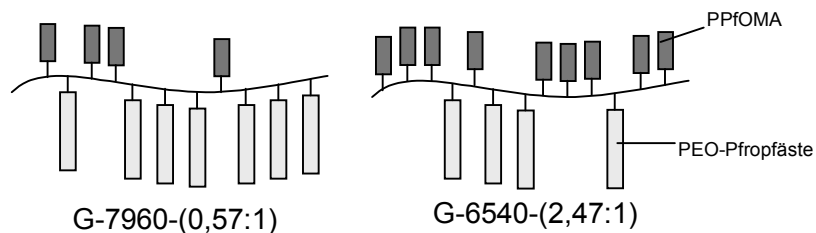
#### mit Polyetherblock aus 100% PEO



#### mit gemischten Polyetherblock aus PEO und PPO



### Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO



**Abb. 4.28:** Zusammenstellung aller synthetisierten amphipolaren Polymere unterschiedlicher Molekülarchitektur: Fluor-Blocksysteme auf Basis einseitig fluorfunktionalisierter Polyether (Polyether-F<sub>x</sub>) und Fluor-Pfropfcopolymere auf Basis von PPfOMA-graft-PEO

## 5 Charakterisierung der amphipolaren Polymere

Dieser Abschnitt stellt die polymeranalytische Charakterisierung der synthetisierten Zielverbindungen sowie des technisch relevanten Siloxan-Pfropfsystems, mit welchem die dargestellten fluorhaltigen Stabilisatorsysteme bezüglich ihrer oberflächenchemischen Eigenschaften (Kap. 6) sowie hinsichtlich ihres Schäumverhaltens (Kap. 7) verglichen werden sollten, im Überblick zusammen. Die dabei angewandten Methoden werden erläutert und die erhaltenen Ergebnisse dargelegt und diskutiert. Polymeranalytische Daten, die zum Verständnis der Synthese nötig sind, finden sich in den entsprechenden Abschnitten des Synthese-Kapitels (Kap. 4) und werden an dieser Stelle nicht mehr diskutiert.

Zunächst wird die Charakterisierung der über die One-Pot-Synthese dargestellten Fluor-Blocksysteme auf Basis der einseitig fluorfunktionalisierten Polyether beschrieben (Kap. 5.1). Die polymeranalytische Charakterisierung dieser Zielverbindungen erfolgte über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF Massenspektrometrie, Gelpermeationschromatographie (GPC) sowie  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie. Über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF Massenspektrometrie war eine eindeutige Charakterisierung der Zielpolymere hinsichtlich ihrer Struktur möglich. Die Analyse mittels GPC lieferte Informationen über die Zusammensetzung in Bezug auf das mittlere Molekulargewicht und die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie über den Fluorierungsgrad der synthetisierten Verbindungen.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der synthetisierten Fluor-Pfropfcopolymere wird anschließend in Kap. 5.2 vorgestellt. Dabei lieferte die GPC-Analyse der Pfropfcopolymere Informationen über das mittlere Molekulargewicht und die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie über das Einbauverhältnis der Monomeren.

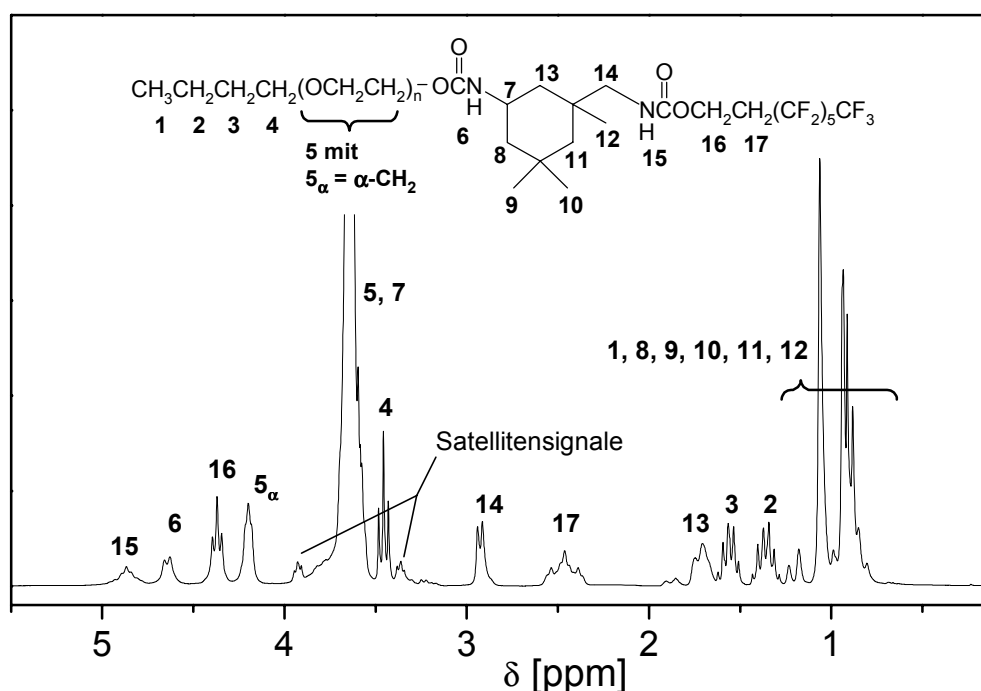
Im Anschluß an die Besprechung der Charakterisierung der synthetisierten Fluor-Stabilisatoren mit Block- bzw. Pfropfarchitektur folgen die Ergebnisse der strukturellen Analyse des technisch eingesetzten Siloxan-Stabilisators. Das Siloxan-Kammpolymer wurde mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie (Einbauverhältnis der Monomeren) sowie GPC (mittleres Molekulargewicht) charakterisiert (Kap. 5.3).

## 5.1 Fluor-Blocksysteme der einseitig fluorfunktionalisierten Polyether

### 5.1.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

#### 5.1.1.1 Strukturelle Charakterisierung der gereinigten Fluor-Blocksysteme

Über eine Zuordnung der Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der über die One-Pot-Synthese dargestellten und gereinigten Fluor-Blocksysteme konnte mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ihre Struktur eindeutig charakterisiert und bestätigt werden. Nachfolgend soll nun anhand der Verbindung **PEO900F<sub>13</sub>** exemplarisch ein NMR-Spektrum (Abb. 5.1) der gereinigten Zielverbindungen beispielhaft diskutiert und die prinzipielle Signalzuordnung dargelegt werden.



**Abb. 5.1:** Signalzuordnung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums eines gereinigten Fluor-Blocksystems am Beispiel des **PEO900F<sub>13</sub>**

Durch die One-Pot-Synthese wurde über eine stufenweise Reaktion zunächst der Polyether und dann der Fluoralkohol an **IPDI** addiert. Dies belegen die beiden Signale der Protonen der dabei entstandenen cycloaliphatischen (Proton **6**) bzw. aliphatischen (Proton **15**) Urethan-

bindungen. Die Signale des Multipletts von  $\delta = 1,23 - 0,85\text{ppm}$  (Protonen **8**, **9**, **10**, **11**, **12**) sowie des Multipletts geringerer Intensität bei  $\delta = 1,71\text{ppm}$  (Protonen **13**) lassen sich den Methylen- bzw. Methylgruppen des Cyclohexanringes des **IPDI** zuordnen [47].

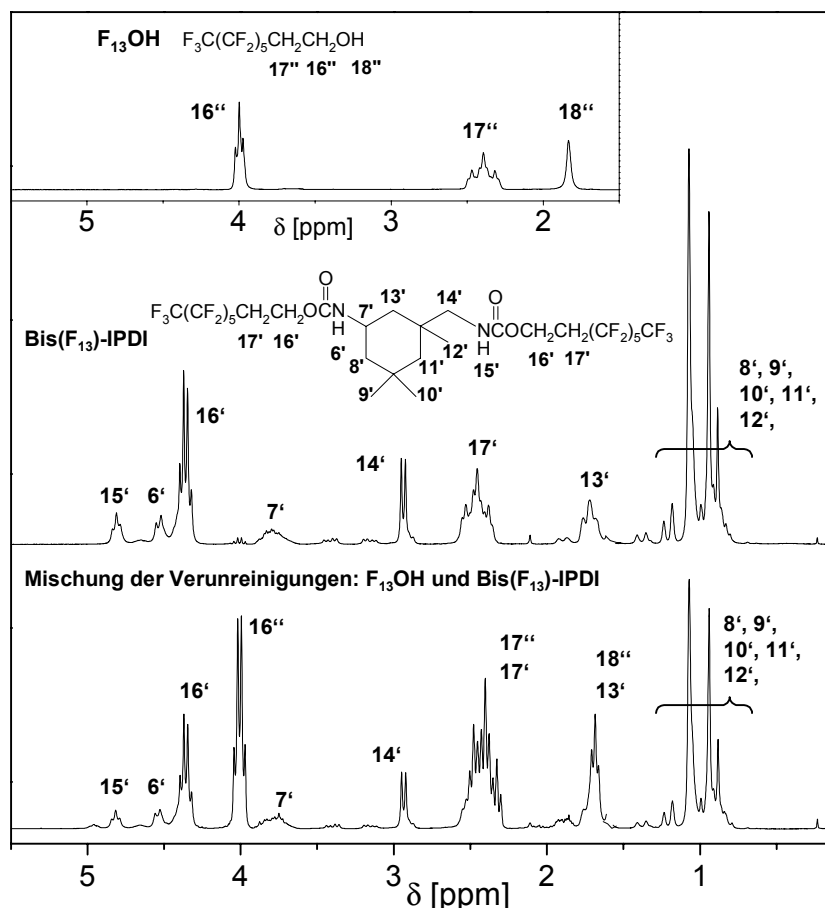
Das Signal der Protonen der aliphatischen Methylengruppe (**14**), welche direkt neben der primären Urethangruppe sitzt, erscheint bei  $\delta = 2,93\text{ppm}$ . Ein weiteres Indiz für die erfolgte Addition ist die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe (**5 $\alpha$** ) der Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten, deren Signal im Vergleich zum Signal der Protonen des Polyetherblocks (**5**) bei  $\delta = 3,65\text{ppm}$  aufgrund der benachbarten elektronenziehenden Urethangruppe bei einem höheren  $\delta$ -Wert von  $4,20\text{ppm}$  erscheint. Über die Signale der Methylengruppen (Protonen **2**, **3**, **4**) der n-Butylether-Endgruppe des Poly(ethylenoxid)blocks, welche jeweils eine Intensität von genau zwei Protonen besitzen, wurden die übrigen Signalintensitäten des Spektrums mit den laut Struktur erwarteten Intensitäten verglichen, und somit die strukturelle Zusammensetzung der Zielverbindung bestätigt. Die Fluorfunktionalisierung des Polyethers kann eindeutig über das Signal der in  $\alpha$ -Position zur Urethangruppe sitzenden (**16**) bei  $\delta = 4,37\text{ppm}$  und das der  $\beta$ -ständigen Methylengruppe des Fluoralkohols (**17**) bei  $\delta = 2,46\text{ppm}$  nachgewiesen werden.

Über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnten somit die gereinigten Zielverbindungen eindeutig charakterisiert werden. Im folgenden Kap. 5.1.1.2 wird nun beschrieben, wie über die Zuordnung der Signale und den Vergleich der Signalintensitäten die Charakterisierung der ungereinigten Verbindungen erfolgte.

### 5.1.1.2 Strukturelle Charakterisierung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie der Verunreinigungen

Wie in Kap. 4.1.3.3 beschrieben wurde, sollten neben den gereinigten Fluor-Blocksystemen ebenfalls sowohl die entsprechend ungereinigten Verbindungen als auch die fluorierten Verunreinigungen (**Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** mit **F<sub>13</sub>OH**) aus der One-Pot-Synthese zum einen hinsichtlich der Wirksamkeit im Schaumprozeß und zum anderen in Bezug auf ihr oberflächenchemisches Verhalten untersucht werden.

Das fluorierte Bisurethan **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** wurde über die zweifache Addition des Fluoralkohols **F<sub>13</sub>OH** an **IPDI** synthetisiert und die Mischung der Verunreinigungen (**Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** mit **F<sub>13</sub>OH**) durch ein entsprechendes Verhältnis der Reaktanden **F<sub>13</sub>OH** und **IPDI** der Zusammensetzung dem Verhältnis der Verunreinigungen nachempfunden, wie sie bei der One-Pot-Synthese entstehen (siehe Kap. 4.1.3.3). Die entsprechenden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Abb. 5.2 zusammengefaßt.

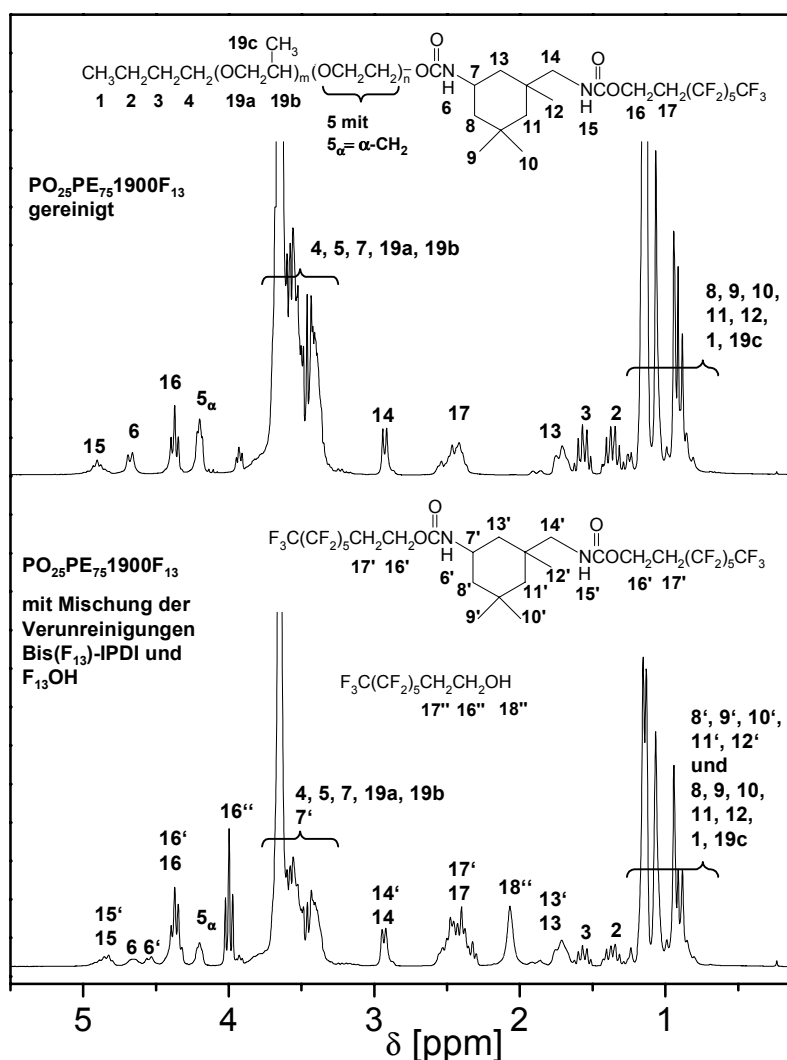


**Abb. 5.2:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Fluoralkohols  $\text{F}_{13}\text{OH}$ , des fluorierten Bisurethans  $\text{Bis}(\text{F}_{13})\text{-IPDI}$  und der Mischung dieser beiden Verunreinigungen

Abb. 5.2 zeigt die eindeutige Signalzuordnung des fluorierten Bisurethans  $\text{Bis}(\text{F}_{13})\text{-IPDI}$ . Ein Vergleich mit dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Fluoralkohols  $\text{F}_{13}\text{OH}$  zeigt, daß die in  $\alpha$ -Position zur OH-Gruppe stehende Methylgruppe des Fluoralkohols ( $16''$ ) bei  $\delta = 4,00\text{ppm}$  durch die Addition an  $\text{IPDI}$  im fluorierten Bisurethan zu tieferem Feld ( $16'$ ) bei  $\delta = 4,37\text{ppm}$  verschoben wurde. Diese Signalverschiebung wurde ausgenutzt, um aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Mischung aus beiden Verunreinigungen (unteres Spektrum in Abb. 5.2) die Zusammensetzung bezüglich beider Komponenten ( $\text{F}_{13}\text{OH}$  und  $\text{Bis}(\text{F}_{13})\text{-IPDI}$ ) zu bestimmen. Dazu wird die Signalintensität der an der Fluorkette sitzenden  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe des  $\text{Bis}(\text{F}_{13})\text{-IPDI}$  ( $16'$ ) mit derjenigen im Fluoralkohols  $\text{F}_{13}\text{OH}$  ( $16''$ ) verglichen. Auf diese Weise konnte man die aus dem Reaktionsansatz berechnete Zusammensetzung bestätigen. Die Zusammensetzung der Mischung aus beiden Verunreinigungen ist in Tab. 5.1 aufgeführt.



Gleichermaßen wurde die Zusammensetzung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme bestimmt. Abb. 5.3 zeigt eine Gegenüberstellung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksystems  $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}\text{1900F}_{13}$ . Ein Vergleich der beiden Spektren in Abb. 5.3 zeigt, daß sich das Spektrum der ungereinigten Verbindung  $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}\text{1900F}_{13}$  (unteres Spektrum in Abb. 5.3) additiv aus dem Spektrum der gereinigten Verbindung  $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}\text{1900F}_{13}$  (oberes Spektrum in Abb. 5.3) und dem Spektrum der Mischung der Verunreinigungen (siehe unteres Spektrum in Abb. 5.2) zusammensetzt. Auch kann man aus dem Vergleich der Spektren erkennen, daß eine vollständige Abtrennung der Verunreinigungen gelungen ist, so daß man die Verbindung  $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}\text{1900F}_{13}$  (sowie sämtliche Fluor-Blocksysteme) in sehr reiner Form erhalten konnte.



**Abb. 5.3:** Gegenüberstellung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksystems  $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}\text{1900F}_{13}$

Aus einem Vergleich der Signalintensität der an der Fluorkette sitzenden  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe des **PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>** (**16**) mit derjenigen des **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** (**16'**) und des Fluoralkohols **F<sub>13</sub>OH** (**16''**) kann man den Anteil der jeweiligen Verbindung bestimmen. Dabei ergibt sich die Signalintensität der Protonen **16'** des **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI**, wenn man die entsprechende Intensität der Methylprotonen **16** von dem gemeinsamen Integral der Protonen **16** und **16'** abzieht. Die Intensität der an der Fluorkette sitzenden  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe des **PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>** (Proton **16**) läßt sich dabei aus der Intensität der Methylprotonen der n-Butyletherendgruppe des Polyetherblocks (**2**, **3** oder **4**) ableiten.

Die Zusammensetzungen sämtlicher ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie die der entsprechenden Mischung aus beiden Verunreinigungen (**Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** und **F<sub>13</sub>OH**) sind nochmals in Tab. 5.1 zusammengefaßt wie sie sich übereinstimmend aus der Berechnung über den jeweiligen Ansatz und über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ergeben haben.

**Tab. 5.1:** Zusammenstellung der Zusammensetzung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>13</sub> mit den entsprechenden Verunreinigungen **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** und **F<sub>13</sub>OH** sowie die Zusammensetzung der Mischung aus beiden Verunreinigungen (**Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** und **F<sub>13</sub>OH**)

Proben	Zusammensetzung Polyether-F <sub>13</sub> : F <sub>13</sub> OH: Bis(F <sub>13</sub> )-IPDI [Gew.-Teile]
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	1 : 0,42 : 0,44
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	1 : 0,43 : 0,62
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900F <sub>13</sub>	1 : 0,43 : 0,61
PO <sub>70</sub> PE <sub>30</sub> 2000F <sub>13</sub>	1 : 0,42 : 0,59
Mischung der Verunreinigungen Bis(F <sub>13</sub> )-IPDI und F <sub>13</sub> OH	- : 0,43 : 0,61

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß nicht nur die ungereinigten endgruppenfunktionalisierten Polyether (Polyether-F<sub>13</sub>) sondern auch die entsprechenden Verunreinigungen bzw. die Mischung aus beiden Verunreinigungen (**Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** und **F<sub>13</sub>OH**), über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie eindeutig hinsichtlich ihrer Struktur und Zusammensetzung charakterisiert werden konnten.

## 5.1.2 MALDI-TOF Massenspektrometrie

### 5.1.2.1 Beschreibung der Methode

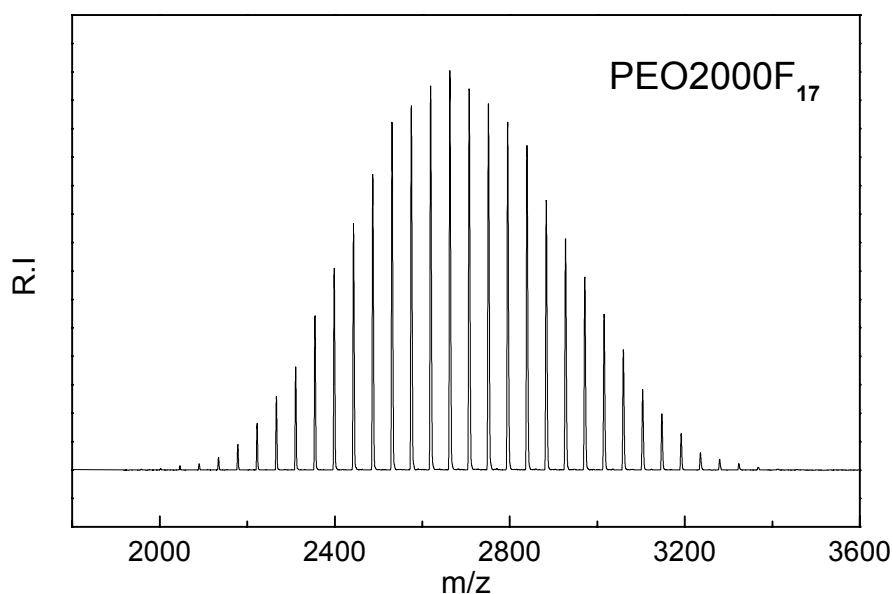
Die Massenspektrometrie mittels Matrix-unterstützter Laserdesorption (MALDI-TOF-MS, **m**atrix **a**ssisted **l**aser **d**esorption **i**onization – **t**ime **o**f **f**light – **m**ass **s**pectroscopy) erlaubt durch schonende Ionisierung eine schnelle und genaue Bestimmung des Molekulargewichts kleinerer Makromoleküle [48,49]. Da diese Methode die zu analysierenden Polymere hinsichtlich ihrer Molekulargewichts- und Funktionalitätsverteilung aufzutrennen vermag, können neben dem Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung über eine Endgruppenanalyse auch die chemische Struktur der Probe bestimmt werden [41,50].

MALDI-TOF-MS läßt sich in den Ionisierungsprozeß, in der die Matrix und der Laser die Ionisierung der zu untersuchenden Probe bewirken, und die anschließende Molekulargewichtsbestimmung untergliedern. Als Matrix werden in der Regel kleine aromatische Verbindungen eingesetzt, die bei der entsprechenden Wellenlänge des Lasers eine hohe Absorption besitzen. Die in der Matrix eingebettete Probe wird einem intensiven Impuls kurzweiliger Strahlung ausgesetzt, dabei wird die Strahlung von der Matrix absorbiert und die Energie schnell und effizient z.B. durch Protonentransfer auf die Probenmoleküle übertragen, welche dadurch von der Festphase desorbieren und schonend ionisiert werden. Die Molmassenbestimmung erfolgt in Verbindung mit einem Flugzeitspektrometer. Die ionisierten Moleküle werden im elektrischen Feld beschleunigt und haben nach Durchlaufen dieser Beschleunigungsstrecke die gleiche kinetische Energie, was in der nachfolgenden Driftstrecke im Flugrohr des Massenspektrometers unterschiedliche Flugzeiten in Abhängigkeit von der Masse zur Folge hat. Im Ergebnis wird die Probe nach der Masse ihrer Komponenten aufgetrennt und im Falle von heterogenen Polymeren erhält man eine Auftrennung nach dem Polymerisationsgrad und der chemischen Zusammensetzung.

Im folgenden Kapitel 5.1.2.2 wird beschrieben, wie über eine Endgruppenanalyse des MALDI-TOF-MS-Spektrums die chemische Struktur der synthetisierten gereinigten Fluor-Blocksysteme exakt bestimmen werden konnte.

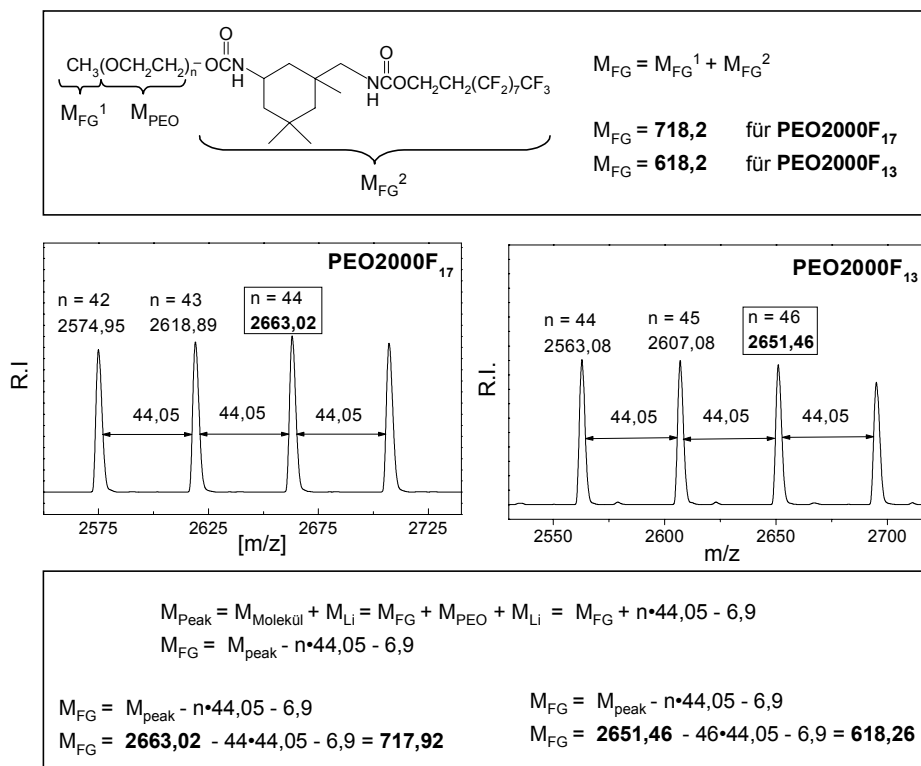
### 5.1.2.2 Untersuchung der gereinigten Fluor-Blocksysteme mittels MALDI-TOF-MS

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, stellt die MALDI-TOF Massenspektrometrie eine geeignete Methode dar, die über die One-Pot-Synthese dargestellten einseitig fluorfunktionalisierten Polyether über eine Endgruppenanalyse eindeutig hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus zu untersuchen. Abb. 5.4 zeigt am Beispiel der Verbindung **PEO2000F<sub>17</sub>** ein typisches MALDI-TOF Massenspektrum eines einseitig fluorfunktionalisierten Polyethers.



**Abb. 5.4:** MALDI-TOF-MS-Spektrum des einseitig fluorfunktionalisierten Polyether **PEO2000F<sub>17</sub>**

Jedes Signal des Spektrums in Abb. 5.4 repräsentiert einen Polymerisationsgrad des Poly(ethylenoxid)blocks. Der Abstand zwischen zwei Signalen beträgt somit genau 44,05g/mol und spiegelt die Masse der Ethylenoxid-Wiederholungseinheit wieder (siehe auch Abb. 5.5, Mitte). Die Gesamtheit der Signale mit einem Abstand jeweils von genau einer Wiederholungseinheit nennt man eine homologe Peakserie. Diese repräsentiert die Molekulargewichtsverteilung eines Makromoleküls mit einer bestimmten chemischen Struktur. Mit der absoluten Masse eines jeden Signals kann die Endgruppe des Makromoleküls berechnet und dessen Struktur aufgeklärt werden. Dies ist exemplarisch für das Verbindungspaar **PEO2000F<sub>17</sub>** und **PEO2000F<sub>13</sub>** in Abb. 5.5 dargestellt.



**Abb. 5.5:** *Oben:* Berechnung des theoretischen Wertes für die Endgruppe von **PEO2000F<sub>17</sub>** und **PEO2000F<sub>13</sub>** aus der Molekülstruktur; *Mitte:* vergrößerter Ausschnitt der MALDI-TOF-MS-Spektren beider Verbindungen; *Unten:* Ermittlung des Wertes für die funktionelle Gruppe über eine Endgruppenanalyse unter Verwendung eines repräsentativen Signals aus den MALDI-TOF-MS-Spektren (Mitte)

Die Endgruppe der synthetisierten Fluor-Blocksysteme ergibt sich aus der Molekülstruktur nach Abzug des Poly(ethylenoxid)blocks und berechnet sich für **PEO2000F<sub>17</sub>** zu  $M_{FG} = 718,2$  g/mol und **PEO2000F<sub>13</sub>** zu  $M_{FG} = 618,2$  g/mol (Abb. 5.5, oben). Aufgrund der Beschaffenheit der Matrix (siehe Kap. 8.2.3) ist an jedes Makromolekül ein Lithiumatom gebunden, weshalb von der detektierten Masse  $M_{Peak}$  die Masse von Lithium ( $M_{Li} = 6,9$  g/mol) abgezogen werden muß (Abb. 5.5, unten). Die daraus resultierende Masse für das Makromolekül  $M_{Molekül}$  setzt sich wiederum aus der Masse der Endgruppe  $M_{FG}$  und des Poly(ethylenoxid)blocks  $M_{PEO}$  zusammen. Die Endgruppenfunktionalisierung wird nun wie folgt bestimmt: von der detektierten Molmasse eines Signals des MALDI-TOF-MS-Spektrums (Abb. 5.5, Mitte) werden die Molmassen der Ethylenoxideinheiten und des Lithiumatoms abgezogen. Das Ergebnis der Endgruppenanalyse ( $M_{FG}(\text{PEO2000F}_{17}) = 717,92$  g/mol und  $M_{FG}(\text{PEO2000F}_{13}) = 618,26$  g/mol) stimmt in beiden Fällen in sehr guter Weise mit den theoretischen Werten für die Endgruppe überein (718,2 und 618,2 g/mol).

Dies belegt quantitativ exakt, daß die Fluorfunktionalisierung der Polyether über die ausgearbeitete Syntheseroute der schrittweisen Verknüpfung des Polyethers über **IPDI** mit dem Fluoralkohol gelungen ist.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum (Abb. 5.4) zeigt außerdem nur eine homologe Reihe von Signalen, welche eindeutig der Zielverbindung **PEO2000F<sub>17</sub>** zugeordnet werden konnte. Daraus kann man auf eine vollständige Umsetzung des Polyethers **PEO2000** in der One-Pot-Synthese schließen, da eine entsprechende homologe Peakserie von noch unumgesetztem Polyether nicht zu beobachten ist.

### 5.1.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die synthetisierten fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Blockstruktur wurden mittels GPC untersucht, um Informationen über ihre Molmasse und deren Verteilung zu bekommen. Das Verfahren stellt ein Relativverfahren dar und trennt die Moleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen. Die Detektion erfolgte durch die Messung der Brechungsindexdifferenz von Eluat und Lösungsmittel (RI-Detektion); als Elutionsmittel wurde Chloroform verwendet. Die Eichung erfolgte mittels PEO-Standards, da die meisten synthetisierten einseitig fluorfunktionalisierten Polyether einen Polyetherblock mit einem hohen Poly(ethylenoxid)-Anteil besitzen.

Eine wichtige Aufgabe der GPC-Analytik war es dabei, aus den GPC-Chromatogrammen der Fluor-Blocksysteme über das sogenannte Peakfitting-Verfahren den prozentualen Anteil des bei der Synthese entstandenen Bisurethans **Bis(Polyether)-IPDI** zu bestimmen.

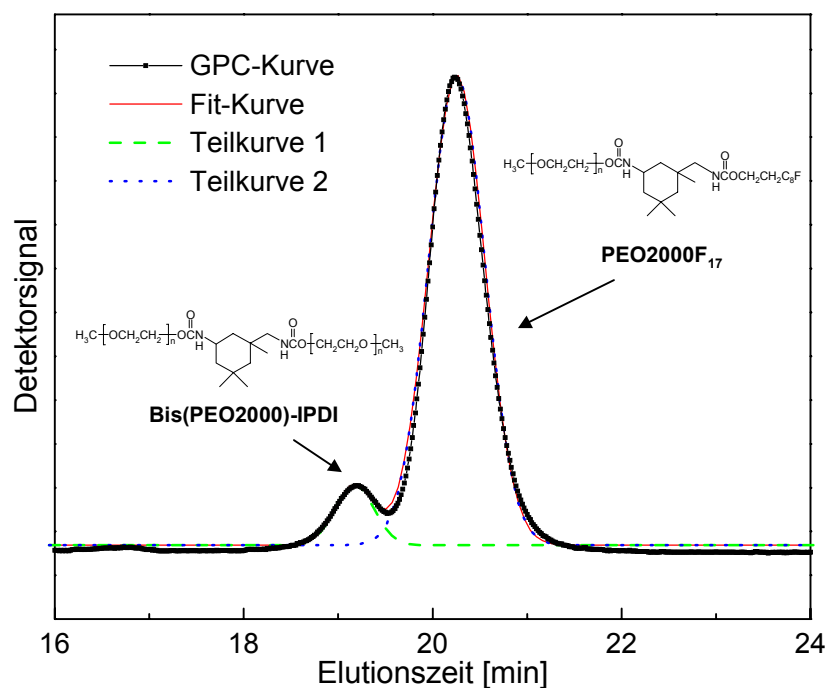
Bevor in den folgenden Kapiteln die Untersuchung der einzelnen Zielverbindungen (die über One-Pot-Synthese dargestellten gereinigten sowie ungereinigten Fluor-Blocksysteme) beschrieben wird, soll zunächst die Methode des Peakfittings von GPC-Chromatogrammen erläutert werden.

#### 5.1.3.1 Peakfitting von GPC-Chromatogrammen

Die in dieser Arbeit dargestellten Fluor-Blocksysteme weisen synthesebedingt einen gewissen Anteil an einer höhermolekularen Verbindung auf, welche aus der zweifachen Addition des Polyethers an **IPDI** stammt auf (siehe Kap. 4.1.2 und 4.1.3). Dieses Bisurethan **Bis(Polyether)-IPDI** stellt die analoge Verbindung zu den einseitig fluorfunktionalisierten Polyethern dar, welche an beiden Seiten des **IPDI** einen Polyetherblock trägt und damit ungefähr das doppelte Molekulargewicht im Vergleich zu den Zielverbindungen aufweist und dementsprechend früher eluiert.

Über ein Peakfitting-Verfahren der GPC-Chromatogramme der Proben war es möglich den Anteil an **Bis(Polyether)-IPDI** im Vergleich zu den Zielverbindungen Polyether-F<sub>x</sub> zu bestimmen. Die GPC-Chromatogramme der Proben werden durch Peakfitting in ihre Einzelkomponenten zerlegt. Dabei wird zunächst für die GPC-Kurve durch den Peakfitting-

Modulzusatz für Microcal Origin 4.0 unter Verwendung von Gaussfunktionen eine Fitkurve erstellt und diese an die GPC-Kurve angepaßt. Im nächsten Schritt wird diese Fitkurve dann in ihre Einzelkomponenten (Teilkurve 1 und 2) zerlegt (Abb. 5.6). Über einen Vergleich der Flächen unter diesen beiden Teilkurven erhält man den prozentualen Anteil der jeweiligen Verbindung. In Abb. 5.6 ist dieses Verfahren beispielhaft für das Fluor-Blocksystem **PEO2000F<sub>17</sub>** dargestellt.



**Abb. 5.6:** Peakfitting eines GPC-Chromatogramms eines Fluor-Blocksystems am Beispiel der Verbindung **PEO2000F<sub>17</sub>**: Erstellung einer Fitkurve (—) anhand der GPC-Kurve (—■—) und Zerlegung in ihre Einzelkomponenten: Teilkurve 1 (---) und Teilkurve 2 (···)

Über dieses Verfahren kann man folglich eine Aussage treffen, in welchem Maße das Bisurethan **Bis(Polyether)-IPDI** bei der Synthese entstanden und dadurch im gewünschten Produkt enthalten ist. Für das Beispiel des **PEO2000F<sub>17</sub>** beträgt der über den Flächenvergleich der beiden Teilkurven 1 und 2 ermittelte Anteil an **Bis(PEO2000)-IPDI** 8.0% (siehe auch Tab. 5.3 Kap. 5.1.3.3).

Bevor in den weiteren Kapiteln auf die Untersuchung der gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksysteme eingegangen wird, folgt zunächst die GPC-analytische Charakterisierung der zur Synthese eingesetzten Polyether.



### 5.1.3.2 Untersuchung der eingesetzten Polyether

Zur Synthese der Fluor-Blocksysteme (Polyether- $F_x$ ) wurden Poly(ethylenoxid)-Homopolymere bzw. Polyether mit einem gemischten PEO/PPO-Blockcopolymeren und einer engen Molekulargewichtsverteilung verwendet. Die GPC-analytischen Daten der verwendeten Polyether sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

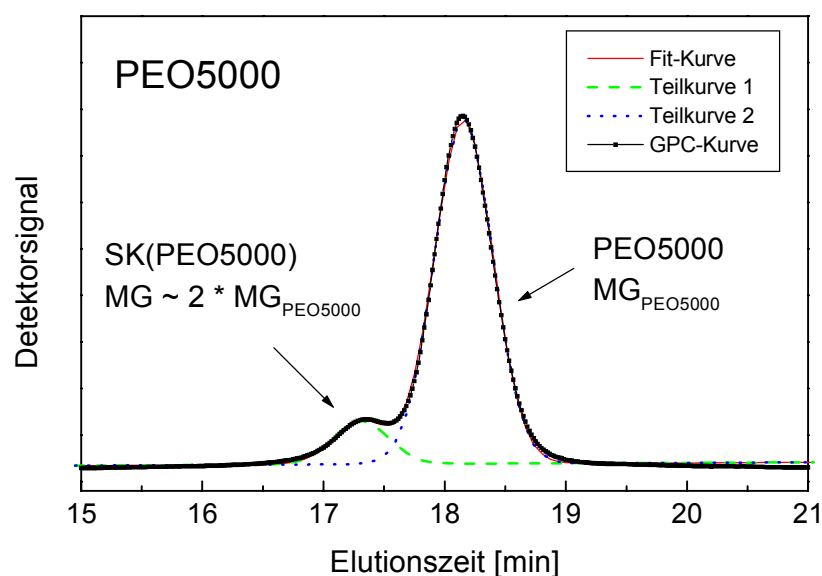
**Tab. 5.2:** Zusammenstellung der aus der GPC-Analytik (PEO-Kalibrierung,  $CHCl_3$ ) erhaltenen Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts, Gewichtsmittel  $M_w$  des Molekulargewichts und Polydispersität  $M_w/M_n$  der verwendeten Polyether sowie die entsprechenden Herstellerangaben zum Molekulargewicht  $MG_{PE}$  der Polyether samt den dementsprechend verwendeten Molekulargewichten; die Zusammensetzung der Polyether bezüglich des Anteils an der Verbindung aus der Sauerstoffkopplung **SK(PEO5000)** mit ungefähr dem doppeltem Molekulargewicht  $MG_{PE}$  ( $MG \sim 2 \cdot MG_{PE}$ ) wurde über Peakfitting bestimmt

Polyether (PE)	GPC-Analytik			Hersteller- angaben zu $MG_{PE}$ <sup>a)</sup> [g/mol]	verwen- detes $MG_{PE}$ [g/mol]	Zusammensetzung (Peakfitting) $MG \sim 2 \cdot MG_{PE} :$ $MG_{PE}$ [%]
	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$			
PEO5000	5119	5430	1.06	-	5000	10,5 : 89,5
PEO2000	1823	1890	1.04	-	2000	-
PEO900	893	928	1.04	900	900	-
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000	1941	2027	1.05	2000	2000	-
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900	1688	1774	1.05	1900	1900	-
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900	1688	1774	1.05	1900	1900	-
PO <sub>70</sub> PE <sub>30</sub> 2000	1809	1918	1.06	2000	2000	-

<sup>a)</sup> über OH-Zahl-Bestimmung ermitteltes Molekulargewicht  $MG_{PE}$  des Polyethers

Wie aus Tab. 5.2 zu entnehmen ist, lag die Polydispersität bei allen Polyethern zwischen  $M_w/M_n=1.04$  und 1.22. Dies sollte über die schrittweise Addition des Polyethers und des Fluoralkohols an **IPDI** (polymeranaloge Umsetzung) den Aufbau von definierten amphipolaren Zielpolymeren mit wiederum einer geringen Polydispersität ermöglichen. Die verwendeten Molekulargewichte der Polyether resultieren aus den GPC-analytischen Untersuchungen bzw. aus den über die Bestimmung der OH-Zahl ermittelten Molekulargewichten (Herstellerangaben) (Tab. 5.2).

Die GPC-analytische Charakterisierung des Polyethers **PEO5000** zeigte (Tab. 5.2), daß bereits bei diesem reinen Polyether eine Verbindung mit dem doppelten Molekulargewicht des Polyether ( $2 \cdot \text{MG}_{\text{PE}}$  bzw.  $2 \cdot \text{MG}_{\text{PEO5000}}$ ) eluiert (Abb. 5.7).



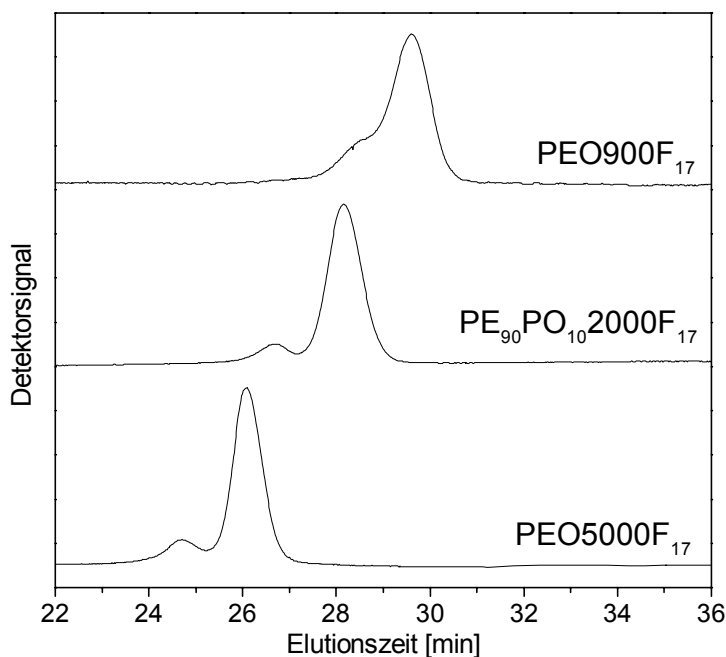
**Abb. 5.7:** GPC-Chromatogramm (—•—) des Polyethers **PEO5000** mit der über eine Sauerstoffkopplung entstandenen Verbindung **SK(PEO5000)** mit ungefähr doppeltem Molekulargewicht ( $\text{MG} \sim 2 \cdot \text{MG}_{\text{PEO5000}}$ ) sowie die über Peakfitting erhaltene Fitkurve (—) und die über die Zerlegung in ihre Einzelkomponenten ermittelten Teilkurve 1 (- - -) und Teilkurve 2 (•••)

Wie bereits in Kap. 4.1.2.1.2 beschrieben, handelt es sich bei der Verbindung mit ungefähr dem doppelten Molekulargewicht des reinen Polyethers um ein Nebenprodukt, das während der anionischen Synthese des Polyethers über eine Sauerstoffkopplung (SK) entstanden ist. Der in der Reaktionsmischung noch enthaltene Sauerstoff löst die Dimerisierung der wachsenden lebend-anionischen Kette über einen Radikalmechanismus aus [40] wodurch die Verbindung **SK(PEO5000)** mit dem doppelten Molekulargewicht des Ausgangspolyethers entsteht, deren Anteil über Peakfitting zu 10,5% bestimmt wurde (Tab. 5.2 und Abb. 5.7). Bei der Charakterisierung des Fluor-Blocksystems **PEO5000F<sub>17</sub>** muß dieser Anteil des Produkts aus der Sauerstoffkopplung **SK(PEO5000)** bei der Bestimmung des Anteils der Verbindung **Bis(PEO5000)-IPDI**, welche ebenfalls das doppelte Molekulargewicht des Ausgangspolyethers besitzt, berücksichtigt werden (siehe folgendes Kap. 5.1.3.3).

### 5.1.3.3 Untersuchung der gereinigten Fluor-Blocksysteme

In diesem Kapitel ist die GPC-analytische Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit über die One-Pot-Synthese dargestellten Zielverbindungen auf Basis von einseitig fluorfunktionalisierten Polyethern zusammengestellt.

In Abb. 5.8 sind stellvertretend für sämtliche synthetisierten Verbindungen die GPC-Elutionskurven von drei mit der längeren F<sub>17</sub>-Fluorkette funktionalisierten Polyethern dargestellt. Der Polyetherblock reicht bei den abgebildeten Verbindungen von 5000 bis 9000g/mol, wodurch diese den ganzen Molekulargewichtsbereich der synthetisierten Fluor-Blocksysteme repräsentieren.



**Abb. 5.8:** GPC-Elutionskurven der synthetisierten Fluor-Blocksysteme am Beispiel der Verbindungsreihe Polyether-F<sub>17</sub>: **PEO900F<sub>17</sub>**, **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>17</sub>** und **PEO5000F<sub>17</sub>**

Der synthesebedingte Anteil der Verbindung **Bis(Polyether)-IPDI**, welche im Vergleich zu den Zielverbindungen das doppelte Molekulargewicht besitzt und daher in den GPC-Chromatogrammen der Fluor-Blocksysteme jeweils bei kürzeren Zeiten eluiert (Abb. 5.8), wurde mittels Peakfitting bestimmt (siehe Kap. 5.1.3.1). In Tab. 5.3 sind sämtliche über

Peakfitting ermittelten Werte für die Zusammensetzung der synthetisierten Fluor-Blocksysteme, der daraus resultierende Anteil an **Bis(Polyether)-IPDI** sowie das über GPC bestimmte Molekulargewicht der Zielverbindungen Polyether-F<sub>x</sub> zusammengefaßt.

Eine Bestimmung des Anteils des Bisurethans **Bis(Polyether)-IPDI** war jedoch nicht für alle Fluor-Blocksysteme möglich. Bei diesen Verbindungen werden die beiden Signale des **Bis(Polyether)-IPDI** und des Polyether-F<sub>x</sub> nicht aufgetrennt und das Signal des **Bis(Polyether)-IPDI** bildet eine Schulter des Signals des Polyether-F<sub>x</sub> wie in Abb. 5.8 am Beispiel von **PEO900F<sub>17</sub>** zu erkennen ist. Dieser Fall wurde in Tab. 5.3 mit n.b. (nicht bestimmbar) vermerkt.

**Tab. 5.3:** Zusammenstellung der aus der GPC-Analytik (PEO-Kalibrierung) erhaltenen Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts, Gewichtsmittel  $M_w$  des Molekulargewichts und Polydispersität  $M_w/M_n$  der synthetisierten Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>x</sub> sowie die über Peakfitting erhaltene Zusammensetzung der Proben bezüglich der Zielverbindung Polyether-F<sub>x</sub> ( $MG \sim MG_{PE}$ ) und der Verbindung mit ungefähr dem doppeltem Molekulargewicht des Ausgangspolyethers (PE) ( $MG \sim 2 \cdot MG_{PE}$ ) und dem daraus resultierenden Anteil an **Bis(Polyether)-IPDI**

Verbindung	Molekulargewicht der Fluor-Blocksysteme			Zusammensetzung MG ~ 2·MG <sub>PE</sub> : MG ~ MG <sub>PE</sub> [%]	Anteil an Bis(Poly- ether)-IPDI [%]
	MG <sub>Polyether-F<sub>x</sub></sub>				
	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>		
PEO5000F <sub>17</sub>	5470	6069	1.11	13,5 : 86,5	3,0 <sup>a)</sup>
PEO5000F <sub>13</sub>	5878	6519	1.11	13,0 : 87,0	2,5 <sup>a)</sup>
PEO2000F <sub>17</sub>	2478	2628	1.06	8,0 : 92,0	8,0
PEO2000F <sub>13</sub>	2405	2529	1.05	8,2 : 91,8	8,2
PEO900F <sub>17</sub>	1538	1627	1.06	n.b.	n.b.
PEO900F <sub>13</sub>	1437	1500	1.04	n.b.	n.b.
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>17</sub>	2464	2604	1.06	9,5 : 90,5	9,5
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	2429	2581	1.06	8,0 : 92,0	8,0
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	2514	2663	1.06	11,0 : 89,0	11,0
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900F <sub>13</sub>	2568	2721	1.06	12,5 : 87,5	12,5
PO <sub>70</sub> PE <sub>30</sub> 2000F <sub>13</sub>	2626	2817	1.07	11,5 : 88,5	11,5

<sup>a)</sup>Berücksichtigung des Anteils an der aus der Sauerstoffkopplung entstandenen Verbindung **SK(PEO5000)** mit doppeltem Molekulargewicht des Polyethers MG<sub>PE</sub> in reinem **PEO5000** von 10,5%:

PEO5000F<sub>17</sub>: Anteil (**BIS(PEO5000)-IPDI**) = Anteil (MG~2·MG<sub>PE</sub>) – Anteil (**SK(PEO5000)**) = (13,5–10,5=3)%  
 PEO5000F<sub>13</sub>: Anteil (**BIS(PEO5000)-IPDI**) = Anteil (MG~2·MG<sub>PE</sub>) – Anteil (**SK(PEO5000)**) = (13,0–10,5=2,5)%

Aus Tab. 5.3 geht hervor, daß sämtliche synthetisierten Zielverbindungen sich aus der Verbindung mit doppeltem Molekulargewicht und aus dem gewünschten Fluor-Blocksystem in einem Verhältnis von ungefähr 10 : 90 zusammensetzen (zweite Spalte von rechts). Dabei handelt es sich bei der Verbindung mit doppeltem Molekulargewicht mit Ausnahme der Verbindungen **PEO5000F<sub>17</sub>** und **PEO5000F<sub>13</sub>** um den synthesebedingten Anteil an **Bis(Polyether)-IPDI**. Die Fluor-Blocksysteme auf Basis des Polyethers **PEO5000** enthalten noch eine über Sauerstoffkopplung entstandene Verbindung mit doppeltem Molekulargewicht, was bei der Berechnung des Anteils an **Bis(PEO5000)-IPDI** berücksichtigt wurde. Vergleicht man die in Tab. 5.3 zusammengestellten Werte für den Anteil des während des ersten Additionsschritts entstandenen **Bis(Polyether)-IPDI**, kann man erkennen, daß diese für die Fluor-Blocksysteme mit den niedermolekularen Polyethern (MG = 1900 und 2000g/mol) mit durchschnittlich 10% höher liegen als für diejenigen mit dem höhermolekularen Polyether PEO5000 (MG = 5000g/mol). Dies kann man auf die durch die längere Polymerkette verursachte verringerte Zugänglichkeit der OH-Gruppe und dadurch geringere Reaktivität des Polyethers zurückführen, was gleichbedeutend ist mit einer höheren Selektivität des **IPDI** und damit mit einem geringeren Anteil an **Bis(Polyether)-IPDI** während der Synthese.

Die Molmassen der synthetisierten Fluor-Blocksysteme (Tab. 5.3) zeigen einen deutlichen Anstieg gegenüber den über GPC bestimmten Molekulargewichten der eingesetzten Polyether (siehe Tab. 5.2 in Kap. 5.1.3.2). Dies kann als weiterer Beleg gewertet werden, daß die Umsetzung der Polyether zu den entsprechend einseitig fluorierten Derivaten in der gewünschten Weise erfolgt ist.

Einen der Vorteile dieser Synthese kann man erkennen, wenn man die Polydispersitäten der Zielverbindungen in Tab. 5.2 betrachtet. So ist es über die schrittweise Funktionalisierung von engverteilten Polyethern anhand der One-Pot-Synthese durch eine polymeranaloge Umsetzung gelungen, die gewünschten amphipolaren Polymere mit einer ebenfalls geringen Polydispersität zu synthetisieren.

### 5.1.3.4 Untersuchung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme

Die GPC-Analyse bietet neben der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die Möglichkeit, die ungereinigten Fluor-Blocksysteme und die synthetisierte Mischung aus beiden Verunreinigungen (**Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** und **F<sub>13</sub>OH**) zu charakterisieren. In Abb. 5.9 sind die GPC-Chromatogramme der einzelnen Verunreinigungen (**F<sub>13</sub>OH** und **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI**), der Mischung aus beiden Verunreinigungen, des ungereinigten Fluor-Blocksystems sowie des gereinigten Fluor-Blocksystems gegenübergestellt. Vergleicht man die GPC-Elutionsdiagramme des reinen Fluoralkohols **F<sub>13</sub>OH** und der als Modellverbindung synthetisierten Verunreinigung **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** mit dem der dargestellten Mischung aus diesen beiden Verunreinigungen, kann man erkennen, daß sich letzteres additiv aus den beiden erst genannten zusammensetzt (Abb. 5.9).

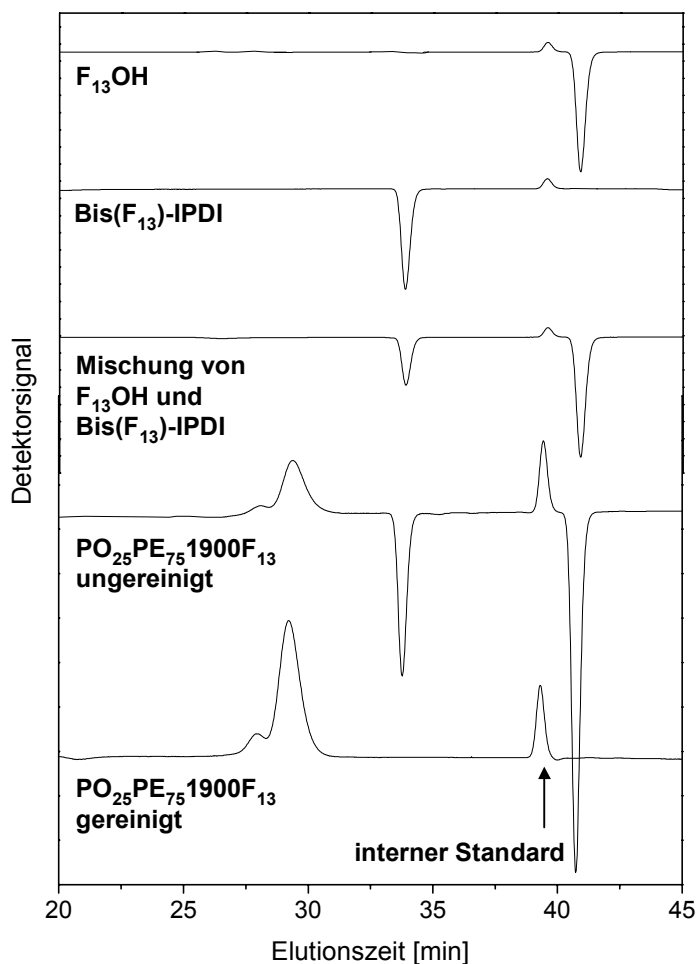


Abb. 5.9: Gegenüberstellung der GPC-Elutionsdiagramme des Fluoralkohol **F<sub>13</sub>OH** sowie des Bisurethan **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI**, der Mischung aus beiden Verunreinigungen (**F<sub>13</sub>OH** und **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI**), des ungereinigten Fluor-Blocksystems **PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>** und der gereinigten Verbindung **PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>**

Ebenso stellt das GPC-Chromatogramm des ungereinigten Fluor-Blocksystems **PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>** in Abb. 5.9 eine Überlagerung aus den GPC-Elutionskurven der Mischung aus beiden Verunreinigungen und der gereinigten Verbindung **PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>** dar. Auf diese Weise kann man über einen Vergleich der in Abb. 5.9 dargestellten GPC-Chromatogramme, die bei größeren Elutionszeiten erscheinenden Signale im Elutionsdiagramm der ungereinigten Verbindung **PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>** eindeutig den fluorierten Verunreinigungen (**F<sub>13</sub>OH** und **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI**) zuordnen.

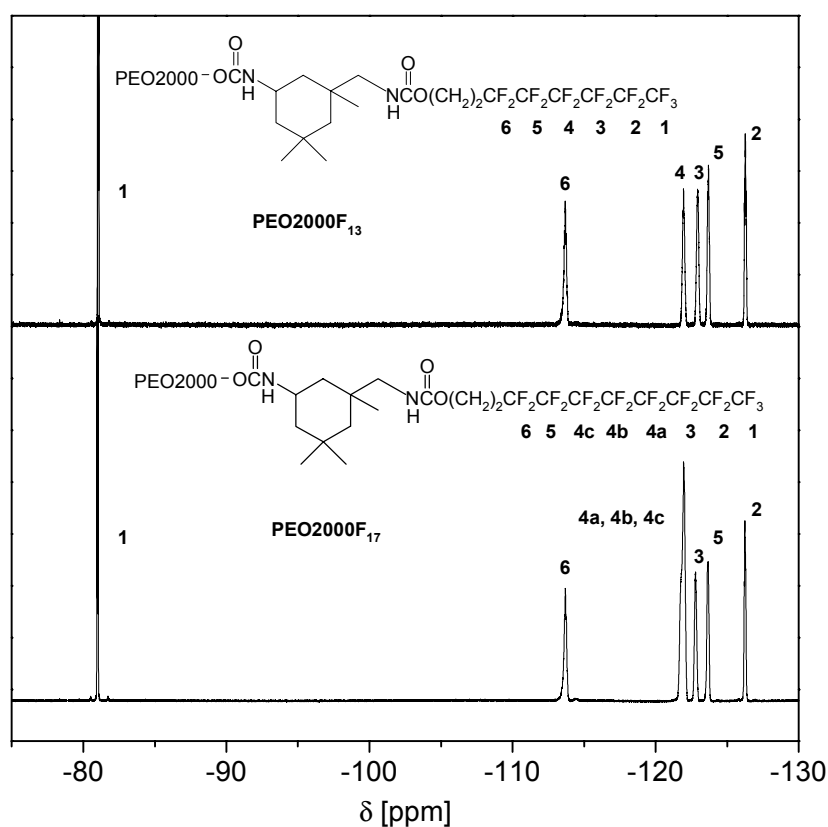
Daß die fluorhaltigen Verunreinigungen Signale mit einer negativen Auslenkung zeigen, hängt damit zusammen, daß die zur Detektion verwendete Brechungsindexdifferenz von Eluat und Lösungsmittel (Chloroform) für die Verbindungen **F<sub>13</sub>OH** und **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** negativ ist.

Ein Vergleich der GPC-Chromatogramme des Fluor-Blocksystems **PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>** in ungereinigter und gereinigter Form zeigt in eindeutiger Weise (Abb. 5.9), daß durch die verwendete chromatographische Aufreinigungsmethode, eine vollständige Abtrennung der beiden Verunreinigungen des **F<sub>13</sub>OH** und des **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** von der Zielverbindung **PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>** erreicht werden konnte.

### 5.1.4 $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie

Über  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie erfolgte zum einen der qualitative Nachweis der Fluorfunktionalisierung der Polyether und zum anderen die Bestimmung des Fluorierungsgrades über eine quantitative Auswertung der Spektren.

Zunächst soll anhand eines Verbindungspaares gezeigt werden, wie die qualitative Charakterisierung der einseitig fluorfunktionalisierten Polyether sowohl für die längere als auch die kürzere Fluorkette des hydrophoben Blocks über  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie möglich war. Dazu sind in Abb. 5.10 die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der beiden Verbindungen **PEO2000F<sub>17</sub>** und **PEO2000F<sub>13</sub>** dargestellt.

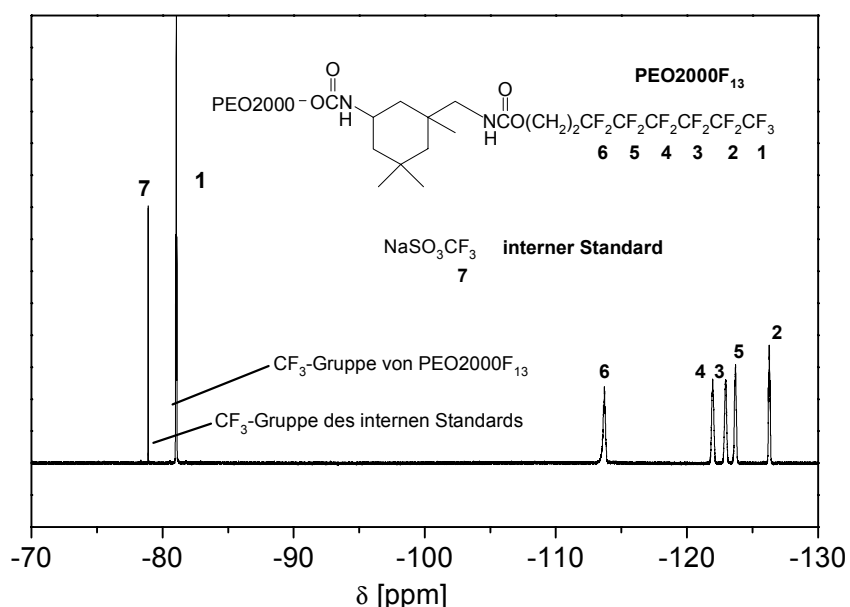


**Abb. 5.10:** Darstellung der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren des Verbindungspaares **PEO2000F<sub>17</sub>** und **PEO2000F<sub>13</sub>** mit der entsprechenden Signalzuordnung in der Fluorkette des hydrophoben Blockes



Sowohl für das Fluor-Blocksystem **PEO2000F<sub>17</sub>** mit der längeren Fluorkette (-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>) als auch für **PEO2000F<sub>13</sub>** mit der kürzeren Fluorkette (-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>) konnten die einzelnen Signale den CF<sub>3</sub>- bzw. CF<sub>2</sub>-Gruppen der Fluorkette zugeordnet werden [38] (Abb. 5.10).

Dies ermöglicht eine Quantifizierung der Fluorfunktionalität der synthetisierten Verbindungen über die Verwendung eines internen Standards [38]. Dazu wurde eine genau abgewogene Menge des entsprechenden Fluor-Blocksystems Polyether-F<sub>x</sub> und des internen Standards (Natriumtrifluormethansulfonat, NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>) gemeinsam in CD<sub>3</sub>OD/CDCl<sub>3</sub> gelöst und diese Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Ein typisches <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum für die quantitative Auswertung ist exemplarisch für **PEO2000F<sub>13</sub>** in der folgenden Abb. 5.11 dargestellt.



**Abb. 5.11:** <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Lösung der Verbindung **PEO2000F<sub>13</sub>** und des internen Standards Natriumtrifluormethansulfonat NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> für die quantitative Auswertung der Signale der CF<sub>3</sub>-Gruppen beider Verbindungen (1 und 7)

Die Intensität des Signals des internen Standards (7) entspricht einer bestimmten Menge an CF<sub>3</sub>-Gruppen, welche über die exakte Einwaage bekannt ist. Durch einen Vergleich der Intensität dieses Signals (7) mit der Intensität des Signals der CF<sub>3</sub>-Gruppe von **PEO2000F<sub>13</sub>** (1) kann die Anzahl der Trifluormethylgruppen des einseitig fluorfunktionalisierten Polyethers bestimmt werden, die dieses Signal hervorrufen. Eine Quantifizierung der Fluorfunktionalität erreicht man nun durch einen Vergleich des auf diese Weise bestimmten Wertes für die Anzahl der vorliegenden CF<sub>3</sub>-Gruppen mit dem Wert wie er gemäß der

Einwaage vorliegen müßte. Die über quantitative  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie ermittelten Werte der Fluorfunktionalisierung sämtlicher in dieser Arbeit über die One-Pot-Synthese dargestellten einseitig fluorfunktionalisierten Polyether sind in der Tab. 5.4 zusammengefaßt.

**Tab. 5.4:** Die über quantitative  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie mit dem internen Standard  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$  ermittelten Werte für die Fluorfunktionalisierung der über die One-Pot-Synthese dargestellten Fluor-Blocksysteme Polyether- $\text{F}_x$

Verbindungen	Fluorfunktionalisierung [%]
PEO5000F <sub>17</sub> bzw. PEO5000F <sub>13</sub>	99 bzw. 98 %
PEO2000F <sub>17</sub> bzw. PEO2000F <sub>13</sub>	98 bzw. 99%
PEO900F <sub>17</sub> bzw. PEO900F <sub>13</sub>	96 bzw. 97%
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>17</sub> bzw. PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	99 bzw. 98%
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	97%
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900F <sub>13</sub>	95%
PO <sub>70</sub> PE <sub>30</sub> 2000F <sub>13</sub>	96%

Wie aus Tab. 5.4 ersichtlich ist, konnte man bei allen synthetisierten Verbindungen eine sehr hohe, nahezu quantitative, Fluorfunktionalisierung von >94% nachweisen, was ein weiterer Beleg dafür ist, daß man die angestrebten Zielverbindungen über die One-Pot-Synthese in sehr guter Ausbeute synthetisieren konnte. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der MALDI-TOF-Massenspektrometrie, durch welche eine vollständige Umsetzung der Polyether nachgewiesen werden konnte (Kap. 5.1.2.2).

Vergleicht man die Werte der Fluorfunktionalisierung wie man sie aus der GPC-Analytik erwarten würde (siehe Kap. 5.1.3.3) mit den über  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie ermittelten Werten, kann man erkennen, daß die NMR-spektroskopisch bestimmten Werte mit >94% etwas zu hoch liegen. Die GPC-Chromatogramme der synthetisierten Proben zeigen im Bereich des doppelten Molekulargewichts der Zielverbindungen Polyether- $\text{F}_x$  einen Peak, welcher zum einen von der Verbindung aus der Sauerstoffkopplung bei der Synthese der eingesetzten Polyether (im Falle der Verbindungen **PEO5000F<sub>13</sub>** und **PEO5000F<sub>17</sub>**) und zum anderen aus der zweifachen Addition des Polyethers an **IPDI** bei der One-Pot-Synthese stammt. Der Anteil dieser Verbindungen mit doppeltem Molekulargewicht wurde über das Peakfitting-Verfahren durchschnittlich zu etwa 10% bestimmt, so daß die Zielverbindungen

der Polyether-F<sub>x</sub> jeweils bei allen Proben zu ungefähr 90% vorliegen sollten. Folglich sollten auch nur Fluorfunktionalisierungen von bis zu 90% erwartet werden.

Dieser Befund kann darauf zurückgeführt werden, daß die über quantitative <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie ermittelten Werte aufgrund der unterschiedlichen Relaxationszeiten von internem Standard und Polymer methodenbedingt etwas zu groß sind. Die Grundlage dieser Methode bildet ein Vergleich der Signalintensitäten der Trifluormethylgruppe des internen Standards NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> und des fluorfunktionalisierten Polyethers, wobei die Intensität eines Signals entscheidend von der Relaxationszeit T<sub>1</sub> abhängt. Diese T<sub>1</sub>-Zeiten sind jedoch bei beiden Verbindungen stark unterschiedlich, so ist diese für NaSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> länger (4 Sekunden, [38, 51]) als für den fluorfunktionalisierten Polyethers, was sich auch in den breiteren Linien des Polymers widerspiegelt (Linienbreite ~ 1/T<sub>1</sub>). Die unterschiedlichen Relaxationszeiten können sich dahingehend auswirken, daß die gemessene Signalintensität des Natriumtrifluormethansulfonats bedingt durch die größere Relaxationszeit höher sein müßte als die gemessene und daß dadurch höhere Fluorierungsgrade ermittelt werden als eigentlich vorliegen. Daß die zu hohen Fluorierungsgrade von eventuell noch in den Proben enthaltenen Verunreinigungen (Fluralkohol F<sub>13</sub>OH und fluoriertes Bisurethan Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI) stammen, wurde durch mehrfach durchgeführte Reinigungsstufen ausgeschlossen. So wurde der Fluorierungsgrad jeweils nach der letzten und vorletzten Reinigungsstufe bestimmt und war bei sämtlichen Proben bei beiden Reinigungsstufen konstant.

## 5.2 Fluor-Pfropfcopolymere PPfOMA-graft-PEO

In diesem Kapitel wird die polymeranalytische Charakterisierung der synthetisierten, fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Pfropfstruktur beschrieben. Die über eine radikalische Copolymerisation von **PfOMA** und **PEO-MA** synthetisierten PPfOMA-graft-PEO Pfropfcopolymere sollten dabei einem bekannten Siloxan-Stabilisator mit einem PDMS-Rückgrat und Pfropfästen aus Polyether nachempfunden werden. Deshalb werden in diesem Kapitel bereits einige relevante analytische Daten des Siloxan-Kammpolymers vorgestellt, um sie den entsprechenden Daten der PPfOMA-graft-PEO-Systeme gegenüberzustellen. Die eingehende Charakterisierung des Siloxan-Kammpolymers wird in Kap. 5.3 beschrieben.

Bei der Charakterisierung der Pfropfcopolymere diente die GPC-Analytik zur Untersuchung des mittleren Molekulargewichts sowie der Molekulargewichtsverteilung (Kap. 5.2.1) und die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde zur Bestimmung des Einbauverhältnisses von **PfOMA** zu **PEO-MA** herangezogen (Kap. 5.2.2).

### 5.2.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Untersuchung der definierten Fluor-Pfropfcopolymere mittels GPC erfolgte über RI-Detektion anhand der Messung der Brechungsindexdifferenz von Eluat und Lösungsmittel (THF) und über die Eichung mittels PS-Standards.

Wie im Syntheseteil bereits dargelegt, sollten über eine radikalische Copolymerisation von **PfOMA** und **PEO-MA** ( $\text{MG} = 1000\text{g/mol}$ ) unter Verwendung von Mercaptoethanol als Regler Pfropfcopolymere PPfOMA-graft-PEO mit einem Molekulargewicht im Bereich von ungefähr  $8000\text{g/mol}$  synthetisiert werden, welches dem über  $^{29}\text{Si-NMR}$  berechneten Molekulargewicht des Siloxan-Kammpolymers entspricht (siehe Kap. 5.3.2.2). Die Verwendung einer Regler- zu Gesamtmonomerkonzentration von  $[\text{S}]/[\text{M}] = 1/10$  erwies sich dabei als geeignet, das Molekulargewicht in den gewünschten Bereich zu steuern (Kap. 4.2.1).

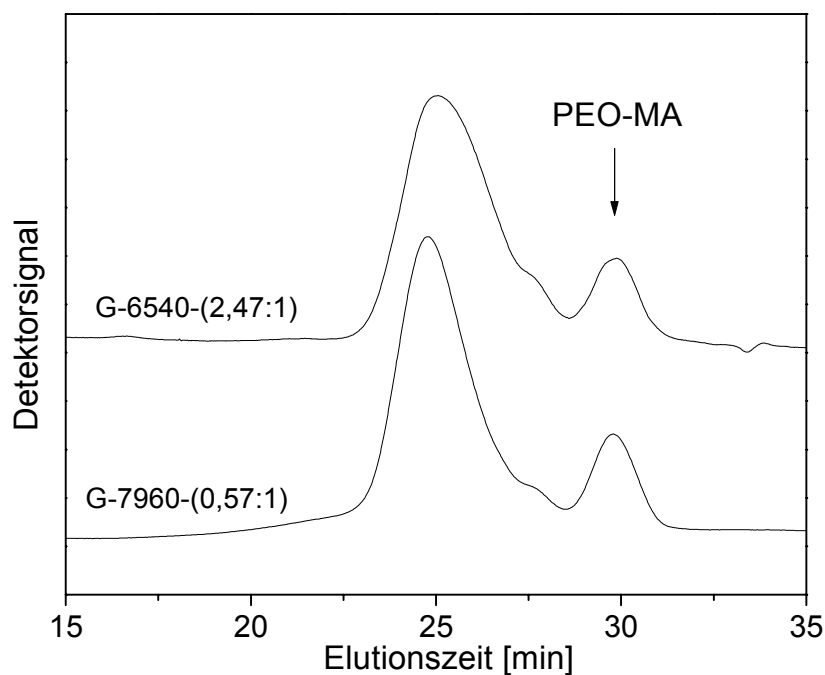
Die GPC-analytischen Daten der Fluor-Pfropfcopolymere, welche bei Verwendung dieser Reglerkonzentration ( $[\text{S}]/[\text{M}] = 1/10$ ) und unter Variation der eingesetzten Monomerenverhältnisse **PfOMA** : **PEO-MA** synthetisiert wurden, sind in Tab. 5.5 zusammengefaßt und die entsprechenden Elutionsdiagramme in Abb. 5.12 dargestellt.

**Tab. 5.5:** Zusammenstellung der aus der GPC-Analytik (THF, PS-Eichung) erhaltenen Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts, Gewichtsmittel  $M_w$  des Molekulargewichts und Polydispersität  $M_w/M_n$  der unter Variation des Monomerverhältnisses **PfOMA : PEO-MA** synthetisierten **PPfOMA-graft-PEO** ( $G-M_n-(m:n)$ ) Pfropfcopolymere (konstantes Verhältnis der Regler- zu Gesamtmonomerkonzentration von  $[S]/[M] = 1/10$ )

Verbindung $G-M_n-(m:n)^a)$	eingesetztes Verhältnis PfOMA: PEO-MA	GPC-Analytik		
		$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$
G-7960-(0,57:1) <sup>b)</sup>	0,5:1	7960	11320	1,42
G-6540-(2,47:1) <sup>b)</sup>	2:1	6540	8860	1,35

<sup>a)</sup> m:n definiert das Einbauverhältnis von PfOMA:PEO-MA in das Pfropfcopolymer

<sup>b)</sup> das Molekulargewicht der einzelnen PEO-Pfropfäste bzw. der PEO-MA-Monomereinheiten beträgt 1000g/mol



**Abb. 5.12:** GPC-Elutionsdiagramme der synthetisierten, definierten **PPfOMA-graft-PEO** Pfropfcopolymere **G-6540-(2,47:1)** und **G-7960-(0,57:1)** mit einem vergleichbaren Molekulargewicht und nicht abgetrenntem **PEO-MA** (1000g/mol)

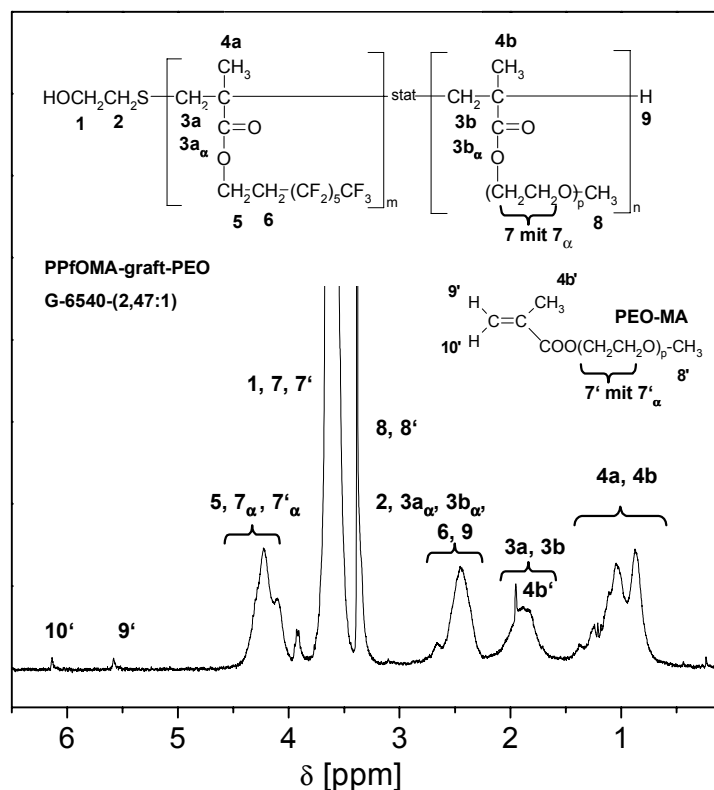
Wie aus Tab. 5.5 zu erkennen ist, liegen beide synthetisierten Fluor-Pfropfcopolymere in einem Molekulargewichtsbereich bei 8000g/mol und weisen damit ein mit dem Siloxan-Kammpolymer vergleichbares Molekulargewicht (MG = 8000g/mol,  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie, siehe Kap. 5.3.2.2 ) auf.

Die GPC-Chromatogramme der beiden Pfropfcopolymere in Abb. 5.12 zeigen im Bereich höherer Elutionszeiten noch ein weiteres Signal von unumgesetztem PEO-Makromonomer, welches nicht abgetrennt werden konnte. Ein Vergleich mit dem Elutionsdiagramm des Siloxan-Kammpolymer (siehe Abb. 5.14 in Kap. 5.3.2.1) zeigt, daß dieser Befund bezüglich der Zusammensetzung der Pfropfcopolymere in Einklang steht mit der Zusammensetzung des Siloxan-Pfropfsystems. Dieses enthält synthesebedingt ebenfalls einen Anteil eines unumgesetzten und nicht abgetrennten Polyether-Precursors.

Über die GPC-analytische Charakterisierung der Verbindungen PPfOMA-graft-PEO konnte somit gezeigt werden, daß die synthetisierten Fluor-Pfropfcopolymere hinsichtlich ihres Molekulargewichts (beide Pfropfsysteme haben ein vergleichbares Molekulargewicht von ungefähr 8000g/mol) und ihrer qualitativen Zusammensetzung in Bezug auf einen synthesebedingten Anteil eines Polyether-Precursor dem Siloxan-Kammpolymer entsprechen.

## 5.2.2 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie diente zur Untersuchung der Konstitution der synthetisierten Pfropfcopolymere PPfOMA-graft-PEO, indem über eine quantitative Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums das Einbauverhältnis m:n von **PfOMA:PEO-MA** bestimmt wurde. Dieses Vorgehen soll beispielhaft an dem Pfropfsystem **G-6540-(2,47:1)** erläutert werden. Das in Abb. 5.13 dargestellte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Probe zeigt neben der Zielverbindung **G-6540-(2,47:1)** noch nicht abgetrenntes PEO-Makromonomer **PEO-MA** sowie die Signalzuordnung zu den entsprechenden Verbindungen.



**Abb. 5.13:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Pfropfcopolymers **G-6540-(2,47:1)** mit der entsprechenden Signalzuordnung zum Pfropfcopolymer sowie zu nicht abgetrennte PEO-Makromonomer **PEO-MA**

Das Einbauverhältnis der beiden Monomere wurde über einen Vergleich der Signalintensität der Protonen der Ethylenoxideinheit **7** des Pfropfcopolymers mit der Intensität der  $\alpha$ -Methylprotonen **4a** der PfOMA-Einheit bestimmt. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Signale der  $\alpha$ -Methylprotonen **4a** der PfOMA-Einheit mit denen der  $\alpha$ -Methylprotonen **4b** der PEO-Einheit zusammenfallen, so daß die Intensität der letzteren zuvor entsprechend abgezogen werden muß. Die Intensität der Protonen der Ethylenoxideinheit **7** ergibt sich nach Abzug der Intensität der Methylenprotonen **1** des Mercaptoethanolrests sowie der Protonen der Ethylenoxideinheit **7'**, welche von nicht abgetrenntem PEO-Makromonomer **PEO-MA** herrühren. Die Intensität der Protonen **7'** läßt sich in einfacher Weise über die Intensität der vinylogenen Protonen **9'** und **10'** von **PEO-MA** bestimmen. In Tab. 5.6 sind die ermittelten Einbauverhältnisse *m*:*n* der synthetisierten Pfropfcopolymere PPfOMA-graft-PEO im Vergleich zu den entsprechenden Werten des Siloxan-Kammpolymers zusammengestellt. Ebenso sind die unter Berücksichtigung des Gesamtmolekulargewichts der Pfropfcopolymere berechneten absoluten Monomerenverhältnisse pro Pfropfmolekül *m'*:*n'* sowie das Molekulargewicht und die Anteile (Gew.-%) der gesamten hydrophoben Struktureinheiten aufgeführt.

**Tab. 5.6:** Zusammenstellung der über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Werte für das Einbauverhältnis  $m:n$  sowie die daraus errechneten Werte für das absolute Monomerenverhältnis pro Molekül  $m':n'$  und für das Molekulargewicht sowie den Anteil der hydrophoben Struktureinheiten der mit verschiedenen Monomerverhältnissen **PfOMA** : **PEO-MA** synthetisierten Pfpfropcopolymere **PPfOMA-graft-PEO** ( $G\text{-}M_n\text{-}(m:n)$ ) sowie des Siloxan-Kammpolymers

Verbindung $G\text{-}M_n\text{-}(m:n)$	eingesetztes Verhältnis PfOMA: PEO-MA	Einbau- verhältnis <sup>a)</sup>  $m:n$	Monomeren- verhältnis pro Molekül <sup>c)</sup>  $m':n'$	hydrophobe Struktur- einheit <sup>d)</sup>	
				MG [g/mol]	Anteil [Gew.-%]
G-7960-(0,57:1)	0,5:1	0,57 : 1	3,7 : 6,4	1550	19
G-6540-(2,47:1)	2:1	2,47 : 1	8,4 : 3,4	3380	52
Siloxan- Kammpolymer	-	9 : 1 <sup>b)</sup>	45 : 5	4000	50

a) als Einbauverhältnis  $m:n$  gilt für die Fluor-Pfpfropolymere das Verhältnis von PPfOMA-Rückgratbausteinen zu PEO-Pfpfropfästen und für das Siloxan-Kammpolymer das Verhältnis von PDMS-Rückgratbausteinen zu Polyether-Pfpfropfästen

b) Das Einbauverhältnis  $m:n$  für das Siloxan-Kammpolymer wurde über  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

c) Das absolute Monomerenverhältnis bzw. das Verhältnis der hydrophoben Rückgrat-Bausteine zu hydrophilen-Polyether-Pfpfropfästen pro Molekül  $m':n'$  berechnet sich über das NMR-spektroskopisch ermittelte Einbauverhältnis  $m:n$  unter Einbeziehung des Gesamtgewichts des Pfpfropolymers sowie des Molekulargewichts der Monomere. Als Gesamtmolekulargewicht des Pfpfropolymers wurde für die Systeme PPfOMA-graft-PEO  $M_n$  (GPC) und für das Siloxan-Kammpolymer PDMS-graft-Polyether den über  $^{29}\text{Si-NMR}$  berechneten Wert von 8000g/mol verwendet.

d) Das Molekulargewicht und der Anteil der gesamten hydrophoben Struktureinheiten in Gew.-%. wurde über das Einbauverhältnis der Monomere, das Gesamtmolekulargewicht des Pfpfropolymers sowie über das Molekulargewicht der Monomere ermittelt. Als Gesamtmolekulargewicht des Pfpfropolymers wurde für die Systeme PPfOMA-graft-PEO  $M_n$  (GPC) und für das Siloxan-Kammpolymer PDMS-graft-Polyether den über  $^{29}\text{Si-NMR}$  berechneten Wert von 8000g/mol verwendet.

Aus Tab. 5.6 kann man erkennen, daß mit dem Fluor-Pfpfropolymer **G-6540-(2,47:1)** ein System synthetisiert werden konnte, welches hinsichtlich den Gewichtsanteilen der gesamten hydrophoben Struktureinheiten der Konstitution des Siloxan-Kammpolymers entspricht (~50Gew.-%). Die Verbindung **G-7960-(0,57:1)**, welche aus der Synthese mit einem Verhältnis von **PfOMA** : **PEO-MA** von 0,5 : 1 stammt, besitzt demgegenüber gemäß dem höheren Anteil an PEO-Pfpfropfästen einen etwas geringeren Anteil an hydrophoben Struktureinheiten (19Gew.-%). Über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie konnte somit die Konstitution der synthetisierten Fluor-Pfpfropssysteme eindeutig charakterisiert und mit der Struktur des Siloxan-Kammpolymers verglichen werden.



## 5.3 Siloxan-Kammpolymer PDMS-graft-Polyether

Um die synthetisierten fluorhaltigen amphipolaren Block- bzw. Pfropfpolymeren mit dem Siloxan-Kammpolymer in Bezug auf die oberflächenaktiven Eigenschaften bzw. das Schäumverhalten hinsichtlich einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung vergleichen zu können, ist es zwingend notwendig, die Struktur des industriell relevanten Siloxan-Stabilisators zu kennen. Aus diesem Grunde wird in diesem Abschnitt die Charakterisierung des technisch relevanten Siloxan-Schaumstabilisators beschrieben, der derzeit den industriellen Standard eines Schaumstabilisators festlegt. Die Kenntnis der genauen Struktur des Siloxan-Kammpolymeren war auch deshalb erforderlich, da die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Fluor-Pfropfpolymeren hinsichtlich ihrer Struktur diesem Siloxan-Stabilisator nachempfunden werden sollten (siehe Kap. 5.2).

Da die Angaben des Herstellers nur in ungenügendem Maße Rückschlüsse auf die tatsächliche Struktur zuließen, wurden diese durch eigene Analysen ergänzt.

### 5.3.1 Herstellerangaben

Für den bei Th. Goldschmidt erhältlichen Siloxan-Stabilisator wurden folgende Angaben zur Struktur, dem Molekulargewicht und der Zusammensetzung gemacht: Bei dem Produkt handelt es sich um ein Siloxan-Kammpolymer, bei dem die Polyether seitenständig (kammartig) an das Poly(dimethylsiloxan)rückgrat gebunden sind. Das durchschnittliche Gesamtmolekulargewicht wird mit 8000g/mol angegeben und das mittlere Molekulargewicht für die Polyetherpfropfäste mit 800g/mol. Die Polyetherpfropfäste bestehen aus statistisch angeordneten Poly(ethylenoxid)-stat-Poly(propylenoxid)-Copolymeren mit einem höheren Poly(ethylenoxid)-Anteil (70%). Das Siloxan-Kammpolymer wurde über eine Hydrosilierungsreaktion von SiH-Gruppen-tragenden Poly(dimethylsiloxanen) mit Allylpolyethern im Überschuß aufgebaut, so daß im Endprodukt noch restlicher Polyether-Precursor vorhanden ist.

## 5.3.2 Eigene Analysen

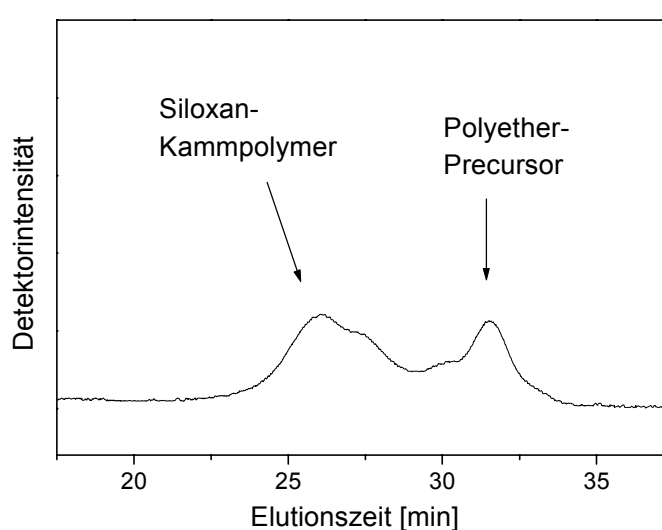
Die folgenden Analysen sollten zum einen die Herstellerangaben verifizieren und zum anderen die Struktur des Siloxan-Kammpolymers weiter aufklären.

### 5.3.2.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Das mittlere Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung sowie die Zusammensetzung des Siloxan-Kammpolymers wurden mittels GPC bestimmt, wobei die Messung über eine RI-Detektion mit Chloroform als Lösungsmittel und die Eichung über PEO-Standards erfolgte. Die entsprechenden Daten sind in Tab. 5.7 und die Elutionskurve in Abb. 5.14 dargestellt.

**Tab. 5.7:** Zusammenstellung der aus der GPC-Analytik ( $\text{CHCl}_3$ , PEO-Kalibrierung) erhaltenen Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts, Gewichtsmittel  $M_w$  des Molekulargewichts und Polydispersität  $M_w/M_n$  des Siloxan-Kammpolymers und des noch enthaltenen Polyether-Precursors

Siloxan-Stabilisator	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$
Siloxan-Kammpolymer	7070	12470	1,76
Polyether-Precursor	970	1015	1,05



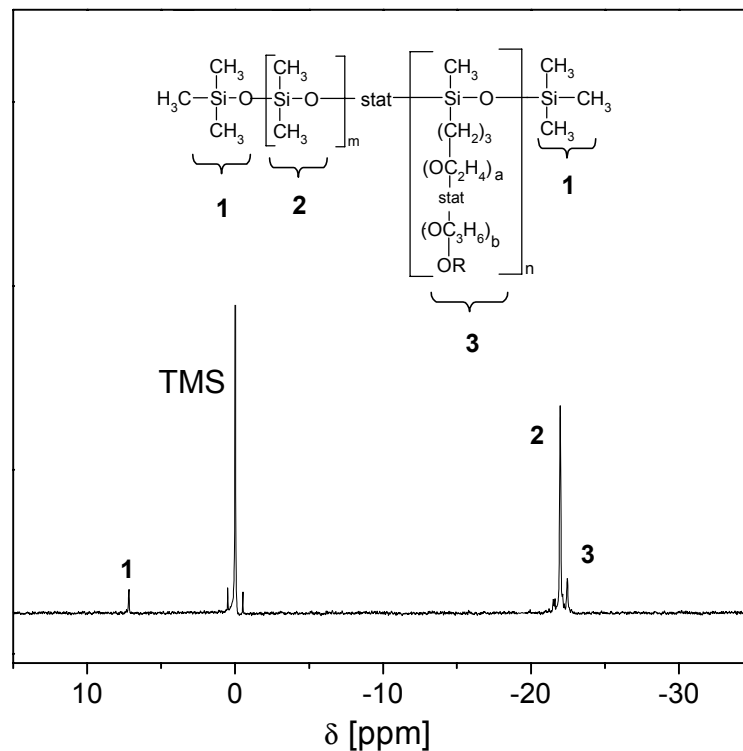
**Abb. 5.14:** Elutionsdiagramm des Siloxan-Kammpolymers mit Polyether-Precursor

Wie in Tab. 5.7 zu erkennen ist, stehen die GPC-analytisch bestimmten Ergebnisse mit dem angegebenen durchschnittlichen Gesamtmolekulargewicht von ungefähr 8000 g/mol im Einklang. Neben der breiten Molekulargewichtsverteilung des Siloxan-Kammpolymers ( $M_w/M_n = 1,76$ , Tab. 5.7) ist im Elutionschromatogramm in Abb. 5.14 auch noch der zur Synthese im Überschuß eingesetzte Polyether-Precursor zu erkennen. Das Siloxan-Pfropfsystem besitzt somit eine ähnliche Zusammensetzung wie die synthetisierten Fluor-Pfropfcopolymere, welche synthesebedingt ebenfalls noch einen Anteil an unumgesetztem und nicht abgetrenntem PEO-Makromonomer aufweisen (vgl. Abb. 5.12 in Kap.5.2.1).

### 5.3.2.2 $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie

Die genauen konstitutionellen Gegebenheiten im Hinblick auf das Verhältnis von PDMS-Rückgrat zu Polyether-Pfropfästen bzw. die gesamte Kettenlänge des Siloxan-Kammpolymers wurden mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. In Abb. 5.15 ist das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Siloxan-Stabilisators dargestellt. Die Signale konnten eindeutig der Trimethylsiloxy-Endruppe **1** bei  $\delta = 7,44\text{ppm}$ , der das Rückgrat-bildenden Dimethylsiloxy-Einheit **2** bei  $\delta = -21,72\text{ppm}$  sowie der den Pfropfast-tragenden Gruppe **3** bei  $\delta = -22,36\text{ppm}$  zugeordnet werden [52, 53]. Dadurch wurde die in Abb. 5.15 formulierte Struktur des Siloxan-Kammpolymers als PDMS-graft-Polyether Pfropfcopolymer bestätigt.

Die genaue Signalzuordnung zu den einzelnen Bausteinen ermöglicht eine Bestimmung der Kettenlänge des PDMS-Rückgrats sowie des Einbauverhältnisses beider Monomerbausteine, wodurch das Molekulargewicht der gesamten hydrophoben Struktureinheiten ermittelt werden kann. Über die Signalintensität des Siliciumatoms der beiden Endgruppen **1**, welche genau einem Wert von zwei entspricht, können die Signalintensitäten der Siliciumatome **2** und **3**, welche die PDMS-Kette bilden, und somit die Kettenlänge des gesamten Rückgrats bestimmt werden. Das Einbauverhältnis  $m:n$  läßt sich über einen Vergleich der Signalintensitäten der Siliciumatome des Dimethylsiloxy-Bausteins **2** und der den Pfropfast-tragenden Einheit **3** ermitteln. Über das auf diese Weise erhaltene Verhältnis von PDMS-Bausteinen zu Polyetherpfropfästen kann man in Verbindung mit der berechneten Gesamtkettenlänge und den Molmassen der einzelnen Bausteine sowohl das gesamte Molekulargewicht des Pfropfcopolymers als auch die einzelnen Molmassen der gesamten hydrophoben bzw. hydrophilen Struktureinheiten bestimmen. Als hydrophile Struktureinheit wird dabei die Gesamtheit aller Polyetherpfropfäste (ohne den entsprechenden Siloxananker) und die hydrophobe Struktureinheit als das komplette PDMS-Rückgrat, wie es nach Abspaltung sämtlicher Pfropfäste vorliegen würde, definiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.8 zusammengefaßt.



**Abb. 5.15:** *Strukturaufklärung sowie Bestimmung des Einbauverhältnisses  $m:n$  über die Signalzuordnung im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Siloxan-Kammpolymers mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard*

**Tab. 5.8:** *Zusammenstellung der über  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie ermittelten strukturellen Parameter des Siloxan-Kammpolymers: Kettenlänge und Molekulargewicht des gesamten Pfropfpolymer, Einbauverhältnis  $m:n$ , Molekulargewicht und Anteil der gesamten hydrophoben bzw. hydrophilen Struktureinheiten*

Verbindung	gesamtes Polymer		Einbauverhältnis $m:n$ <sup>a)</sup>	hydrophobe Struktureinheit		hydrophile Struktureinheit	
	Kettenlänge	MG [g/mol]		MG [g/mol]	Anteil [Gew.-%]	MG <sup>b)</sup> [g/mol]	Anteil [Gew.-%]
Siloxan-Kammpolymer	~ 50	8000	9 : 1	4000	50	4000	50

a) Das Monomerenhältnis bzw. das Verhältnis der PDMS-Rückgratbausteine zu Polyether-Pfropfästen  $m':n'$  pro Molekül berechnet sich aus dem Einbauverhältnis  $m:n$  unter Berücksichtigung des Molekulargewichts (MG = 8000g/mol) bzw. der Kettenlänge (~50) des gesamten Pfropfpolymer zu 45 : 5

b) Das Molekulargewicht der einzelnen Polyether-Pfropfäste beträgt  $\text{MG}_{\text{Pfropfast}} = 800\text{g/mol}$

Das über  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie bestimmte gesamte Molekulargewicht des Siloxan-Kammpolymers von 8000g/mol (Tab. 5.8) stimmt in sehr gutem Maße mit den Herstellerangaben bezüglich der durchschnittlichen gesamten Molmasse von ebenfalls 8000g/mol überein. Durch die Ermittlung eines Einbauverhältnisses der PDMS-Rückgratbausteine zu Polyether-Pfropfästen von 9:1 konnte in Verbindung mit der ermittelten Gesamtkettenlänge von ungefähr 50 Monomereinheiten, die Molmasse der hydrophoben Struktureinheiten ermittelt werden und unter Einbeziehung des Molekulargewichts der einzelnen Polyetherpfropfäste die der hydrophilen Bausteine. Damit konnte gezeigt werden, daß das Siloxan-Kammpolymer etwa zu gleichen Teilen aus hydrophoben und hydrophilen Bausteinen aufgebaut ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es gelungen ist über die ergänzenden Analysen verbunden mit den Herstellerangaben ein abgeschlossenes Bild des Siloxan-Kammpolymers bezüglich dessen Zusammensetzung, des gesamten Molekulargewichts, des Einbauverhältnisses der hydrophoben zu hydrophilen Monomerbausteine und somit dessen Konstitution zu erhalten.

## **5.4 Zusammenfassung Charakterisierung der amphipolaren Polymere**

Die über die One-Pot-Synthese dargestellten Zielverbindungen der einseitig fluorfunktionalisierten Polyether wurden mit sich ergänzenden polymeranalytischen Analysemethoden charakterisiert.

Mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie gelang es nach Identifizierung der relevanten Signale die Struktur der gereinigten Zielverbindungen zu bestätigen und im Falle der ungereinigten Fluor-Blocksysteme die Zusammensetzung hinsichtlich der enthaltenen Verunreinigungen zu bestimmen.

Ein quantitativer Strukturnachweis konnte über MALDI-TOF-Massenspektrometrie erbracht werden. Der anhand einer Endgruppenanalyse über eine numerische Auswertung der MALDI-TOF-MS-Spektren ermittelte Wert für die Endgruppe der synthetisierten Fluor-Blocksysteme

stimmt in exakter Weise mit dem berechneten theoretischen Wert überein und bestätigt die postulierte, über **IPDI** eingeführte Fluorfunktionalisierung des Polyethers. Außerdem wurden bei den untersuchten Fluor-Blocksystemen keine Nebenserien im MALDI-TOF-Massenspektrum detektiert, was eine vollständige Umsetzung der Polyether zu den entsprechenden Zielverbindungen belegt.

Durch Gelpermeationschromatographie konnten mittels Peakfitting der GPC-Elutionskurven Informationen über den vorliegenden Anteil des Nebenprodukts **Bis(Polyether)-IPDI**, welches aus der Addition von zwei Polyethern an **IPDI** stammt, gewonnen werden. Bei den synthetisierten Fluor-Blocksystemen konnte dieser Anteil durch die ausgearbeiteten Synthesebedingungen von 30% auf durchschnittlich 10% gesenkt werden. Die geringen Polydispersitäten ( $M_w/M_n = 1,21$  bis  $1,04$ ) der GPC-analytisch untersuchten amphipolaren Polymere, können als weiterer Vorteil dieses Synthesewegs gewertet werden.

Mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie konnte zum einen über eine exakte Signalzuordnung der  $^{19}\text{F}$ -Signale zu den Fluoratomen der Fluoralkylkette eine qualitative Bestätigung der Fluorfunktionalisierung erbracht und zum anderen über eine Auswertung der Signalintensitäten mittels eines internen Standards der Fluorierungsgrad quantitativ bestimmt werden. Die auf diese Weise ermittelten sehr hohen, praktisch quantitativen, Fluorierungsgrade bzw. Fluorfunktionalisierungen der Polyether (>94%) stehen im Einklang mit der über MALDI-TOF-MS nachgewiesenen vollständigen Umsetzung der Polyether.

Ein Vergleich der über  $^{19}\text{F}$ -NMR erhaltenen Fluorierungsgrade mit den aus der GPC-Analytik erwarteten Werten, welche maximal 90% betragen sollten, zeigt jedoch, daß diese beiden Untersuchungsmethoden nicht exakt übereinstimmen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die über quantitative  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie gemessenen Werte methodenbedingt etwas zu groß sind.

Die im Rahmen der Synthese von neuartigen fluorenthaltenden Stabilisatoren dargestellten Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO, sollten den technisch relevanten Siloxan-Kammpolymeren hinsichtlich des Molekulargewichts und der Konstitution nachempfunden werden.

Über die Charakterisierung der Proben mittels Gelpermeationschromatographie,  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß dies in sehr guter Weise gelungen ist.

Mittels GPC-Analytik konnte für die synthetisierten Fluor-Pfropfpolymeren ein mit dem Siloxan-Kammpolymer vergleichbares mittleres Molekulargewicht bestimmt werden. Das

mittlere Molekulargewicht des Siloxan-Kammpolymers wurde dabei zum einen ebenfalls über GPC und zum anderen über  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie untersucht und zu ungefähr 8000g/mol bestimmt. Außerdem ergab die GPC-Charakterisierung der Proben, daß sowohl die Fluor-Pfropfpolymeren als auch das Siloxan-Kammpolymer noch einen gewissen Anteil des jeweiligen Polyether-Precursors enthalten.

Aussagen über die Konstitution der Pfropfcopolymere konnten über das Einbauverhältnis der Monomeren des entsprechenden Pfropfpolymeren getroffen werden, durch welchen der Anteil der hydrophoben bzw. hydrophilen Struktureinheiten bestimmt wurde. Im Falle der synthetisierten PPfOMA-graft-PEO Fluor-Pfropfsysteme wurde das Einbauverhältnis über  $^1\text{H}$ -NMR und für das Siloxan-Kammpolymer über  $^{29}\text{Si}$ -NMR ermittelt. Die Untersuchungen ergaben, daß ein Fluor-Pfropfpolymer hinsichtlich des Anteils an hydrophoben Struktureinheiten sehr gut mit dem des Siloxan-Kammpolymeren übereinstimmt (~50Gew.-%) und daß ein weiteres Fluor-Pfropfsystem synthetisiert werden konnte, das einen höher Anteil an hydrophilen PEO-Pfropfästen aufweist (Anteil an hydrophoben Struktureinheiten von 19Gew.-%).





## 6 Oberflächenaktive Eigenschaften der amphipolaren Polymere

In diesem Kapitel wird die Untersuchung der oberflächenaktiven Eigenschaften der synthetisierten amphipolaren fluorhaltigen Block- und Pfropfpolymere beschrieben. Es werden die zugrunde liegenden Meßmethoden erläutert und die erhaltenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

Ein Ziel der Arbeit war es anhand von definierten, fluorhaltigen amphipolaren Stabilisatorsystemen, die Struktur-Eigenschafts-Beziehung hinsichtlich der oberflächenaktiven Eigenschaften sowie des Schäumverhaltens zu untersuchen, um mehr über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirkung der Stabilisatoren zu lernen. Aus diesem Grunde werden die erhaltenen Ergebnisse in diesem Kapitel besonders dahingehend diskutiert, wie sich die verschiedenen Molekülcharakteristika bezüglich der Struktur und Konstitution der amphiphilen Polymere auf ihre oberflächenphysikalischen Eigenschaften auswirken. Dabei werden die synthetisierten amphipolaren Fluor-Stabilisatoren mit dem Siloxan-Kammpolymer, welches in Kap. 5.3 charakterisiert wurde und den technischen Standard eines Schaumstabilisators festsetzt, verglichen.

Die Untersuchung der oberflächenaktiven Eigenschaften erfolgte mittels statischen Oberflächenspannungsmessungen nach der Wilhelmy-Platten-Methode, Messung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) über Fluoreszenz-Spektroskopie, einer bildhaften Charakterisierung der Mizellen durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), dynamischen Oberflächenspannungsmessungen nach der Methode des hängenden Tropfens sowie Aufnahmen von Druck-Flächen-Diagrammen der Monolayer der Stabilisatormoleküle an der Grenzfläche Wasser/Luft.

Die oberflächenphysikalischen Eigenschaften der synthetisierten amphipolaren Stabilisatormoleküle wurden dabei einerseits in Wasser (Kap. 6.1) als auch in einem dem schaumprozeßnahen Lösungsmittel (Polyolmischung, Kap. 6.2) untersucht, um den Transfer von den wissenschaftlichen Grundlagen zur praktischen Anwendung des Verschäumens zu ermöglichen.

## 6.1 Oberflächenaktive Eigenschaften in Wasser

Zunächst wurden die synthetisierten amphipolaren Polymere in Bezug auf ihre oberflächenaktiven Eigenschaften in Wasser untersucht, um grundlegende Kenntnisse über das Adsorptionsverhalten an der Grenzfläche Wasser/Luft sowie das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung zu erhalten. Besonderes wichtig war in diesem Zusammenhang, den Einfluß der unterschiedlichen Molekülarchitekturen sowie Konstitutionen, d.h. den verschieden langen Fluor- bzw. Polyetherblöcken, auf die beobachteten Eigenschaften zu bestimmen.

Statische Oberflächenspannungsmessungen, Fluoreszenz-Spektroskopie und Transmissions-elektronenmikroskopie lieferten Informationen über das Aggregationsverhalten der amphipolaren Moleküle in wässriger Lösung. Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens an der Grenzfläche Wasser/Luft wurden statische und dynamische Oberflächenspannungsmessungen sowie Filmwaage-Messungen zur Aufnahme von Druck-Flächen-Diagrammen der Monolayer der Stabilisatormoleküle herangezogen.

### 6.1.1 Statische Oberflächenspannungsmessung

Als eine entscheidende Eigenschaft von Schaumstabilisatoren wurde in Kap. 1.2.2 die Senkung der Oberflächenspannung herausgestellt. Durch die Senkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung erhalten die Schaumstabilisatoren den thermodynamisch instabilen Zustand des Schaums während des Steigvorgangs bis zur Aushärtung aufrecht und verhindern dadurch den Schaumkollaps (Kap. 1.2). Die Eigenschaft zur Absenkung der Oberflächenspannung ist somit ein wesentliches Kriterium für die Interpretation der Ergebnisse aus den Untersuchungen der Wirksamkeit der synthetisierten Stabilisatorsysteme bei der Schaumbildung.

In diesem Kapitel werden die synthetisierten amphipolaren Moleküle bezüglich ihrer statischen Oberflächenspannung (Gleichgewichtsoberflächenspannung) in wässriger Lösung untersucht. Durch Messung der statischen Oberflächenspannung war es möglich, Informationen über das Adsorptionsverhalten der synthetisierten amphipolaren Polymere an die Grenzfläche Wasser/Luft sowie das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung zu erhalten. Dies stellt eine Methode dar, welche über die Detektion von Veränderungen an der Oberfläche (Oberflächenspannung) die tensidchemischen Eigenschaften von amphiphilen Molekülen in Lösung untersucht.

### 6.1.1.1 Beschreibung der Methode

Eine Grenzfläche ist ein Gebiet an der Grenze von zwei sich nicht mischenden Phasen, d.h. die freie Energie zur Ausbildung der Grenzfläche ist positiv [54,55]. Ist eine der beiden Phasen gasförmig, wird die Grenze als Oberfläche beschrieben. Da die freie Energie zur Ausbildung der Grenzfläche positiv ist, muß Arbeit geleistet werden, um diese zu generieren. Die Arbeit  $W$ , welche nötig ist, um die Oberfläche einer Flüssigkeit um eine Fläche  $A$  zu vergrößern, wird die Oberflächenspannung  $\sigma$  genannt (Gl. 6.1),

$$W = \sigma \cdot \Delta A \quad (\text{Gl. 6.1})$$

wobei  $\Delta A$  die entstandene Oberfläche beschreibt. Als eine Konsequenz der Oberflächenspannung, ist eine Flüssigkeit bestrebt, ihre Oberfläche zu minimieren. Die Ursache der Oberflächenspannung ist die Differenz der Anziehungskräfte der Moleküle, welche sich an der Oberfläche befinden, im Vergleich zu den Molekülen im Inneren der Flüssigkeit. Die resultierende Kraft, welche auf ein Molekül im Inneren wirkt, ist gleich Null aufgrund des homogenen Kraftfeldes um das Molekül herum. Die Anziehungskräfte an der Grenzfläche sind dahingegen nicht ausgeglichen, da die Wechselwirkung der Moleküle mit der Gasphase schwach ist. Die daraus resultierende Nettoanziehungskraft zwingt die Moleküle aus der Grenzfläche in das Innere der Flüssigkeit [55].

Bringt man ein Tensidmolekül in eine wässrige Phase, wird das Tensidmolekül bestrebt sein, sich an der Oberfläche derart anzuordnen, daß sein hydrophober Teil vom Wasser weg in die Gasphase ragt und sich der hydrophile Teil in der wässrigen Phase befindet. Da die Entfernung der hydrophoben Segmente des Tensidmoleküls aus der wässrigen Phase mit einer Erhöhung der Entropie und einer Senkung der freien Energie verbunden ist, werden sich die Tensidmoleküle folglich an der Grenzfläche ansiedeln und senken durch die im Vergleich zu den Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander geringeren Tensid-Tensid- bzw. Tensid-Wasser-Wechselwirkungen die Oberflächenspannung. Das Gleichgewicht der Tensidmoleküle in der Grenzfläche bzw. an der Oberfläche wird durch die Gibbs Gleichung beschrieben [54,55,56] (Gl. 1.4):

$$\Delta\sigma = - \Sigma\Gamma \cdot d\mu \quad (\text{Gl. 1.4})$$

mit:  $\Delta\sigma$ : Änderung der Oberflächenspannung

$\Gamma$ : Konzentration des Oberflächenüberschusses

$d\mu$ : Änderung des chemischen Potentials

Die Konzentration des Oberflächenüberschusses ist definiert als die Differenz zwischen der Tensidkonzentration in Lösung und an der Grenzfläche für den Gleichgewichtszustand zwischen Lösung und Oberfläche.

Da bei einem Gleichgewicht zwischen der Konzentration an der Grenzfläche und der Konzentration in der Subphase folgender Zusammenhang für das chemischen Potentials  $d\mu$  gilt (Gl. 6.2),

$$d\mu = - RT \cdot d \ln a \quad (\text{Gl. 6.2})$$

mit: a: Aktivität des Tensidmoleküls

R: Allgemeine Gaskonstante

T: Temperatur

kann unter Berücksichtigung der Gleichungen Gl. 1.4 und Gl. 6.2 für eine verdünnte Lösung eines nicht dissoziierenden (nichtionischen) Tensidmoleküls die Änderung der Oberflächenspannung  $\Delta\sigma$  wie folgt formuliert werden [54,55] (Gl. 6.3):

$$\Delta\sigma = - RT \Gamma \cdot d \ln c = - 2,303 RT \Gamma \cdot d \log c \quad (\text{Gl. 6.3})$$

mit: R: Allgemeine Gaskonstante

T: Temperatur

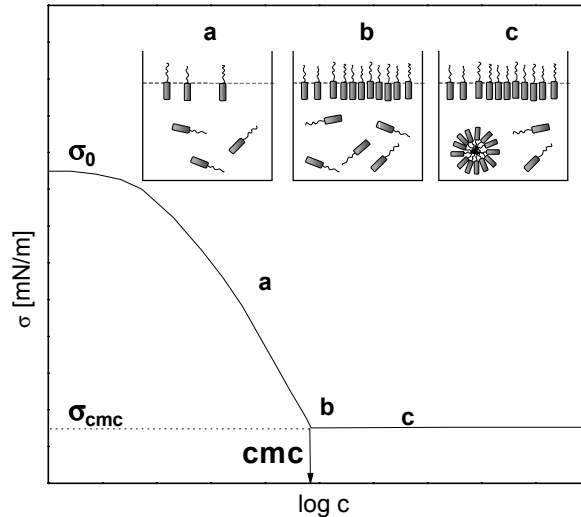
$\Gamma$ : Konzentration des Oberflächenüberschusses

c: Konzentration des Tensidmoleküls

Aus der Auftragung der Oberflächenspannung  $\sigma$  eines in Wasser gelösten Tensidmoleküls gegen den Logarithmus der Konzentration c ( $\sigma = f(\log c)$ ), wird ein charakteristischer Verlauf sichtbar, der seine Ursache im Ablauf spezifischer struktureller Veränderungen innerhalb des Systems Tensidmolekül/Wasser hat [54,55,57].

Eine typische Meßkurve in Abb. 6.1 weist mit zunehmender Tensidkonzentration ein Absinken der Oberflächenspannung auf, die nach Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) nahezu konstante Werte annimmt. Bei der Interpretation der Kurvenform können drei Phasen betrachtet werden. Die Tensidmoleküle adsorbieren an die Grenzfläche Wasser/Luft und senken die Oberflächenspannung schrittweise durch die zunehmende Belegung der Oberfläche (Bereich a). Mit zunehmender Konzentration wird der Sättigungsbereich erreicht, bei welchem die Oberfläche komplett mit Tensidmolekülen bedeckt ist (Bereich b), so daß die Konzentration der Tensidmoleküle in der Flüssigkeitsphase ansteigt und ab der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) diese in der Lösung Mizellen bilden (Bereich c). Aus diesem Grund kann keine weitere Absenkung der Oberflächenspannung

erfolgen, so daß diese ab der cmc konstant bleibt und die Isotherme entsprechend in einen horizontalen Kurvenverlauf übergeht.



**Abb. 6.1:** Typischer Verlauf einer  $\sigma/\log c$ -Isothermen und deren Einteilung in den Bereich der Adsorption der Tensidmoleküle an die Grenzfläche (a), den Sättigungsbereich (b) sowie den Bereich der Mizellbildung (c)

Anhand Gl. 6.3 kann man nun mit der Steigung der  $\sigma/\log c$ -Isothermen die Konzentration des Oberflächenüberschusses  $\Gamma$  wie folgt berechnen [54,55,58,59] (Gl. 6.4):

$$\Gamma = -\frac{1}{2,303RT} \left( \frac{\delta\sigma}{\delta \log c} \right) \quad (\text{Gl. 6.4})$$

mit: R: Allgemeine Gaskonstante

T: Temperatur

$\Gamma$ : Konzentration des Oberflächenüberschusses

$\sigma$ : Oberflächenspannung

Der Differentialquotient beschreibt den Anstieg der  $\sigma/\log c$ -Isothermen in ihrem linearen Bereich. Da man davon ausgehen kann, daß an der Phasengrenze der Platzbedarf A der adsorbierten Tensidmoleküle näherungsweise mit dem der Kopfgruppe übereinstimmt, ist es über Gl. 6.4 möglich, den Platzbedarf der Kopfgruppe  $A_{\min}$  eines Tensidmoleküls zu berechnen [54,58,59] (Gl. 6.5):

$$A_{\min} = 10^{14} / N\Gamma \quad (\text{Gl. 6.5})$$

mit: N: Avogadro-Konstante  
Γ: Konzentration des Oberflächenüberschusses

Ebenfalls läßt sich aus der Kurve die Oberflächenaktivität  $\Pi$  des Tensidmoleküls berechnen. Sie ist definiert als die Differenz zwischen der Oberflächenspannung  $\sigma_0$  bei einer Tensid-Konzentration von null und der Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{cmc}}$  an der cmc (Gl. 6.6) und beschreibt in welchem Maße das Tensid die Oberflächenspannung des Wassers absenkt.

$$\Pi = \sigma_0 - \sigma_{\text{cmc}} \quad (\text{Gl. 6.6})$$

In der vorliegenden Arbeit wurden die  $\sigma/\log c$ -Isothermen der amphipolaren Polymere durch Messung der Oberflächenspannung nach der Wilhelmy-Platten-Methode bestimmt [60,61], welche auf einer Kraftmessung basiert. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird dabei an die Unterkante einer Platinplatte angehoben, bis diese auf der Lösung aufsetzt. Die Kraft, welche die Flüssigkeit auf die Platte ausübt, ist ein lineares Maß für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

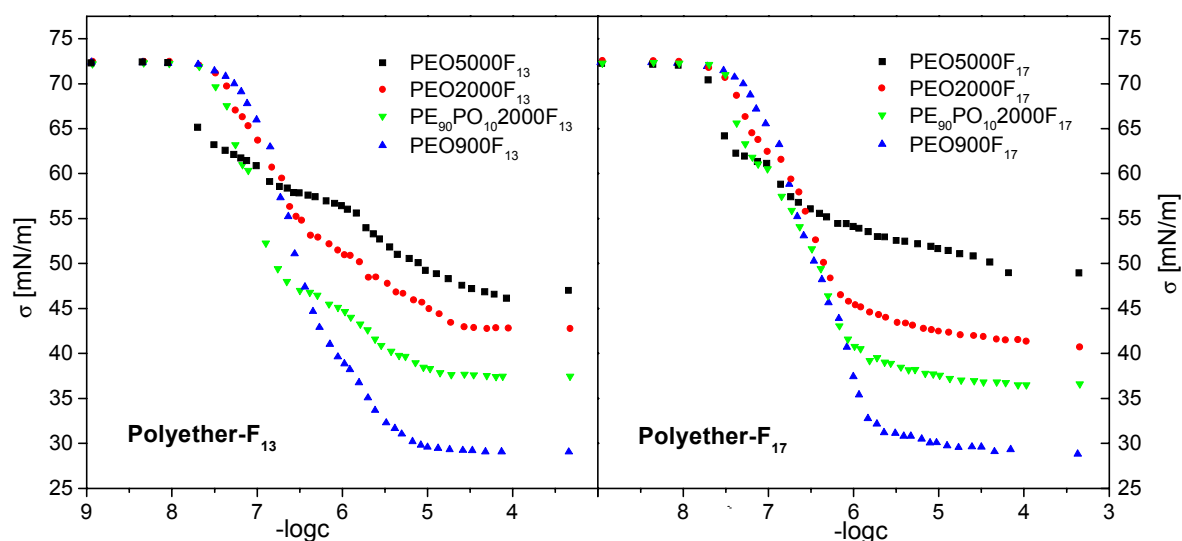
Durch die Aufnahme von  $\sigma/\log c$ -Isothermen über die Messung der Oberflächenspannung (Wilhelmy-Platten-Methode) kann man somit folgende für ein amphipolares Molekül charakteristische oberflächenphysikalische Parameter bestimmen: die kritische Mizellbildungskonzentration cmc, die Konzentration des Oberflächenüberschusses  $\Gamma$ , der Platzbedarf der Kopfgruppe  $A_{\min}$  sowie die Oberflächenaktivität  $\Pi$ . Wie bereits weiter oben dargelegt, wird bei diesem Verfahren die cmc über die Messung von Veränderungen an der Oberfläche (Oberflächenspannung) bestimmt. In Kap. 6.1.2 wird demgegenüber die Methode der Fluoreszenz-Spektroskopie vorgestellt, anhand derer die cmc über die Messung von Änderungen direkt in der Lösung ermittelt werden kann.

In den folgenden Kapiteln werden nun anschließend die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen der fluorfunktionalisierten Polyether-Fluor-Blocksysteme dargestellt und diskutiert.

### 6.1.1.2 Oberflächenspannungsmessungen der Fluor-Blocksysteme

Sämtliche synthetisierten und gereinigten fluorfunktionalisierten Polyether wurden hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung mittels der Wilhelmy-Platten-Methode (25°C) untersucht mit Ausnahme des Fluor-Blocksystems  $\text{PO}_{70}\text{PE}_{30}\text{2000F}_{13}$ , welches aufgrund des hohen PPO-Anteils von 70% im Polyetherblock nicht wasserlöslich ist. Aus demselben Grund konnten die ungereinigten Fluor-Blocksysteme wegen der unlöslichen fluorhaltigen Verunreinigungen nicht mit dieser Methode untersucht werden.

In der folgenden Abb. 6.2 sind die erhaltenen Oberflächenspannungskurven der Fluor-Blocksysteme mit einem reinem PEO-Block für beiden Reihen des unterschiedlich langen hydrophoben Blockes (PEO- $\text{F}_{13}$  und PEO- $\text{F}_{17}$ ) zusammen mit je einem Vertreter aus beiden Reihen, welcher einen gemischten Polyetherblock besitzt, dargestellt.



**Abb. 6.2:** Gegenüberstellung der aus den Oberflächenspannungsmessungen erhaltenen  $\sigma/\log c$ -Isothermen der beiden Reihen Polyether- $\text{F}_{13}$  (kürzere Fluorkette) und Polyether- $\text{F}_{17}$  (längere Fluorkette)

Aus Abb. 6.2 ist zu erkennen, daß die oberflächenaktiven Eigenschaften der amphipolaren einseitig fluorfunktionalisierten Polyether innerhalb einer Reihe stark von dem Molekulargewicht des hydrophilen Blockes (PEO) und zwischen beiden Reihen von der Länge des hydrophoben Blockes ( $\text{F}_{13}$  oder  $\text{F}_{17}$ -Fluorrest) abhängen. So zeigt ein Vergleich der  $\sigma/\log c$ -Isothermen der Fluor-Blocksysteme mit dem kürzeren Fluorrest (Graph links) mit denjenigen, welche den längeren Fluorrest (Graph rechts) tragen, daß der Kurvenverlauf

entscheidend von der Länge der Fluorkette beeinflusst wird. Eine Betrachtung der einzelnen Kurven innerhalb einer Reihe macht deutlich, daß die Senkung der Oberflächenspannung innerhalb einer Reihe um so stärker ist, je kleiner das Molekulargewicht des PEO-Blockes ist.

Diese Trends spiegeln sich auch in den folgenden oberflächenphysikalischen Parametern wider, welche wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben aus den  $\sigma/\log c$ -Isothermen der amphipolaren Moleküle bestimmt werden können: die cmc als den Punkt, an welchem die Oberflächenspannungskurve abknickt und in einen (nahezu) horizontalen Verlauf übergeht, die Konzentration des Oberflächenüberschusses  $\Gamma$  wird nach Gl. 6.4 und der sich daraus ergebende Platzbedarf  $A_{\min}$  der hydrophilen Kopfgruppe aus Gl. 6.5 berechnet und die Oberflächenaktivität  $\Pi$ , welche sich aus Gl. 6.6 ergibt. Die gesamten auf diese Weise ermittelten oberflächenphysikalischen Parameter für sämtliche synthetisierten Fluor-Blocksysteme sind in Tab. 6.1 zusammengefaßt.

**Tab. 6.1:** Zusammenstellung der über die Oberflächenspannungsmessungen bzw. über die daraus resultierenden  $\sigma/\log c$ -Isothermen ermittelten oberflächenphysikalischen Werte für die synthetisierten Fluor-Blocksysteme: kritische Mizellbildungskonzentration cmc, Oberflächenspannung an der cmc  $\sigma_{cmc}$ , Oberflächenaktivität  $\Pi$ , Konzentration des Oberflächenüberschusses  $\Gamma$  sowie Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe  $A_{\min}$

Verbindung	cmc [ $10^{-6}$ mol/l]	$\sigma_{cmc}$ [mN/m]	$\Pi$ [mN/m]	$\Gamma$ [ $10^{-10}$ mol/cm <sup>2</sup> ]	$A_{\min}$ [Å <sup>2</sup> ]
PEO900F <sub>17</sub>	1,56	31,34	41,01	5,10	38
PEO2000F <sub>17</sub>	1,11	43,65	28,90	3,05	55
PEO5000F <sub>17</sub>	0,64	53,91	18,35	1,29	105
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>17</sub>	1,31	37,95	34,31	3,26	51
PEO900F <sub>13</sub>	12,17	29,18	43,19	6,03	33
PEO2000F <sub>13</sub>	23,74	42,84	29,61	3,06	54
PEO5000F <sub>13</sub>	24,75	49,9	25,4	0,97	171
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	14,17	37,62	34,59	5,39	31
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	11,41	30,8	41,8	4,91	34
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900F <sub>13</sub>	6,17	27,9	44,7	5,92	28



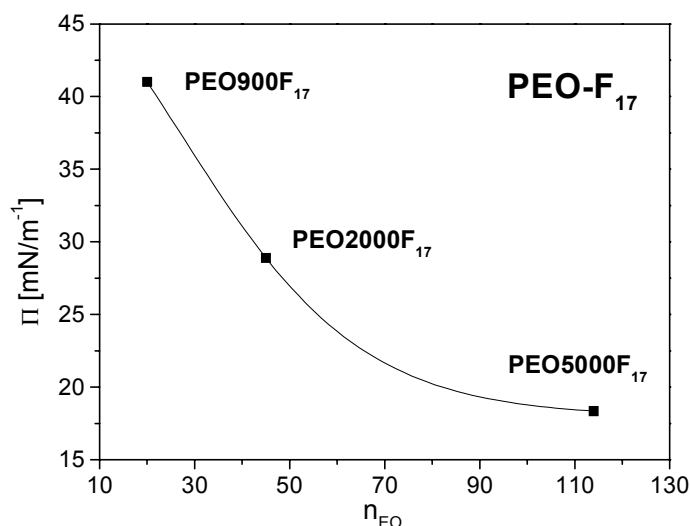
Wie in Tab. 6.1 zu erkennen ist, sind die oberflächenphysikalischen Parameter für das Fluor-Blocksystem **PEO5000F<sub>13</sub>** in einer kleineren Schriftgröße und kursiv angegeben, da diese Angaben nur als Anhaltspunkte und nicht als reale Meßgrößen dienen können. Der Grund liegt darin, daß diese Verbindung mit dem größten Molekulargewicht des hydrophilen Blockes (MG = 5000g/mol) und dem kleineren Fluorrest (F<sub>13</sub>) aufgrund des sehr großen Verhältnisses der hydrophilen zu hydrophoben Struktureinheiten eine zu hohe Wasserlöslichkeit und damit zu geringe amphipolare Eigenschaften besitzt. Dadurch zeigt dieses Fluor-Blocksystem keine ausgeprägten tensidchemischen Eigenschaften in wässriger Lösung, so daß man aufgrund des fehlenden charakteristischen Kurvenverlaufs (siehe Abb. 6.2), die oberflächenphysikalischen Parameter nur als Anhaltspunkte formulieren kann.

In den folgenden Kapiteln 6.1.1.2.1 bis 6.1.1.2.3 wird nun im einzelnen der Einfluß des hydrophilen bzw. des hydrophoben Blockes auf die unterschiedlichen oberflächenphysikalischen Parameter aus Tab. 6.1 erörtert und anschließend in Kap. 6.1.1.2.4 die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs der  $\sigma/\log c$ -Isothermen von der Länge der Fluorkette (F<sub>13</sub>- oder F<sub>17</sub>-Fluorrest) der Fluor-Blocksysteme diskutiert.

#### 6.1.1.2.1 Oberflächenaktivität $\Pi$

Die Oberflächenaktivität  $\Pi$  wird über die Oberflächenspannung  $\sigma_{cmc}$  an der cmc gemessen und dient als Maß für die Effektivität der Oberflächenspannungssenkung. Fluor-Tenside zeigen allgemein eine hohe Oberflächenaktivität aufgrund ihrer hohen Neigung zur Adsorption an die Grenzfläche Wasser/Luft, wie dies aus den hohen Werten für die Oberflächenaktivität  $\Pi$  der Fluor-Blocksysteme aus Tab. 6.1 hervorgeht. Der Prozeß zur Adsorption an die Oberfläche ist hauptsächlich entropiegetrieben. Gemäß dem Konzept der „Eisberg-Bildung“ [62,63] haben die stark hydrophoben Perfluoralkylketten einen ordnenden Effekt auf die Struktur der sie umgebenden Wassermoleküle, so daß diese sich in der Umgebung der Fluorkette gezielt ordnen, was eine Zunahme der Wasserstoffbrückenbindungen zur Folge hat. Adsorbiert nun ein Fluor-Tensid an die Oberfläche, hat dieses zum einen an Luft mehr Bewegungsfreiheitsgrade als in der geordneten Umgebung der Wassermoleküle und zum anderen steigt die Entropie des Systems als Folge der Auflösung des hohen Ordnungszustandes der die hydrophobe Kette umgebenden Wassermoleküle.

Vergleicht man die Werte für die Oberflächenaktivität  $\Pi$  in Tab. 6.1 untereinander, kann man erkennen, daß diese mit abnehmender Größe des hydrophilen PEO-Blockes, z.B. von PEO5000F<sub>17</sub> bis PEO900F<sub>17</sub>, einen kontinuierlichen Anstieg zeigen. Dies wird in einer Auftragung der  $\Pi$ -Werte der Fluor-Blocksysteme mit dem längeren Fluorrest PEO-F<sub>17</sub> über die Anzahl der Ethylenoxid-Einheiten  $n_{EO}$  in Abb. 6.3 deutlich.



**Abb. 6.3:** Auftragung der Oberflächenaktivität  $\Pi$  über die Anzahl der Ethylenoxid-einheiten  $n_{EO}$  des PEO-Blockes für die Fluor-Blocksysteme der Reihe PEO-F<sub>17</sub>

Die Abnahme des Molekulargewichts des hydrophilen PEO-Blockes bei konstantem Fluorrest führt zu einer Erhöhung des hydrophoben Charakters der Fluor-Blocksysteme, wodurch die oben beschriebene Tendenz zur Adsorption an die Grenzfläche größer wird und die Oberflächenaktivität  $\Pi$  zunimmt (Abb. 6.3).

Bildhaft läßt sich dies auch damit erklären, daß die amphipolaren Polymere PEO-F<sub>17</sub> mit einem kleineren hydrophilen Block bzw. einer kleineren hydrophilen Kopfgruppe (siehe Kap. 6.1.1.2.2) sich an der Oberfläche dichter anordnen können, so daß mehr hydrophobe Perfluoralkylreste an die Grenzfläche adsorbieren können, was mit einer stärkeren Senkung der Oberflächenspannung verbunden ist.

Denselben Einfluß des hydrophilen Blockes auf die Oberflächenaktivität  $\Pi$  ist für die Fluor-Blocksysteme mit der kürzeren Fluoralkylkette zu beobachten (Tab. 6.1). Auch für die Reihe PEO-F<sub>13</sub> steigt die Oberflächenaktivität  $\Pi$  mit sinkendem Molekulargewicht des hydrophilen

PEO-Blockes. Für **PEO5000F<sub>13</sub>** konnte zwar kein Wert für die Oberflächenaktivität  $\Pi$  aus der  $\sigma/\log c$ -Isothermen ermittelt werden, jedoch zeigt ein Vergleich der Lage der entsprechenden Endpunkte der Isothermen qualitativ, daß **PEO5000F<sub>13</sub>** in geringerem Maße die Oberflächenspannung des Wasser senken kann als die entsprechenden Verbindungen mit einem kleineren hydrophilen Block (**PEO2000F<sub>13</sub>** und **PEO900F<sub>13</sub>**).

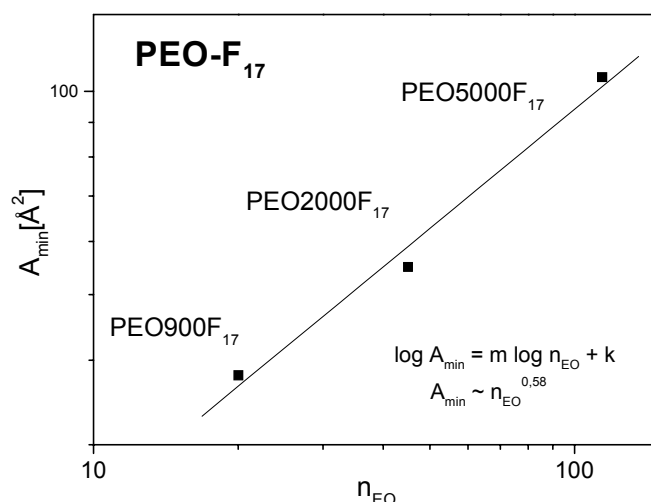
Ein Vergleich der Oberflächenaktivität  $\Pi$  der oben besprochenen Fluor-Blocksysteme und einem reinem PEO-Block mit den amphipolaren Polymeren, welche aus einem gemischten Polyetherblock aufgebaut sind, zeigt, daß die dargelegten Einflüsse auch auf diese Systeme übertragbar sind. Vergleicht man die Verbindungen **PEO2000F<sub>13</sub>** und **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>**, welche mit 2000 bzw. 1800g/mol ein vergleichbares Molekulargewicht des PEO-Blockes besitzen, sollte man erwarten, daß beide  $\Pi$ -Werte aufgrund des ähnlich großen hydrophilen Blockes ungefähr gleich groß sein müßten. Die Oberflächenaktivität des Fluor-Blocksystems **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** ( $\Pi = 34,59\text{mN/m}$ ) ist jedoch um ungefähr fünf Einheiten größer als die der Verbindung **PEO2000F<sub>13</sub>** ( $\Pi = 29,61\text{mN/m}$ ). Da die Verbindung **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** eine AB'B-Struktur (A:PEO, B':PPO und B:F<sub>13</sub>) besitzt, kann man den hydrophoben Anteil des PPO-Blockes im Polyether, welcher direkt an die Fluorkette grenzt, zum hydrophoben Rest hinzuzählen. Der daraus resultierende größere hydrophobe Block führt bei vergleichbarer Größe des hydrophilen Blockes zu einer höheren Oberflächenaktivität.

Vergleicht man nun das Fluor-Blocksystem **PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900F<sub>13</sub>** mit einer B'AB-Struktur und einem Molekulargewicht des PEO-Blockes von ungefähr 800g/mol mit der entsprechenden Verbindung **PEO9000F<sub>13</sub>** mit einem reinem hydrophilen PEO-Block in vergleichbaren Größe, stellt man fest, daß die Werte für die Oberflächenaktivität  $\Pi$  nahe beieinander liegen ( $\Pi = 43,19\text{mN/m}$  für **PEO9000F<sub>13</sub>** und  $\Pi = 44,7\text{mN/m}$  für **PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900F<sub>13</sub>**) (Tab. 6.1). Die zusätzliche hydrophobe Gruppe des PPO-Blockes, welche am anderen Ende des PEO-Blockes sitzt (Triblockstruktur), wirkt sich dabei nicht hinsichtlich einer weiteren Absenkung der Oberflächenspannung aus. Damit der hydrophobe PPO-Block der Fluor-Blocksysteme mit gemischtem Polyether zusätzlich zu einer Senkung der Oberflächenspannung führen kann, müssen diese Verbindungen, wie oben am Beispiel von **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** gezeigt, eine AB'B-Blockstruktur besitzen.

Es konnte somit gezeigt werden, daß neben der Größe des hydrophilen Blocks auch die Größe der hydrophoben Strukturbausteine (B,B') sowie ihre Anordnung (B'AB- oder AB'B-Blockstruktur) der synthetisierten amphipolaren Polymere einen entscheidenden Einfluß auf die Oberflächenaktivität hat.

### 6.1.1.2.2 Platzbedarf der Kopfgruppe $A_{\min}$

Der Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe  $A_{\min}$  beschreibt den Flächenbedarf eines Moleküls bei dichter Packung an der mit Tensidmolekülen abgesättigten Oberfläche. Die in Tab. 6.1 dargestellten Werte für diese Flächen  $A_{\min}$  zeigen, daß der Platzbedarf der hydrophoben Kopfgruppe mit zunehmendem Molekulargewicht des PEO-Blockes im Polyether der Fluor-Blocksysteme sukzessiv ansteigt, was auf den steigenden Platzanspruch des hydrophilen Blockes aufgrund der wachsenden PEO-Ketten zurückzuführen ist. Durch eine doppelt logarithmische Auftragung der Werte  $A_{\min}$  über die Anzahl der Ethylenoxideinheiten  $n_{EO}$  für die Reihe PEO- $F_{17}$  läßt sich eine Gesetzmäßigkeit für diesen Anstieg ableiten (Abb. 6.4).

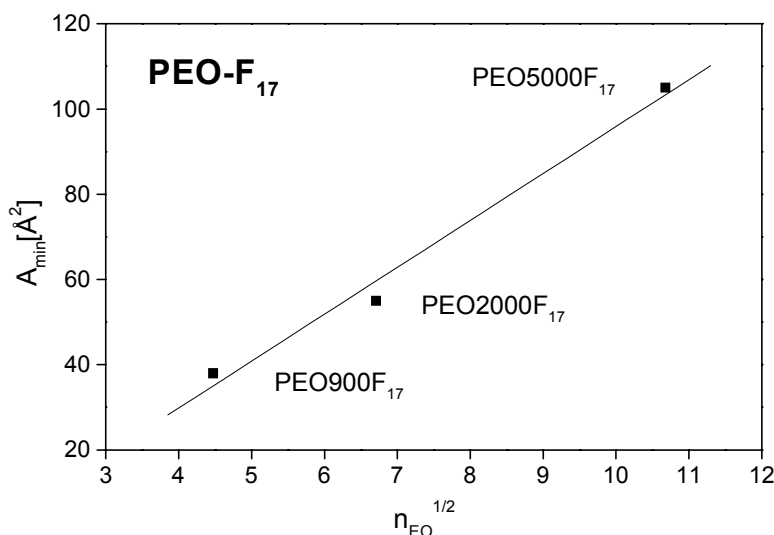


**Abb. 6.4:** Darstellung des Platzbedarfs der hydrophilen Kopfgruppe  $A_{\min}$  als eine Funktion der Ethylenoxideinheiten  $n_{EO}$  des PEO-Blocks für die Fluor-Blocksysteme der Reihe PEO- $F_{17}$

Aus der doppelt logarithmischen Auftragung in Abb. 6.4 kann man erkennen, daß der Platzbedarf  $A_{\min}$  der hydrophilen Kopfgruppe mit der Anzahl der Ethylenoxideinheiten mit  $n_{EO}^{0,58}$  wächst. Dieser Wert stimmt unter Berücksichtigung des resultierenden Fehlers von 0,07 für die Steigung der Kurve gut überein mit dem theoretischen Wert für das Wachstum des Platzbedarfes  $A_{\min}$  mit der Anzahl der Ethylenoxideinheiten  $n_{EO}$  für nichtionische Tenside von  $n_{EO}^{0,5}$  [58,64,65,66]. Diese Beziehung zwischen der Fläche  $A_{\min}$  und den Ethylenoxideinheiten  $n_{EO}$  kann man folgendermaßen ableiten: Da die Poly(ethylenoxid)ketten in wässriger Lösung die statistisch wahrscheinlichste Form annehmen und die Anzahl an

Ethylenoxeinheiten  $n_{EO}$  proportional zu den statistischen Kettenelementen ist, korreliert die Länge  $l$  der Poly(ethylenoxid)schicht der adsorbierten Moleküle mit dem entsprechenden Trägheitsradius  $s$  ( $s \equiv \langle s^2 \rangle^{1/2}$ ) und wächst folglich mit  $n_{EO}^{0,5}$  [66,67]. Unter Annahme einer konstanten Adsorption von Tensidmolekülen wächst die Anzahl der Ethylenoxeinheiten und damit das Volumen  $V$  der Adsorptionsschicht bei wachsender Länge der Poly(ethylenoxid)ketten mit  $n_{EO}$  [66]. Daraus läßt sich ableiten, daß der Platzbedarf  $A_{min}$  eines nichtionischen Tensidmoleküls proportional mit  $A_{min} = V/l = n_{EO} / n_{EO}^{0,5} = n_{EO}^{0,5}$  wachsen muß, wie es für die Fluor-Blocksysteme experimentell ermittelt wurde.

Aus dieser Modellbetrachtung geht hervor, daß der Platzbedarf  $A_{min}$  der hydrophilen Kopfgruppe mit dem Trägheitsradius  $s$  des PEO-Knäuels korreliert ( $s \sim A_{min} \sim n_{EO}^{0,5}$ ). Dies ist in Abb. 6.5 dargestellt, in welcher  $A_{min}$  über  $n_{EO}^{1/2}$  aufgetragen ist.



**Abb. 6.5:** Wurzelaufrtragung des Platzbedarfes  $A_{min}$  über  $n_{EO}^{1/2}$  zur Darstellung der Korrelation von  $A_{min} \sim s \sim n_{EO}^{1/2}$

Anschaulich wird diese Beziehung, wenn man den Knäuelquerschnitt der PEO-Ketten in der wässrigen Subphase betrachtet. Der Platzbedarf  $A_{min}$  der sich an der Oberfläche anlagernden Tensidmoleküle wird letztlich durch diesen Querschnitt des PEO-Knäuels bestimmt, welcher direkt mit dem Trägheitsradius  $s$  des Knäuels verknüpft ist. Die Korrelation des Trägheitsradius mit dem Platzbedarf  $A_{min}$  von  $s \sim A_{min} \sim n_{EO}^{0,5}$  zeigt, daß sich die Knäuel der PEO-Ketten nicht nennenswert gegenüber der ungestörten Dimension durchdringen und daß die Einzeldimension als relativ ungestört betrachtet werden kann. Daß sich die PEO-Knäuel bzw. die an der Oberfläche angelagerten Tensidmoleküle in einem Zustand ohne großen

äußeren Zwang befinden, steht im Einklang mit der Vorstellung, daß die Tensidmoleküle bei einer Absättigung der Oberfläche in die Subphase abtauchen und Mizellen bilden (siehe Abb. 6.1 in Kap. 6.1.1.1).

Diese Beziehung zwischen Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe  $A_{\min}$  und den Ethylenoxideinheiten  $n_{\text{EO}}$  in der Reihe PEO- $F_{13}$  konnte aufgrund des Fehlens des entsprechend exakten Wertes  $A_{\min}$  für **PEO5000F<sub>13</sub>** (siehe Kapitel 6.1.1.2 und Tab. 6.1) nicht quantifiziert werden. Allerdings kann auch hier ein starkes Ansteigen der Fläche für die Kopfgruppe  $A_{\min}$  beim Gang von **PEO900F<sub>13</sub>** zu **PEO2000F<sub>13</sub>**, d.h. bei zunehmender Länge der PEO-Ketten, verzeichnet werden (Tab. 6.1).

Vergleicht man die Flächen  $A_{\min}$  für beide Reihen der Fluor-Blocksysteme (PEO- $F_{17}$  und PEO- $F_{13}$ ) mit einem hydrophilen Block von gleicher Größe untereinander, stellt man fest, daß die entsprechenden Wertepaare eine vergleichbare Fläche  $A_{\min}$  besitzen ( $A_{\min} = 38\text{Å}$  für **PEO900F<sub>17</sub>** und  $A_{\min} = 33\text{Å}$  für **PEO900F<sub>13</sub>** sowie  $A_{\min} = 55\text{Å}$  für **PEO2000F<sub>17</sub>** und  $A_{\min} = 54\text{Å}$  für **PEO2000F<sub>13</sub>**). Dies verdeutlicht, daß wie oben bereits dargelegt, der Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe in erster Linie von der Größe des hydrophilen Blockes, d.h. von der Länge der PEO-Ketten abhängig ist und kaum von der jeweiligen hydrophoben Gruppe beeinflusst wird.

Dieser Trend spiegelt sich auch bei einem Vergleich der aus einem gemischten Polyetherblock aufgebauten Fluor-Blocksysteme mit den entsprechenden Verbindungen, welche einen reinen PEO-Block von vergleichbarer Länge besitzen, wider. Für diese Betrachtung werden die PPO-Anteile des Polyetherblocks der Fluor-Blocksysteme **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>17</sub>** und **PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900F<sub>13</sub>** zu den hydrophoben Struktureinheiten gezählt und als hydrophile Struktureinheit nur der verbleibende PEO-Block gewertet. Die auf diese Weise gebildeten Wertepaare **PEO2000F<sub>17</sub>** ( $A_{\min} = 55\text{Å}$ ) und **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>17</sub>** ( $A_{\min} = 51\text{Å}$ ) sowie **PEO900F<sub>13</sub>** ( $A_{\min} = 33\text{Å}$ ) und **PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900F<sub>13</sub>** ( $A_{\min} = 28\text{Å}$ ) besitzen jeweils vergleichbare Flächen  $A_{\min}$ . Dies ist auf die vergleichbare Größe des PEO-Blocks (im ersten Fall von 2000 bzw. 1800g/mol und im zweiten Falle von 900 bzw. 950g/mol) zurückzuführen. Somit zeigen auch hier die hydrophoben Strukturbausteine, welche im Vergleich zu den Fluor-Blocksystemen mit einem reinen PEO-Block entsprechend größer sind, keine wesentliche Auswirkung auf den Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe  $A_{\min}$ .

### 6.1.1.2.3 Kritische Mizellbildungskonzentration $c_{mc}$

Bevor in diesem Kapitel die erhaltenen  $c_{mc}$ -Werte der Fluor-Blocksysteme hinsichtlich der strukturellen Parameter diskutiert werden, sollen zunächst prinzipielle Einflußgrößen sowie der thermodynamische Hintergrund erläutert werden.

Für die Freie Enthalpie der Mizellbildung  $\Delta G^{\circ}_{mic}$ , d.h. für den Energieaufwand des Transports eines monomeren Tensidmoleküls in eine Mizelle, gilt (Gl. 6.7):

$$\Delta G^{\circ}_{mic} = \Delta H^{\circ}_{mic} - T \Delta S^{\circ}_{mic} \quad (\text{Gl. 6.7})$$

mit:  $\Delta H^{\circ}_{mic}$  : Enthalpie der Mizellbildung

T: Temperatur

$\Delta S^{\circ}_{mic}$ : Entropie der Mizellbildung

Wie bei der Adsorption der Fluor-Tensidmoleküle an die Oberfläche Luft/Wasser bereits erläutert (siehe Kap. 6.1.1.2.1), ist der Prozeß der Mizellbildung in erster Linie durch den hohen positiven Beitrag von  $\Delta S^{\circ}_{mic}$  entropiegetrieben. Dieser hoher entropische Beitrag läßt sich zum einen auf die Auflösung der durch die stark hydrophoben Perfluoralkylreste generierten Ordnung der umgebenden Wassermoleküle zurückführen (Konzept der Eisberg-Bildung, siehe Kap. 6.1.1.2.1) [62,63]. Durch den Transfer der monomeren Tensidmoleküle in die Mizelle, werden diese Wasserstoffbrückenbindungen der den hydrophoben Block umgebenden Wassermoleküle gelöst. Zum anderen liefert die Auflösung der Hydrathülle des Poly(ethylenoxid)blockes in gleicherweise einen großen positiven Beitrag zur Entropie. Ebenso kann man argumentieren, daß aufgrund des Transports des monomeren Tensidmoleküls in die Mizelle die Einschränkung der Beweglichkeit hinsichtlich des hydrophoben als auch hydrophilen Blockes verringert wird. So besitzen die Perfluoralkylketten, welche sich in einer fluorkohlenstoffartigen Umgebung im Mizellkern befinden, im Inneren der Mizelle größere Beweglichkeit als in der wässrigen Umgebung. Gleichmaßen sind die PEO-Ketten von den durch die Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufenen Einschränkungen der Bewegungen befreit, da die Solvation der PEO-Ketten in der Mizelle deutlich geringer ist als in wässriger Lösung.

Demgegenüber steht der positive enthalpische Beitrag  $\Delta H^{\circ}_{mic}$ , welcher anzeigt, daß eine große Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen während des Mizellbildungsprozesses gelöst werden müssen. Die stark negativen Werte für die Freie Enthalpie  $\Delta G^{\circ}_{mic}$  dieses Prozesses deuten aber daraufhin, daß wie oben bereits erwähnt, die entropischen Einflüsse überwiegen.

Nachfolgend wird nun im einzelnen auf die Auswirkungen des hydrophoben und hydrophilen Blockes auf die cmc der einseitig fluorfunktionalisierten Polyether eingegangen.

### Hydrophober Block

Die cmc von fluorhaltigen Tensiden bei gleichbleibendem hydrophilem Block sinkt exponentiell mit steigender Anzahl der CF<sub>2</sub>-Einheiten  $n_{CF_2}$  gemäß der Gleichung (Gl. 6.8) [55],

$$\log \text{cmc} = A - B n_{CF_2} \quad (\text{Gl. 6.8})$$

wobei die Konzentration der cmc in mol/l ausgedrückt ist,  $n_{CF_2}$  die Anzahl der Perfluoralkyleinheiten, A eine von der Art des hydrophilen Blockes abhängige Konstante und die Konstante B ein Maß für den Abfall der cmc bei steigendem  $n_{CF_2}$  ist.

Das Verschieben der cmc zu kleineren Werten bei einer Verlängerung der Perfluoralkylkette, d.h. bei Vergrößerung des hydrophoben Blocks, ist auf den höheren hydrophoben und damit größeren amphiphilen Charakter des Tensids und der damit verbundenen verringerten Wasserlöslichkeit des monomeren Tensidmoleküls zurückzuführen, welche in einer früheren Mizellbildung resultiert. Thermodynamisch kann man dies mit einem verstärkten „Eisberg-Bildungs“-Effekt der längeren Perfluoralkylkette erklären, welche zu einem stärker positiven Beitrag  $\Delta S^\circ_{mic}$  führt als entsprechend kürzere.

Dieser starke Einfluß des hydrophoben Blocks auf die cmc der Fluor-Blocksysteme wird deutlich, wenn man die Werte für die kritische Mizellbildungskonzentration für die Paare mit gleich großem hydrophilen Blockes und einem C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-Fluorrest (PEO-F<sub>17</sub>) mit einem um zwei CF<sub>2</sub>-Einheiten kürzeren C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-Fluorrest (PEO-F<sub>13</sub>) in Tab. 6.1 vergleicht. So liegen die Werte der cmc für die Reihe mit dem kürzeren Fluorrest (PEO-F<sub>13</sub>) um den Faktor 10 bis 20 höher als die entsprechenden Werte für die Verbindungen der Reihe PEO-F<sub>17</sub>: cmc = 12,17·10<sup>-6</sup> mol/l für **PEO900F<sub>13</sub>** und cmc = 1,56·10<sup>-6</sup> mol/l für **PEO900F<sub>17</sub>** sowie cmc = 23,74·10<sup>-6</sup> mol/l für **PEO2000F<sub>13</sub>** und cmc = 1,11·10<sup>-6</sup> mol/l für **PEO2000F<sub>17</sub>**. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit literaturbekannten Beispielen für nichtionische Fluor-Tenside, bei welchen die cmc gleichermaßen mit wachsender Fluorkette bei konstanter PEO-Kettenlänge sinkt [68,69].

Dieser Effekt läßt sich auch bei einem Vergleich der aus einem reinen PEO-Block aufgebauten Fluor-Blocksysteme mit denjenigen, welche einen gemischten PEO/PPO-Polyether als hydrophilen Block aufweisen, beobachten. Trennt man diesen gemischten



Polyetherblock in der in den vorigen Kapiteln beschriebenen Weise, daß man den wasserunlöslichen PPO-Anteil zur hydrophoben Struktureinheit zählt und nur den verbleibenden PEO-Block als hydrophiles Strukturelement betrachtet, erhält man wiederum zwei Verbindungspaare mit einem hydrophilen Block von ungefähr derselben Größe: **PEO900F<sub>13</sub>** und **PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900F<sub>13</sub>** ( $M_{G_{PEO}} = 900$  bzw.  $950$ g/mol) sowie **PEO2000F<sub>13</sub>** und **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** ( $M_{G_{PEO}} = 1000-1800$ g/mol). Die beiden Fluor-Blocksysteme mit dem gemischten Polyetherblock besitzen aufgrund der durch den zusätzlichen hydrophoben PPO-Block größeren hydrophoben Struktureinheit mit  $6,17 \cdot 10^{-6}$ mol/l für **PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900F<sub>13</sub>** und  $14,17 \cdot 10^{-6}$ mol/l für **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** eine um den Faktor zwei geringere cmc im Vergleich zu den entsprechenden aus einem reinen PEO-Block aufgebauten Verbindungen **PEO900F<sub>13</sub>** mit  $12,17 \cdot 10^{-6}$ mol/l und **PEO2000F<sub>13</sub>** mit  $23,74 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

### Hydrophiler Block

Die cmc von fluorhaltigen nichtionischen Tensiden hängt ebenfalls von der Natur des hydrophilen Blockes ab, jedoch im Vergleich zur hydrophoben Struktureinheit in weit geringerem Maße [55]. Allgemein läßt sich folgende Beziehung für den Zusammenhang zwischen der cmc und der Anzahl der Ethylenoxideinheiten  $n_{EO}$  formulieren (Gl. 6.9) [54,55,70],

$$\log \text{cmc} = A' + B' n_{EO} \quad (\text{Gl. 6.9})$$

wobei die Konzentration der cmc in mol/l ausgedrückt ist,  $n_{EO}$  die Anzahl der Ethylenoxideinheiten,  $A'$  eine von der Art des hydrophoben Blockes abhängige Konstante und die Konstante  $B'$  ein Maß für den Anstieg der cmc bei steigendem  $n_{EO}$  ist.

Aus dieser Beziehung wird deutlich, daß die cmc bei steigendem  $n_{EO}$ , d.h. mit wachsendem hydrophilen PEO-Block, größere Werte annimmt, wie es bei einer großen Zahl an nichtionischen Tensiden in der Literatur beschrieben wird [58,68,71,72]. Der Grund für die höheren Werte der cmc bei konstantem hydrophoben Block und ansteigendem hydrophilen Block, liegt in dem daraus resultierenden gestiegenen hydrophilen Charakter. Durch die damit verbundene höhere Wasserlöslichkeit der monomeren Tensidmoleküle bleiben diese länger monomer in der wässrigen Phase gelöst und bilden erst bei höheren Konzentrationen Mizellen aus. Aus thermodynamischer Sicht läßt sich dies durch den steigenden positiven enthalpischen Beitrag  $\Delta H^{\circ}_{mic}$  bei wachsender Anzahl der Ethylenoxideinheiten  $n_{EO}$  erklären, der dadurch hervorgerufen wird, daß eine größere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen

zwischen den PEO-Ketten und den Wassermolekülen während dem Prozeß der Mizellbildung gespalten werden müssen. Als Folge sinkt der Betrag  $|\Delta G^{\circ}_{\text{mic}}|$  der freien Energie der Mizellierung bei einer Erhöhung des Molekulargewichts des hydrophilen PEO-Blocks [58].

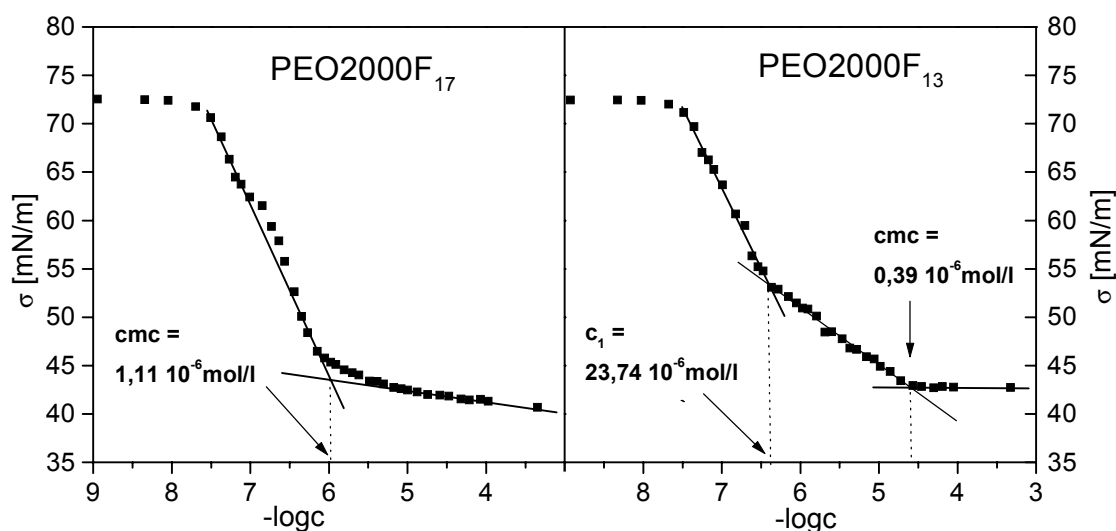
Dieser Einfluß des hydrophilen Blocks auf die cmc der synthetisierten einseitig fluorfunktionalisierten Polyether wird deutlich, wenn man die cmc der Fluor-Blocksysteme der Reihe PEO-F<sub>13</sub> miteinander vergleicht (Tab. 6.1). So bildet die Verbindung **PEO900F<sub>13</sub>** bereits bei einer cmc von  $12,17 \cdot 10^{-6}$  mol/l Mizellen, wohingegen das entsprechende Fluor-Blocksystem **PEO2000F<sub>13</sub>** mit einem längeren PEO-Block erst bei einer Konzentration von  $23,74 \cdot 10^{-6}$  mol/l Mizellen bildet.

Betrachtet man die cmc-Werte der Reihe PEO-F<sub>17</sub> stellt man fest, daß der oben beschriebene Trend für die Fluor-Blocksysteme mit dem längeren Fluorrest unerwarteterweise in umgekehrter Reihenfolge verläuft. Die cmc sinkt bei diesen Verbindungen mit wachsendem hydrophilen Block in der Reihe **PEO900F<sub>17</sub>**, **PEO2000F<sub>17</sub>** bis **PEO5000F<sub>17</sub>** von 1,56 bis  $0,64 \cdot 10^{-6}$  mol/l. Dieser der Theorie widersprechende Einfluß der hydrophilen Struktureinheit, welcher bereits auch in der Literatur bei einigen Beispielen von nichtionischen Tensiden gefunden wurde [69,73], kann auf die Methode der Bestimmung der cmc über die Messung der Oberflächenspannung zurückgeführt werden. Wie in Kap. 6.1.1.1 bereits erwähnt basiert dieses Verfahren zur Ermittlung der cmc auf der Messung der Oberflächenspannung, d.h. sie beobachtet Veränderungen an der Oberfläche Wasser/Luft. Die tensidchemischen Veränderungen in der Lösung können mit dieser Methode nicht direkt sondern nur indirekt über Vorgänge an der Oberfläche ermittelt werden. Dadurch wird der auf diese Weise bestimmte cmc-Wert nicht nur abhängig von dem Aggregationsverhalten in der Subphase, sondern auch von Adsorptionsvorgängen an der Grenzfläche. Aus diesem Grunde wurde die kritische Mizellbildungskonzentration cmc aller Fluor-Blocksysteme auch noch über eine zweites Verfahren, die Fluoreszenz-Methode, ermittelt, welches die Vorgänge direkt in der Subphase/Lösung untersucht. Diese Methode liefert somit Werte für die cmc, welche die Mizellbildung genauer beschreiben, da sie erst bei Vorhandensein von Micellen anspricht.

Die Einflüsse der hydrophilen Strukturelemente auf die cmc werden aus diesem Grunde nochmals in Kap. 6.1.2 diskutiert, in welchem die cmc über die Fluoreszenz-Methode ermittelt wurde. Vorausgreifend soll nur hier bereits erwähnt werden, daß die über diese Methode bestimmten Werte für die synthetisierten Fluor-Blocksysteme für beiden Reihen (PEO-F<sub>13</sub> und PEO-F<sub>17</sub>) in sehr gutem Maße mit dem oben beschriebenen theoretischen Einfluß des hydrophilen Blockes übereinstimmen.

### 6.1.1.2.4 Einfluß des hydrophoben Fluorrestes auf den Kurvenverlauf der $\sigma/\log c$ -Isothermen

In diesem Kapitel soll die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs der  $\sigma/\log c$ -Isothermen der Fluor-Blocksysteme Polyether- $F_x$  von der Länge der Fluorkette ( $F_{13}$  oder  $F_{17}$ -Fluorrest) diskutiert werden. Wie bereits in Kap. 6.1.1.2 erwähnt, werden die Charakteristika der Oberflächenspannungskurven der beiden Reihen Polyether- $F_{17}$  und Polyether- $F_{13}$  in entscheidendem Maße von der Länge des Fluorrestes beeinflusst (siehe Abb. 6.2). Dies soll durch eine Gegenüberstellung der  $\sigma/\log c$ -Isothermen eines Fluor-Blocksystems mit längerem und kürzerem Fluorrest am Beispiel der Verbindungen **PEO2000F<sub>17</sub>** und **PEO2000F<sub>13</sub>** in Abb. 6.6 noch einmal veranschaulicht werden.



**Abb. 6.6:** Gegenüberstellung der  $\sigma/\log c$ -Isothermen für ein Fluor-Blocksystem mit längerem Fluorrest ( $F_{17}$ ) und kürzerem Fluorrest ( $F_{13}$ ) am Beispiel der Verbindungen **PEO2000F<sub>17</sub>** und **PEO2000F<sub>13</sub>**

Ein Vergleich der beiden Oberflächenspannungskurven in Abb. 6.6 macht deutlich, daß der Kurvenverlauf für beide Verbindungen, welche sich nur in der Länge der Fluorkette im hydrophoben Block unterscheiden, signifikante Unterschiede aufweist. Die Verbindung **PEO2000F<sub>17</sub>** (Graph links in Abb. 6.6) zeigt den in Kap. 6.1.1.1 bereits diskutierten erwarteten Kurvenverlauf eines amphiphilen Moleküls. Am Anfang kann man einen durch die schrittweise Adsorption der Tensidmoleküle an die Oberfläche Wasser/Luft hervorgerufenen Bereich abfallender Oberflächenspannung erkennen, welcher ab der cmc aufgrund von

Mizellbildung in einen Bereich nahezu konstanter Oberflächenspannung übergeht. Die  $\sigma/\log c$ -Isotherme der Verbindung **PEO2000F<sub>13</sub>** mit dem kürzeren Fluorrest zeigt demgegenüber bereits ein Abknicken der Kurve bevor der Bereich der konstanten Oberflächenspannung erreicht wird (Graph rechts in Abb. 6.6). Nach dem Bereich konstant abfallender Oberflächenspannung, welcher bei beiden Verbindung auftritt, wird nun bei **PEO2000F<sub>13</sub>** eine Änderung der Steigung der  $\sigma/\log c$ -Kurve ab einer bestimmten Konzentration  $c_1$  beobachtet, nach welcher die Oberflächenspannung weiterhin konstant, jedoch mit einer geringeren Steigung, bis zum Erreichen eines konstanten Wertes an der cmc sinkt.

Dieser ungewöhnliche Kurvenverlauf der  $\sigma/\log c$ -Isotherme mit einem Übergangsbereich vor der cmc und dem Bereich konstanter Oberflächenspannung wurde ebenfalls bei einigen Beispielen amphipolarer Moleküle in der Literatur festgestellt [74,75,76,77,78]. Die Autoren versuchen mit unterschiedlichen Erklärungsansätzen, das erste Abknicken der Kurve zu erklären. Zwei Erklärungsansätze sollen hier beispielhaft vorgestellt werden.

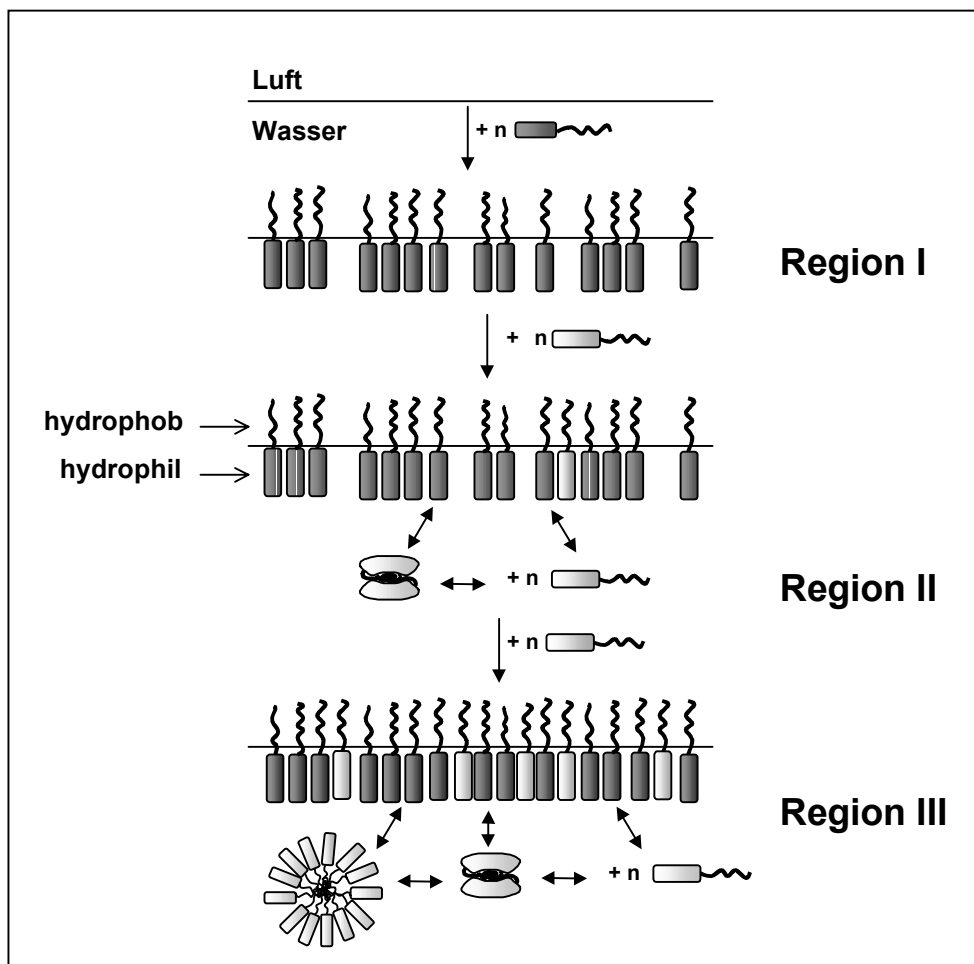
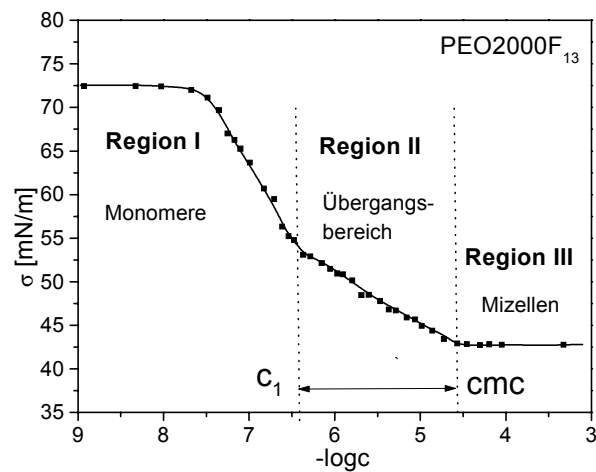
Alexandridis *et al.* führt die erste Änderung der Steigung auf eine Rekonfiguration der einzelnen Tensidmoleküle an der Oberfläche zurück, welche, nachdem sie sich in einer Monolayer an die Oberfläche adsorbiert haben, in eine kompaktere Schicht umlagern [76]. Der weitere Abfall der Oberflächenspannung wird in diesem Modell dadurch erklärt, daß die kompaktere Monolayer mehr Tensidmoleküle aufnehmen kann. Eine andere Beschreibung dieses Phänomens gibt Chander *et al.* für PEO/PPO/PEO-Triblock-Systeme (Pluronic), welche in wässriger Lösung ebenfalls diesen untypischen Kurvenverlauf zeigen [74]. Aufgrund der Polydispersität des PEO- und hauptsächlich des PPO-Blockes gibt es bei diesem System auch einige besonders hydrophobe Moleküle, welche bei niedrigen Konzentrationen ( $c_1$ ) als Dimere, Trimere, etc. an die Oberfläche adsorbieren und somit die Oberflächenspannung weiter (allerdings in einem verringerten Maße) absenken.

Die oben vorgestellten Erklärungsansätze für den ungewöhnlichen Verlauf der  $\sigma/\log c$ -Isotherme sind jedoch nicht auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten einseitig fluorfunktionalisierten Polyether übertragbar. Eine Rekonfiguration der Monolayer oder die Adsorption der Fluor-Blocksysteme als Di- bzw. Trimere an die Oberfläche ist deshalb sehr unwahrscheinlich, da Fluor-Tenside aufgrund des sehr hohen ordnenden Effekts der Perfluoralkylkette bereits bei niedrigen Konzentrationen eine stabile Monolayer an der Grenzfläche Wasser/Luft ausbilden [55].

In der vorliegenden Arbeit wurde der charakteristische Kurvenlauf der  $\sigma/\log c$ -Isothermen der Fluor-Blocksysteme Polyether- $F_{13}$  durch das in Abb. 6.7 dargestellte Assoziationsmodell erklärt, welches im Folgenden näher erläutert werden soll.

Die  $\sigma/\log c$ -Isotherme der Verbindung **PEO2000F<sub>13</sub>** (Abb. 6.7, oben) wird dazu in drei Regionen eingeteilt: Region I, welche sich bis zur Konzentration  $c_1$  erstreckt, sowie Region II, welche den Übergangsbereich von  $c_1$  bis zur cmc charakterisiert, und die Region III ab der cmc. Anhand des in Abb. 6.7 schematisch dargestellten Assoziationsmodelles kann der beobachtete Kurvenverlauf der Fluor-Blocksysteme der Reihe Polyether- $F_{13}$  mit einem charakteristischen Aggregationsverhalten in der Subphase korreliert werden kann.

In der Region I adsorbieren die amphipolaren Polymere mit der  $F_{13}$ -Fluorkette in der bereits in Kap. 6.1.1.1 beschriebenen Art und Weise wie die Fluor-Blocksysteme mit dem  $F_{17}$ -Fluorrest an die Grenzfläche Wasser/Luft und senken dadurch schrittweise die Oberflächenspannung. Ab einer bestimmten Konzentration  $c_1$  beginnt dann die Region II des Übergangsbereiches, in welchem die amphiphilen Moleküle bei noch nicht gesättigter Oberflächenbelegung bereits beginnen, in der Subphase zu aggregieren und dimere Assoziate zu bilden. Dabei umgeben die hydrophilen Blöcke der flexiblen PEO-Ketten die hydrophoben Fluoralkylketten derart, daß diese von der Grenzfläche Wasser/Fluorkohlenstoff in das fluorkohlenstoffartige Innere des Dimers transferiert werden, was als treibende Kraft dieses Prozesses angesehen werden kann (siehe Abb. 6.7). Diese Assoziate stehen in einem Gleichgewicht zu den entsprechenden monomeren amphiphilen Molekülen, welche an die noch nicht abgesättigte Oberfläche adsorbieren. In der Region II herrscht somit ein Gleichgewicht zwischen Adsorption an die noch zu bedeckende Oberfläche und der Dimerenbildung in der Subphase. Dies hat zur Folge, daß die Oberflächenspannung weiterhin sinkt, jedoch in einem geringeren Maße, da die amphipolaren Polymere ja bereits in der Subphase dimere Assoziate ausbilden. Dieser Befund steht im Einklang mit der geringeren Steigung der  $\sigma/\log c$ -Kurve der Verbindungen Polyether- $F_{13}$  in der Region II des Übergangsbereiches. Wird nun mit zunehmender Konzentration der Sättigungsbereich erreicht, an welchem die Oberfläche vollständig mit Molekülen bedeckt ist, steigt in der wässrigen Phase die Konzentration, so daß ab der cmc die amphipolaren Polymere über das Gleichgewicht der dimeren Assoziate Mizellen bilden und die Oberflächenspannung einen konstanten Wert erreicht (Region III). In dieser Region stehen die monomer vorliegenden amphipolaren Polymere im Gleichgewicht mit den dimeren Assoziaten und den Mizellen, wobei das Gleichgewicht durch Erhöhung der Konzentration der Moleküle in Richtung der Mizellbildung verschoben wird.



**Abb. 6.7:** *Oben:* Einteilung der  $\sigma/\log c$ -Isotherme der Verbindung PEO2000F<sub>13</sub> in drei Regionen (Region I: Monomere, Region II: Übergangsbereich, Region III: Mizellen); *Unten:* schematische Darstellung des Assoziationsmodells zur Erklärung des beobachteten Übergangsbereich der Region II durch Dimerenbildung in der Subphase

Ein ähnliches Dimerisierungsverhalten wurde von Mukerjee als sogenannte Pre-cmc-Assoziation für eine Reihe von Laurylsulfonat-Tensiden beschrieben [79]. Diese aggregieren vor der kritischen Mizellbildungskonzentration zu Dimeren, indem sich die polaren Kopfgruppen um die dazwischenliegenden und dicht gepackten Laurylreste anlagern.

Der Grund, daß die Fluor-Blocksysteme der Reihe mit den längeren F<sub>17</sub>-Fluorresten im Vergleich zu der Reihe mit der kürzeren F<sub>13</sub>-Fluorkette keinen ausgeprägten Übergangsbereich mit Bildung von dimeren Assoziaten aufweisen (vergleiche Abb. 6.6), liegt darin, daß diese aufgrund des um zwei CF<sub>2</sub>-Einheiten längeren Fluorrests einen weitaus größeren hydrophoben Charakter besitzen. Daraus resultiert eine größere Oberflächenaktivität und eine damit verbundene erheblich stärkere Tendenz zur Adsorption an die Grenzfläche Wasser/Luft, so daß die Verbindungen der Reihe PEO-F<sub>17</sub> sich vollständig solange an die Oberfläche anlagern bis die Grenzfläche komplett abgesättigt ist und anschließend Mizellen ausbilden.

Die Oberflächenspannungsmessungen und die Aufnahme der  $\sigma/\log c$ -Isothermen zeigen, daß bereits eine vergleichsweise geringe Variation der Länge der Perfluoralkylkette um zwei CF<sub>2</sub>-Einheiten eine grundlegende Änderung des Assoziationsverhaltens der Fluor-Blocksysteme in der Subphase zur Folge hat. Dadurch wird deutlich, daß die hydrophobe Struktureinheit einen wesentlich größeren Einfluß auf das Aggregationsverhalten in der Subphase hat als der hydrophile Strukturbaustein. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus Kap. 6.1.1.2.3, in welchem aufgezeigt wurde, daß die cmc in erster Linie von der Größe des hydrophoben Blockes abhängt und in geringerem Maße von den hydrophilen Strukturelementen [55].

In diesem Abschnitt konnte durch das vorgestellte Assoziationsmodell der charakteristische Kurvenverlauf der  $\sigma/\log c$ -Isothermen der Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>13</sub> durch die Ausbildung von dimeren Assoziaten ab einer Konzentration  $c_1$  zurückgeführt werden. Nach dem postulierten Modell werden erst ab dem zweiten Abknicken der Kurve (im Bereich der konstanten Oberflächenspannung der Region III) Mizellen gebildet werden.

An dieser Stelle soll bereits daraufhin gewiesen werden, daß im folgenden Kapitel über eine Bestimmung der cmc durch die Fluoreszenz-Methode untersucht werden soll, ob das Assoziationsmodell verifiziert werden kann. Diese Methode zur Bestimmung der cmc untersucht dabei die Bildung von Mizellen direkt in der Subphase, wobei jedoch entsprechend niedermolekulare Assoziate nicht detektiert werden können. Aus diesem Grund würde ein über die Fluoreszenz-Methode ermittelter Wert für die cmc, welcher im Konzentrationsbereich des zweiten Abknickens der  $\sigma/\log c$ -Isothermen liegt, eine Bestätigung dafür sein, daß sich Mizellen erst in der Region III bilden und daß die Moleküle ab dem ersten Abknicken der Kurve bei  $c_1$  noch nicht zu Mizellen sondern zu niedermolekularen (dimeren) Assoziaten aggregieren.

### 6.1.1.3 Vergleich der Fluor-Block- und Fluor-Pfropfsysteme mit dem Siloxan-Kammpolymer

Da die Oberflächenspannungswerte der wässrigen Lösungen der Fluor-Pfropfpolymer stark zeitabhängig waren und dadurch einer großen Schwankung unterlagen, konnten diese Systeme nicht im Rahmen der statischen Methode der Oberflächenspannungsmessung untersucht werden. Deshalb wurde die cmc der Fluor-Pfropfsysteme über die Fluoreszenzmethode (siehe Kap.6.1.3.3) und das oberflächenaktive Verhalten mittels der dynamischen Oberflächenspannungsmessung untersucht (siehe Kap.6.1.2.3).

Aus diesem Grund und da zudem auch die cmc der Fluor-Blocksysteme fluoreszenzspektroskopisch ermittelt werden sollte, wird an dieser Stelle für die vergleichende Diskussion der oberflächenphysikalischen Parameter der Fluor-Block- und -Pfropfsysteme mit dem Siloxan-Kammpolymer auf das entsprechende Kapitel der Fluoreszenzspektroskopie verwiesen (siehe Kap. 6.1.2.4).

### 6.1.1.4 Zusammenfassung Statische Oberflächenspannungsmessung

Mittels statischen Oberflächenspannungsmessungen konnten bei den synthetisierten Fluor-Blocksystemen charakteristische Einflüsse sowohl des hydrophilen als auch des hydrophoben Blocks auf das Adsorptionsverhalten an der Grenzfläche Wasser/Luft bzw. auf das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung festgestellt werden.

So zeigt die Adsorption an die Oberfläche, welche über die Oberflächenaktivität  $\Pi$  und den Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe A untersucht wurde, in erster Linie eine starke Abhängigkeit des hydrophilen Blocks, in der Weise, daß mit zunehmender Größe des hydrophilen Blocks die Oberflächenaktivität  $\Pi$  sinkt und der Platzbedarf der Kopfgruppe steigt.

Das Aggregationsverhalten in der wässrigen Subphase zeigt hingegen einen signifikanten Einfluß des hydrophoben Fluorrests. Zum einen erfolgt die Mizellbildung in der Reihe der Fluor-Blocksysteme mit der längeren  $F_{17}$ -Fluorkette bereits bei wesentlich geringeren Konzentrationen im Vergleich zu den Verbindungen mit dem kürzeren  $F_{13}$ -Fluorrest. Und zum anderen wurde bei den Verbindungen Polyether- $F_{13}$  mit der kürzeren Fluorkette die Bildung von niedermolekularen Assoziaten (Dimeren) vor der cmc, d.h. vor der Ausbildung von Mizellen, beobachtet.

Aufgrund einer starken Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung der wässrigen Lösung der Fluor-Pfropfsysteme konnten diese mittels der statischen Methode im Rahmen dieses Kapitels nicht untersucht werden.



## 6.1.2 Untersuchung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) durch Fluoreszenz-Spektroskopie

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt, sollte die kritische Mizellbildungskonzentration cmc über die Fluoreszenz-Spektroskopie als einer alternativen Methode neben der Oberflächenspannungsmessung ermittelt werden. Diese Methode bietet die Möglichkeit, die Bildung von Mizellen direkt in der Subphase zu untersuchen und nicht wie bei der Oberflächenspannungsmessung indirekt über Veränderungen an der Oberfläche, wobei die Fluoreszenz-Methode nur Mizellen und keine niedermolekularen Assoziate detektiert.

Dadurch wird es möglich, über die fluoreszenzspektroskopisch ermittelten cmc-Werte, das in Kap. 6.1.1.2.4 für die Fluor-Blocksysteme mit dem kürzeren F<sub>13</sub>-Fluorrest postulierte Assoziationsmodell zu überprüfen. Ebenfalls sollte dabei der Einfluß des hydrophilen Blocks auf die über das Fluoreszenz-Verfahren ermittelten cmc-Werte untersucht werden, da dieser Einfluß bei den durch Oberflächenspannungsmessungen ermittelten cmc-Werten einen der Theorie entgegengesetzten Trend für die cmc aufzeigte (siehe Kap. 6.1.1.2.3).

Mit der Fluoreszenz-Methode sollte weiter die cmc der Fluor-Pfropfpolymere bestimmt werden, da eine Ermittlung über die Messung der statischen Oberflächenspannung nicht möglich war (siehe Kap. 6.1.1.3).

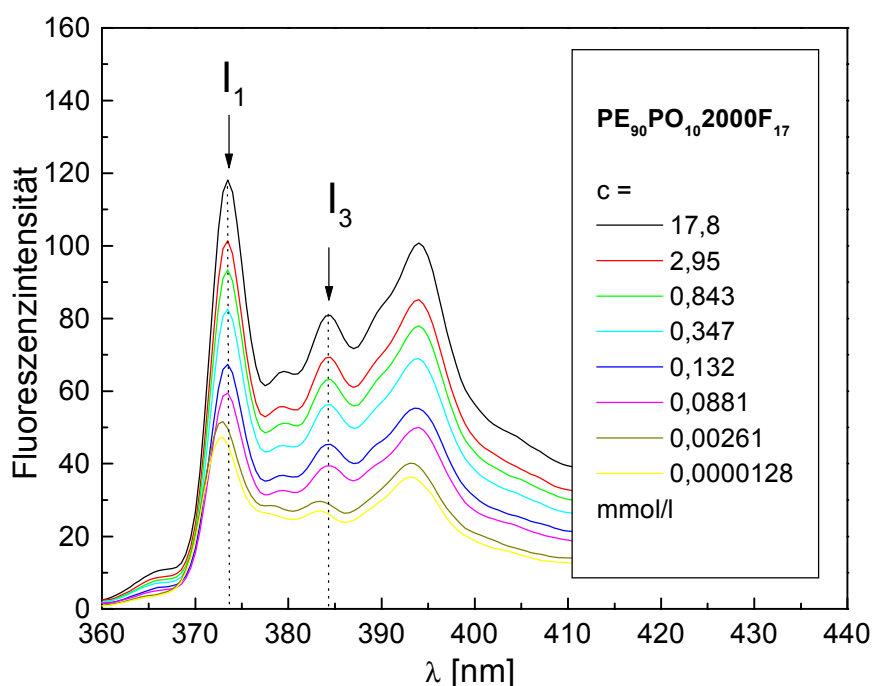
Am Ende dieses Kapitels werden anschließend zusammenfassend sämtliche oberflächenphysikalischen Parameter der synthetisierten Fluor-Block- bzw. -Pfropfsystemen mit dem Siloxan-Kammpolymer vergleichend diskutiert.

Bevor in den folgenden Kapiteln die Ergebnisse im einzelnen vorgestellt werden sollen zunächst die Grundlagen der Bestimmung der cmc über die Fluoreszenz-Spektroskopie erläutert werden.

### 6.1.2.1 Beschreibung der Methode

Die kritische Mizellbildungskonzentration cmc, ab welcher amphipolare Moleküle in der Subphase Mizellen bilden, kann anhand einer abrupten Änderung von verschiedenen physikalischen Größen erfaßt werden wie z.B. der Oberflächenspannung (siehe Kap. 6.1.1), der Leitfähigkeit [80], den Lichtstreuungseigenschaften [81] oder nach Zugabe eines Fluoreszenzfarbstoffes über die sich ändernde Fluoreszenz, wie im Folgenden näher erläutert wird.

Die fluoreszenzspektroskopische Bestimmung der cmc erfolgt über die Aufnahme von Fluoreszenzemissionsspektren von Pyren als Fluoreszenzfarbstoff in wässrigen Tensidlösungen verschiedener Konzentrationen. Dabei macht man sich zu nutze, daß Pyren eine charakteristische Feinstruktur seines Fluoreszenzspektrums in Lösung besitzt [82,83]. Wie von Kalyanasundaram *et al.* gezeigt wurde, ist die Schwingungsfeinstruktur stark abhängig von der Polarität der Umgebung des Pyrens. Abb. 6.8 zeigt das Fluoreszenzemissionsspektrum von Pyren in Wasser bei variierenden Konzentrationen des Fluor-Blocksystems  $\text{PE}_{90}\text{PO}_{10}\text{2000F}_{17}$ .



**Abb. 6.8:** Fluoreszenzemissionsspektrum von Pyren in wässrigen Lösungen der Verbindung  $\text{PE}_{90}\text{PO}_{10}\text{2000F}_{17}$  bei verschiedenen Konzentrationen; Anregungswellenlänge  $\lambda_{em} = 336\text{nm}$ ;  $c(\text{Pyren}) = 4,9 \cdot 10^{-7}\text{mol/l}$

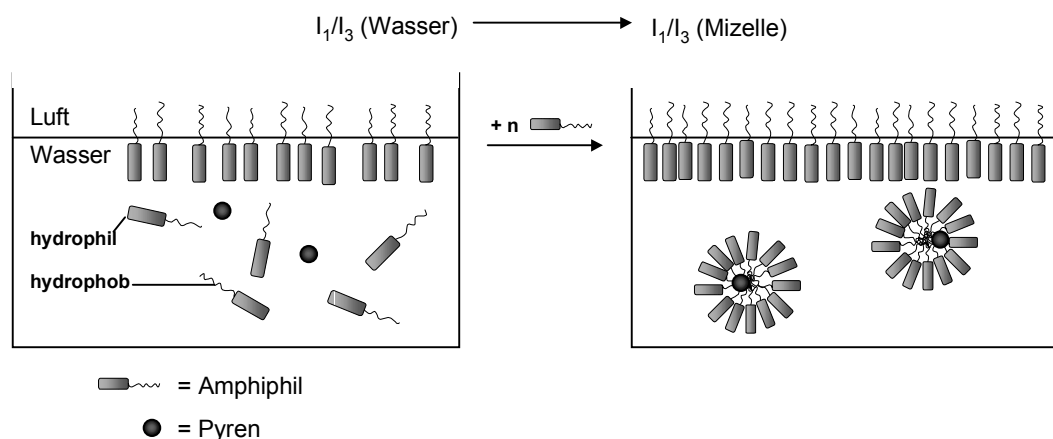
Aus Abb. 6.8 kann man erkennen, daß eine Erhöhung der Konzentration des amphipolaren Polymers zum einen eine Erhöhung der Gesamtintensität des Fluoreszenzspektrums und zum anderen auch eine veränderte Feinstruktur bezüglich des Verhältnisses der Intensitäten der Peaks  $I_1$  zu  $I_3$  zur Folge hat.

Der erste Peak des Fluoreszenzspektrums  $I_1$  bei 373nm entspricht dem Übergang aus dem Vibrationsgrundzustand des elektronisch angeregten Singulett-niveaus ( $S_1$ ) in den Vibrationsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes ( $S_0$ ), welcher eigentlich symmetrieverboten ist. Bei vielen aromatischen Verbindungen ist dieses Verbot in polaren Lösungsmitteln jedoch

teilweise aufgehoben (Ham-Effekt) [84] und seine Intensität steigt im Verhältnis zu den anderen Peaks des Spektrums. Der Peak  $I_3$  bei 383nm hingegen ist nicht symmetrieverboten und daher weitgehend unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Dies hat zur Folge, daß das Verhältnis  $I_1/I_3$  der beiden Peaks stark abhängig ist von der Lösungsmittelpolarität. So variieren die  $I_1/I_3$ -Werte von 1,9 für Wasser bis zu ungefähr 0,5 für unpolare Lösungsmittel wie Hexan.

Das Verhältnis  $I_1/I_3$  stellt somit ein Maß für die Polarität des Mediums dar, welches die Pyrenmoleküle umgibt. Diese Abhängigkeit bildet die Grundlage der von Wilhelm *et al.* entwickelten Methode zur Bestimmung der cmc mittels Fluoreszenz-Spektroskopie [85].

Durch Fluoreszenzspektren von wässrigen Tensidlösungen steigender Konzentration, in welche Pyren in einer Konzentration knapp unterhalb der Sättigungskonzentration ( $c = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ) vorliegt, kann man über ein signifikantes Absinken des ermittelten Verhältnisses  $I_1/I_3$  aufgrund der Mizellbildung die cmc bestimmen. Die Veränderung des Verhältnisses  $I_1/I_3$  korreliert dabei mit dem Aggregationsverhalten des Amphiphils in der wässrigen Subphase, welches schematisch in Abb. 6.9 dargestellt ist.

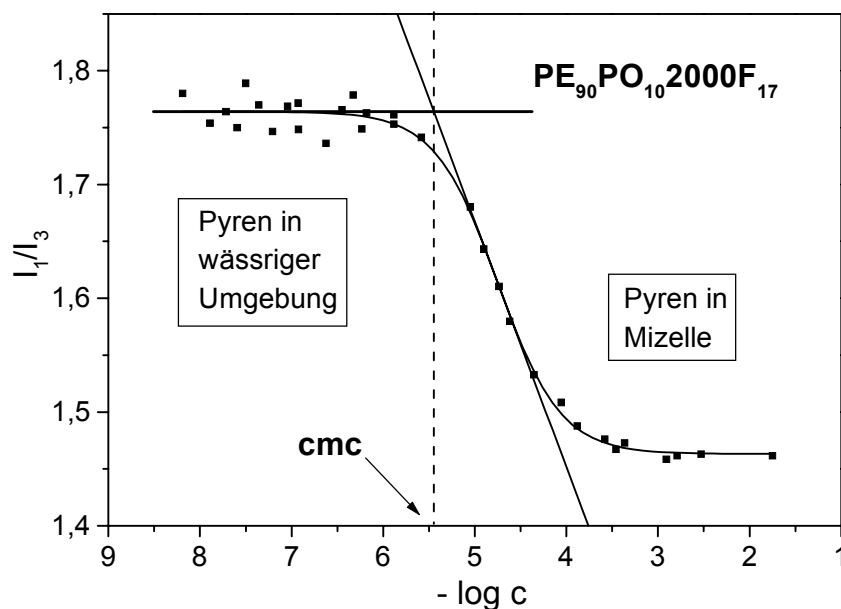


**Abb. 6.9:** Darstellung des Einflusses der Mizellbildung der amphiphilen Polymere auf das Verhältnis  $I_1/I_3$  des Fluoreszenzemissionsspektrums von Pyren;  $c(\text{Pyren}) = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  (Sättigungskonzentration)

Bei geringen Konzentrationen unterhalb der cmc adsorbieren die amphiphilen Moleküle an die Oberfläche und sind monomer in der Subphase gelöst. Pyren, welches knapp unterhalb seiner Sättigungskonzentration vorliegt, ist ebenfalls in der wässrigen Subphase gelöst, so daß das Verhältnis  $I_1/I_3$  von der das Pyrenmolekül umgebenden sehr polaren Umgebung des Wassers geprägt ist. Wird nun die Amphiphilkonzentration erhöht, bilden sich nach

Absättigung der Oberfläche in der Subphase Mizellen aus. Pyren als stark unpolarer, aromatischer Kohlenwasserstoff ist bestrebt aus der wässrigen Umgebung in das äußerst unpolare Innere der Mizelle zu gelangen, so daß das Verhältnis  $I_1/I_3$  von dieser nun sehr unpolaren Umgebung des Pyrens in der Mizelle beeinflusst wird.

Wird das Verhältnis  $I_1/I_3$  über die Konzentration des Amphiphils aufgetragen, wie in Abb. 6.10 für das Beispiel  $PE_{90}PO_{10}2000F_{17}$  dargestellt ist, kann man eine deutliche Änderung dieses Verhältnisses bei der Mizellbildung beobachten. Die Werte von  $I_1/I_3$  sinken von sehr hohen Werten ( $\sim 1,78$ ), welches der polaren wässrigen Umgebung des Pyrens entspricht, zu niedrigen Werten ( $\sim 1,48$ ), welche aus der unpolaren Umgebung in der Mizelle resultieren.



**Abb. 6.10:** Ermittlung der cmc aus der Auftragung des von der Polarität des Pyren umgebenden Mediums stark abhängige Verhältnis  $I_1/I_3$  über die Konzentration des Fluor-Blocksystems  $PE_{90}PO_{10}2000F_{17}$

Zur Auswertung wird zunächst eine sigmoidale Kurve durch alle Meßpunkte gelegt. Der Schnittpunkt einer Geraden durch den Wendepunkt dieser Kurve mit einer Horizontalen durch den Bereich geringer Amphiphilkonzentration markiert hierbei die Konzentration, bei welcher erstmals Mizellen gebildet werden, die cmc.

Die Fluoreszenz-Methode stellt somit eine Möglichkeit dar, die cmc direkt in der Subphase über Veränderungen der Pyrenfluoreszenz zu bestimmen. Dabei detektiert diese Methode ausschließlich das Entstehen von Mizellen in der Lösung und nicht bereits die Bildung von niedermolekularen Assoziaten vor der cmc. Diese sind im Vergleich zu den Mizellen nicht fluoreszenzaktiv, da sich die Pyrenmoleküle in das relativ kleine hydrophobe Innere der niedermolekularen Assoziate nicht einlagern können.

### **6.1.2.2 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Fluor-Blocksysteme**

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der fluoreszenzspektroskopischen Bestimmung der cmc der einseitig fluorierten Polyether vorgestellt. Es wurden sämtliche synthetisierten Fluor-Blocksysteme mittels Fluoreszenz-Spektroskopie (25°C) untersucht mit Ausnahme des Fluor-Blocksystems **PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000F<sub>13</sub>** sowie der ungereinigten Verbindungen aufgrund ihrer Wasserunlöslichkeit. Dabei steht zum einen ein Vergleich mit den cmc-Werten, welche über die Oberflächenspannungsmessungen (siehe Kap. 6.1.1.2) ermittelt wurden, im Vordergrund, um das Assoziationsmodell der Fluor-Blocksysteme mit dem kürzeren Fluorrest Polyether-F<sub>13</sub> zu überprüfen. Zum anderen soll an dieser Stelle noch einmal der Einfluß des hydrophilen Blockes auf die durch die Fluoreszenz-Methode ermittelten cmc-Werte untersucht werden.

#### **6.1.2.2.1 Vergleich der fluoreszenzspektroskopisch ermittelten cmc-Werte mit denjenigen aus den Oberflächenspannungsmessungen**

Ein Vergleich der cmc-Werte aus den Oberflächenspannungsmessungen mit den fluoreszenzspektroskopisch bestimmten, sollte Informationen über die Anwendbarkeit des in Kap.6.1.1.2.4 postulierten Assoziationsmodells liefern, mit welchem der ungewöhnliche Verlauf der  $\sigma/\log c$ -Isothermen der Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>13</sub> erklärt wurde. In Tab. 6.2 sind die über die Oberflächenspannung ermittelten Werte der cmc und  $c_1$ , welche das erste Abknicken der  $\sigma/\log c$ -Isothermen für die Reihe Polyether-F<sub>13</sub> repräsentiert, den fluoreszenzspektroskopisch bestimmten Werten der cmc gegenübergestellt.

**Tab. 6.2:** Vergleich der über die Oberflächenspannungsmessungen ermittelten Werte der  $cmc$  und  $c_1$  mit den fluoreszenzspektroskopisch bestimmten  $cmc$ -Werten

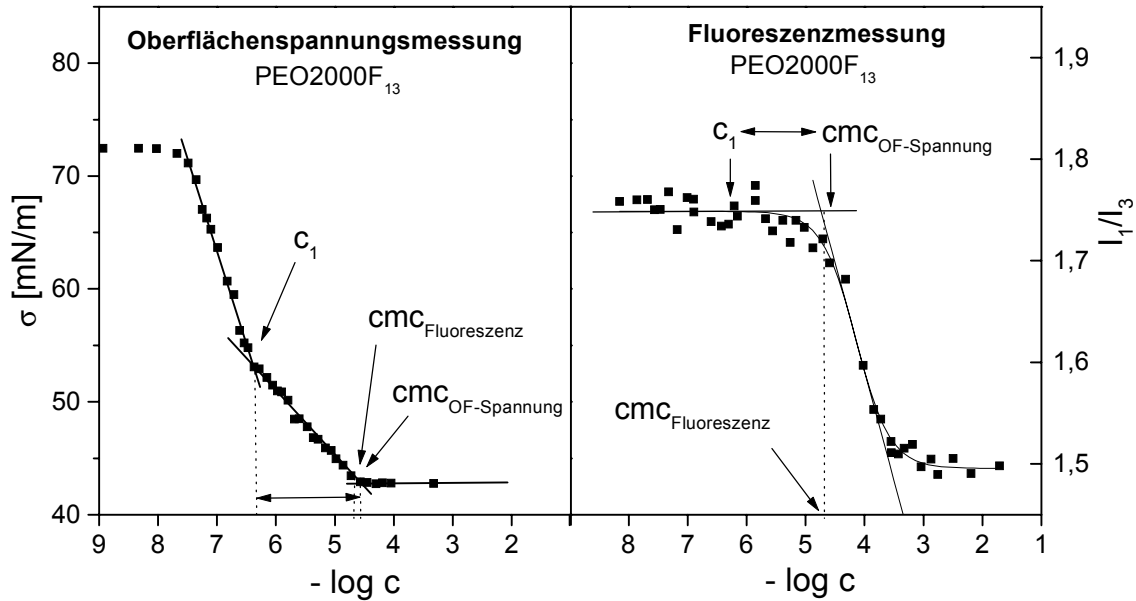
Verbindung	Oberflächenspannungsmessung		Fluoreszenzmessung $cmc$ [10 <sup>-6</sup> mol/l]
	$c_1$ [10 <sup>-6</sup> mol/l]	$cmc$ [10 <sup>-6</sup> mol/l]	
PEO900F <sub>17</sub>	-	1,56	3,68
PEO2000F <sub>17</sub>	-	1,11	4,78
PEO5000F <sub>17</sub>	-	0,64	7,24
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>17</sub>	-	1,31	3,80
PEO 900F <sub>13</sub>	0,62	12,17	14,49
PEO2000F <sub>13</sub>	0,39	23,74	18,62
PEO5000F <sub>13</sub>	<i>0,13<sup>a)</sup></i>	<i>24,75<sup>a)</sup></i>	29,65
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	0,19	14,17	12,30
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	0,38	11,41	9,79
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900F <sub>13</sub>	0,34	6,17	5,37

<sup>a)</sup> Die Werte aus den statischen Oberflächenspannungsmessungen sind aus den in Kap. 6.1.1.2 dargelegten Gründen nur als Anhaltspunkte für die  $cmc$  bzw.  $c_1$  zu sehen und sind deshalb in einer kleineren Schriftgröße und kursiv aufgeführt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus beiden Meßmethoden zunächst für die Fluor-Blocksysteme der Reihe Polyether-F<sub>13</sub> und anschließend für die mit dem längeren F<sub>17</sub>-Fluorrest funktionalisierten Polyether vergleichend diskutiert.

Ein Vergleich der in Tab. 6.2 dargestellten Konzentrationen für die Reihe Polyether-F<sub>13</sub> zeigt, daß die Wertepaare der fluoreszenzspektroskopisch bestimmten und der über die Oberflächenspannungsmessungen ermittelten  $cmc$  relativ gut übereinstimmen. Demgegenüber liegen die als  $c_1$  bestimmten Konzentrationen aus den Oberflächenspannungsmessungen um teilweise mehr als eine Zehnerpotenz unter den fluoreszenzspektroskopisch ermittelten  $cmc$ -Werten.

Dies wurde in Abb. 6.11 beispielhaft anhand der Verbindung **PEO2000F<sub>13</sub>** dargestellt. Die über beide Methoden ermittelten  $cmc$ -Werte sowie die Konzentration  $c_1$ , welche den Beginn des Übergangsbereichs repräsentiert, sind in den jeweiligen Meßdiagrammen der Oberflächenspannungs- sowie Fluoreszenzmessung gemeinsam dargestellt.



**Abb. 6.11:** Gemeinsame Darstellung der über beide Methoden ermittelten  $cmc$ -Werte samt der Konzentration  $c_1$  in den entsprechenden Meßkurven der Oberflächenspannungs- und Fluoreszenzmessung des Fluor-Blocksystems **PEO2000F<sub>13</sub>**

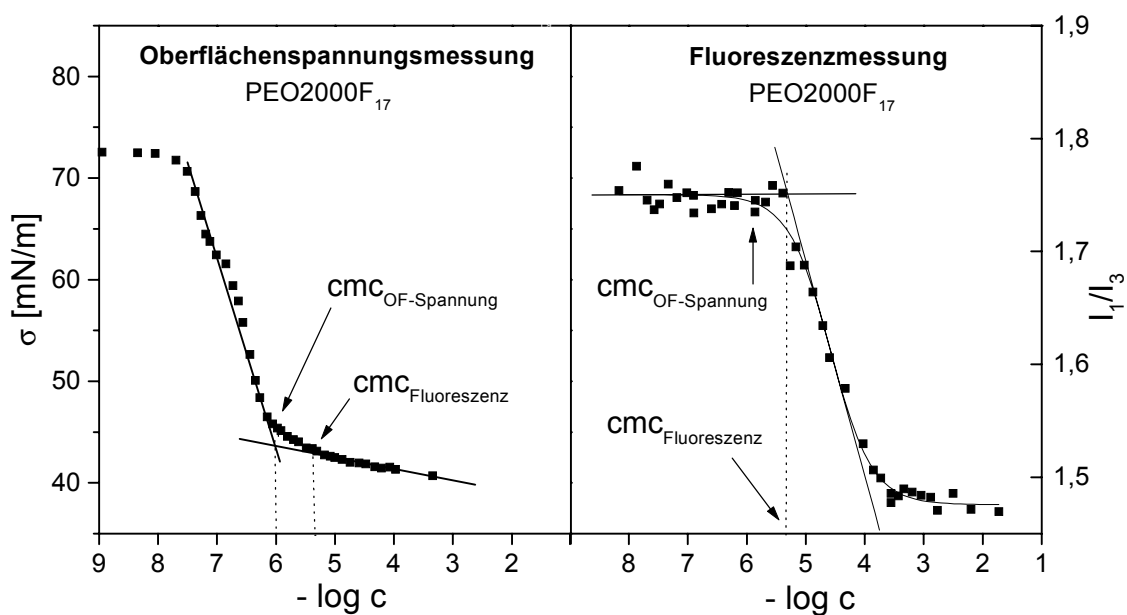
Betrachtet man zunächst, die  $\sigma/\log c$ -Isotherme der Oberflächenspannungsmessung (Graph links in Abb. 6.11) geht eindeutig hervor, daß die fluoreszenzspektroskopisch ermittelte  $cmc$  im beginnenden Bereich der konstanten Oberflächenspannung liegt und somit in sehr guter Weise mit der  $cmc$  aus der Oberflächenspannungsmessung übereinstimmt. Dies steht im Einklang mit dem Assoziationsmodell, welches die Bildung von Mizellen erst nach dem zweiten Abknicken der  $\sigma/\log c$ -Kurve beschreibt und die erste Änderung der Steigung auf das Auftreten von dimeren Assoziaten zurückführt. Daß sich ab dieser Konzentration  $c_1$  noch keine Mizellen bilden, geht auch eindeutig aus der Messkurve der Fluoreszenz-Methode (Graph rechts in Abb. 6.11) hervor. Im Bereich von  $c_1$  bis zur  $cmc$  repräsentiert das Verhältnis  $I_1/I_3$  mit  $\sim 1,78$  den hohen Wert einer polaren wässrigen Umgebung des Pyrens, da die der  $cmc$ -vorgelagerte Assoziatbildung nicht fluoreszenzaktiv ist. Der Wert für  $I_1/I_3$  beginnt erst nach dem Übergangsbereich der Assoziatbildung auf den tieferen Wert von  $\sim 1,48$  zu sinken, und detektiert damit die beginnende Mizellbildung.

Auf diese Weise konnte durch die fluoreszenzspektroskopische Bestimmung der  $cmc$  das postulierte Assoziationsmodell bestätigt und somit das Aggregationsverhalten der Polyether-F<sub>13</sub> durch die sich ergänzenden Untersuchungsmethoden aufgeklärt werden.

Nachdem zunächst die über die verschiedenen Methoden bestimmten  $cmc$ -Werte der Fluor-Blocksysteme mit dem kürzeren F<sub>13</sub>-Fluorrest besprochen wurden, sollen nun noch die  $cmc$ -

Werte der Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>17</sub> mit dem längeren Fluorrest aus Tab. 6.2 vergleichend diskutiert werden.

Aus Tab. 6.2 geht hervor, daß die fluoreszenzspektroskopisch ermittelten cmc-Werte aller Verbindungen Polyether-F<sub>17</sub> über den entsprechenden Werten aus den Oberflächenspannungsmessungen liegen. Dies ist in anhand des Beispiels der Verbindung **PEO2000F<sub>17</sub>** durch das Eintragen beider cmc-Werte der verschiedenen Methoden in die jeweilige Meßkurve graphisch dargestellt (Abb. 6.12).



**Abb. 6.12:** Gemeinsame Darstellung der über beide Methoden ermittelten cmc-Werte in den entsprechenden Meßkurven der Oberflächenspannungs- und Fluoreszenzmessung des Fluor-Blocksystems **PEO2000F<sub>17</sub>**

Bei diesen amphipolaren Polymeren wurde anhand der  $\sigma/\log c$ -Isothermen aus den Oberflächenspannungsmessungen (Graph links in Abb. 6.12) ein tensidchemisches Verhalten in erwarteter Weise festgestellt (Mizellbildung ab dem Abknicken der  $\sigma/\log c$ -Kurve in den Bereich konstanter Oberflächenspannung, keine der cmc-vorgelagerte Assoziatbildung) (siehe Kap. 6.1.1.2.4), so daß man eigentlich eine gute Übereinstimmung der cmc-Werte aus beiden Untersuchungsmethoden erwarten würde. Aus beiden Meßkurven in Abb. 6.12 ist nun allerdings zu erkennen, daß die Fluoreszenz-Methode im Vergleich zur Oberflächenspannungsmessung die Mizellbildung erst zu einem etwas späteren Zeitpunkt detektiert. Diese Diskrepanz läßt sich auf die unterschiedliche Detektion der cmc durch die beiden Methoden zurückführen. Bei der Oberflächenspannungs-Methode wird die cmc über die Belegung der



Grenzfläche Luft/Wasser (Messung der Oberflächenspannung) bestimmt. Somit werden die Veränderungen in der Subphase nur indirekt über die Veränderungen an der Oberfläche bestimmt. Damit wird der ermittelte Wert der cmc nicht nur abhängig von Aggregationsvorgängen in der Lösung sondern auch von Adsorptionsvorgängen an der Grenzfläche. Die fluoreszenzspektroskopisch bestimmten Werte der cmc hingegen sind von solchen Vorgängen unabhängig, da die Fluoreszenz-Methode die Mizellbildung direkt in der Subphase detektiert.

Daß die methodenabhängigen cmc-Werte in allen Fällen aus der Oberflächenspannungsmessung kleiner sind als im Vergleich zu den fluoreszenzspektroskopisch ermittelten, läßt sich mit folgendem Bild erklären: Bei der Oberflächenspannungsmessung wird die cmc als der Zeitpunkt detektiert, ab welchem die Grenzfläche abgesättigt ist und die Oberflächenspannung als Folge konstante Werte annimmt. Aus diesem Grunde ist es möglich daß ab diesem Zeitpunkt zwar aufgrund der Vorgänge an der Oberfläche die cmc detektiert wird, daß jedoch die Mizellbildung in der Lösung erst zu einem späteren Zeitpunkt eintritt. Einen Hinweis für die Richtigkeit dieses Erklärungsansatzes liefert ein genauerer Vergleich der cmc-Werte der Verbindungen Polyether-F<sub>17</sub> in Tab. 6.2. Es ist deutlich zu erkennen, daß die beschriebene Diskrepanz zwischen beiden Methoden in der Richtung ansteigt, in welcher auch der hydrophile Block und damit der Platzbedarf der Fluor-Blocksysteme an der Oberfläche größer wird. So ist der über die Oberflächenspannung ermittelte cmc-Wert für **PEO900F<sub>17</sub>** nur ungefähr um den Faktor 2,4 bei **PEO5000F<sub>17</sub>** jedoch um über den Faktor zehn geringer als der entsprechende fluoreszenzspektroskopisch ermittelte Wert.

Aus den oben dargelegten Gründen wird das Mizellbildungsverhalten der amphipolaren Fluor-Blocksysteme folglich genauer durch die fluoreszenzspektroskopischen cmc-Werte beschrieben. Einen Hinweis darauf zeigte sich bereits, als bei den über die Oberflächenspannungsmessung ermittelten cmc-Werten der Fluor-Blocksysteme der Reihe Polyether-F<sub>17</sub> ein der Theorie widersprechender Einfluß des hydrophilen Blocks auf die cmc gefunden wurde. Aus diesem Grunde soll im folgenden Kapitel der Einfluß der hydrophilen Strukturbausteine auf die fluoreszenzspektroskopisch bestimmten cmc-Werte untersucht werden. Da diese wie oben beschrieben die Mizellbildung in einer exakteren Weise beschreiben, sollte man eine der Theorie entsprechende Abhängigkeit finden.

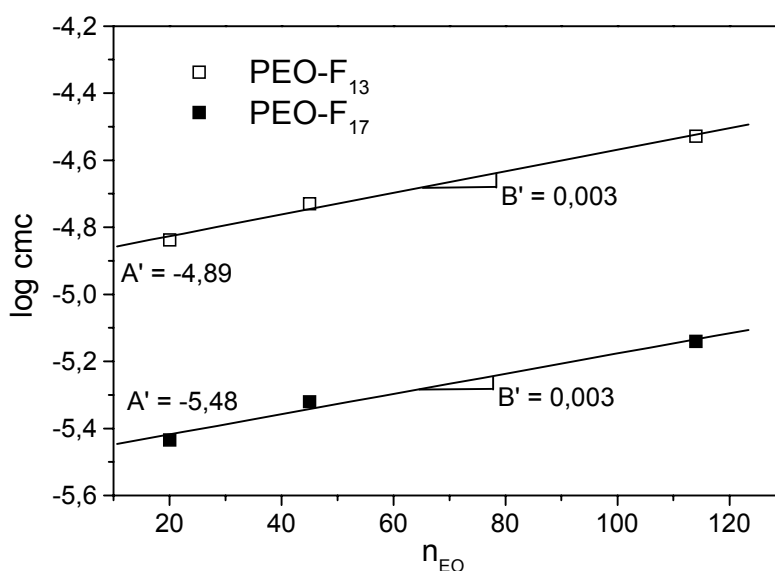
### 6.1.2.2 Einfluß des hydrophilen Blockes auf die cmc

Wie bereits in Kap. 6.1.1.2.3 beschrieben wurde, gilt bei nichtionischen Tensiden für die Abhängigkeit der cmc von der Größe des hydrophilen Blocks folgende Beziehung (Gl. 6.10),

$$\log \text{cmc} = A' + B' n_{\text{EO}} \quad (\text{Gl. 6.10})$$

wobei die cmc in mol/l ausgedrückt ist,  $n_{\text{EO}}$  die Anzahl der Etyhlenoxideinheiten und  $A'$  eine von der Art des hydrophoben Blocks abhängige Konstante beschreibt; die Steigung  $B'$  stellt ein Maß für das Ansteigen der cmc bei wachsendem  $n_{\text{EO}}$  dar [54,55,70]. Diese Beziehung verdeutlicht den thermodynamischen Zusammenhang (siehe Kap. 6.1.1.2.3), daß bei größer werdendem hydrophilem Block die cmc für amphipolare Moleküle mit einem konstanten hydrophoben Block steigende Werte annimmt.

Um diesen Zusammenhang für die fluoreszenzspektroskopisch ermittelten cmc-Werte für beide Reihen der Fluor-Blocksysteme PEO-F<sub>13</sub> und PEO-F<sub>17</sub> zu untersuchen, wurden die entsprechenden Wertepaare logarithmisch über die Anzahl der Etyhlenoxideinheiten  $n_{\text{EO}}$  aufgetragen (Abb. 6.13).



**Abb. 6.13:** Logarithmische Auftragung der cmc über der Anzahl der Etyhlenoxideinheiten  $n_{\text{EO}}$  des hydrophilen Blocks der Fluor-Blocksysteme beider Reihen PEO-F<sub>13</sub> und PEO-F<sub>17</sub>

Aus Abb. 6.13 ist zu erkennen, daß der Logarithmus der cmc in beiden Reihen gleichermaßen in der erwarteten und theoriekonformen Art und Weise bei steigendem  $n_{EO}$  linear wächst. Die Steigung  $B'$  beider  $\log(\text{cmc})/n_{EO}$ -Kurven besitzt dabei mit 0,003 dieselbe Größe, wodurch hervorgeht, daß sich die cmc in beiden Reihen (PEO-F<sub>13</sub> und PEO-F<sub>17</sub>) in gleichem Maße mit steigendem  $n_{EO}$  entwickelt. Die übereinstimmenden Werte der Steigung  $B'$  stehen im Einklang mit Beispielen von anderen nichtionischen Tensiden, bei welchen ebenfalls beobachtet wurde, daß für nichtionischen Tensiden die Anzahl der Ethylenoxidgruppen denselben Einfluß auf die cmc hat unabhängig von der Natur des hydrophoben Blocks [54,55,70].

Durch einen Vergleich der Lage beider Geraden bzw. des y-Achsenabschnittes  $A'$ , welcher laut Gl. 6.10 von der Art des hydrophoben Blocks abhängig ist, kann man aus Abb. 6.13 darüber hinaus auch noch den Einfluß der Länge der hydrophoben Fluorkette erkennen. Die cmc-Werte der Reihe PEO-F<sub>17</sub> liegen mit einem y-Achsenabschnitt von -5,48 im Vergleich zu -4,89 für die Verbindungen PEO-F<sub>13</sub> deutlich unter den Werten der Reihe mit dem kürzeren F<sub>13</sub>-Fluorrest. Dies stimmt sehr gut mit dem in Kap. 6.1.1.2.3 bereits dargelegten thermodynamischen Hintergrund überein, daß ein größerer hydrophober Block bei gleicher hydrophiler Kopfgruppe eine geringere cmc bewirkt [55].

In diesem Abschnitt konnte somit gezeigt werden, daß die fluoreszenzspektroskopisch ermittelte cmc sowohl für den hydrophilen als auch den hydrophoben Block die entsprechenden thermodynamischen Abhängigkeiten für beide Reihen PEO-F<sub>13</sub> und PEO-F<sub>17</sub> aufweist. Damit kann der Einfluß des hydrophilen Blocks auf die cmc aus den Oberflächenspannungsmessungen für die Reihe PEO-F<sub>17</sub>, welcher der Theorie entgegengesetzt verlief, auf die Methodenabhängigkeit der Ermittlung der cmc zurückgeführt werden.

In einer Zusammenfassung der Kap. 6.1.1 und 6.1.2 kann abschließend festgestellt werden, daß die Fluoreszenz-Methode durch die direkte Detektion der Mizellbildung in der Subphase diese in einer exakteren Weise beschreibt als die Oberflächenspannungsmessung aufgrund ihrer indirekten Meßmethode.

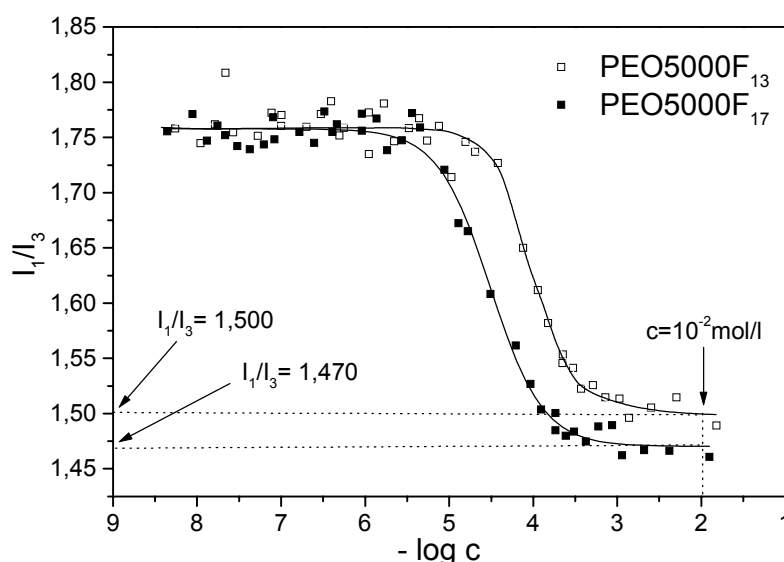
### 6.1.2.2.3 Betrachtung des Verhältnisses $I_1/I_3$

Wie in der Beschreibung der Fluoreszenz-Methode in Kap. 6.1.2.1 bereits dargelegt wurde, stellt das Verhältnis  $I_1/I_3$  der Intensität des ersten und des dritten Peaks des Fluoreszenz-emissionsspektrums von Pyren ein Maß für die Polarität des umgebenden Mediums dar. Anhand des Wertes des Verhältnisses  $I_1/I_3$  kann somit die Polarität im Inneren der Mizelle abgeschätzt werden, wodurch gegebenenfalls qualitative Aussagen über die Struktur der Mizelle getroffen werden können.

Für beide Reihen PEO- $F_{13}$  und PEO- $F_{17}$  wurde das Verhältnis  $I_1/I_3$  bei einer konstanten Konzentration  $c = 10^{-2}$  mol/l ( $>cmc$ ) bestimmt (siehe Abb. 6.14) und in Tab. 6.3 zusammengefaßt.

**Tab. 6.3:** Gegenüberstellung der Verhältnisse  $I_1/I_3$  aus den Fluoreszenz-emissionsspektren der Verbindungen PEO- $F_x$  bei einer Konzentration an amphipolarem Polymer von  $c = 10^{-2}$  mol/l

Reihe	$I_1/I_3$ bei $c = 10^{-2}$ mol/l			$I_1/I_3$ Durchschnitt
	PEO900F <sub>x</sub>	PEO2000F <sub>x</sub>	PEO5000F <sub>x</sub>	
PEO- $F_{13}$	1,481	1,496	1,500	1,492
PEO- $F_{17}$	1,465	1,475	1,470	1,470



**Abb. 6.14:** Gegenüberstellung der  $I_1/I_3$ -Kurven der Fluor-Blocksysteme PEO5000F<sub>13</sub> und PEO5000F<sub>17</sub> und Ermittlung des Verhältnisses  $I_1/I_3$  bei  $c = 10^{-2}$  mol/l

Aus Tab. 6.3 ist ersichtlich, daß die  $I_1/I_3$ -Werte hauptsächlich von der Länge des Fluorrestes beeinflußt werden und nur in geringerem Maße von der Länge des hydrophoben Blockes. So liegen die  $I_1/I_3$ -Werte der Reihe PEO- $F_{17}$  durchschnittlich mit 1,470 höher als die entsprechenden Werte der Reihe PEO- $F_{13}$  mit 1,492 im Durchschnitt. Dieser Befund ist in Abb. 6.14 graphisch für das Verbindungspaar **PEO5000F<sub>13</sub>** und **PEO5000F<sub>17</sub>** dargestellt. Man kann erkennen, daß bei geringen Konzentrationen an amphipolarem Polymer ( $c < c_{mc}$ ) beide Verbindungen ein Verhältnis  $I_1/I_3$  von  $\sim 1,78$  als Startwert besitzt, welches die wässrige (polare) Umgebung der Pyrenmoleküle reflektiert. Beginnen sich bei steigender Konzentration ab der  $c_{mc}$  Mizellen zu bilden, wandert Pyren in das unpolare Innere der sich bildenden Mizellen, wodurch der Wert für  $I_1/I_3$  sinkt, jedoch für die Verbindung mit dem längeren  $F_{17}$ -Fluorrest auf einen tieferen Wert. Daraus kann man schließen, daß die Umgebung im Inneren der Mizelle, welche von Pyren wahrgenommen wird, für die Verbindung der Reihe mit der längeren  $F_{17}$ -Fluorkette unpolarer sein muß. Dies kann darin begründet sein, daß die um zwei  $CF_2$ -Einheiten längeren Fluorketten einerseits einen höheren hydrophoben Charakter besitzen und daß sie sich andererseits dadurch auch dichter im Inneren der Mizelle anordnen können. Als Folge resultiert eine unpolare Umgebung als im Vergleich zu den Verbindungen mit dem kürzeren  $F_{13}$ -Fluorrest.

Vergleicht man nun die  $I_1/I_3$ -Werte innerhalb einer Reihe mit konstantem Fluorrest, kann man vor allem bei den Verbindungen PEO- $F_{13}$  ein Ansteigen dieses Wertes bei zunehmender PEO-Kettenlänge erkennen. Diesen Effekt kann man auf den in derselben Richtung zunehmenden Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe zurückführen. Dadurch können sich die amphipolaren Moleküle mit kürzeren PEO-Ketten kompakter in der äußeren Hülle der Mizelle anordnen, wodurch sich gleichermaßen im Inneren der Mizelle eine größere Anzahl an Fluorketten in geordneter Weise zusammenlagern können, was in einer stärker unpolaren Umgebung resultiert [86,87].

### 6.1.2.3 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Fluor-Pfropf-systeme

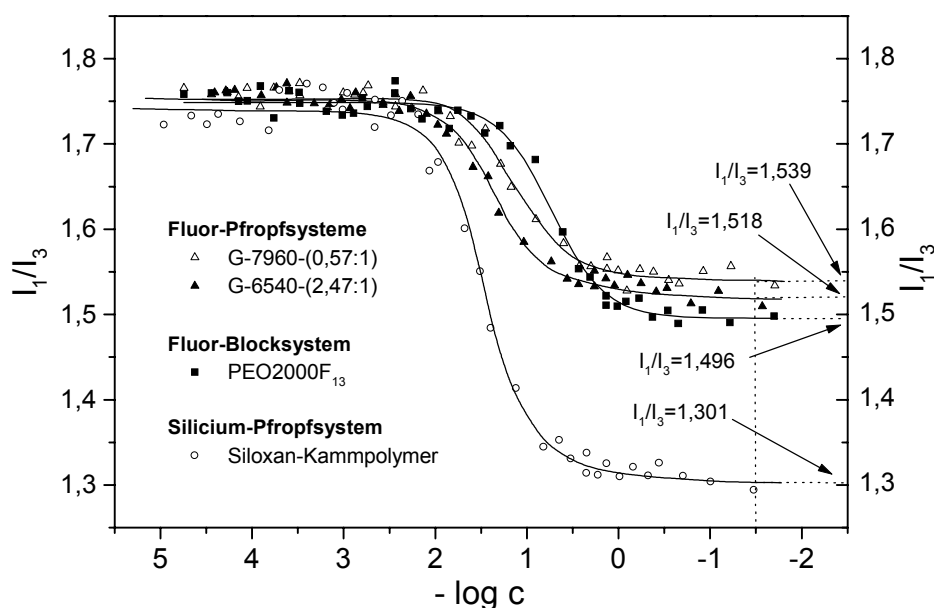
Aufgrund der starken Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung konnten die Fluor-Pfropfpolymere PPfOMA-graft-PEO mittels der statischen Methode der Oberflächenspannungsmessungen nicht untersucht werden (siehe Kap. 6.1.1.3), so daß die cmc der Pfropfsysteme auf diesem Wege nicht bestimmt werden konnte. Aus diesem Grunde sollte im Rahmen dieses Kapitels die cmc der Pfropfcopolymere PPfOMA-graft-PEO fluoreszenzspektroskopisch ermittelt werden, wodurch erneut der Vorteil der Fluoreszenz-Methode zur Bestimmung der cmc deutlich wird. So ist durch die direkte fluoreszenzspektroskopische Detektion der Mizellbildung in der Subphase, eine Bestimmung der cmc von Systemen möglich, welche aufgrund von dynamischen Prozessen an der Oberfläche Wasser/Luft mittels der Methode der statischen Oberflächenspannungsmessung nicht untersucht werden können. In Tab. 6.4 sind die bei 25°C fluoreszenzspektroskopisch ermittelten Daten der Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO zusammengefaßt.

**Tab. 6.4:** Zusammenstellung der fluoreszenzspektroskopischen Daten der cmc und des Verhältnisses  $I_1/I_3$  der Pfropfcopolymere PPfOMA-graft-PEO (G-M<sub>n</sub>-(PfOMA:PEO))

Verbindung G-M <sub>n</sub> -(PfOMA:PEO)	cmc [10 <sup>-2</sup> g/l]	I <sub>1</sub> /I <sub>3</sub> bei c = 30 g/l
G-7960-(0,57:1)	2,00	1,539
G-6540-(2,47:1)	1,48	1,518

Die cmc der Fluor-Pfropfsysteme in Tab. 6.4 spiegelt denselben Einfluß der hydrophoben Struktureinheiten auf die cmc wider, daß sich bei zunehmendem hydrophoben Charakter die cmc zu tieferen Werten verschiebt, wie es bereits bei den Fluor-Blocksystemen beobachtet wurde (siehe Kap. 6.1.1.2.3 und Kap.6.1.2.2.2). So sinkt die cmc von 2,00·10<sup>-2</sup>g/l für das Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)**, welches mit einem Verhältnis des hydrophoben Rückgrats zu den PEO-Pfropfästen von 0,57:1 die hydrophilere Pfropfverbindung darstellt, mit 1,07·10<sup>-2</sup>g/l für das Pfropfpolymer **G-6540-(2,47:1)** mit dem größeren Anteil der hydrophoben Struktureinheiten auf einen tieferen Wert ab.

Abb. 6.15 zeigt die fluoreszenzspektroskopisch ermittelten  $I_1/I_3$ -Kurven der beiden Fluor-Pfropfsysteme, eines Fluor-Blocksystems und des Siloxan-Kammpolymers. Als Fluor-Blocksystem wurde **PEO2000F<sub>13</sub>** aus der Reihe PEO-F<sub>13</sub> für die gemeinsame Darstellung ausgewählt, da diese Verbindungsreihe aus derselben hydrophoben Struktureinheit wie die Fluor-Pfropfsysteme aufgebaut ist (C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-Fluorkette) und da **PEO2000F<sub>13</sub>** mit seinem  $I_1/I_3$ -Wert von 1,496 nahe an den durchschnittlichen Wert für die Reihe PEO-F<sub>13</sub> mit 1,492 kommt (siehe Tab. 6.3 in Kap. 6.1.2.2.3).



**Abb. 6.15:**  $I_1/I_3$ -Kurven der Fluoreszenzmessungen der beiden Fluor-Pfropfsysteme **G-7960-(0,57:1)** und **G-6540-(2,47:1)**, des Fluor-Blocksystems **PEO2000F<sub>13</sub>** sowie des Siloxan-Kammpolymers mit den bei  $c = 30\text{g/l}$  ermittelten Verhältnissen  $I_1/I_3$

Das Verhältnis  $I_1/I_3$ , welches ein Maß für die Polarität der von Pyren wahrgenommenen Umgebung ist, liegt bei beiden Fluor-Pfropfcopolymeren über dem Wert von  $I_1/I_3$  des in Abb. 6.15 beispielhaft dargestellten Fluor-Blocksystems **PEO2000F<sub>13</sub>** (1,496) sowie über dem Durchschnittswert der Reihe PEO-F<sub>13</sub> (1,492). Aus dem größeren Wert des Verhältnisses  $I_1/I_3$  der Fluor-Pfropfcopolymeren kann man ableiten, daß das Innere der Mizelle der Fluor-Pfropfsysteme im Vergleich zu den Fluor-Blocksystemen einen unpolaren Charakter aufweist. Dies gibt einen Hinweis darauf, daß die Fluor-Pfropfsysteme aufgrund ihrer statistischen Anordnung der hydrophilen und hydrophoben Strukturelemente entlang der

Molekülachse sich nicht derart dicht in der Mizelle anordnen können, wie es bei den Verbindungen PEO-F<sub>13</sub> aufgrund der kompakteren Blockstruktur möglich ist. Bemerkenswert ist, daß das Verhältnis I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub> des Siloxan-Kammpolymers mit 1,301 deutlich unter den Werten der Fluor-Pfropfsysteme sowie des Fluor-Blocksystems liegt. Das bedeutet, daß die von Pyren wahrgenommene Umgebung im Inneren der Micellen des Siloxan-Kammpolymers (PDMS-Ketten) weitaus unpolarer sein muß als bei den fluorhaltigen Amphiphilen.

Die fluoreszenzspektroskopisch ermittelten cmc-Werte aller amphipolaren Polymere werden im folgenden Kapitel gemeinsam diskutiert.

#### **6.1.2.4 Vergleich der oberflächenphysikalischen Parameter der Fluor-Block- und Fluor-Pfropfsysteme mit dem Siloxan-Kammpolymer**

In diesem Kapitel sollen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Fluor-Blocksysteme (Polyether-F<sub>x</sub>) und Fluor-Pfropfsysteme (PPfOMA-graft-PEO) hinsichtlich der in den vorangegangenen Kapiteln in wässriger Lösung bestimmten oberflächenphysikalischen Parameter mit dem technisch relevanten Siloxan-Pfropfsystem vergleichend diskutiert werden. Dazu wurde die in diesem Kapitel fluoreszenzspektroskopisch ermittelte cmc zusammen mit den über die statische Oberflächenspannungsmessung in Kap. 6.1.1 bestimmten Werte der Oberflächenspannung  $\sigma_{cmc}$  an der cmc sowie der Oberflächenaktivität  $\Pi$  in Tab. 6.5 zusammengefaßt. Da die Fluor-Pfropfpolymer PPfOMA-graft-PEO aufgrund der starken Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung nicht mittels der statischen Methode untersucht werden konnten, wurden die entsprechenden Gleichgewichtswerte der Oberflächenspannung den dynamischen Oberflächenspannungsmessungen aus Kap. 6.1.3.3 entnommen.



**Tab. 6.5:** Zusammenstellung sämtlicher oberflächenphysikalischer Parameter der Fluor-Blocksysteme und Fluor-Pfropfsysteme sowie des Siloxan-Kammpolymers: fluoreszenzspektroskopisch bestimmte  $cmc$  sowie die über die statische Oberflächenspannungsmessungen ermittelte Oberflächenspannung  $\sigma_{cmc}$  an der  $cmc$  und der Oberflächenaktivität  $\Pi$

Verbindung	$cmc$ <sup>a)</sup> [10 <sup>-2</sup> g/l]	$\sigma_{cmc}$ <sup>b)</sup> [mN/m]	OF-Aktivität $\Pi$ <sup>b)</sup> [mN/m]
PEO900-F <sub>17</sub>	0,58	31,3	41,0
PEO2000-F <sub>17</sub>	1,28	43,7	28,9
PEO5000-F <sub>17</sub>	4,12	53,9	18,4
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000-F <sub>17</sub>	1,02	37,9	34,3
PEO900-F <sub>13</sub>	2,15	29,2	43,2
PEO2000-F <sub>13</sub>	4,82	42,8	29,6
PEO5000-F <sub>13</sub>	16,56	49,9	25,4
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000-F <sub>13</sub>	3,18	37,6	34,6
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900-F <sub>13</sub>	2,43	30,8	41,8
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900-F <sub>13</sub>	1,33	27,9	44,7
G-7960-(1:1,79)	2,00	39,6 <sup>c)</sup>	33,0 <sup>c)</sup>
G-6540-(2,47:1)	1,48	38,6 <sup>c)</sup>	34,0 <sup>c)</sup>
Siloxan-Kammpolymer	1,40	34,2	38,4

<sup>a)</sup> ermittelt über Fluoreszenz-Methode

<sup>b)</sup> ermittelt über Messung der statischen Oberflächenspannung

<sup>c)</sup> Da bei den Fluor-Pfropfsystemen die  $cmc$  nicht mittels statischen Oberflächenspannungsmessungen bestimmt werden konnte, sind die Werte in dieser Spalte aus den dynamischen Oberflächenspannungsmessungen entnommen. Sie stellen den Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung der Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO bei einer Konzentration von  $c = 14,0\text{g/l}$  dar.

Vergleicht man nun zunächst die fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Block- bzw. Pfropfstruktur untereinander, fällt auf, daß diese in Bezug auf sämtliche in Tab. 6.5 zusammengestellten oberflächenphysikalischen Parameter Werte in einer ähnlichen Größenordnung aufweisen. So liegt die  $cmc$  der Fluor-Pfropfpolymeren mit  $1,48 \cdot 10^{-2}$  bis  $2 \cdot 10^{-2} \text{g/l}$  im Bereich der  $cmc$  der Fluor-Blocksysteme mit einem niedermolekularen PEO-Block (900 und 2000g/mol) sowie der Verbindungen mit einem gemischten Polyetherblock. Und die Werte der Oberflächenaktivität der Fluor-Pfropfsysteme weisen mit etwa 30mN/m eine vergleichbare Größenordnung wie die Verbindungspaare **PEO2000F<sub>x</sub>** und **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>x</sub>** für beide Fluorreste auf.

Ein Vergleich des technisch relevanten Siloxan-Kammpolymers mit den synthetisierten fluorhaltigen Amphiphilen mit Pfropf- sowie Blockstruktur macht deutlich, daß anhand der oberflächenphysikalischen Parameter keine wesentlichen Unterschiede bezüglich der oberflächenaktiven Eigenschaften in wässriger Lösung auftreten.

So weist das Siloxan-Kammpolymer mit einer cmc von  $1,40 \cdot 10^{-2} \text{g/l}$  eine Mizellbildung in einem ähnlichen Konzentrationsbereich auf wie sowohl sämtliche Fluor-Pfropfpolymeren als auch einige Verbindungen der Fluor-Blocksysteme (**PEO2000F<sub>17</sub>**, **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>17</sub>**, **PEO900F<sub>13</sub>** und **PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900F<sub>13</sub>**). In gleicher Weise verhält es sich mit der Oberflächenaktivität  $\Pi$  bzw. der Oberflächenspannung an  $\sigma_{\text{cmc}}$  an der cmc. So senkt das Siloxan-Kammpolymer die Oberflächenspannung des Wassers mit 34,2 mN/m auf ein vergleichbares Niveau ab wie die Fluor-Pfropfsysteme mit durchschnittlich ca. 39mN/m. Ebenfalls liegen die Werte  $\sigma_{\text{cmc}}$  vieler einseitig fluorierter Polyether (z.B. **PEO900F<sub>x</sub>** sowie die Fluor-Blocksysteme mit einem gemischten Polyetherblock) in diesem Oberflächenspannungsbereich.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß weder die fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Block- bzw. Pfropfarchitektur untereinander noch im Vergleich zum technisch relevanten Siloxan-Pfropfsystem signifikante Unterschiede in Bezug auf das oberflächenaktive Verhalten in wässriger Lösung zeigen.

### 6.1.2.5 Zusammenfassung Fluoreszenz-Spektroskopie

Mittels Fluoreszenz-Spektroskopie wurde die cmc der fluorhaltigen amphipolaren Polymer mit Block- und Pfropfstruktur durch eine alternative Methode bestimmt, welche im Gegensatz zur statischen Oberflächenspannung die Mizellbildung direkt in der Subphase detektiert.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der fluoreszenzspektroskopisch ermittelten cmc der Verbindungen der Reihe PEO-F<sub>13</sub> mit derjenigen aus den Oberflächenspannungsmessungen gelang es, das postulierte Assoziationsmodell, welches für die Fluor-Blocksysteme mit der kürzeren F<sub>13</sub>-Fluorkette die Ausbildung von niedermolekularen Assoziaten (Dimeren) vor der eigentlichen cmc beschreibt, zu bestätigen. Daß die Fluoreszenz-Methode aufgrund der direkt in der Subphase stattfindenden Detektion der Mizellbildung das Mizellierungsverhalten von

Amphiphilen exakter beschreibt, wurde auch durch die Untersuchungen in der Reihe PEO-F<sub>17</sub> bestätigt. So zeigten die fluoreszenzspektroskopischen cmc-Werte dieser Verbindungen im Gegensatz zur cmc, welche über die Oberflächenspannungs-Methode ermittelt wurde, den theoriegemäß erwarteten Einfluß des hydrophoben Blocks.

Während die cmc der Fluor-Pfropfcopolymere PPfOMA-graft-PEO infolge der stark zeitabhängigen Oberflächenspannung mit der statischen Oberflächenspannungsmessung nicht bestimmt werden konnte, gelang dies durch die Fluoreszenz-Methode. Dies stellte den Vorteil einer oberflächenunabhängigen Detektion der Ausbildung von Mizellen ein weiteres Mal heraus.

Durch das aus dem Fluoreszenzemissionsspektrum von Pyren erhaltene Verhältnis  $I_1/I_3$ , welches ein Maß für die Polarität der Umgebung des Pyrens darstellt, konnten qualitativ Aussagen über die Polarität im Inneren der gebildeten Mizellen und teilweise auch über ihren Aufbau getroffen werden.

Ein Vergleich sowohl der in diesem Kapitel als auch über die Oberflächenspannungsmessungen bestimmten oberflächenchemischen Parameter der synthetisierten fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Block- und Pfropfstruktur mit dem technisch relevanten Siloxan-Kammpolymer zeigte abschließend, daß keine Unterschiede zwischen den Fluor- und Siloxan-Stabilisatoren in Bezug auf das oberflächenaktive Verhalten in Wasser vorliegen.

### 6.1.3 Dynamische Oberflächenspannung

Da der Schäumprozeß bei hohen Geschwindigkeiten abläuft, sind die in diesem Prozeß beteiligten Ober- bzw. Grenzflächen oftmals von der Gleichgewichtseinstellung und somit von der Gleichgewichtsoberflächenspannung bzw. statischen Oberflächenspannung, wie sie in Kap. 6.1.1 untersucht wurden, entfernt. Während eine Gleichgewichtseinstellung einige Sekunden bis Stunden (im Falle von Makromolekülen) in Anspruch nehmen kann, entstehen im Schaumprozeß hingegen neue Oberflächen im Bereich von Sekunden bzw. Millisekunden. Aus diesem Grund ist zur Untersuchung dieser Prozesse die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit, die sogenannte dynamische Oberflächenspannung, genauso von Interesse wie die statische Oberflächenspannung, welche die oberflächenaktiven Eigenschaften im Gleichgewichtszustand beschreibt. Die dynamische Oberflächenspannung untersucht über die Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung, in welchem Maße ein amphipolares Molekül in der Lage ist, durch Diffusion aus der Subphase an eine neu entstandenen Oberfläche zu adsorbieren. Dies kann als eine wesentliche Eigenschaft eines Schaumstabilisators angesehen werden, um durch die Senkung der Oberflächenspannung den Bruch von neu entstandenen Zellwänden bzw. -stegen im Schaum zu verringern.

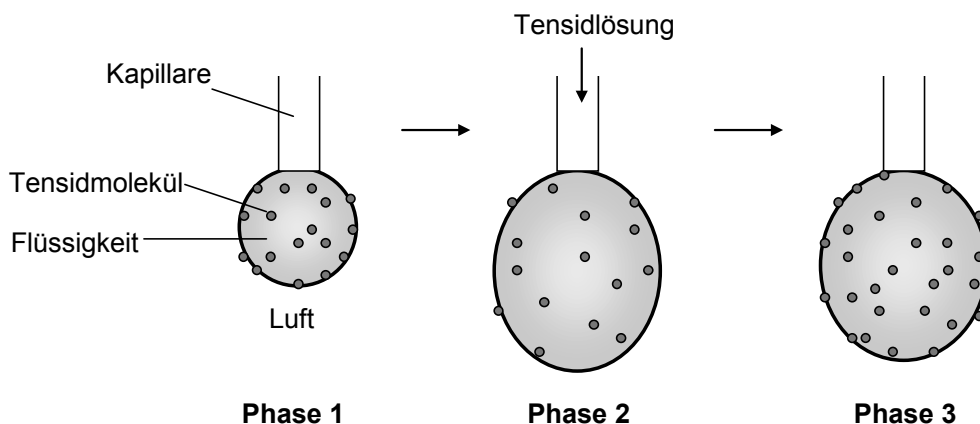
Bevor nachfolgend die Ergebnisse der dynamische Oberflächenspannungsmessungen der synthetisierten amphipolaren Polymere vorgestellt werden, soll zunächst die Meßmethode kurz erläutert werden.

#### 6.1.3.1 Beschreibung der Methode des hängenden Tropfens

Zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung bzw. der dynamischen Oberflächenspannung, wurde die Methode des hängenden Tropfens verwendet [88].

Aus der Lösung des zu untersuchenden Amphiphils wird an der Spitze einer Kapillare ein Tropfen gebildet und nach Einstellung des Gleichgewichts nach einiger Zeit die Gleichgewichtsoberflächenspannung ermittelt. Dies stellt die Ausgangssituation (Phase 1) dar (siehe Abb. 6.16). Durch schnelle Zugabe einer weiteren Flüssigkeitsmenge über die Kapillare wird das Tropfenvolumen schlagartig vergrößert und der Gleichgewichtszustand gestört (Phase 2). An der Oberfläche entsteht dadurch ein Defizit an Tensidmolekülen. Über

Diffusion aus der Subphase werden Tensidmoleküle an die Grenzfläche transportiert und adsorbieren an die Oberfläche, wodurch die Oberflächenspannung mit der Zeit sinkt und das System erneut in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt (Phase 3).



**Abb. 6.16:** Schematische Darstellung der Messung der dynamischen Oberflächenspannung über die Methode des hängenden Tropfens

Der zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung und damit die Zeitspanne, in der die Gleichgewichtsoberflächenspannung wieder erreicht wird, stellt somit eine Möglichkeit dar, um abzuschätzen, wie schnell die Moleküle aus der Subphase an die Grenzfläche diffundieren und wie wirksam sie dadurch neu entstehende Oberflächen stabilisieren können.

Der zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung wird hierbei durch eine Analyse der Tropfenkontur über eine digitale Bildauswertung verfolgt [89]. Da die Tropfenkontur über die Laplace-Gleichung von der Oberflächenspannung abhängt (Gl. 1.2),

$$\sigma = \frac{R \cdot \Delta p}{2} \quad (\text{Gl. 1.2})$$

mit:  $\Delta p$ : Druckdifferenz zwischen Flüssigkeit (Amphiphillösung) und Gasphase (Luft)

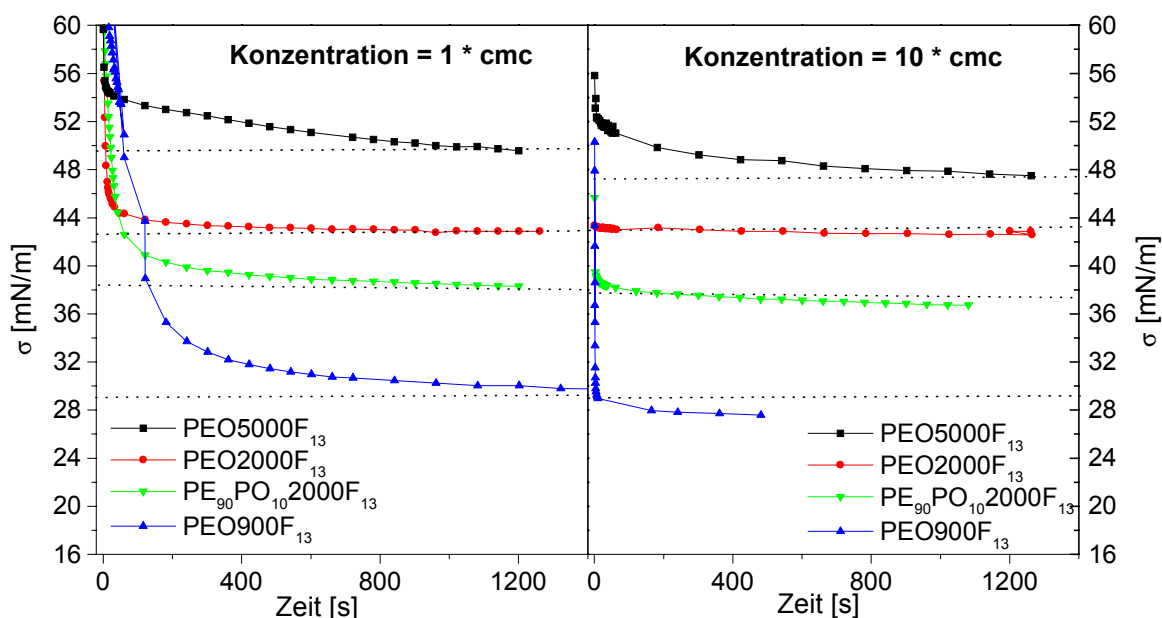
$\sigma$ : Oberflächenspannung der Lösung

R: Radius des Tropfens

können die Radien über eine digitale Bildanalyse bestimmt und die entsprechenden Oberflächenspannungen für jeden Zeitpunkt berechnet werden.

### 6.1.3.2 Dynamische Oberflächenspannung der Fluor-Blocksysteme

Die dynamische Oberflächenspannung wurde nach der im vorigen Kapitel beschriebenen Methode des hängenden Tropfens bei 25°C durchgeführt, wodurch man den zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung ermitteln kann. In Abb. 6.17 ist die dynamische Oberflächenspannung für einige Fluor-Blocksysteme der Reihe Polyether-F<sub>13</sub> beispielhaft für zwei verschiedene Konzentrationen der amphipolaren Polymere ( $c_{\text{Messg.}} = \text{cmc}$  und  $10 \cdot \text{cmc}$ ) dargestellt. Die entsprechenden Konzentrationen der einzelnen Verbindungen sowie die über die statistische Oberflächenspannungsmessung ermittelte Oberflächenspannung bei dieser Konzentration sind in Tab. 6.6 zusammengestellt.



**Abb. 6.17:** Zeitlicher Verlauf der Oberflächenspannung für Beispiele aus der Reihe der Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>13</sub> bei zwei verschiedenen Konzentrationen

**Tab. 6.6:** Übersicht über die bei der Messung der dynamischen Oberflächenspannung verwendeten Konzentrationen sowie den entsprechenden Werten der Oberflächenspannung bei diesen Konzentrationen (ermittelt über statische Oberflächenspannungsmessungen)

Verbindung	Messung bei $c_{\text{Messg.}} = 1 \cdot \text{cmc}$		Messung bei $c_{\text{Messg.}} = 10 \cdot \text{cmc}$	
	$c_{\text{Messg.}} = \text{cmc}^{\text{a)}$ [ $10^{-5}$ mol/l]	$\sigma_{\text{stat.}}^{\text{b)}$ bei $c_{\text{Messg.}}$ [mN/m]	$c_{\text{Messg.}} = 10 \cdot \text{cmc}^{\text{a)}$ [ $10^{-5}$ mol/l]	$\sigma_{\text{stat.}}^{\text{b)}$ bei $c_{\text{Messg.}}$ [mN/m]
PEO5000F <sub>13</sub>	2,475	49,9	24,75	47,3
PEO2000F <sub>13</sub>	2,374	42,8	23,74	42,8
PEO900F <sub>13</sub>	1,217	29,2	12,17	29,2
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	1,417	37,6	14,17	37,6

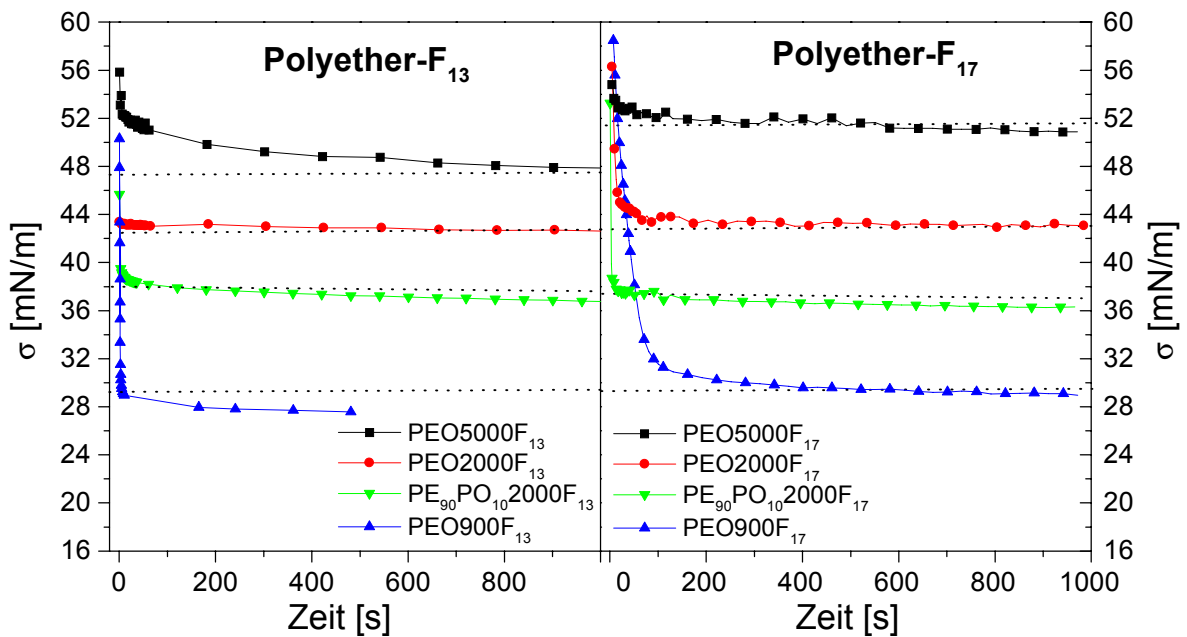
<sup>a)</sup>cmc ermittelt über statische Oberflächenspannungsmessungen

<sup>b)</sup> ermittelt über statische Oberflächenspannungsmessungen

Ein Vergleich der beiden Messungen bei verschiedener Konzentration macht zunächst deutlich, daß der einer Konzentration entsprechende Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{stat}}$  aus Tab. 6.6 (in Abb. 6.17 als Horizontale dargestellt) für die höhere Konzentration ( $c_{\text{Messg.}} = 10 \cdot \text{cmc}$ ) schneller erreicht wird. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von nichtionischen Tensiden an anderer Stelle [70,90,91] und kann darauf zurückgeführt werden, daß bei einer höheren Konzentration in der Subphase entsprechend schneller die oberflächenaktiven Substanzen an die Grenzfläche transportiert werden. Der Prozeß der Oberflächenspannungssenkung läßt sich dabei in zwei Schritte unterteilen: dem Transfer bzw. der Diffusion der Moleküle von der Subphase an die Oberfläche und die anschließende Adsorption an die Oberfläche [92]. Da der zweite Schritt der Adsorption an die Grenzfläche sehr schnell verläuft, wird der erste Diffusionsschritt für nichtionische Tenside geschwindigkeitsbestimmend [90]. Die Diffusion der Moleküle an die Oberfläche erfolgt dabei um so schneller, je größer der Konzentrationsgradient zwischen Oberfläche und Subphase ist, wodurch die oben genannte Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung herrührt.

So werden bei den Messungen mit geringerer Konzentration ( $c_{\text{Messg.}} = \text{cmc}$ ) die Gleichgewichtswerte der Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{stat}}$  erst nach etwa 10 bis 20 Minuten erreicht, bei höherer Konzentration ( $c_{\text{Messg.}} = 10 \cdot \text{cmc}$ ) geschieht dies bereits im Bereich von wenigen Sekunden (siehe Abb. 6.17). Die Verbindung **PEO5000F<sub>13</sub>** bildet hierbei eine Ausnahme und erreicht selbst bei der höheren Konzentration die entsprechende Gleichgewichtsoberflächenspannung erst nach ungefähr 20 Minuten. Dies könnte mit einer langsameren Diffusion von der Subphase an die Grenzfläche erklärt werden aufgrund des größeren hydrophilen Blocks bzw. der längeren PEO-Kette und der damit verbundenen größeren sterischen Behinderung im Vergleich zu den niedermolekularen Fluor-Blocksystemen in dieser Reihe. Dieser Trend wird bei der Messung mit geringerer Konzentration ( $c_{\text{Messg.}} = \text{cmc}$ ) in ähnlicher Weise beobachtet, wobei die Verbindungen **PEO900F<sub>13</sub>** und **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** dieser Entwicklung zu widersprechen scheinen. So erreicht **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** ( $M_{\text{PEO}} = 1900 \text{g/mol}$ ) erst nach **PEO2000F<sub>13</sub>** ( $M_{\text{PEO}} = 2000 \text{g/mol}$ ) den Gleichgewichtszustand und die Verbindung **PEO900F<sub>13</sub>** mit der kürzesten PEO-Kette benötigt mit ungefähr 20 Minuten die längste Zeit. Dieser Befund kann darauf zurückgeführt werden, daß die Messung entsprechend der cmc bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt wurde und bei **PEO900F<sub>13</sub>** aus diesem Grund am geringsten war [70].

Im Folgenden sollen nun noch die Verbindungen Polyether-F<sub>13</sub> mit den Fluor-Blocksystemen der Reihe Polyether-F<sub>17</sub> mit dem längeren Fluorrest bezüglich der dynamischen Oberflächenspannung verglichen werden. Dazu ist der zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung für die Fluor-Blocksysteme beider Reihen in Abb. 6.18 gegenübergestellt, wobei die entsprechenden Gleichgewichtswerte der Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{stat.}}$  aus Tab. 6.7 als Horizontale in die Diagramme eingetragen sind. Die Messung wurde in beiden Fällen bei einer Konzentration von  $c_{\text{Messg.}} = 10 \cdot \text{cmc}$  durchgeführt (siehe Tab. 6.7).



**Abb. 6.18:** Zeitlicher Verlauf der Oberflächenspannung der Fluor-Blocksysteme der Reihe Polyether-F<sub>13</sub> mit dem kürzeren sowie der Reihe Polyether-F<sub>17</sub> dem längeren Fluorrest bei einer Konzentration von  $c_{\text{Messg.}} = 10 \cdot \text{cmc}$

**Tab. 6.7:** Übersicht über die bei der Messung der dynamischen Oberflächenspannung verwendeten Konzentrationen ( $c_{\text{Messg.}} = 10 \cdot \text{cmc}$ ) sowie den entsprechenden Werten der Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{stat.}}$  bei diesen Konzentrationen

Verbindung	Polyether-F <sub>13</sub>		Polyether-F <sub>17</sub>	
	$c_{\text{Messg.}} = 10 \cdot \text{cmc}^{\text{a)}$ [10 <sup>-5</sup> mol/l]	$\sigma_{\text{stat.}}$ bei $c_{\text{Messg.}}^{\text{a)}$ [mN/m]	$c_{\text{Messg.}} = 10 \cdot \text{cmc}^{\text{b)}$ [10 <sup>-5</sup> mol/l]	$\sigma_{\text{stat.}}$ bei $c_{\text{Messg.}}^{\text{a)}$ [mN/m]
PEO5000F <sub>x</sub>	29,65	47,3	7,24	51,5
PEO2000F <sub>x</sub>	18,62	42,8	4,78	42,8
PEO900F <sub>x</sub>	14,49	29,2	3,68	29,5
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>x</sub>	12,30	37,6	3,8	37,2

<sup>a)</sup> aus Oberflächenspannungsmessungen

<sup>b)</sup> aus Fluoreszenz-Methode



Vergleicht man den zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung der Reihe Polyether-F<sub>13</sub> (Graph links in Abb. 6.18) mit der Reihe Polyether-F<sub>17</sub> (Graph rechts in Abb. 6.18) stellt man fest, daß für die Konzentration  $c = 10 \cdot \text{cmc}$  in beiden Fällen die Oberflächenspannung innerhalb weniger Sekunden ihren Gleichgewichtswert  $\sigma_{\text{stat}}$  bei der entsprechenden Konzentration erreicht. Ausnahmen bilden die Fluor-Blocksysteme **PEO5000F<sub>13</sub>** und **PEO900F<sub>17</sub>**, welche die Oberflächenspannung erst nach ca. 20 bzw. 5 Minuten auf den Gleichgewichtswert senken. Bei der Verbindung **PEO5000F<sub>13</sub>**, welche das höchste Verhältnis hydrophil zu hydrophob und damit die geringste Oberflächenaktivität aufweist, kann dies durch die geringe Affinität zur Adsorption an die Oberfläche begründet sein, so daß der zweite Schritt der Adsorption an die Oberfläche mit geschwindigkeitsbestimmend wird. Die Verbindung **PEO900F<sub>17</sub>** hingegen ist mit dem kleinsten Verhältnis hydrophil zu hydrophob die oberflächenaktivste Substanz und besitzt damit die geringste cmc und entsprechend die geringste Konzentration, bei welcher die Messung durchgeführt wurde. Der Grund dafür könnte in der zuvor beschriebenen Konzentrationsabhängigkeit des zeitlichen Verlaufs der Oberflächenspannung liegen. So erreicht im Gegensatz zur Verbindung **PEO900F<sub>13</sub>**, welche bei etwa der vierfachen Konzentration vermessen wurde und bereits nach einigen Sekunden die Gleichgewichtsoberflächenspannung erreicht, das Fluor-Blocksystem **PEO900F<sub>17</sub>** erst nach einigen Minuten diesen Gleichgewichtswert [70].

In gleicher Weise kann man daraus ableiten, daß für ein gegebenes Verbindungspaar Polyether-F<sub>x</sub>, welches für beide Fluorreste ungefähr denselben Werte für die Oberflächenspannung bei bzw. nach der cmc besitzt (siehe Tab. 6.7), die Verbindungen mit der längeren F<sub>17</sub>-Fluorkette diesen Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung bei geringeren Konzentrationen erreichen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Fluor-Blocksysteme beider Reihen die Oberflächenspannung innerhalb weniger Sekunden auf den entsprechenden Gleichgewichtswert absenken und damit eine neu entstehende Grenzfläche Wasser/Luft wirksam stabilisieren können.

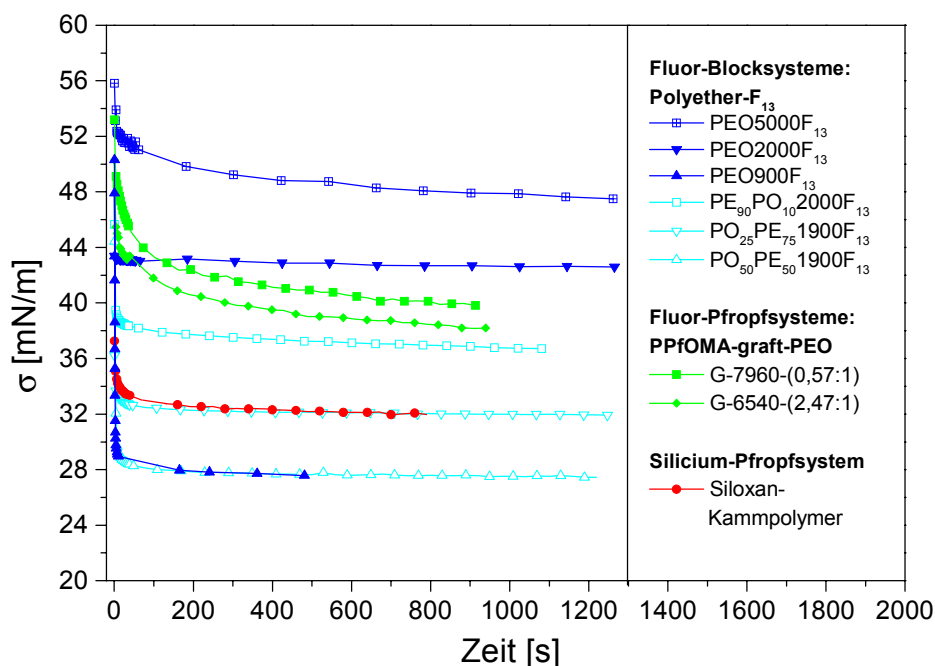
Anschließend soll nun die in diesem Kapitel beschriebene dynamische Oberflächenspannung der fluorhaltigen Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>x</sub> zusammen mit den Fluor-Pfropfsystemen PPfOMA-graft-PEO und dem Siloxan-Kammpolymer im nächsten Abschnitt vergleichend diskutiert werden.

### 6.1.3.3 Vergleich der Fluor-Block- und -Pfpfropfsysteme mit dem Siloxan-Kammpolymer

Im Folgenden sollen zum einen die Fluor-Pfpfropfpolymeren, welche über die statische Methode der Oberflächenspannungsmessung aufgrund der starken Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung der wässrigen Lösung dieser Systeme nicht vermessen werden konnten, mittels der dynamischen Methode untersucht werden. Zum anderen sollen dabei die Ergebnisse der dynamischen Oberflächenspannungen der fluorhaltigen Stabilisatoren mit Block- (Polyether-F<sub>x</sub>) sowie Pfpfropfstruktur (PPfOMA-graft-PEO) mit dem technisch relevanten Siloxan-Kammpolymer gemeinsam diskutiert und verglichen werden.

Stellvertretend für die fluorhaltigen Fluor-Blocksysteme wurde der zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung sämtlicher Verbindungen der Reihe Polyether-F<sub>13</sub> (sowohl mit reinem PEO- als auch mit einem gemischten PEO/PPO-Block) in wässriger Lösung zusammen mit den entsprechenden Kurven der Fluor-Pfpfropfsysteme und des Siloxan-Kammpolymeren in Abb. 6.19 gegenübergestellt. Die Fluor-Blocksysteme wurden dabei, wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, bei einer Konzentration von  $c_{\text{Messg.}} = 10 \cdot \text{cmc}$  vermessen, die Fluor-Pfpfropfsysteme und das Siloxan-Kammpolymer bei einer gemeinsamen Konzentration von  $c_{\text{Messg.}} = 14 \text{ g/l}$  (1,4Gew.-%), in welcher Schaumstabilisatoren in der Praxis zur Hartschaumherstellung eingesetzt werden. Die verwendeten Konzentrationen  $c_{\text{Messg.}}$ , die entsprechende Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{stat.}}$  bei diesen Konzentrationen, welche über die statische Methode ermittelt wurde, sowie die dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn.}}$ , welche bei den dynamischen Messungen erreicht wurde, sind in Tab. 6.8 zusammengefasst.

Bei sämtlichen Verbindungen stimmen die statisch ermittelten Werte  $\sigma_{\text{stat.}}$ , welche theoretisch als Endwert der dynamischen Oberflächenspannungsmessung zu erwarten sind, gut mit den tatsächlich erreichten Werten  $\sigma_{\text{dyn.}}$  überein (Tab. 6.8). Ausnahme bilden dabei die wässrigen Lösungen der Fluor-Pfpfropfpolymeren, bei welchen keine statischen Oberflächenspannungsmessungen aufgrund der starken Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung durchgeführt werden konnten (siehe Kap. 6.1.1.3). Dieser Befund konnte durch die dynamischen Oberflächenspannungsmessungen bestätigt werden. Während das Siloxan-Kammpolymer sowie die Fluor-Blocksysteme, mit Ausnahme der am wenigsten oberflächenaktiven Verbindung **PEO5000F<sub>13</sub>** (siehe Kap. 6.1.3.2), bereits nach wenigen Sekunden die Oberflächenspannung auf den jeweiligen Gleichgewichtswert  $\sigma_{\text{stat.}}$  absenken, scheinen die Fluor-Pfpfropfsysteme hingegen den Gleichgewichtswert nach beendeter Messung (nach etwa 15 Minuten) noch nicht erreicht zu haben. Die Oberflächenspannung scheint vielmehr noch weiter zu fallen (siehe Abb. 6.19).



**Abb. 6.19:** Vergleichende Darstellung der dynamischen Oberflächenspannung der Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>13</sub>, Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO und des Siloxan-Kammpolymers in wässriger Lösung

**Tab. 6.8:** Übersicht über die Konzentrationen  $c_{Messg.}$ , bei welchen die dynamischen Oberflächenspannungen gemessen wurden, sowie die Gleichgewichtsoberflächenspannung  $\sigma_{stat.}$  aus den statischen Messungen bei dieser Konzentration und den Endwert  $\sigma_{dyn.}$  aus den dynamischen Messungen für die Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>13</sub>, Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO sowie das Siloxan-Kammpolymer; wässrige Lösung

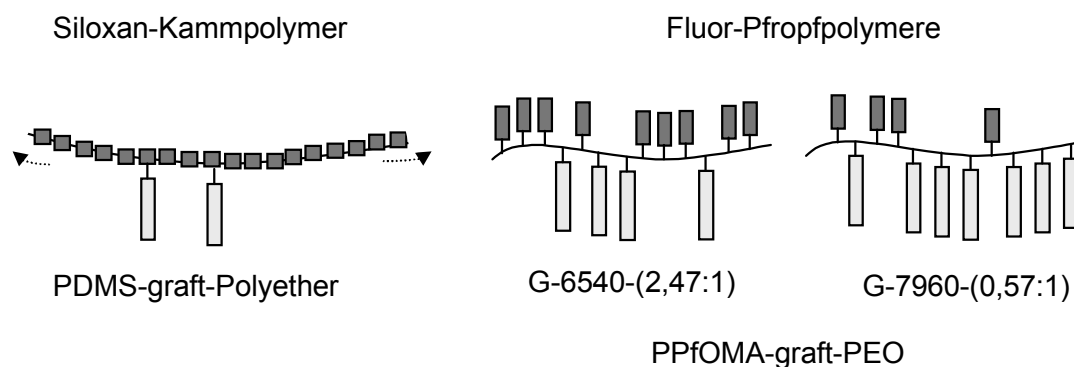
Verbindung	Konzentration der Messung $c_{Messg.}$ [ $10^{-1}$ g/l]	$\sigma_{stat.}$ bei $c_{Messg.}$ [mN/m]	$\sigma_{dyn.}$ <sup>b)</sup> bei $c_{Messg.}$ [mN/m]
PEO5000F <sub>13</sub>	1,66	47,3	47,5
PEO2000F <sub>13</sub>	0,48	42,8	42,8
PEO900F <sub>13</sub>	0,22	29,2	27,6
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	0,32	37,6	37,6
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	0,24	30,8	31,8
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900F <sub>13</sub>	0,13	29,9	27,6
G-7960-(0,57:1)	14	- <sup>a)</sup>	39,6
G-6540-(2,47:1)	14	- <sup>a)</sup>	38,6
Siloxan-Kammpolymer	14	31,9	31,7

<sup>a)</sup> Da, wie bereits in Kap. 6.1.1.3 erwähnt wurde, für die Fluor-Pfropfpolymeren keine statischen Oberflächenspannungsmessungen durchgeführt werden konnten, wurden in diesen beiden Fällen keine Werte für  $\sigma_{stat.}$  ermittelt.

<sup>b)</sup>  $\sigma_{dyn.}$  entspricht dem minimal erreichbaren Oberflächenspannungswert (Gleichgewichtsoberflächenspannung); bei den Fluor-Pfropfpolymeren G-7960-(0,57:1) und G-6540-(2,47:1) wurde der Endwert der Messung angegeben

Die starke Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung der Fluor-Pfropfpolymeren könnte man aufgrund des im Vergleich zu den Fluor-Blocksystemen höheren Molekulargewichts auf eine langsamere Diffusion der Fluor-Pfropfmoleküle von der Subphase an die Grenzfläche zurückführen. Da das Siloxan-Kammpolymer, welches mit 8000g/mol ein vergleichbares Molekulargewicht wie die Fluor-Pfropfpolymeren aufweist, die Oberflächenspannung ebenfalls innerhalb weniger Sekunden auf den entsprechenden Gleichgewichtswert abzusenken vermag, scheinen noch weitere Faktoren eine Rolle zu spielen.

Ein Vergleich der Konstitution der Pfropfsysteme zeigt, daß das Siloxan-Kammpolymer ein höheres Verhältnis  $m':n'$  von hydrophoben Rückgratbausteinen zu hydrophilen Pfropfästen pro Molekül aufweist als die beiden Fluor-Pfropfsysteme (siehe Tab. 5.6). So besitzt das Siloxan-Kammpolymer ein Verhältnis von PDMS-Bausteinen zu Polyether-Pfropfästen von 45 : 5 pro Molekül, während die beiden Fluor-Pfropfpolymeren ein Verhältnis von PPfOMA-Bausteinen zu PEO-Pfropfästen pro Molekül von 3,7 : 6,4 für **G-7960-(0,57:1)** bzw. 8,4 : 3,4 für **G-6540-(2,47:1)** aufweisen. Dies bedeutet gleichzeitig, daß beide Fluor-Pfropfsysteme eine höhere Anzahl an hydrophilen Pfropfästen pro Rückgratbaustein und damit eine höhere Dichte an Pfropfästen besitzen als das Siloxan-Kammpolymer. Dies ist in Abb. 6.20 graphisch dargestellt, wobei das Siloxan-Kammpolymer nur einen Ausschnitt aus der gesamten Struktur zeigt.



**Abb. 6.20:** Darstellung der unterschiedlichen strukturellen Gegebenheiten des Siloxan-Kammpolymeren und der beiden Fluor-Pfropfsysteme **G-7960-(0,57:1)** und **G-6540-(2,47:1)** hinsichtlich des absoluten Verhältnisses von hydrophoben Rückgratbausteinen zu hydrophilen Pfropfästen ( $m':n'$ )

Aufgrund der höheren Anzahl der hydrophilen PEO-Pfropfäste pro Molekül, ist es nun vorstellbar, daß die Fluor-Pfropfsysteme aufgrund der stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen bzw. der größeren Hydrathülle eine geringere Mobilität in der wässrigen Subphase im Vergleich zum Siloxan-Kammpolymer besitzen. Diese stärkere Verankerung in der

Subphase könnte die langsame Diffusion der Fluor-Pfropfsysteme aus der Subphase an die Oberfläche und die daraus resultierende starke Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung erklären.

Weiterhin ist aus Abb. 6.20 ersichtlich, daß das Siloxan-Kammpolymer und die beiden Fluor-Pfropfsysteme eine etwas voneinander abweichende Pfropfarchitektur besitzt. Während im Falle des Siloxan-Pfropfpolymer die hydrophoben PDMS-Bausteine, welche das Rückgrat ausbilden, in der Molekülachse liegen, besitzen die Fluor-Pfropfsysteme eine etwas weniger kompakte Struktur. Bei diesen Verbindungen ragen die hydrophoben Strukturelemente (PPfOMA) von der Molekülachse weg (Abb. 6.20). Infolge dieser sterisch anspruchsvolleren Struktur wäre es nun vorstellbar, daß sich die Fluor-Pfropfmoleküle nicht sofort optimal an der Oberfläche anordnen können. Die Moleküle müßten sich nach der Adsorption an die Grenzfläche zunächst umorientieren, um eine kompaktere Anordnung an der Oberfläche zu erreichen [93]. Die starke Zeitabhängigkeit der Fluor-Pfropfpolymer könnte damit durch diese strukturelle Umorientierung, welche einen gewissen Zeitaufwand erfordert, erklärt werden.

Betrachtet man in Abb. 6.19 die Fluor-Pfropfcopolymere PPfOMA-graft-PEO untereinander, kann man erkennen, daß das Pfropfpolymer **G-6540-(2,47:1)** mit seinem höheren Anteil an hydrophoben Struktureinheiten (PfOMA:PEO = 2,47:1) entsprechend seiner höheren Oberflächenaktivität die Oberflächenspannung des Wassers mit 38,6mN/m auf einen tieferen Wert absenken kann im Vergleich zu **G-7960-(0,57:1)** mit 39,6mN/m. Damit liegen beide Fluor-Pfropfsysteme im Bereich der Oberflächenspannungssenkung der Fluor-Blocksysteme, zwischen den Fluor-Blocksystemen **PEO2000F<sub>13</sub>** und **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>**, welche die Oberflächenspannung auf Werte von 42,8 bzw. 37,6mN/m abzusenken vermögen.

Ein Vergleich der Fluor-Pfropfsysteme mit dem Siloxan-Kammpolymer zeigt, daß das Siloxan-Pfropfsystem mit einem Gleichgewichtswert von  $\sigma_{\text{dyn.}} = 31,7\text{mN/m}$  die Oberflächenspannung insgesamt um etwa sieben bis acht Einheiten weiter absenken kann als die beiden Fluor-Pfropfsysteme (Tab. 6.8 und Abb. 6.19). Außerdem erreicht das Siloxan-Kammpolymer diesen Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung im Gegensatz zu den Fluor-Pfropfpolymeren bereits nach wenigen Sekunden.

Mit diesem schnellen Erreichen der Gleichgewichtsoberflächenspannung steht das Siloxan-Pfropfsystem im Einklang mit den Fluor-Blocksystemen. Aus Abb. 6.19 kann man erkennen, daß das Siloxan-Kammpolymer jedoch nicht nur im zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung mit den Fluor-Blocksystemen gut übereinstimmt, sondern auch in sehr guter Weise

mit dem Gleichgewichtswert, zu welchem die Oberflächenspannung abgesenkt werden kann. So senkt das Siloxan-Pfropfsystem die Oberflächenspannung in einem vergleichbaren Maße ab wie die Fluor-Blocksysteme mit einem gemischten PPO/PEO-Block sowie die Verbindung mit einem reinen PEO-Block und dem geringsten Molekulargewicht (**PEO900F<sub>13</sub>**) (Abb. 6.19). Auffällig ist dabei, daß der Verlauf der dynamischen Oberflächenspannung des Fluor-Blocksystems **PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>** in nahezu identischer Weise mit dem des Siloxan-Kammpolymers übereinstimmt, obwohl diese beiden Verbindungen sich sowohl in der Architektur als auch Konstitution so deutlich unterscheiden.

#### 6.1.3.4 Zusammenfassung dynamische Oberflächenspannung

Die Untersuchung der Fluor-Blocksysteme hat gezeigt, daß der Prozeß der dynamischen Oberflächenspannung, welcher in einen ersten Diffusions- und einen zweiten Adsorptionsschritt eingeteilt werden kann, aufgrund der geschwindigkeitsbestimmenden Diffusion stark konzentrationsabhängig ist, so daß die Oberflächenspannung bei einer größeren Konzentration in der Subphase wesentlich schneller auf den Gleichgewichtswert absinkt. Ein Vergleich der Fluor-Blocksysteme mit dem kürzeren F<sub>13</sub>- und dem längeren F<sub>17</sub>-Fluorrest zeigte, daß bei einer Konzentration von  $c = 10 \cdot \text{cmc}$  beide Verbindungsreihen die Gleichgewichtsoberflächenspannung innerhalb weniger Sekunden erreichen und somit in der Lage sind, die neu entstandenen Oberfläche Wasser/Luft sehr schnell zu stabilisieren.

Weiterhin stellte sich heraus, daß die Fluor-Blocksysteme und die Fluor-Pfropfsysteme die Oberflächenspannung bis zu einem vergleichbaren Bereich absenken, wobei bei den Fluor-Pfropfpolymeren hingegen die Gleichgewichtseinstellung selbst nach einigen Minuten noch nicht völlig erreicht ist. Ein Vergleich des Siloxan-Kammpolymers mit den fluorhaltigen amphipolaren Polymeren mit Block- und Pfropfstruktur machte deutlich, daß das Siloxan-Pfropfsystem ein den Fluor-Pfropfsystemen ähnliches Verhalten hinsichtlich der dynamischen Oberflächenspannung zeigt und ein im Vergleich zu den Fluor-Blocksystemen nahezu übereinstimmendes.

Somit konnten keine prinzipiellen Unterschiede für den Verlauf der dynamischen Oberflächenspannung in wässriger Lösung für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten fluorhaltigen Block- bzw. Pfropfsystemen und dem Siloxan-Kammpolymer festgestellt werden.

## 6.1.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

### 6.1.4.1 Beschreibung der Methode

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie ist eine Untersuchung der sich in wässriger Lösung ausbildenden Strukturen von amphiphilen Polymeren möglich. Da der Erfassungsbereich der Transmissionselektronenmikroskopie von ungefähr 0,1nm bis 10 $\mu$ m reicht, kann man durch eine Visualisierung dieser Aggregate Informationen über ihre Größe, Gestalt und strukturelle Architektur erhalten [94,95].

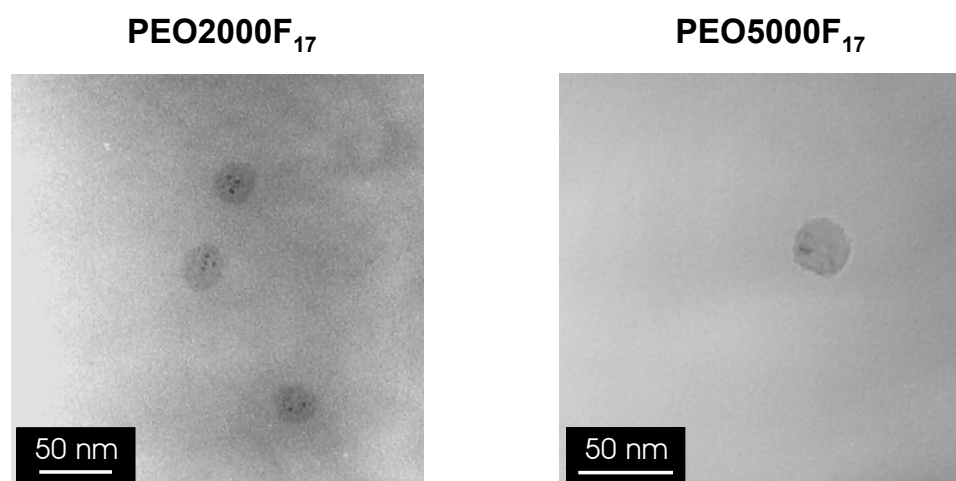
Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl auf das zu untersuchende Objekt gelenkt und das entstehende Bild auf einem Leuchtschirm oder einer Photoplatte abgebildet. Der elektronische Kontrast durch ein Objekt entsteht, wenn an Stellen mit viel Materie die Elektronen aus ihrer Flugrichtung abgelenkt werden [96,97]. Diese Elektronen gelangen nicht durch das Objektiv, wodurch diese Stellen des Objektes entsprechend dunkel auf dem Leuchtschirm erscheinen. Je weniger Materie sich im Elektronenstrahl befindet, um so heller ist das Leuchtbild. Da die zur Abbildung benötigten Elektronen nicht durch Stöße mit Luftmolekülen abgelenkt werden dürfen, muß die Messung im Hoch- bis Ultrahochvakuum durchgeführt werden. Dies schließt die Untersuchung von flüssigen Systemen aus und erlaubt nur die Vermessung von festen Proben.

Aus diesem Grunde muß die zu untersuchende wässrige Lösung des amphipolaren Polymers zuvor in eine für die Messung geeignete Form gebracht werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die sogenannte Monolagenpräparation verwendet [98]. Ein mit einem dünnen Kohlefilm beschichtetes Kupfernetzchen wird mit einem Tropfen der Polymerlösung, welcher sich auf einem Objektträger befindet, in Kontakt gebracht, so daß ein dünner Flüssigkeitsfilm übertragen wird. Eventuell überschüssige Flüssigkeit läßt man von dem Kupfernetzchen auf ein Zellstofftuch ablaufen und trocknet nun den übertragenen Flüssigkeitsfilm bei Raumtemperatur.

Auf diese Weise wurden zwei Blocksysteme der Reihe PEO-F<sub>17</sub> mit unterschiedlichem Molekulargewicht des hydrophilen PEO-Blocks hinsichtlich ihrer in Wasser ausgebildeten Mizellstruktur untersucht.

### 6.1.4.2 Untersuchung der mizellaren Struktur der Fluor-Blocksysteme

Zur Untersuchung der Mizellstruktur der Fluor-Blocksysteme wurde exemplarisch ein Verbindungspaar der Reihe PEO-F<sub>17</sub> des längeren Fluorrests mit unterschiedlicher Größe des hydrophilen PEO-Blocks ausgesucht. In Abb. 6.21 sind die TEM-Aufnahmen der Verbindungen **PEO2000F<sub>17</sub>** und **PEO5000F<sub>17</sub>** dargestellt.



**Abb. 6.21:** Durch Monolagenpräparation erhaltene TEM-Aufnahmen von **PEO2000F<sub>17</sub>** (Vergr.: 120000-fach) und **PEO5000F<sub>17</sub>** (Vergr.: 150000-fach)

In beiden Fällen wurden Mizellen mit einer sphärischen Struktur und einer einheitlichen Partikelgröße von ungefähr 20nm für **PEO2000F<sub>17</sub>** sowie von 31nm für die entsprechende Verbindung mit dem größeren hydrophilen Block **PEO5000F<sub>17</sub>** beobachtet (Abb. 6.21).

Anhand der Größenabmessungen der Mizellen sollte es möglich sein, Informationen über die Dimension der die hydrophile Schale bildenden PEO-Ketten zu erhalten. Dazu wurden aus dem Durchmesser der Mizelle, unter Annahme einer gestreckten Konformation der sich im inneren hydrophoben Kern der Mizelle befindlichen Fluorketten, die Länge  $l_{\text{PEO}}$  der PEO-Ketten in der äußeren Mizellhülle berechnet (siehe Abb. 6.22). Dieser Größenparameter wurde mit der Dimension der Gestalt von reinen PEO-Ketten (mit jeweils demselben Polymerisationsgrad) in wässriger Lösung (Valenzkette mit behinderter Drehbarkeit) und der entsprechenden Konturlänge des völlig gestreckten Zustandes verglichen. Tab. 6.9 stellt die experimentell aus den TEM-Aufnahmen ermittelten Daten der Länge der PEO-Ketten  $l_{\text{PEO}}$  der Fluor-Blocksystemen den theoretischen Daten für die entsprechend reinen PEO-Ketten gegenüber.

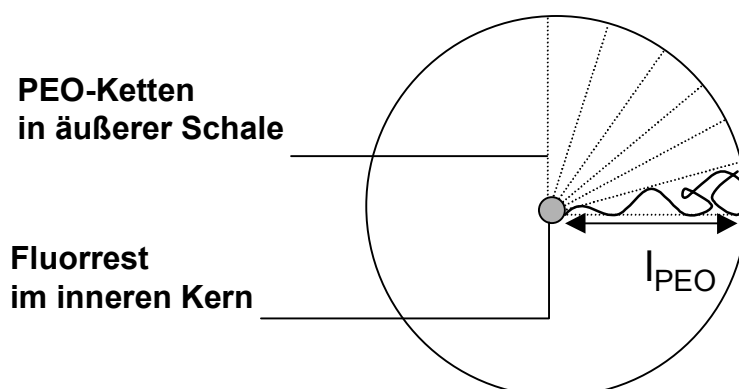


**Tab. 6.9:** Gegenüberstellung der aus den TEM-Aufnahmen über den Mizelldurchmesser ermittelten Länge der PEO-Ketten  $l_{\text{PEO}}$  der Fluor-Blocksysteme PEO- $F_{17}$  den entsprechenden Dimensionen von  $l_{\text{PEO}}$  berechnet gemäß der Valenzkette mit behinderter Drehbarkeit sowie der Konturlänge von einer reinen PEO-Kette mit demselben Polymerisationsgrad  $n_{\text{EO}}$

Verbindung PEO- $F_{17}$ und $n_{\text{EO}}$	Durchmesser der Mizelle [nm] (TEM)	Länge der PEO-Kette $l_{\text{PEO}}$ [nm]		
		in Mizelle (TEM)	Valenzkette mit behinderter Drehbarkeit <sup>a)</sup>	Konturlänge <sup>b)</sup>
PEO2000 $F_{17}$ $n_{\text{EO}} = 45$	21	7,0	3,5	11,1
PEO5000 $F_{17}$ $n_{\text{EO}} = 114$	31	12,8	5,5	28,7

<sup>a)</sup> Referenz [99]

<sup>b)</sup> Referenz [67]



**Abb. 6.22:** Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus der Mizellen der Fluor-Blocksysteme PEO- $F_x$

Ein Vergleich der in Tab. 6.9 zusammengestellten Werte für die Länge der PEO-Kette  $l_{\text{PEO}}$  zeigt, daß in beiden Fällen  $l_{\text{PEO}}$  in der Mizelle ungefähr doppelt so groß ist im Vergleich zur entsprechenden Valenzkette mit behinderter Drehbarkeit und etwa halb so groß wie die Konturlänge einer PEO-Kette mit demselben Polymerisationsgrad. Somit liegt die Länge der PEO-Kette in der Mizelle zwischen der Länge der knäuelartigen Gestalt in Lösung, welche durch die Valenzkette mit behinderter Drehbarkeit repräsentiert wird, und dem völlig gestreckten Zustand der Konturlänge. Dieser Befund korreliert sehr gut mit der Vorstellung,

welche anhand der zweidimensionalen schematischen Darstellung des Aufbaus der sphärischen Mizelle dieser Verbindungen in Abb. 6.22 veranschaulicht ist. Die PEO-Ketten können durch ihre gedrängte kugelförmige Anordnung in der Mizellschale nur einen kegelförmigen Platz beanspruchen, wodurch sich die PEO-Ketten in der Mizellschale in einer relativ gestreckten Anordnung befinden und damit deutlich über der Länge der knäueförmigen Gestalt in Lösung liegen.

### 6.1.4.3 Zusammenfassung Transmissionselektronenmikroskopie

Durch Transmissionselektronenmikroskopie war es möglich beispielhaft für zwei Fluor-Blocksysteme (**PEO2000F<sub>17</sub>** und **PEO5000F<sub>17</sub>**) über eine Visualisierung der in wässriger Lösung gebildeten Mizellen, Informationen über ihre Größe und Struktur zu erhalten. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Mizellen in beiden Fällen eine sphärische Struktur mit einem einheitlichen Durchmesser von ungefähr 20nm für **PEO2000F<sub>17</sub>** sowie von 31nm für **PEO5000F<sub>17</sub>** besitzen. Ein Vergleich der Länge der PEO-Ketten der Fluor-Blocksysteme in der Mizelle mit den Größenparametern von reinen PEO-Ketten im knäueförmigen Zustand in wässriger Lösung und der entsprechenden Konturlänge haben gezeigt, daß sich die PEO-Ketten der amphipolaren Verbindungen in einem relativ gestreckten Zustand in der äußeren Mizellschale anordnen.

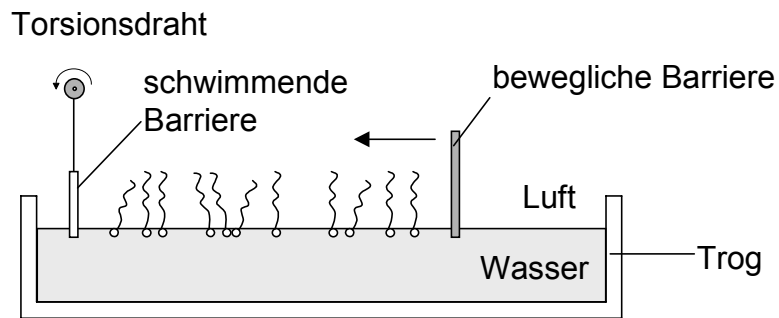
## 6.1.5 Schub-Flächen-Diagramme

Während des Schäumvorgangs adsorbieren die Stabilisatormoleküle als Monolayer an die neu entstehenden Grenzflächen und stabilisieren über verschiedene Mechanismen, z.B. Senkung der Oberflächenspannung, Erhöhung der Oberflächenviskosität oder den Marangoni-Effekt (siehe Kap. 1.2.2), die gebildeten Zellwände und -stege. Aus diesem Grund sollten die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten fluorhaltigen amphipolaren Stabilisatormoleküle mittels Schub-Flächen-Diagramme in Bezug auf die an der Grenzfläche Wasser/Luft gebildete Monolayer untersucht werden, um Informationen über die Stabilität der Monolayer an dieser Grenzfläche und die Fläche pro Molekül in der ausgebildeten Schicht zu erhalten.

Bevor in den folgenden Kapiteln die Ergebnisse aus den Schub-Flächen-Diagrammen der synthetisierten fluorierten Block- und Pfropfsysteme vorgestellt und abschließend noch im Vergleich zum technisch relevanten Siloxan-Stabilisator diskutiert werden, soll zunächst die Methode zur Untersuchung einer Monolayer an der Grenzfläche Wasser/Luft vorgestellt werden.

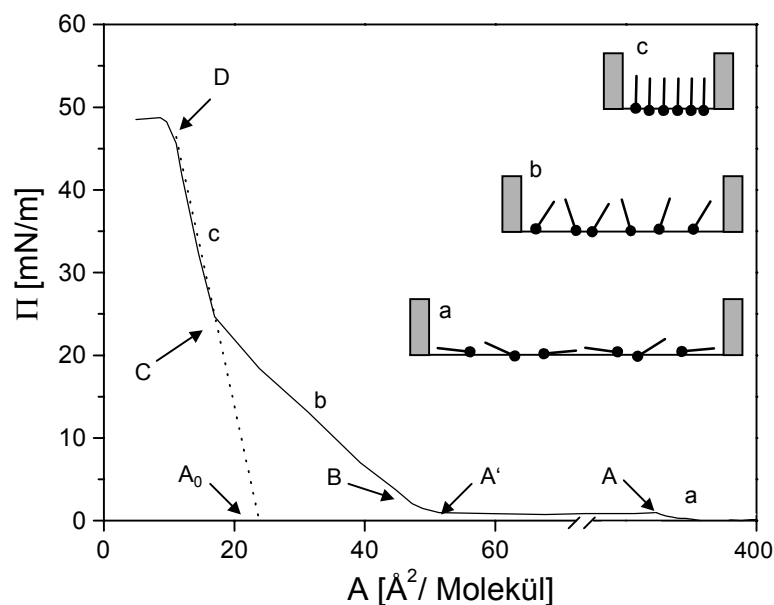
### 6.1.5.1 Beschreibung der Methode

Amphiphile Moleküle bilden an der Grenzfläche Wasser/Luft gemäß ihres amphipolaren Charakters eine Monolayer aus, in der sich die hydrophilen Kopfgruppen in der wässrigen Subphase befinden und die hydrophoben Struktureinheiten über der Wasseroberfläche in die Luft ragen [100]. Das Verhalten eines sogenannten Langmuirfilms [101,102] kann man mit Hilfe von Filmwaage-Experimenten und den daraus resultierenden Schub-Flächen-Diagrammen untersuchen [103]. Dazu wird die zu untersuchende Substanz in Chloroform gelöst, auf der Wasseroberfläche gespreitet und der monomolekulare Film nach Verdunsten des Lösungsmittels mit einer beweglichen Teflonbarriere komprimiert (Abb. 6.23). Der Druck, welcher die Monolayer dabei auf die schwimmende Barriere ausübt, wird über einen Torsionsdraht in Abhängigkeit der Fläche zwischen Barriere und Trogwand bzw. der daraus berechneten Fläche pro Molekül gemessen. Es wird allerdings nicht die Oberflächenspannung selbst gemessen, sondern der Oberflächendruck  $\Pi$ , welcher die Differenz der Oberflächenspannung von reinem, unbedecktem Wasser und der Oberflächenspannung des Films auf der Wasseroberfläche darstellt.



**Abb. 6.23:** Schematischer Aufbau einer Langmuir-Filmwaage zur Aufnahme von Schub-Flächen-Diagrammen

Durch eine Auftragung des Oberflächendrucks  $\Pi$  als Funktion der Fläche pro Molekül erhält man die Druck-Flächen-Isotherme, welche den charakteristischen Verlauf der Eigenschaften der Monolayer während der Kompression beschreibt. In Abb. 6.24 ist schematisch eine Kompressionsisotherme (Schub-Flächen-Diagramm) einer klassischen Monolayer eines Amphiphils (z.B. Stearinsäure) abgebildet, in der die einzelnen Bereiche der sich ändernden Monolayer verdeutlicht werden [100].



**Abb. 6.24:** Schematischer Verlauf einer Druck-Flächen-Isotherme bzw. eines Schub-Flächen-Diagramms mit den verschiedenen Stadien der Filmkompression: gasanaloger (a), flüssiganaloger (b) und festanaloger (c) Zustand der zweidimensionalen Fläche

Wie bei der Kompression eines Gases werden die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen mit zunehmendem Druck bzw. abnehmender Fläche immer größer. Analog zur dreidimensionalen Kompression eines Gases wird hierbei ein zweidimensionales Phasendiagramm mit einem gas-, einem flüssig- und einem festanalogen Bereich erhalten (siehe Abb. 6.24). Von beliebig großer Fläche bis zum Punkt A befindet sich die Monolayer im gasanalogen Bereich (a) des Phasendiagramms. Dieser Bereich wird allerdings in den meisten Fällen nicht detektiert. Zwischen den Punkten A und A' erstreckt sich der Bereich des Zweiphasengebiets der gasförmigen und flüssigen Phase. Anschließend beginnt an Punkt B der flüssiganaloge Zustand (b), in dem die Kompressibilität des Films (Steigung der Isotherme) konstant ist. Ab Punkt C beginnt der festanaloge, zweidimensional kristalline Bereich (c); weitere Kompression ist nur mit stark erhöhtem Schub möglich wodurch die Steigung der Isothermen größer wird im Vergleich zum flüssiganalogen Bereich. Überschreitet der Oberflächendruck  $\Pi$  einen kritischen Wert bei Punkt D, so kollabiert der Film und die Monolayer ist zerstört. Für den Fall eines amphiphilen Polymers weicht der in Abb. 6.24 dargestellte Verlauf der Monolayer eines typischen Amphiphils wie z.B. der Stearinsäure jedoch häufig etwas ab. So wird meist das scharfe Abknicken der Druck-Flächen-Isotherme an Punkt C bei amphipolaren Polymeren nicht beobachtet, sondern vielmehr ein kurvenförmiger Verlauf bis zum Kollaspunkt (D).

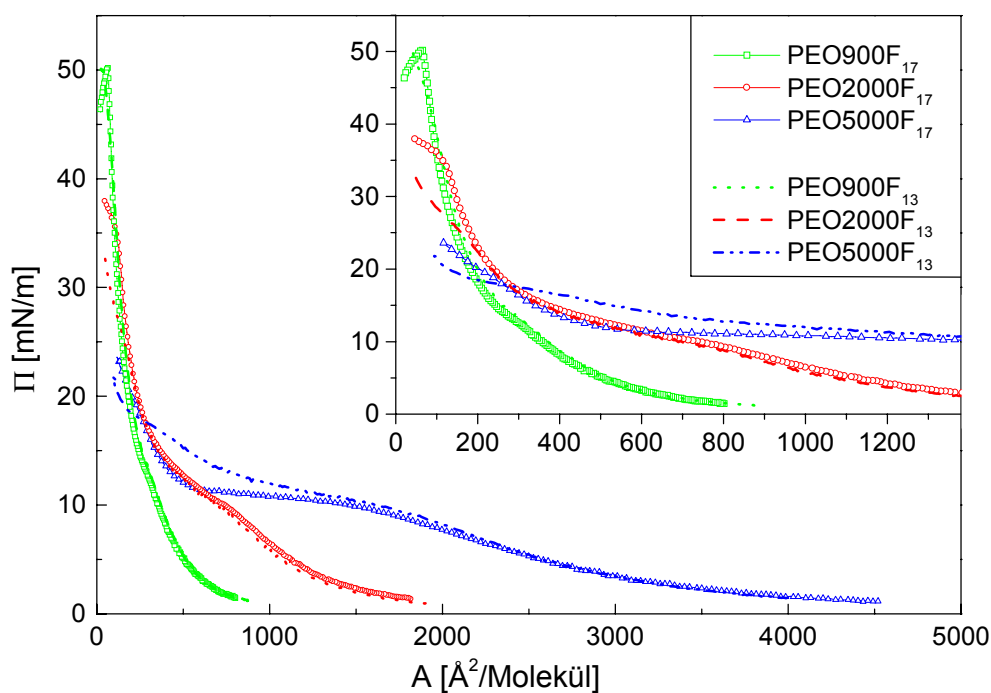
Wird der lineare Abschnitt des festanalogen Zustandes (C-D) der Isotherme auf den Oberflächendruck  $\Pi = 0\text{mN/m}$  extrapoliert, erhält man die Fläche  $A_0$ , welche dem hypothetischen Zustand einer unkomprimierten dichtesten Packung der Monolayer entspricht und den Flächenbedarf der Moleküle an der Wasseroberfläche in diesem Bereich beschreibt. Auch bei Extrapolation des linearen Bereichs (B-C) auf den Oberflächendruck  $\Pi = 0\text{mN/m}$  läßt sich in analoger Weise eine Aussage über den Platzbedarf der Moleküle, den sie in diesem Zustand einnehmen, treffen.

Aus den Druck-Flächen-Diagrammen der zu untersuchenden Substanzen lassen sich somit Informationen über die Stabilität der Monolayer, den Flächenbedarf der Moleküle an der Grenzfläche Wasser/Luft sowie über den sich während der Kompression ändernden Zustand der Monolayer erhalten.

Diese Ergebnisse werden im Folgenden für die gereinigten Fluor-Blocksysteme mit einem reinen PEO-Block sowie den gereinigten und ungereinigten Systemen mit einem PPO/PEO-Mischblock im einzelnen vorgestellt. Anschließend sollen diese Resultate sowie die Untersuchungen der Fluor-Pfropfpolymeren mit dem des Siloxan-Kammpolymeren gemeinsam besprochen werden. Sämtliche Filmwaage-Experimente wurden bei  $25^\circ\text{C}$  durchgeführt.

### 6.1.5.2 Schub-Flächen-Diagramme der gereinigten Fluor-Blocksysteme mit einem Polyetherblock aus 100%PEO

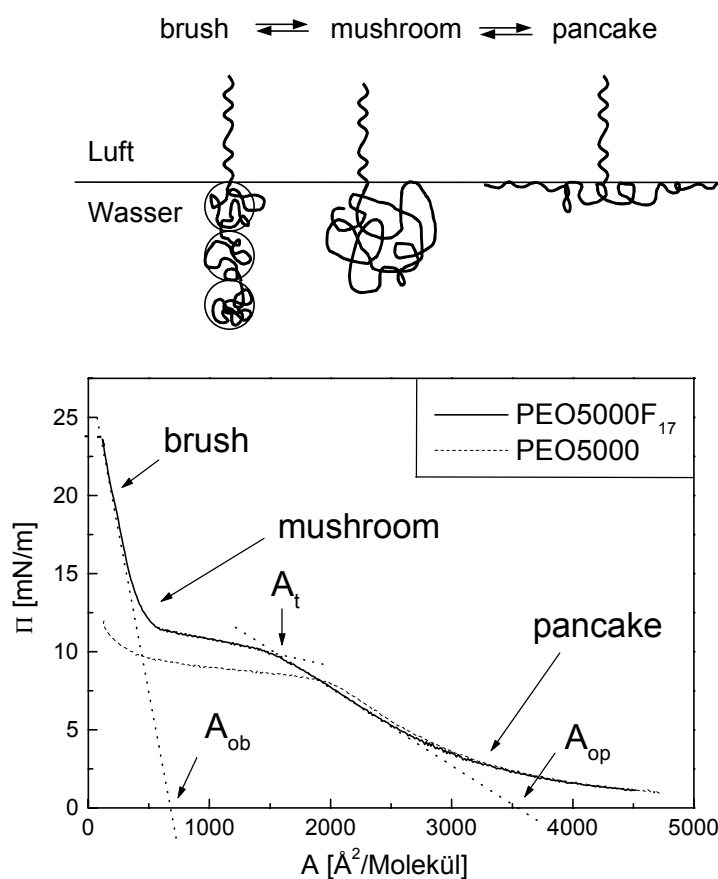
Zunächst werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Fluor-Blocksysteme mit einem reinen PEO-Block vorgestellt. Die Druck-Flächen-Isothermen wurden, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, mit Hilfe einer Filmwaage aufgenommen (die genauen meßtechnischen Spezifikationen sind dem Experimentellen Teil zu entnehmen) und sind für alle einseitig fluorierten Polyether PEO-F<sub>x</sub> in Abb. 6.25 dargestellt.



**Abb. 6.25:** Schub-Flächen-Diagramme aller Fluor-Blocksysteme PEO-F<sub>x</sub> mit einem reinen PEO-Block sowie in einem zusätzlichen Fenster eingebundener Ausschnitt der Schub-Flächen-Diagramme bei kleineren Werten für A

Die in Abb. 6.25 dargestellten Druck-Flächen-Isothermen aller Fluor-Blocksysteme zeigen im Vergleich zu einer typischen Monolayer von z.B. Stearinsäure (siehe Abb. 6.24) einen etwas abweichenden Kurvenverlauf, wie es bereits im vorigen Kapitel für polymere Amphiphile diskutiert wurde. Solch ein Verlauf der Druck-Flächen-Isothermen wurde auch in der Form bei anderen nichtionischen amphipolaren Polymeren mit einer hydrophilen Kopfgruppe aus Poly(ethylenoxid), z.B. bei Poly(ethylenoxid)-Lipopolymeren [104] und PS-b-PEO

Zweiblockcopolymeren [105], beobachtet. Der charakteristische Verlauf der Schub-Flächen-Diagramme kann dabei auf konformative Übergänge in der Monolayer der amphipolaren Polymere zurückgeführt werden [104,105] wie sie theoretisch von de Gennes [106,107] und Alexander [108] für Polymerketten beschrieben wurden, welche an eine Oberfläche adsorbieren bzw. ankern. Die Konformation der Monolayer wird in diesem Modell in erster Linie durch die Poly(ethylenoxid)-Ketten der hydrophilen Kopfgruppe bestimmt, welche sich abhängig vom äußeren Druck unterschiedlich an der Grenzfläche anordnen. In der folgenden Abb. 6.26 sind die charakteristischen Konformationen der hydrophilen Kopfgruppe schematisch dargestellt und die daraus resultierende Druck-Flächen-Isotherme am Beispiel des Fluor-Blocksystems **PEO5000F<sub>17</sub>** näher erläutert.



**Abb. 6.26:** Schematische Darstellung der pancake-, mushroom- und brush- Konformationen der PEO-Ketten in der adsorbierten Monolayer der Fluor-Blocksysteme PEO-F<sub>x</sub> und die daraus resultierende Druck-Flächen-Isotherme am Beispiel der Verbindung **PEO5000F<sub>17</sub>** (—); das Schub-Flächen-Diagramm des reinen Poly(ethylenoxids) **PEO5000** (···) wurde ebenfalls mit abgebildet.

Bei einem geringen Oberflächendruck  $\Pi$  adsorbieren die Fluor-Blocksysteme an die Luft/Wasser-Grenzfläche in der Weise, daß sich die hydrophoben Fluorreste an der Luft anordnen und dadurch das Molekül an der Oberfläche verankern (siehe Abb. 6.26). Die PEO-Ketten hingegen nehmen eine flache Konformation ein, in welcher die Mehrheit der Segmente sich in Kontakt mit der wässrigen Subphase befindet und welche von Baekmark *et al.* sowie da Silva *et al.* als pancake-artige Struktur beschrieben wird [104,105]. In dieser Konformation lagern sich die PEO-Segmente in einer zweidimensionalen Ausdehnung an die Grenzfläche an, wie dies auch bereits bei reinen PEO-Homopolymeren beschrieben wurde. PEO-Homopolymere können aufgrund des ausreichend hydrophoben Charakters der  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Kettenglieder flach an die Grenzfläche Wasser/Luft adsorbieren und einen PEO-Film an der Oberfläche ausbilden [109,110,111,112]. Ab einem Oberflächendruck von ungefähr  $10\text{mN/m}$  tritt ein Plateaubereich in der Isotherme auf, wie er auch nahezu bei demselben Druck für das entsprechende Homopolymer **PEO5000**, welches als gepunktete Kurve mit in Abb. 6.26 dargestellt wurde, zu beobachten ist [112]. Daß die Isotherme des Homopolymers **PEO5000** in diesem Bereich denselben Verlauf bei einem vergleichbaren Oberflächendruck besitzt, zeigt deutlich, daß die Veränderungen in der Monolayer der Fluor-Blockpolymere von der hydrophilen PEO-Kopfgruppe bestimmt werden. Dieser Plateaubereich entspricht einem Konformationsübergang, in welchem die PEO-Ketten aufgrund des zunehmenden Oberflächendruckes bzw. infolge der abnehmenden Fläche sich gegenseitig durchdringen und beginnen, sich in die dritte Dimension auszudehnen. Die PEO-Segmente tauchen weiter in die wässrige Subphase ein und bilden sphärische Knäuel, sogenannte mushrooms [104,105,112,113]. Aus Abb. 6.25 ist zu erkennen, daß die Ausdehnung dieses Plateaugebietes mit wachsender Länge des PEO-Blocks zunimmt. Steigt der Oberflächendruck und damit die Oberflächenbedeckung weiter an, ordnen sich die PEO-Ketten zunehmend senkrecht zur Oberfläche an. Dies führt zu einer brush-artigen Konformation [104,105], in welcher die PEO-Ketten eine lineare Kette kleinerer Knäuel ausbilden. Aufgrund der derart dicht gepackten Konformation nimmt die Kompressibilität in diesem Bereich vergleichbar zum festanalogen Zustand einer klassischen Monolayer stark ab und die Steigung der Isothermen nimmt infolgedessen zu (siehe Abb. 6.26 und Abb. 6.25). Wie in Abb. 6.26 dargestellt ist, lassen sich aus der Druck-Flächen-Isotherme der Fluor-Blocksysteme entsprechend der Konformationen (pancake, mushroom, brush) Flächen ermitteln, welche die vorliegende Struktur beschreiben: Durch eine Extrapolation der pancake-Region der Isotherme auf den Oberflächendruck  $\Pi=0\text{mN/m}$  erhält man die Fläche  $A_{\text{op}}$  (pancake limiting area), welche für die pancake-Konformation charakteristisch ist. Die



molekulare Fläche des beginnenden Übergangs von der pancake- in die mushroom-Konformation  $A_t$  (area of transition) wird bestimmt durch den Schnittpunkt der extrapolierten Geraden, welche an das Plateau dieses Übergangs sowie an die pancake-Region gefittet wurden. Analog des Verfahrens zur Bestimmung des Flächenbedarfs der Monolayer im festanalogen Zustand (siehe Kap. 6.1.5.1) erhält man die Fläche  $A_{ob}$  (limiting brush area), welche die brush-Konformation der PEO-Ketten beschreibt, wenn man den linearen Abschnitt der brush-Region der Isotherme auf den Oberflächendruck  $\Pi=0\text{mN/m}$  extrapoliert. Überschreitet der Druck einen bestimmten Wert ( $\Pi_{max}$ ), so kollabiert die Monolayer bzw. die Moleküle tauchen völlig in die Subphase ab.

Die auf diese Weise aus den Druck-Flächen-Isothermen der untersuchten Fluor-Blocksysteme mit einem reinen PEO-Block ermittelten charakteristischen Flächen  $A_{op}$ ,  $A_t$  und  $A_{ob}$  sowie die Werte  $\Pi_{max}$  des maximalen Oberflächendrucks sind in Tab. 6.10 zusammengefaßt.

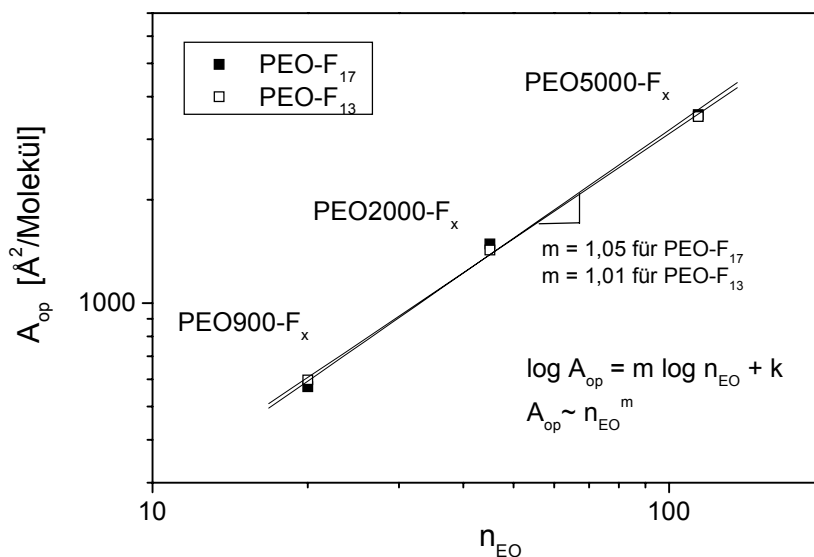
**Tab. 6.10:** Übersicht über die aus den Druck-Flächen-Isothermen der Fluor-Blocksysteme mit einem reinen PEO-Block bestimmten Werte für den maximalen Oberflächendruck  $\Pi_{max}$  sowie die für die verschiedenen Konformationen charakteristischen Flächen:  $A_{ob}$  (brush limiting area),  $A_t$  (area of transition pancake-mushroom) und  $A_{op}$  (pancake limiting area)

Verbindung	$A_{ob}$ [Å <sup>2</sup> ]	$A_t$ [Å <sup>2</sup> ]	$A_{op}$ [Å <sup>2</sup> ]	$\Pi_{max}$ [mN/m]
PEO900F <sub>17</sub>	180	320	570	50
PEO2000F <sub>17</sub>	330	810	1490	38
PEO5000F <sub>17</sub>	680	1605	3540	24
PEO900F <sub>13</sub>	250	335	600	41
PEO2000F <sub>13</sub>	440	775	1430	33
PEO5000F <sub>13</sub>	635	1800	3500	22

In den folgenden Kapiteln wird der Einfluß vor allem des hydrophilen Blocks aber auch der verschieden langen Fluorreste auf die für die verschiedenen Konformationen charakteristischen Flächen sowie auf die Stabilität der Monolayer ( $\Pi_{max}$ ) im einzelnen diskutiert.

### 6.1.5.2.1 Flächenbedarf der pancake-Konformation $A_{op}$ (pancake limiting area)

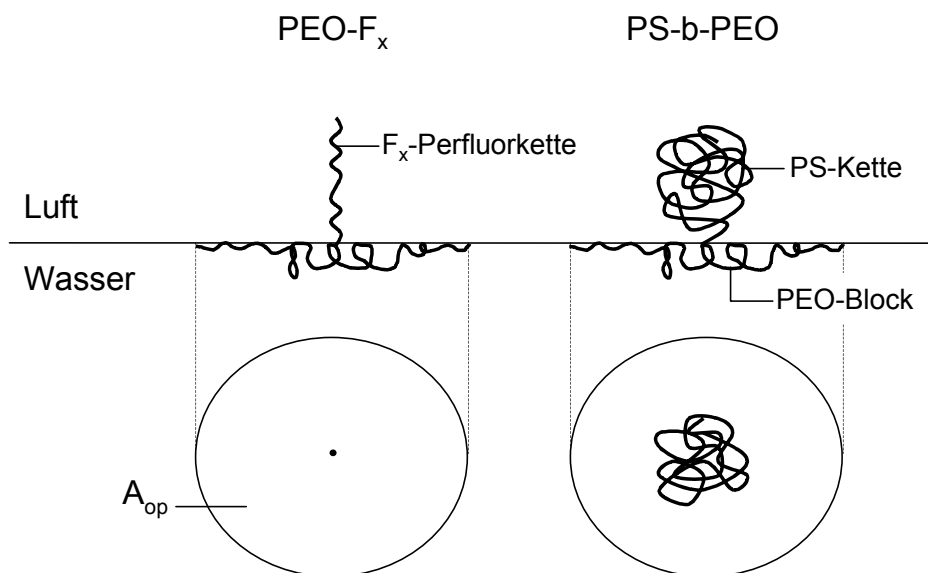
Die pancake limiting area  $A_{op}$  beschreibt den Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe in der pancake-Konformation, in welcher die PEO-Ketten in einer zweidimensionalen Struktur flach an der Oberfläche angeordnet sind (Abb. 6.26). Die in Tab. 6.10 für beide Reihen PEO- $F_{17}$  und PEO- $F_{13}$  dargestellten Wertepaare für  $A_{op}$  unterscheiden sich bei konstantem Molekulargewicht des PEO-Blocks kaum, nehmen jedoch sukzessiv mit wachsender Größe des hydrophilen Blocks stark zu. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß diese Fläche in erster Linie von der Größe des hydrophilen Blocks beeinflusst wird und nahezu kaum von der Länge der Fluorkette. Dies wird auch aus Abb. 6.27 deutlich, in der die Wertepaare  $A_{op}$  der beiden Reihen PEO- $F_{17}$  und PEO- $F_{13}$  der fluorfunktionalisierten Polyether doppelt logarithmisch über die Anzahl der Ethylenoxeinheiten  $n_{EO}$  aufgetragen sind.



**Abb. 6.27:** Doppelt logarithmische Auftragung der limiting pancake area  $A_{op}$  der beiden Reihen PEO- $F_{17}$  und PEO- $F_{13}$  über die Anzahl der Ethylenoxeinheiten  $n_{EO}$

Die Auftragung in Abb. 6.27 zeigt, daß für die Verbindungen mit dem längeren  $F_{17}$ -Fluorrest die Fläche  $A_{op}$  mit  $\sim n_{EO}^{1,05}$  und für die Fluor-Blocksysteme mit dem kürzeren  $F_{13}$ -Fluorrest mit  $\sim n_{EO}^{1,01}$  wächst, so daß in beiden Reihen PEO- $F_x$  unabhängig vom hydrophoben Rest die Fläche  $A_{op}$  nahezu linear mit  $n_{EO}$  steigt. Diese lineare Entwicklung der beiden Wertepaare  $A_{op}$  steht im Einklang mit der von da Silva *et al.* beschriebenen Abhängigkeit des Flächenbedarfs der hydrophilen Kopfgruppe in der pancake-Konformation bei PS-b-PEO Blockpolymeren ( $MG_{PS} = 4000\text{g/mol}$ ,  $MG_{PEO} = 4000\text{-}20000\text{g/mol}$ ) [105], bei welchen  $A_{op}$  mit  $\sim n_{EO}^{1,04}$  wächst. Dieser Vergleich mit den PS-b-PEO Blockpolymeren sowie die nahezu identische

Lage der Geraden beider Reihen PEO-F<sub>13</sub> und PEO-F<sub>17</sub> in Abb. 6.27 machen deutlich, daß der Flächenbedarf des Moleküls in der Monolayer dieser flachen pancake-Konformation unabhängig von der Art oder Größe des hydrophoben Blocks hauptsächlich von der Größe des hydrophilen Blocks beeinflusst wird (Abb. 6.28).



**Abb. 6.28:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Einflüsse der hydrophilen bzw. hydrophoben Struktureinheiten auf den Flächenbedarf der pancake-Konformation  $A_{op}$  am Beispiel der Fluor-Blocksysteme PEO-F<sub>x</sub> und eines PS-b-PEO Blockcopolymeren

Aus Abb. 6.28 wird deutlich, daß aufgrund der horizontal an der Grenzfläche ausgedehnten PEO-Ketten in der pancake-Konformation und dem damit verbundenen großen Platzbedarf des hydrophilen Blocks die Größe bzw. Art des hydrophoben Blocks (F<sub>x</sub>-Perfluorketten, PS-Ketten) keinen großen Einfluß auf die Fläche  $A_{op}$  besitzt.

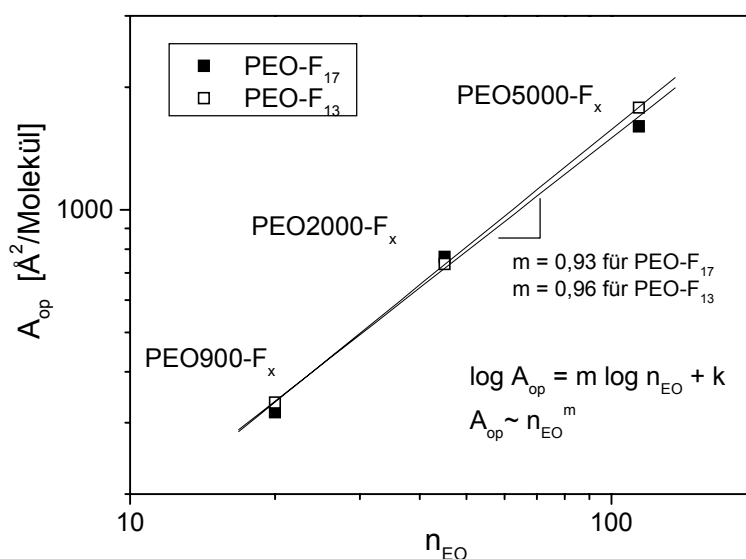
In Kap. 6.1.1.2.2 wurde gezeigt, daß der Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe  $A_{min}$ , wie er aus der statischen Oberflächenspannungsmessung hervorgeht, mit ungefähr  $n_{EO}^{0,5}$  wächst und damit mit dem Trägheitsradius eines ungestörten Knäuels korreliert. Die oben für beide Systeme beschriebene lineare Entwicklung des Flächenbedarfs  $A_{op}$  ( $A_{op} \sim n_{EO}$ ) hängt mit der Dimension der Konformation der PEO-Ketten (scheibenförmig) zusammen und bedarf noch einer weiteren theoretischen Erklärung.

Der nahezu vernachlässigbare Einfluß des hydrophoben Blocks läßt sich in gleicher Weise für den Flächenbedarf pro Ethylenoxid-Einheit  $A_{EO}$  beobachten, welcher aus einer linearen Auftragung der pancake limiting area  $A_{op}$  über die Anzahl der Ethylenoxideinheiten  $n_{EO}$  bestimmt werden kann. In Übereinstimmung mit dem Beispiel des PS-b-PEO Blockpolymers

( $A_{EO} = 27 \text{ \AA}^2$ ) [105] besitzt der Flächenbedarf pro Ethylenoxid-Einheit  $A_{EO}$  mit  $31 \text{ \AA}^2$  für beide Reihen (PEO- $F_{17}$  und PEO- $F_{13}$ ) dieselbe Größe. Dieser Flächenbedarf pro Ethylenoxid-Einheit ist jedoch etwas niedriger als die in der Literatur für das PEO-Homopolymer gefundene Fläche  $A_{EO}$  ( $40\text{-}48 \text{ \AA}^2$ ) [112]. Daraus kann man schließen, daß die Blockcopolymere (Polyether- $F_x$  sowie PS-*b*-PEO) aufgrund des ordnenden Effekts des hydrophoben Blocks im Vergleich zum entsprechenden Homopolymer in der pancake-Konformation eine kompaktere Anordnung aufweisen.

### 6.1.5.2.2 Fläche des Übergangs pancake-mushroom $A_t$ (area of transition)

Der konformative pancake-mushroom-Übergang findet nahezu bei dem Oberflächendruck  $\Pi$  statt, welcher dem Sättigungsoberflächendruck  $\Pi$  des PEO-Homopolymers entspricht und bei welchem die PEO-Segmente aufgrund der wachsenden Oberflächenbelegung in die wässrige Subphase abtauchen (siehe Abb. 6.26) [109]. Die Fläche  $A_t$  beschreibt den Flächenbedarf der amphipolaren Moleküle, ab welchem diese beginnen analog dem PEO-Homopolymer sich von der flachen pancake-artigen Struktur in die wässrige Subphase auszudehnen, um eine knäuelartige Struktur (mushrooms) einzunehmen. Um den Einfluß des hydrophilen Blocks zu untersuchen, wurden die entsprechenden Wertepaare beider Reihen PEO- $F_{17}$  sowie PEO- $F_{13}$  aus Tab. 6.10 wie im vorherigen Kapitel doppelt logarithmisch aufgetragen (Abb. 6.29).



**Abb. 6.29:** Doppelt logarithmische Auftragung der Fläche des Übergangs pancake-mushroom  $A_t$  (area of transition) der beiden Reihen PEO- $F_{17}$  und PEO- $F_{13}$  über die Anzahl der Ethylenoxideinheiten  $n_{EO}$

Aus den beiden Geradensteigungen (0,93 für PEO-F<sub>17</sub> und 0,96 für PEO-F<sub>13</sub>) kann man erkennen (Abb. 6.29), daß analog zum Flächenbedarf des Moleküls in der pancake-Konformation  $A_{op}$  die Fläche des Überganges (pancake-mushroom)  $A_t$  ebenfalls nahezu linear mit  $n_{EO}$  wächst ( $n_{EO}^{0,93}$  bzw.  $n_{EO}^{0,96}$ ). Gleichmaßen wurde dieser Trend bei einer Reihe von PS-b-PEO Blockcopolymeren ( $MG_{PS} = 4000\text{g/mol}$ ,  $MG_{PEO} = 4000\text{-}20000\text{g/mol}$ ) [105] beobachtet, bei welcher die Fläche dieses Überganges ebenfalls ungefähr linear mit  $n_{EO}^{0,96}$  steigt. Aus der annähernd identischen Lage der Geraden in Abb. 6.29, welche die absolute Größe der Werte  $A_t$  reflektiert, und aus dem Vergleich sowohl der beiden Reihen der Fluor-Blocksysteme untereinander als auch mit den Blocksystemen PS-b-PEO kann man den Schluß ziehen, daß auch die Fläche  $A_t$  kaum von der Größe bzw. Art der hydrophoben Struktureinheit abhängig ist, sondern nahezu ausschließlich von der Länge der PEO-Ketten beeinflusst wird. Dies läßt sich analog wie bei der pancake-Konformation damit begründen, daß auch bei dem Übergang aus der pancake- in die mushroom-Konformation die PEO-Ketten noch stark horizontal an der Grenzfläche ausgedehnt sind. Der daraus resultierende große Platzbedarf des Moleküls ist deshalb in erster Linie von der Größe des hydrophilen Blocks abhängig (vergleiche Abb. 6.28). Die Größe bzw. Art des hydrophoben Blocks besitzt demgegenüber eine weitaus geringere bzw. nahezu keine Auswirkung auf die Fläche  $A_t$ . Der starke Einfluß des hydrophilen PEO-Blocks wird auch durch einen Vergleich der absoluten Werte der Fläche  $A_t$  der Fluor-Blocksysteme **PEO2000F<sub>17</sub>** sowie **PEO2000F<sub>13</sub>** mit einem Lipopolymer, welches eine PEO-Kopfgruppe mit gleicher Größe aufweist, noch unterstrichen (siehe Tab. 6.11). Obwohl das Lipopolymer mit einer Phosphatidyl-Gruppe einen sich von den Fluorketten sowohl hinsichtlich der Größe als auch der Art stark unterscheidenden hydrophoben Block besitzt, liegen alle drei Flächen  $A_t$  für die drei Verbindungen mit 775-880Å<sup>2</sup>/Molekül in einem vergleichbaren Größenbereich (Tab. 6.11).

**Tab. 6.11:** Übersicht über Flächen  $A_t$  von Fluor-Blocksystemen mit unterschiedlichen hydrophoben Resten und demselben Molekulargewicht des hydrophilen PEO-Blocks ( $MG_{PEO} = 2000\text{g/mol}$ )

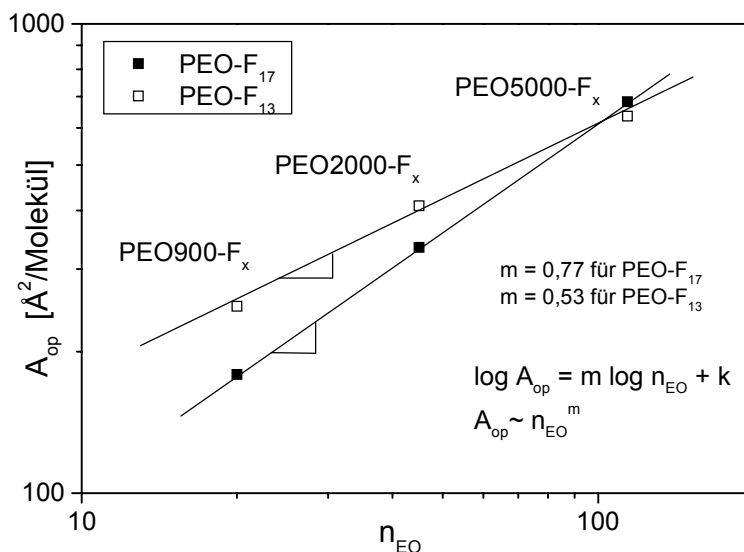
Probe	$MG_{PEO}$ [g/mol]	hydrophober Rest	$A_t$ [Å <sup>2</sup> /Molekül]
PEO2000F <sub>17</sub>	2000	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> -	810
PEO2000F <sub>13</sub>	2000	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> -	775
PEO2000-DSPE <sup>a)</sup>	2000	DSPE	880

a) Lipopolymer bestehend aus einer Poly(ethylenoxid)-Kopfgruppe, welche an einen L- $\alpha$ -Distearoylphosphatidylethanolamin-Rest (DSPE) gekoppelt ist; der Wert  $A_t$  ist der Referenz [104] entnommen

### 6.1.5.2.3 Flächenbedarf in der brush-Konformation $A_{ob}$ und Vergleich mit dem Platzbedarf der Kopfgruppe $A_{min}$

In diesem Kapitel soll zum einen wie in den vorherigen Kapiteln die Einflüsse des hydrophoben bzw. hydrophilen Blocks auf den Flächenbedarf  $A_{ob}$  in der brush-Konformation untersucht werden, wobei in diesem Zusammenhang ebenfalls der maximale Oberflächendruck  $\Pi_{max}$  der Druck-Flächen-Isothermen diskutiert wird. Zum anderen soll der über die Schub-Flächen-Diagramme ermittelte Flächenbedarf der amphiphilen Moleküle  $A_{ob}$  in der brush-Konformation mit dem Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe  $A_{min}$ , wie sie über die statischen Oberflächenspannungsmessungen aus der Steigung der  $\sigma/\log c$ -Isothermen ermittelt wurde (siehe Kap. 6.1.1.1 und 6.1.1.2.2), verglichen werden.

Vergleicht man nun zunächst die Werte  $A_{ob}$  in Tab. 6.10 für die beiden Reihen PEO- $F_{17}$  und PEO- $F_{13}$ , so stellt man fest, daß eine Variation in der Länge des hydrophoben Blocks bei einer konstanten Größe des hydrophilen Blocks einen geringen Einfluß im Gegensatz zu einer Variation der Länge des hydrophilen PEO-Blocks hat. Dies steht im Einklang zu den bereits beschriebenen Effekten auf die Werte der Flächen  $A_{op}$  und  $A_t$ , so daß auch der Flächenbedarf der Moleküle in der brush-Konformation mit wachsender PEO-Kettenlänge stark ansteigt. Allerdings scheint in dieser Konformation auch der hydrophobe Block eine gewisse Rolle zu spielen. Vergleicht man die Wertepaare bei konstanter Größe des hydrophilen Blocks (z.B. **PEO900F<sub>13</sub>** mit **PEO900F<sub>17</sub>**), stellt man fest, daß diese für die Fluor-Blocksysteme mit dem längeren  $F_{17}$ -Fluorrest prinzipiell unter denjenigen der Reihe PEO- $F_{13}$  liegen. Dies kann auf die größeren hydrophoben Anziehungskräfte bzw. der stärkeren van der Waalschen Attraktion und den infolgedessen größeren ordnenden Effekt der um zwei  $CF_2$ -Einheiten längeren  $F_{17}$ -Fluorkette zurückgeführt werden [73,114], wodurch sich die Fluor-Blocksysteme PEO- $F_{17}$  im Vergleich zur Reihe PEO- $F_{13}$  noch etwas dichter an der Grenzfläche anordnen können. Daß der hydrophobe Rest im Vergleich zu den in den vorigen Kapiteln besprochenen Flächen ( $A_{op}$  und  $A_t$ ) einen größeren Einfluß auf die Fläche  $A_{ob}$  hat, kann man auch erkennen, wenn man für beide Reihen PEO- $F_{13}$  und PEO- $F_{17}$   $A_{ob}$  über  $n_{EO}$  doppelt logarithmisch aufträgt (Abb. 6.30).



**Abb. 6.30:** Doppelt logarithmische Auftragung der limiting brush Fläche  $A_{ob}$  der beiden Reihen PEO-F<sub>17</sub> und PEO-F<sub>13</sub> über die Anzahl der Ethylenoxideinheiten  $n_{EO}$

Aus Abb. 6.30 geht hervor, daß die Fläche  $A_{ob}$  sich bei beiden Verbindungsreihen in etwas unterschiedlichem Maße entwickelt. So wächst  $A_{ob}$  für PEO-F<sub>17</sub> mit  $n_{EO}^{0,77}$  und für PEO-F<sub>13</sub> mit  $n_{EO}^{0,53}$ . Ein ähnlich etwas abweichender Trend bei diesem Flächenbedarf für nichtionische Tenside und einem hydrophoben Block unterschiedlicher Größe liegt bei alkylierten Poly(ethylenoxid)en (PEO-C<sub>n</sub>) vor [115]. So wächst bei diesen nichtionischen Tensiden die Fläche  $A_{ob}$  für die Reihe PEO-C<sub>18</sub> (Octadecyl-Rest) mit  $n_{EO}^{0,86}$  und für PEO-C<sub>12</sub> (Dodecyl-Rest) mit  $n_{EO}^{0,96}$ . Bei der Reihe von PS-b-PEO Blockcopolymeren ( $MG_{PS} = 4000\text{g/mol}$ ,  $MG_{PEO} = 4000\text{-}20000\text{g/mol}$ ) [105], die auch bereits als Literaturbeispiele zum Vergleich bei den Flächen  $A_{op}$  und  $A_t$  herangezogen wurden, korreliert die Fläche  $A_{ob}$  hingegen nur mit  $n_{EO}^{0,15}$ . Die großen Unterschiede zwischen den einzelnen nichtionischen Tensidsystemen kann man darauf zurückführen, daß bei zunehmendem Druck die dem Molekül zur Verfügung stehende Fläche immer weiter abnimmt (brush-Konformation, siehe Abb. 6.26), so daß der Einfluß des hydrophoben Blocks mit zunehmendem Druck größer wird. Aus diesem Grunde muß sich ein Unterschied ergeben, wenn der hydrophobe Block eine Perfluoralkyl- bzw. Alkylkette oder ein kollabiertes Knäuel aus PS-Ketten mit einem wesentlich höheren Platzbedarf darstellt. Mit diesem Bild läßt sich auch die von da Silva *et al.* beschriebene geringe Abhängigkeit dieser Fläche  $A_{ob}$  mit der Anzahl  $n_{EO}$  bzw. der Größe des hydrophilen Blocks erklären ( $A_{ob} \sim n_{EO}^{0,15}$ ). Mit zunehmend geringer werdender Fläche (bzw. steigendem Druck) werden sich die in Abb. 6.28 dargestellten PS-b-PEO Blockcopolymeren so nahe

kommen, daß sich die über der Wasseroberfläche befindlichen hydrophoben (kollabierten) PS-Ketten berühren bzw. durchdringen werden. Deshalb wird der Flächenbedarf in dieser dicht gepackten Konformation (brush) in erster Linie durch den Platzbedarf der PS-Ketten begrenzt bzw. bestimmt. In ähnlicher Weise wird dieser Trend des abnehmenden Einflusses des hydrophilen Blocks auf den Flächenbedarf der jeweiligen Konformation beim Gang von der pancake- zur brush-Konformation auch bei den Fluor-Blocksystemen deutlich. So wächst die im Vergleich zur Fläche  $A_{ob}$  große Fläche  $A_{op}$  in der Reihe PEO- $F_{13}$  stark mit  $n_{EO}$  ( $A_{op} \sim n_{EO}^{1,01}$ ) (Abb. 6.27) während die Fläche  $A_{ob}$  nur mit  $n_{EO}^{0,53}$  korreliert (Abb. 6.30). Die Verhältnisse für die Reihe PEO- $F_{17}$  sind vergleichbar ( $A_{op} \sim n_{EO}^{1,05}$ ;  $A_{ob} \sim n_{EO}^{0,77}$ ). Den noch wesentlich größeren Einfluß des hydrophilen Blocks auf die Fläche  $A_{ob}$  bei den Fluor-Blocksystemen im Vergleich zu den PS-b-PEO-Tensiden kann auf den geringeren Platzanspruch der  $F_{13}$ - bzw.  $F_{17}$ -Fluorketten der Fluor-Blocksysteme gegenüber den PS-Ketten der PS-b-PEO Blockcopolymere zurückgeführt werden.

Bei einem Vergleich der maximalen Oberflächendrucke  $\Pi_{max}$  in Tab. 6.10 wird dieser Einfluß des hydrophoben Blocks gleichermaßen sichtbar. So weist bei einem gegebenen Wertepaar mit gleicher Größe des hydrophilen PEO-Blocks die Monolayer der Verbindung mit dem längeren  $F_{17}$ -Fluorrest im Vergleich zu derjenigen mit dem kürzeren  $F_{13}$ -Fluorrest eine höhere Stabilität auf, was sich in einem entsprechenden höheren Wert des maximal erreichbaren Druckes der Monolayer auszeichnet. So besitzt **PEO900F<sub>17</sub>** mit 50 mN/m im Vergleich zu **PEO900F<sub>13</sub>** mit 41mN/m einen um neun Einheiten größeren Wert für  $\Pi_{max}$  und bildet damit eine stabilere Monolayer an der Grenzfläche Wassert/Luft. Ein ähnliche stabilisierende Auswirkung eines längeren hydrophoben Restes (bei gleichem Molekulargewicht des PEO-Blocks) findet man bei entsprechenden Wertepaaren von alkylierten Poly(ethylenoxid)en (PEO- $C_n$ ) [115]. So liegt der maximale Oberflächendruck der Verbindung mit einem Dodecyl-Rest und einem PEO-Block der Molmasse 610g/mol PEO610C<sub>12</sub> bei ungefähr 35 mN/m, wohingegen die entsprechende Verbindung mit einem Octadecyl-Rest PEO610C<sub>18</sub> einen um ca. zehn Einheiten höheren maximalen Oberflächendruck besitzt.

Innerhalb einer Reihe mit konstantem Fluorrest sinkt der maximal erreichbare Oberflächendruck mit steigender Größe des hydrophilen Blocks stark ab, da der ordnende Einfluß des hydrophoben Fluorrests auf die Stabilität der Monolayer mit zunehmender Größe des PEO-Blocks geringer wird. Die Substanzen werden aufgrund ihrer insgesamt



ansteigenden Hydrophilie mit wachsender Größe des PEO-Blocks zunehmend wasserlöslich, wodurch sie bereits bei geringeren Drücken in die Subphase abtauchen.

Im Folgenden soll nun der über die Schub-Flächen-Diagramme ermittelte Flächenbedarf der amphipolaren Moleküle  $A_{ob}$  in der brush-Konformation mit dem über die statischen Oberflächenspannungsmessungen ermittelten Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe  $A_{min}$  verglichen werden. Beide Flächen beschreiben den Platzbedarf des Moleküls in einer dicht geordneten Monolayer an der Grenzfläche Wasser/Luft. Im Falle der Fläche  $A_{min}$  aus den Oberflächenspannungsmessungen wird der Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe in einem aus wässriger Lösung an die Grenzfläche adsorbierten Oberflächenfilm betrachtet. Durch die Filmwaage-Experimente hingegen wird der Flächenbedarf eines auf der Wasseroberfläche (in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel, Chloroform) gespreiteten Oberflächenfilms ermittelt. Um diese beiden aus den unterschiedlichen Methoden bestimmten Werte für den entsprechenden Flächenbedarf zu vergleichen, sind in der folgenden Abb. 6.12 die Werte  $A_{ob}$  bzw.  $A_{min}$  für die Reihe PEO-F<sub>17</sub> zusammen mit entsprechenden Werten aus der Literatur [115] für eine Tensidreihe, bestehend aus einem Octadecyl-Rest und einem PEO-Block variierender Länge, zusammen aufgeführt.

**Tab. 6.12:** Vergleich der aus den Filmwaage-Experimenten erhaltenen Werte für den Flächenbedarf  $A_{ob}$  der brush-Konformation mit den Werten des Platzbedarfs der hydrophilen Kopfgruppe  $A_{min}$  aus der Messung der statischen Oberflächenspannung

Verbindung		Filmwaage $A_{ob}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	Oberflächenspannung $A_{min}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
PEO-F <sub>17</sub>	PEO900F <sub>17</sub>	179	33
	PEO2000F <sub>17</sub>	328	54
	PEO5000F <sub>17</sub>	682	129
PEO-C <sub>18</sub> <sup>a)</sup>	PEO220C <sub>18</sub>	70	42
	PEO610C <sub>18</sub>	160	94
	PEO4400C <sub>18</sub>	900	150

a) die Werte für die Verbindung PEO-C<sub>18</sub> sind der Literatur entnommen [115]

Ein Vergleich der Werte in Tab. 6.12 zeigt, daß die über die Filmwaage-Experimente ermittelten Flächen  $A_{ob}$  diejenigen Flächen  $A_{min}$  aus den Oberflächenspannungsmessungen sowohl bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Fluor-Blocksystemen als auch bei den Beispielen aus der Literatur deutlich übersteigen. So besitzen die Verbindungen mit der längsten PEO-Kette der beiden Reihen **PEO5000F<sub>17</sub>** und **PEO4400C<sub>12</sub>** mit 682 bzw.

$900\text{\AA}^2$  eine um den Faktor fünf bzw. sechs höheren Wert für die Fläche  $A_{\text{ob}}$  im Vergleich zur Fläche  $A_{\text{min}}$  mit 129 bzw.  $150\text{\AA}^2$ . Schick erklärt dies für die nichtionischen Tenside der Reihe PEO- $C_{18}$  mit einer unterschiedlichen Anordnung der PEO-Ketten an der Grenzfläche [115]. In adsorbierten Oberflächenfilmen ordnen sich die amphiphilen Polymere derart an, daß die hydrophilen PEO-Ketten in der wässrigen Lösung Knäuel formen, wobei wie von van Vader gezeigt wurde die Fläche mit der Anzahl der Ethylenoxideinheiten  $n_{\text{EO}}$  wie  $n_{\text{EO}}^{0,5}$  wächst [66] (siehe Kap. 6.1.1.2.2). Aufgrund des weitaus größeren Flächenbedarfs in gespreiteten Oberflächenfilmen schließt Schick, daß sich die PEO-Ketten in diesen Filmen in einer horizontaleren Orientierung an der Oberfläche befinden müssen. Nach dem Modell von Baekmark *et al.* [104] und da Silva *et al.* [105] müßten jedoch bei den für die Fläche  $A_{\text{ob}}$  entsprechenden hohen Drücken die PEO-Ketten aus einer horizontalen Anordnung (pancake) über einen knäuelartigen Zustand (mushroom) in eine brush-Konformation übergegangen sein, in welcher sie keine horizontale Orientierung, sondern vielmehr eine Ausrichtung senkrecht zur Oberfläche besitzen müßten. Daß jedoch sowohl bei den Fluor-Blocksystemen PEO- $F_{17}$  als auch den Literaturbeispielen derselbe Trend zu weit größeren über die Schubflächen-Diagramme ermittelten Flächen zu beobachten ist, könnte in den unterschiedlichen Meßmethoden begründet sein. So könnte man folgendermaßen argumentieren, daß bei den Oberflächenspannungsmessungen die amphipolaren Moleküle aus der wässrigen Lösung, in welcher sie bereits eine knäuelartige Gestalt besitzen, wiederum als Knäuel an die Oberfläche adsorbieren und damit ihre Konformation kaum ändern müssen. Bei den gespreiteten Oberflächenfilmen hingegen müssen die amphipolaren Polymere einige Konformationsumwandlungen durchschreiten (siehe Abb. 6.26), um aus der anfangs horizontalen Orientierung in der Grenzfläche zu einer weitaus kompakteren und vertikal zur Oberfläche ausgerichteten Konformation zu gelangen. Dabei könnte es möglich sein, daß infolge der Kompression das Molekül nicht immer den entsprechenden Gleichgewichtszustand und somit nicht immer die dem Druck entsprechende Konformation einnimmt [70]. Dadurch wäre es vorstellbar, daß am Ende der beobachteten Druck-Flächen-Isotherme das Molekül sich noch nicht vollständig in der vom Modell vorausgesagten sehr kompakten brush-Konformation befindet und somit einen größeren Flächenbedarf hat. Dieser Unterschied zwischen den durch die beiden verschiedenen Methoden bestimmten Flächen wird auch deutlich, wenn man die Entwicklung der Flächen  $A_{\text{min}}$  bzw.  $A_{\text{ob}}$  mit der Anzahl der Ethylenoxideinheiten  $n_{\text{EO}}$  betrachtet. Wie in Kap. 6.1.1.2.2 beschrieben wächst für die Reihe PEO- $F_{17}$  die in Tab. 6.12 aufgeführten Fläche  $A_{\text{min}}$  eines adsorbierten Oberflächenfilmes, wie sie über die statische Oberflächenspannungsmethode ermittelt wurde, mit  $n_{\text{EO}}^{0,58}$  und

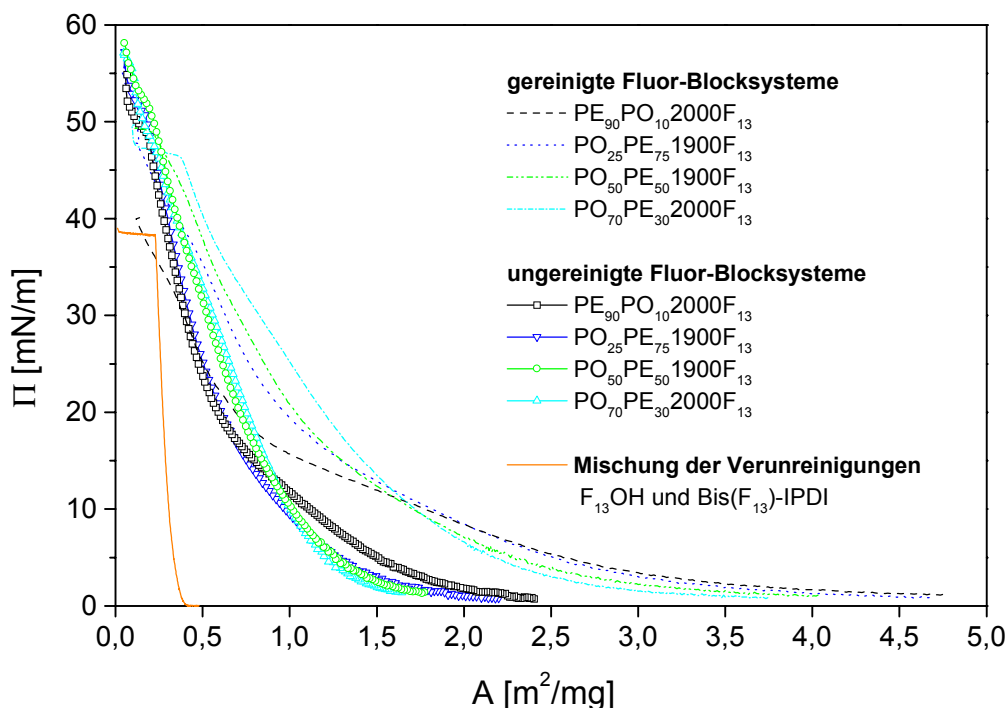
korreliert damit gut mit dem Trägheitsradius  $s$  des PEO-Knäuels ( $A_{\min} \sim s$ ) (siehe Abb. 6.4). Die über das Filmwaage-Experiment bestimmten Flächen des gespreiteten Oberflächenfilmes  $A_{\text{ob}}$  wachsen hingegen wie bereits in diesem Kapitel beschrieben mit  $n_{\text{EO}}^{0,77}$  (siehe Abb. 6.30). Der Befund, daß  $A_{\text{ob}}$  in stärkerem Maße mit  $n_{\text{EO}}$  wächst als  $A_{\min}$  ( $A_{\text{ob}} \sim n_{\text{EO}}^{0,77}$  im Vergleich zu  $A_{\min} \sim n_{\text{EO}}^{0,58}$ ) deutet in gleicherweise daraufhin, daß die Moleküle sich in den gespreiteten Oberflächenfilmen in einem an der Grenzfläche etwas ausgedehnteren Zustand befinden als bei den adsorbierten Filmen. Auf ähnlich unterschiedliche Weise entwickeln sich die Werte für die Flächen  $A_{\min}$  bzw.  $A_{\text{ob}}$  der nichtionischen Tenside PEO-C<sub>18</sub> aus Tab. 6.12 mit steigender Ethylenoxideinheiten  $n_{\text{EO}}$ . So korreliert bei dieser Reihe von alkylierten Poly(ethylenoxid)en  $A_{\min}$  mit  $n_{\text{EO}}^{0,40}$  und  $A_{\text{ob}}$  mit  $n_{\text{EO}}^{0,86}$ .

### 6.1.5.3 Schub-Flächen-Diagramme der gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksysteme mit einem gemischten Polyetherblock aus PEO/PPO

Wie im Synthese-Kapitel erläutert (siehe Kap. 4.1.3.3), war es auch von Interesse, den Einfluß der synthesebedingt anfallenden Verunreinigungen des überschüssigen Fluoralkohols **F<sub>13</sub>OH** sowie des fluorierten Bisurethans **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** auf die oberflächenaktiven Eigenschaften der gereinigten Fluor-Blocksysteme zu untersuchen. Im Gegensatz zu den vorigen Methoden zur Untersuchung des oberflächenaktiven Verhaltens (Oberflächenspannungsmessung, Fluoreszenz-Spektroskopie, TEM), bei welchen die amphipolaren Polymere in der wässrigen Subphase gelöst werden mußten, werden die amphipolaren Polymere bei den Filmwaage-Experimenten als Oberflächenfilm auf der Wasseroberfläche untersucht, wobei es sich gerade als vorteilhaft erweist, wenn die zu untersuchenden Substanzen schlecht wasserlöslich bzw. wasserunlöslich sind und dadurch nicht in die Subphase abtauchen. Aus diesem Grunde können in diesem Kapitel neben den gereinigten Fluor-Blocksystemen mit einem gemischten PEO/PPO-Polyetherblock auch die wasserunlöslichen ungereinigten Verbindungen sowie die entsprechenden Verunreinigungen des **F<sub>13</sub>OH** und **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** untersucht werden. Durchschnittlich setzen sich die ungereinigten Verbindung ungefähr zu 50Gew.-% aus den gereinigten Fluor-Blocksystemen und den Verunreinigungen zusammen (siehe Tab. 4.7 in Kap. 4.1.3.3).

In Abb. 6.31 sind die Schub-Flächen-Diagramme sämtlicher gereinigten und ungereinigten einseitig fluorfunktionalisierten Polyether zusammen mit der Mischung der Verunreinigung ( $F_{13}OH$  und  $Bis(F_{13})-IPDI$ ) dargestellt. Da im Gegensatz zu den gereinigten Fluor-Blocksystemen bei den ungereinigten Verbindungen sowie bei der Mischung der Verunreinigungen kein genaues Molekulargewicht der Probe angegeben werden kann, wird für die gemeinsame Darstellung nicht der Flächenbedarf pro Molekül ( $\text{\AA}^2/\text{Molekül}$ ) sondern pro Masseneinheit der Einwaage ( $\text{m}^2/\text{mg}$ ) diskutiert.

Vergleicht man zunächst die gereinigten Fluor-Blocksysteme mit einem gemischten PEO/PPO-Polyether untereinander (gepunktete Kurven in Abb. 6.31), stellt man fest, daß der im vorherigen Kapitel beschriebene charakteristische Kurvenverlauf der Druck-Flächen-Isotherme infolge von konformativen Übergängen des PEO-Blocks vor allem bei der Verbindung  $PE_{90}PO_{10}2000F_{13}$  beobachtet werden kann. Bei den restlichen Fluor-Blocksystemen nimmt die Ausprägung des Kurvenverlaufs mit zunehmender Größe des PPO-Blocks ab, so daß bei den Verbindungen  $PO_{50}PE_{50}1900F_{13}$  (50%PPO) und  $PO_{70}PE_{30}2000F_{13}$  (70% PPO) die entsprechenden Charakteristika nicht mehr beobachtet werden können (Abb. 6.31).

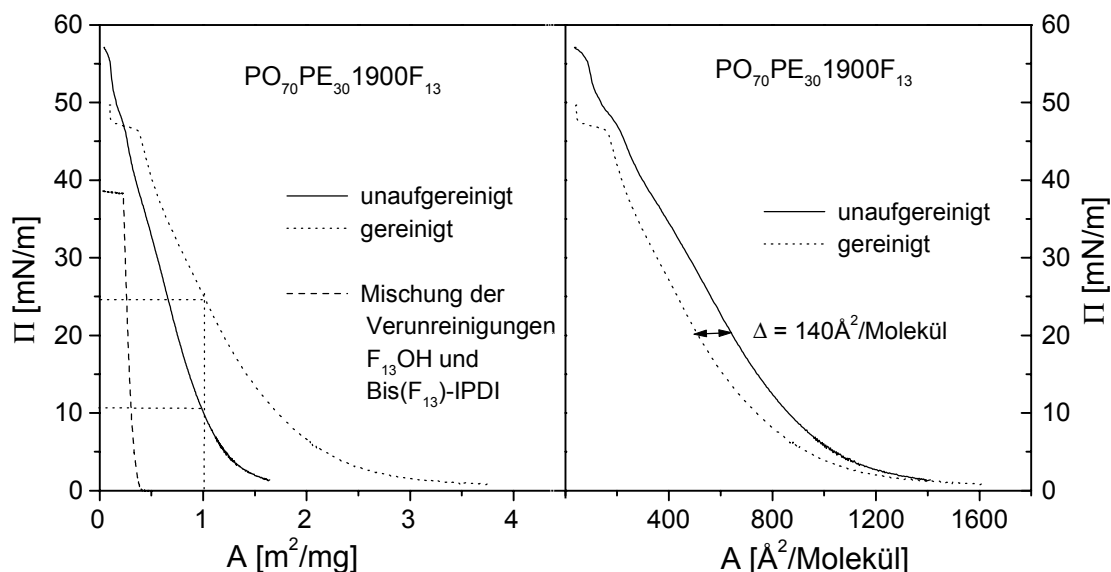


**Abb. 6.31:** Schub-Flächen-Diagramme der gereinigten (gepunktete Kurven) und ungereinigten Fluor-Blocksysteme (durchgezogene Kurven) mit einem gemischten PEO/PPO-Polyetherblock sowie der Mischung der Verunreinigungen ( $F_{13}OH$  und  $Bis(F_{13})-IPDI$ )

Daß bei diesen Fluor-Blocksystemen die im vorherigen Kapitel beschriebenen konformativen Übergänge des PEO-Blocks in der Monolayer nicht mehr beobachtet werden, kann auf die Struktur dieser Moleküle zurückgeführt werden. Zum einen nimmt bei einem Polyetherblock mit konstanter Größe durch einen wachsenden PPO-Anteil entsprechend der PEO-Anteil ab, wodurch gleichermaßen der Einfluß der unterschiedlichen Konformationen der PEO-Ketten in der wässrigen Subphase auf die Monolayer geringer wird. Zum anderen besitzen die Fluor-Blocksysteme **PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>**, **PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900F<sub>13</sub>** und **PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000F<sub>13</sub>** eine triblockartige B'AB-Struktur (A:PEO, B:F<sub>13</sub> und B':PPO). Im Gegensatz zur Verbindung **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** (AB'B-Struktur) wird der hydrophobe PPO-Block bei diesen Fluor-Blocksystemen durch den hydrophilen PEO-Block von den hydrophoben Fluorketten getrennt. Dadurch ordnen sich diese Fluor-Blocksysteme aufgrund ihrer B'AB-Struktur U-förmig an der Wasseroberfläche an, wobei beide hydrophobe Struktureinheiten (F<sub>13</sub>-Fluorkette und PPO-Block) aus der wässrigen Subphase herausragen. Infolgedessen sind die PEO-Ketten im mittelständigen hydrophilen Block in ihrer Bewegungsfreiheit in der wässrigen Subphase eingeschränkter als die entsprechenden reinen Fluor-Blocksysteme, so daß die von Baekmark *et al.* sowie da Silva *et al.* beschriebenen Konformationen der PEO-Ketten in der Monolayer weniger ausgeprägt durchlaufen werden können.

Ebenfalls kann man bei einem Vergleich der gereinigten Verbindungen untereinander erkennen, daß das Fluor-Blocksystem **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** mit ca. 40mN/m einen um etwa zehn Einheiten tieferen maximalen Oberflächendruck besitzt als die Verbindungen **PO<sub>25-70</sub>PE<sub>75-30</sub>1900/2000F<sub>13</sub>** (siehe Abb. 6.31). Dieser Befund läßt sich in derselben Argumentationsweise wie bereits oben beschrieben auf die strukturellen Gegebenheiten der Verbindungen zurückführen. So nimmt zum einen aufgrund des im Vergleich zur Verbindung **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** höheren PPO-Anteils die Wasserlöslichkeit bei den Verbindungen **PO<sub>25-70</sub>PE<sub>75-30</sub>1900/2000F<sub>13</sub>** zu und infolgedessen gleichermaßen die Stabilität der Monolayer. Und zum anderen ordnen sich die zuletzt genannten Verbindungen aufgrund ihrer B'AB-Struktur U-förmig an der Wasseroberfläche an, wodurch sie über zwei hydrophobe Struktureinheiten an der Grenzfläche verankert sind und deshalb eine stabilere Monolayer ausbilden können. Aus denselben Gründen liegt bei der analogen Verbindung **PEO2000F<sub>13</sub>**, welche einen reinen PEO-Polyetherblock aufweist, mit 33mN/m (siehe Tab. 6.10 in Kap. 6.1.5.2) der maximale Oberflächendruck deutlich unter der in Abb. 6.31 dargestellten Fluor-Blocksysteme mit einem gemischten PEO/PPO-Polyetherblock (**PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** und **PO<sub>25-70</sub>PE<sub>75-30</sub>1900/2000F<sub>13</sub>**). Zusammenfassend läßt sich folglich feststellen, daß ein PPO-Anteil im Polyether der Fluor-Blocksysteme einen stabilisierenden Einfluß auf die ausgebildete Monolayer besitzt.

Aus Abb. 6.31 ist weiterhin zu erkennen, daß der Flächenbedarf der beiden Verunreinigungen  $F_{13}OH$  und  $Bis(F_{13})-IPDI$  weit unter demjenigen der expandierteren amphiphilen Polymere liegt, wodurch die beiden Verunreinigungen auch erst bei kleineren Flächen einen entscheidenden Einfluß auf die an der Wasseroberfläche ausgebildete Monolayer besitzen. Um den Einfluß der Verunreinigung auf die Isothermen der ungereinigten polymeren Amphiphile im Vergleich zu den aufgereinigten Substanzen näher erläutern zu können, wurde am Beispiel der Verbindung  $PO_{70}PE_{30}2000F_{13}$  die Isotherme einerseits mit einem Flächenbedarf, welcher auf die Masseneinheit der Gesamteinwaage normiert wurde, und andererseits mit einer Fläche pro Molekül amphipolares Polymer in Abb. 6.32 gemeinsam dargestellt. Im Falle der ungereinigten Verbindung bezieht sich bei einer Normierung der Fläche auf die Einheit  $m^2/mg$  die Gesamteinwaage sowohl auf das Fluor-Blocksystem als auch auf die Verunreinigungen, während bei der alternativen Darstellungsweise ( $\text{\AA}^2/\text{Molekül}$ ) die Fläche nur pro Molekül fluorierten Polyethers unter Vernachlässigung der Verunreinigungen betrachtet wird.

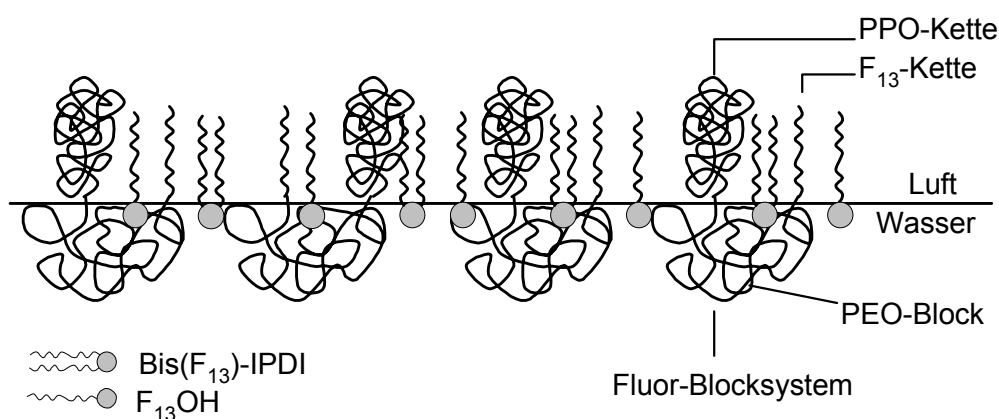


**Abb. 6.32:** Darstellung der Schub-Flächen-Diagramme des ungereinigten bzw. gereinigten Fluor-Blocksystems  $PO_{70}PE_{30}2000F_{13}$  sowie der Mischung der Verunreinigungen ( $F_{13}OH$  und  $Bis(F_{13})-IPDI$ ) bei einer Normierung der Fläche auf die Masseneinheit der Gesamteinwaage ( $m^2/mg$ ) und der Darstellung der Fläche pro polymeres Amphiphilmolekül ( $\text{\AA}^2/\text{Molekül}$ )

Betrachtet man nun zunächst die Normierung auf die Gesamteinwaage (Schaubild links in Abb. 6.32) und vergleicht die Isothermen der ungereinigten und gereinigten Verbindung  $PO_{70}PE_{30}2000F_{13}$ , fällt auf, daß die gereinigte Verbindung zu weit größeren Flächen

expandiert im Vergleich zum ungereinigten System. Dieser Befund läßt sich mit der Normierung auf die Gesamteinwaage erklären. Wie bereits am Anfang dieses Kapitels erwähnt, setzt sich die ungereinigte Verbindung  $\text{PO}_{70}\text{PE}_{30}\text{2000F}_{13}$  zu ungefähr 50Gew.-% aus den Verunreinigungen  $\text{F}_{13}\text{OH}$  und  $\text{Bis}(\text{F}_{13})\text{-IPDI}$  zusammen (siehe Kap. 4.1.3.3), wodurch die Gesamteinwaage des ungereinigten Fluor-Blocksystems den fluorierten Polyether nur zu etwa der Hälfte enthält. Unter Berücksichtigung, daß die Verunreinigungen erst bei kleineren Flächen einen größeren Einfluß auf die Monolayer ausüben, liegt daher aufgrund der größeren Oberflächenbedeckung in Bezug auf das amphiphile Polymer  $\text{PO}_{70}\text{PE}_{30}\text{2000F}_{13}$  bei einer bestimmten Fläche von  $1\text{m}^2/\text{mg}$  der Oberflächendruck  $\Pi$  im Falle der gereinigten Verbindung mit  $\sim 25\text{mN/m}$  ungefähr doppelt so hoch wie bei der ungereinigten mit  $\sim 10\text{mN/m}$  (siehe Abb. 6.32). In Analogie zu der beschriebenen Erklärung besitzt bei einem bestimmten Druck die gereinigte Verbindung deshalb einen ungefähr doppelt so großen Flächenbedarf wie die ungereinigte.

Wie man aus Abb. 6.32 erkennen kann nimmt der Einfluß der Verunreinigungen auf die Monolayer des polymeren Amphiphils im Bereich eines großen Oberflächendrucks zu. Während die Monolayer der gereinigten Verbindung  $\text{PO}_{70}\text{PE}_{30}\text{2000F}_{13}$  einen maximalen Oberflächendruck von ungefähr  $46\text{mN/m}$  erreicht, ist der Oberflächenfilm der ungereinigten Systeme um ungefähr weitere zehn Einheiten bis zu einem Druck von ca.  $55\text{mN/m}$  komprimierbar. Die Verunreinigungen ( $\text{F}_{13}\text{OH}$  und  $\text{Bis}(\text{F}_{13})\text{-IPDI}$ ) bewirken somit eine Erhöhung der Stabilität der Monolayer der fluorierten Polyether, wobei der in Abb. 6.33 schematisch dargestellte Stabilisierungsmechanismus vorstellbar wäre.



**Abb. 6.33:** Schematische Darstellung der Monolayer der ungereinigten Fluor-Blocksysteme mit B'AB-Struktur: Einlagerung der Verunreinigungen  $\text{F}_{13}\text{OH}$  und  $\text{Bis}(\text{F}_{13})\text{-IPDI}$  zwischen die aus dem Wasser ragenden Fluor- bzw. PPO-Ketten

Wie aus Abb. 6.33 zu sehen ist, ordnen sich die beiden Verunreinigungen (Fluoralkohol  $F_{13}OH$  und fluoriertes Bisurethan **Bis( $F_{13}$ )-IPDI**) zwischen den über der Wasseroberfläche in die Luft ragenden Fluor- bzw. PPO-Ketten der fluorierten Polyether an und stabilisieren dadurch die Monolayer. Dabei wird für den Fall des Bisurethans **Bis( $F_{13}$ )-IPDI** angenommen, daß die hydrophoben Fluorketten von der Wasseroberfläche weg in die Luft ragen und der Verknüpfungsbaustein des **IPDI** aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (Urethangruppen) sich in der wässrigen Phase befindet.

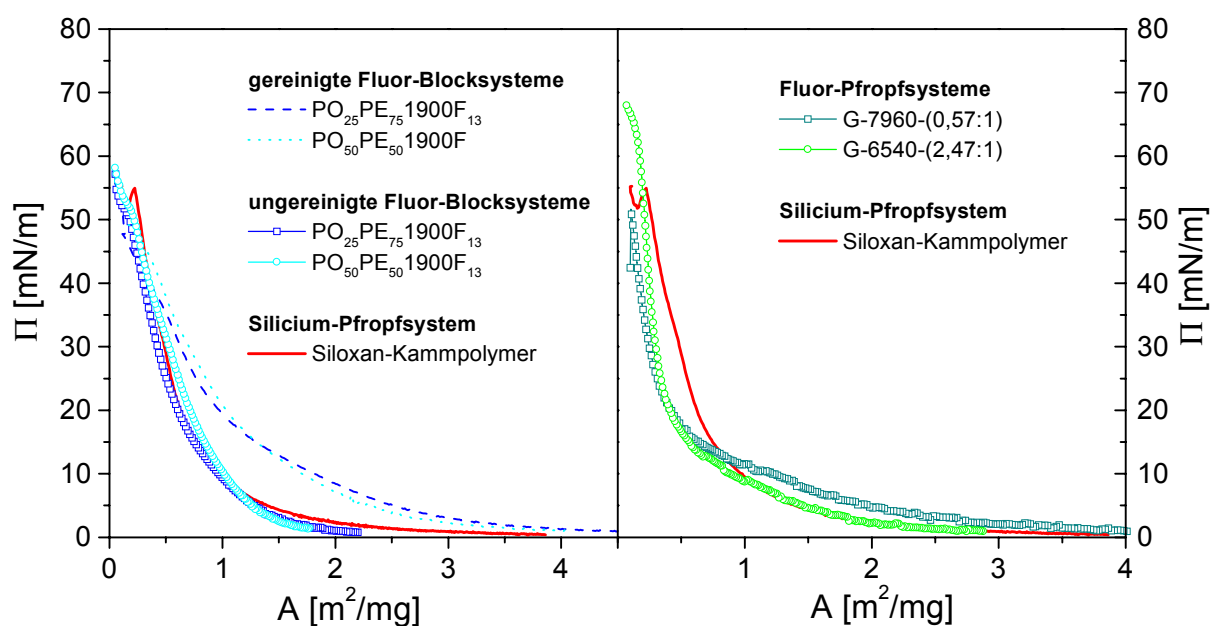
Mit diesem Bild kann auch der Verlauf der beiden Isothermen, bei welchen unter Vernachlässigung der Verunreinigungen nur der Flächenbedarf pro polymeres Amphiphil-molekül betrachtet wird, erklärt werden (rechtes Diagramm in Abb. 6.32). Der sehr ähnliche Kurvenverlauf beider Druck-Flächen-Isothermen zeigt, daß wie bereits oben erwähnt die Monolayer der ungereinigten Systeme über nahezu den ganzen Druckbereich in erster Linie von den fluorierten Polyethern beeinflusst wird. Allerdings zeigt die Verschiebung der Isotherme der ungereinigten Verbindung **PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000F<sub>13</sub>** gegenüber dem gereinigten System zu etwas höheren Drücken, daß die Verunreinigungen bereits einen gewissen Einfluß auch bei niedrigen Drücken besitzen. Daß bei einem bestimmten Flächenbedarf pro polymeres Amphiphil der entsprechende Druck für die ungereinigte Verbindung **PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000F<sub>13</sub>** größer ist als die des gereinigten Systems kann mit dem in Abb. 6.33 schematisch dargestellten Mechanismus erklärt werden. Durch die Einlagerung des Fluoralkohols  $F_{13}OH$  sowie des fluorierten Bisurethans **Bis( $F_{13}$ )-IPDI** in die Monolayer des fluorierten Polyethers erhöht sich die Oberflächenbedeckung und infolgedessen der Oberflächendruck. In einer analogen Betrachtungsweise besitzt die ungereinigte Verbindung **PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000F<sub>13</sub>** bei einem bestimmten Druck deshalb einen durch die Verunreinigungen hervorgerufenen größeren Flächenbedarf. Ein weiterer Aspekt könnte sein, daß bei den ungereinigten Systemen aufgrund der eingelagerten Fluorketten die Deformation des PEO-Knäuels in der wässrigen Subphase geringer ist als bei den gereinigten Verbindungen.

Wie in Abb. 6.32 für  $\Pi = 20\text{mN/m}$  dargestellt beträgt die Differenz zwischen den beiden Flächen, welche den Platzanspruch der Verunreinigungen repräsentiert, in einem breiten Druckbereich (etwa  $\Pi = 10\text{-}40\text{mN/m}$ ) ungefähr  $140\text{\AA}^2/\text{Molekül}$ . Setzt man diesen Wert in Beziehung zum Platzbedarf von  $CF_n$ -Ketten in kristallinen Fluorkohlenstoffen ( $30\text{-}31\text{\AA}^2$ , [71,75,116]) läßt sich daraus ableiten, daß sich durchschnittlich vier bis fünf Fluorketten zwischen den fluorierten Polyethern anordnen. Dieser Befund stimmt gut mit der molaren Zusammensetzung der Mischung der Verunreinigungen von  $F_{13}OH : \text{Bis}(F_{13})\text{-IPDI} = 3,75 : 1$  überein, welche eine durchschnittliche Anzahl der  $F_{13}$ -Fluorketten von 5,75 pro Mischungseinheit enthält.



### 6.1.5.4 Vergleich der Fluor-Block - und Fluor-Pfropfsysteme mit dem Siloxan-Kammpolymer

Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Block- (einseitig fluoriierte Polyether) sowie Pfropfstruktur (PPfOMA-graft-PEO) sollen in diesem Kapitel hinsichtlich der Druck-Flächen-Isothermen ihrer an der Grenzfläche Wasser/Luft ausgebildeten Monolayer mit dem industriell verwendeten Siloxan-Stabilisator verglichen werden. In Abb. 6.34 sind den Schub-Flächen-Diagrammen der Fluor-Blocksysteme (gereinigt und ungereinigt) sowie der Fluor-Pfropfpolymeren jeweils die entsprechende Druck-Flächen-Isotherme des Siloxan-Kammpolymer gegenübergestellt. Im Falle der Fluor-Blocksysteme wurden stellvertretend zwei fluoriierte Polyether ( $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}\text{1900F}_{13}$  und  $\text{PO}_{50}\text{PE}_{50}\text{1900F}_{13}$ ) für den Vergleich mit dem Siloxan-Kammpolymer ausgewählt.



**Abb. 6.34:** Vergleichende Darstellung der Druck-Flächen-Isothermen der gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksysteme (einseitig fluoriierte Polyether), der Fluor-Pfropfpolymeren (PPfOMA-graft-PEO) sowie des Siloxan-Kammpolymer

Vergleicht man zunächst die Fluor-Blocksysteme mit dem Siloxan-Pfropfsystem (Graph links in Abb. 6.34) fällt auf, daß sowohl die einseitig fluorierten Polyether (ungereinigt und gereinigt) als auch das Siloxan-Kammpolymer einen maximalen Oberflächendruck in einem vergleichbaren Bereich von  $\Pi = 50\text{-}55\text{mN/m}$  und somit eine vergleichbare Stabilität der an der Grenzfläche ausgebildeten Monolayer aufweisen. Während die gereinigten Fluor-Blocksysteme im Vergleich zum Siloxan-Kammpolymer fast im ganzen Bereich des Oberflächendrucks zu größeren Flächen hin expandiert sind, weisen die entsprechend ungereinigten Verbindungen einen nahezu identischen Kurvenverlauf sowohl in Bezug auf die Form als auch hinsichtlich des Flächenbedarfs pro Masseneinheit wie das Siloxan-Pfropfsystem auf.

Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man die Fluor-Pfropfpolymer (PPfOMA-graft-PEO) mit dem Siloxan-Kammpolymer vergleicht (Graph rechts in Abb. 6.34). Die Druck-Flächen-Isothermen beider unterschiedlicher Pfropfsysteme, weisen sowohl hinsichtlich der Kurvenform und als auch des Flächenbedarfs pro eingewogener Substanzmenge bei einem bestimmten Druck  $\Pi$  einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Allerdings besitzt das Fluor-Pfropfpolymer mit dem höheren Anteil an hydrophoben Struktureinheiten (PPfOMA : PEO = 2,47) **G-6540-(2,47:1)** mit  $64\text{mN/m}$  einen etwas größeren maximalen Oberflächendruck als das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** mit einem geringeren Anteil des fluorierten Rückgrats ( $\Pi \sim 51\text{mN/m}$ ) und als das Siloxan-Kammpolymer ( $\Pi \sim 55\text{mN/m}$ ).

Wie es bereits bei den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen der oberflächenaktiven Eigenschaften an der Grenzfläche Wasser/Luft (statische und dynamische Oberflächenspannungsmessungen, fluoreszenzspektroskopische Ermittlung der cmc) gezeigt wurde, kann man auch in diesem Kapitel zusammenfassend feststellen, daß die fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Block- bzw. Pfropfarchitektur im Vergleich zum technisch relevanten Siloxan-Pfropfsystem keine grundlegenden Unterschiede in Bezug auf die Druck-Flächen-Isothermen und damit auf die Eigenschaft der an der Wasseroberfläche ausgebildeten Monolayer aufweisen.

### 6.1.5.5 Zusammenfassung Schub-Flächen-Diagramme

Durch die Aufnahme von Schub-Flächen-Diagrammen der synthetisierten fluorhaltigen amphipolaren Polymere sollte die an der Grenzfläche Wasser/Luft ausgebildete Monolayer hinsichtlich ihrer Stabilität sowie des Flächenbedarfes der Moleküle in diesem Oberflächenfilm untersucht werden.

Die Druck-Flächen-Diagramme der Fluor-Blocksysteme mit einem reinem PEO-Polyetherblock zeigen einen charakteristischen Kurvenverlauf, welcher auf konformative Übergänge der PEO-Ketten des hydrophilen Blocks in der wässrigen Subphase zurückzuführen sind. Dabei stellte es sich heraus, daß der Flächenbedarf der Moleküle in der jeweiligen Konformation (pancake, mushroom, brush) in erster Linie von der Größe des hydrophilen Blocks und nur in geringem Maße durch die hydrophobe Struktureinheit beeinflusst wird. Für die bei den geringsten Flächen vorliegende Konformation (brush) konnte im Vergleich zu den beiden anderen Konformationen eine abnehmende Abhängigkeit vom hydrophilen Block und damit ein gewisser Einfluß der Länge des hydrophoben Blocks auf den Flächenbedarf verzeichnet werden. Der maximal erreichbare Oberflächendruck bzw. die Stabilität der Monolayer zeigt ebenfalls eine starke Abhängigkeit vom hydrophilen Block, in der Weise, daß mit abnehmender Größe des PEO-Blocks die Stabilität der Monolayer aufgrund der in derselben Richtung sinkenden Wasserlöslichkeit zunimmt, wobei auch in diesem Falle ein gewisser Einfluß der hydrophoben Blocklänge festgestellt wurde.

Die Untersuchungen der gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksysteme mit einem gemischten PEO/PPO-Polyetherblock haben gezeigt, daß ein PPO-Anteil im Polyether eine Erhöhung der Stabilität der Monolayer im Vergleich zur entsprechenden Verbindung mit einem reinen PEO-Block bewirkt. Andererseits zeichnen sich die ungereinigten Verbindungen durch einen im Vergleich zum entsprechend aufgereinigten System höheren maximalen Oberflächendruck aus. Die erhöhte Stabilität der Monolayer der ungereinigten Fluor-Blocksysteme wurde dabei auf die Einlagerung der hydrophoben Verunreinigungen zwischen den sich an der Luft anordnenden Struktureinheiten (Fluor- bzw. PPO-Kette) des fluorierten Polyethers zurückgeführt.

Ein abschließender Vergleich der synthetisierten fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Block- bzw. Pfropfstruktur mit einem industriell eingesetzten Siloxan-Stabilisator (Siloxan-Kammpolymer) bestätigte die bisherigen Untersuchungsergebnisse an der Grenzfläche Wasser/Luft. Auch konnten in diesem Kapitel keine signifikanten Unterschiede zwischen den auf Fluor bzw. Silicium basierenden amphipolaren Polymeren hinsichtlich der an der Wasseroberfläche ausgebildeten Monolayer beobachtet werden.

## 6.2 Oberflächenaktive Eigenschaften in der Polyolmischung

Im vorangegangenen Kapitel wurden die oberflächenaktiven Eigenschaften der synthetisierten amphipolaren Polymere in wässriger Phase untersucht. Zum einen sollte dadurch der Anteil an Wasser, welcher der Polyolformulierung im Schaumprozeß zugesetzt wird, berücksichtigt werden. Zum anderen war eine umfassende oberflächenphysikalische Charakterisierung an der Grenzfläche Wasser/Luft notwendig, um grundlegende Informationen über das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung und das Adsorptionsverhalten an der Grenzfläche Wasser/Luft zu erhalten und um einen Vergleich der fluorhaltigen amphipolaren Stabilisatoren mit Literaturdaten amphiphiler Polymere zu ermöglichen, die fast alle ausschließlich aus Untersuchungen in wässriger Lösung stammen. Von diesen grundlagenorientierten Ergebnissen soll im folgenden Abschnitt ein Transfer zur Praxis des Schaumprozesses stattfinden.

Wie bereits in Kap. 1.2 erläutert, stellt die Senkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung während des Schaumprozesses eine wichtige Aufgabe eines Schaumstabilisators dar, so daß es neben den Untersuchungen in wässriger Lösung von großem Interesse ist, die Oberflächenaktivität der amphipolaren Polymere in der Polyolmischung zu ermitteln. Aus diesem Grunde wurde in diesem Kapitel die Polyolmischung als ein dem Schaumprozeß nahes Lösungsmittel ausgewählt, um in diesem die amphipolaren Polymere hinsichtlich der oberflächenphysikalischen Parameter zu charakterisieren und dadurch für die Praxis relevante Aussagen über ihre Oberflächenaktivität im Schaumprozeß treffen zu können.

Die Oberflächenaktivität der amphipolaren Polymere in der Polyolmischung wurde mittels statischen und dynamischen Oberflächenspannungsmessungen untersucht, wobei für die dynamischen Messungen eine industriell eingesetzte Polyolformulierung verwendet wurde. Für die statischen Messungen wurde ein entsprechendes niedermolekulares Analogon dieser industriellen Polyolkomponente aus niedermolekularen Oligoethern nachgebaut. Bevor nun die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargelegt und diskutiert werden, soll zunächst die Zusammensetzung der Polyolmischung erläutert werden, mit welcher die in der Praxis eingesetzte Polyolkomponente für die statischen Oberflächenspannungsmessungen nachgestellt wurde.

### 6.2.1 Zusammensetzung der Polyolmischung

Bei der Herstellung von Treibmittel getriebenen Hartschäumen setzt sich die Polyolkomponente aus PEO/PPO-Mischpolyethern mit einem Molekulargewicht von ungefähr 400-1000g/mol und einer OH-Funktionalität  $f$  von vier bis acht zusammen (siehe Kap. 1.1) [15,16]. Die Formulierung besitzt dabei insgesamt je 100 Gew.-Teile Polyolkomponente ca.

2,2 Gew.-Teile Wasser, so daß die OH-Zahl der Polyolmischung bei ungefähr 400 liegt. Die OH-Zahl berechnet sich nach folgender Gleichung (Gl. 6.11) [17, 18]:

$$OHZ = \frac{56100}{\text{Äquivalentgewicht}} = \frac{56100}{\frac{MG}{f}} \quad (\text{Gl. 6.11})$$

mit: OHZ: OH-Zahl

MG: Molekulargewicht der Komponente

f: OH-Funktionalität

Anhand von niedermolekularen Lösungsmitteln (Oligoethern) wurde solch eine Polyolformulierung einer Schaumrezeptur sowohl hinsichtlich des Anteils an Wasser (2,2Gew.-Teile) als auch der OH-Zahl (~ 400) nachgebildet. Die Zusammensetzung dieses niedermolekularen Analogons ist in Tab. 6.13 dargestellt.

**Tab. 6.13:** Zusammensetzung des niedermolekularen Analogons zur Nachbildung der Polyolmischung einer Schaumrezeptur zur Hartschaumherstellung

Komponente	Gew.-Teile		OHZ
Diethylenglykolmonomethylether	66,6	100	439
Diethylenglykodimethylether	33,3		
Wasser	2,2	2,2	

Wie aus Tab. 6.13 zu erkennen ist, konnte unter Verwendung von Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykodimethylether und Wasser im entsprechenden Verhältnis, eine Polyolmischung aus der technischen Anwendung nachempfunden werden (OH-Zahl = 439; 2,2Gew.-Teile Wasser). Das in Tab. 6.13 dargestellte niedermolekulare Analogon wird aus Gründen der Einfachheit in den nächsten Kapiteln als Polyolmischung bezeichnet.

Im Folgenden sollen nun die synthetisierten amphipolaren Polymere und der technisch relevante Siloxan-Stabilisator in dem Schaumprozeß nahen Lösungsmittel hinsichtlich der oberflächenaktiven Eigenschaften untersucht werden. Zunächst werden in den nächsten Kapiteln die Ergebnisse der statischen und dynamischen Oberflächenspannungsmessungen diskutiert. Anschließend wird zusammenfassend ein Zusammenhang zwischen Struktur und oberflächenaktiver Wirksamkeit der amphipolaren Polymere in der Polyolmischung aufgezeigt.

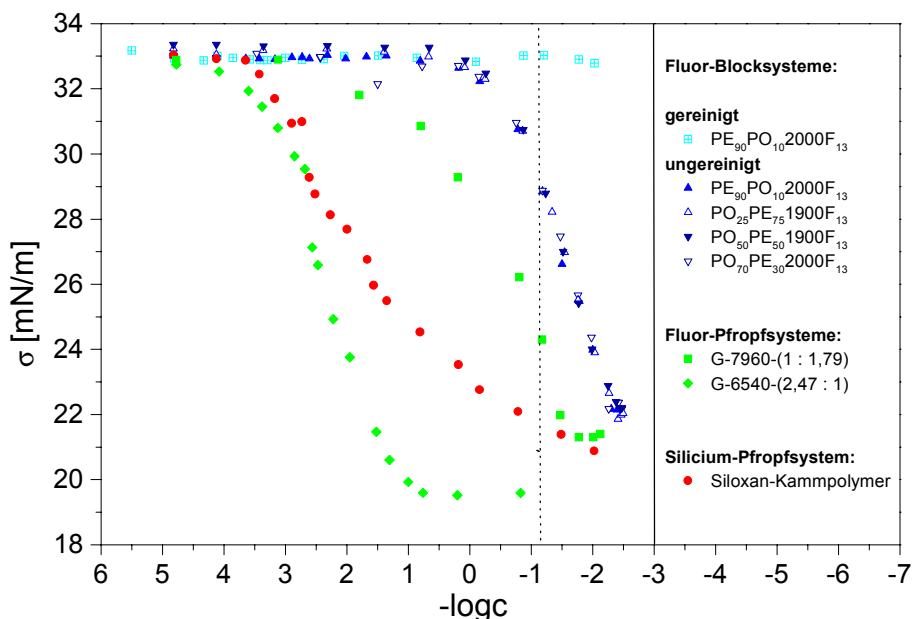
## 6.2.2 Statische Oberflächenspannungsmessung

In diesem Kapitel soll untersucht werden, in welchem Maße und bei welchen Konzentrationen die synthetisierten amphipolaren Fluor-Stabilisatoren mit Block- bzw. Pfropfstruktur in der Lage sind, die Oberflächenspannung der in Kap. 6.2.1 vorgestellten Polyolmischung (niedermolekulares Analogon) zu senken. Dazu werden die oberflächenphysikalischen Parameter (cmc, Oberflächenspannung an der cmc  $\sigma_{cmc}$ ) der zu untersuchenden amphipolaren Polymere wie im vorherigen Kapitel mittels der statischen Oberflächenspannung nach der Wilhelmy-Platten-Methode (siehe Kap. 6.1.1.1) bestimmt.

Die Ergebnisse der Fluor-Blocksysteme (gereinigt und ungereinigt), der Fluor-Pfropfpolymere und des technisch relevanten Siloxan-Kammpolymers werden dabei gemeinsam im folgenden Kapitel vorgestellt und diskutiert.

### 6.2.2.1 Ergebnisse und Diskussion

In der folgenden Abb. 6.35 sind sämtliche  $\sigma/\log c$ -Isothermen aus den statischen Oberflächenspannungsmessungen sowohl der gereinigten und ungereinigten Fluor-Block-Systeme, der Fluor-Pfropfpolymere als auch des Siloxan-Kammpolymers gegenübergestellt. Für die gereinigten Fluor-Blocksysteme wurde exemplarisch die Verbindung **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** untersucht. Die aus den  $\sigma/\log c$ -Isothermen bestimmten oberflächenphysikalischen Parameter (kritische Mizellbildungskonzentration cmc, Oberflächenspannung an der cmc  $\sigma_{cmc}$ ) sind in Tab. 6.14 zusammengefaßt. Die gepunktete senkrecht verlaufende Gerade bei 14g/l (1,4 Gew.-%) in Abb. 6.35 markiert den Konzentrationsbereich von ungefähr 1,4Gew.-%, in welchem ein Schaumstabilisator der Polyolmischung zur Hartschaumherstellung zugesetzt wird und in welchem die Messungen der dynamischen Oberflächenspannung (siehe Kap. 6.2.3) durchgeführt wurden. Diese Werte der Oberflächenspannung bei 14g/l sind in der letzten Spalte der Tab. 6.14 ebenfalls aufgeführt. Sämtliche Messungen wurden bei 25°C durchgeführt.



**Abb. 6.35:** Gegenüberstellung der  $\sigma/\log c$ -Isothermen aus den statischen Oberflächenspannungsmessungen in der Polyolmischung (niedermolekulares Analogon): gereinigtes Fluor-Blocksystem, ungereinigte Fluor-Blocksysteme, Fluor-Pfropfpolymer und Siloxan-Kammpolymer; die gepunktete Gerade markiert den Konzentrationsbereich von 14g/l, in welchem ein Schaumstabilisator der Polyolmischung zur Hartschaumherstellung zugesetzt wird

**Tab. 6.14:** Oberflächenphysikalische Parameter aus den  $\sigma/\log c$ -Isothermen der statischen Oberflächenspannungsmessungen in der Polyolmischung (niedermolekulares Analogon) der Fluor-Blocksysteme, der Fluor-Pfropfpolymer sowie des Siloxan-Kammpolymer: kritische Mizellbildungskonzentration  $cmc$ , Oberflächenspannung an der  $cmc$  ( $\sigma_{cmc}$ ) sowie bei einer Polymerkonzentration von 14g/l

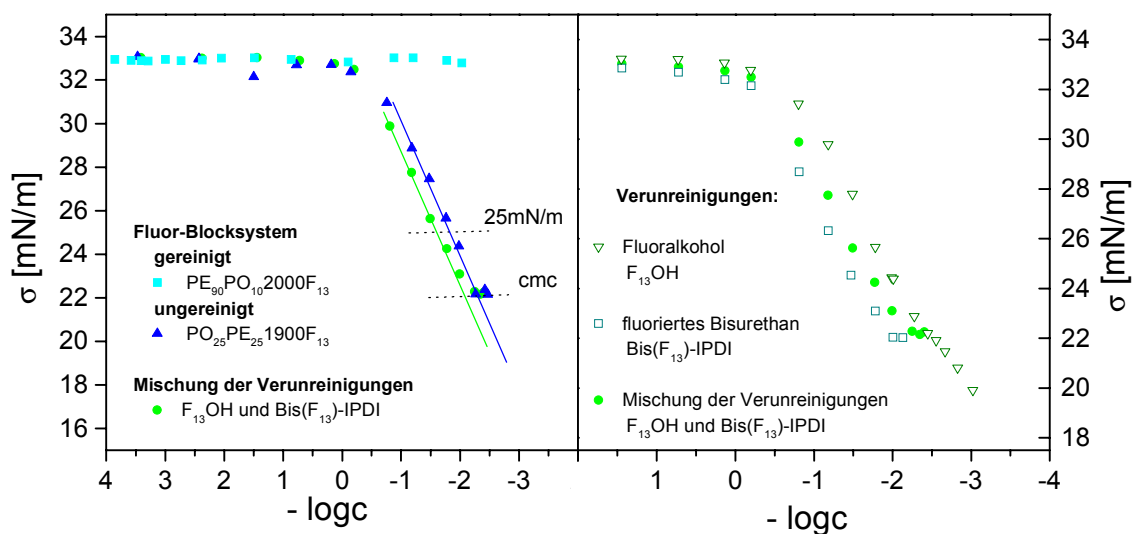
Verbindungsklasse		Proben	cmc [g/l]	$\sigma_{cmc}$ [mN/m]	$\sigma_{c=14g/l}$ [mN/m]
Fluor-Block-systeme	gereinigt	PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	-	-	33,0
	ungereinigt	PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	198,6	22,1	29,1
		PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	234,4	22,1	29,1
		PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900F <sub>13</sub>	211,3	22,2	29,1
		PO <sub>70</sub> PE <sub>30</sub> 2000F <sub>13</sub>	229,1	22,1	29,1
Fluor-Pfropfsysteme	G-7960-(0,57:1)	39,5	21,3	24,3	
	G-6540-(2,47:1)	0,077	19,5	19,5	
Siloxan-Pfropfsystem	Siloxan-Kammpolymer	0,033	24,1	21,5	

Im Folgenden sollen nun zunächst die Fluor-Blocksysteme sowohl untereinander als auch zusammen mit dem Siloxan-Kammpolymer vergleichend diskutiert werden und daran anschließend die Fluor-Pfropfpolymere.

Betrachtet man die Fluor-Blocksysteme in Abb. 6.35 untereinander, wird ein signifikanter Unterschied im oberflächenaktiven Verhalten zwischen den gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksystemen deutlich. Im Gegensatz zu den ungereinigten Fluor-Blocksystemen ist die entsprechend aufgereinigte Verbindung **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** nicht in der Lage, die Oberflächenspannung der Polyolmischung zu senken, und zeigt kein oberflächenaktives Verhalten in einem dem Schaumprozeß nahen Lösungsmittel. Allerdings besitzen die ungereinigten Fluor-Blocksysteme erst bei sehr hohen Konzentrationen ( $c > 0,5\text{g/l}$  bzw.  $-\log c < -0,3$ ) eine gewisse Oberflächenaktivität, so daß die cmc dieser Systeme mit durchschnittlich 220g/l nahezu um vier Dekaden über der cmc des Siloxan-Kammpolymer (cmc = 0,033g/l) liegt (siehe Tab. 6.14). Ein Vergleich der Oberflächenspannung bei einer Konzentration von 14g/l bei welcher die Stabilisatoren in der Schaumformulierung der Polyolmischung zugesetzt werden (gepunktete Gerade in Abb. 6.35), weist dieselbe Diskrepanz hinsichtlich des oberflächenaktiven Verhaltens auf. So senken die ungereinigten Fluor-Blocksysteme bei dieser Konzentration die Oberflächenspannung der Polyolmischung nur auf 29,7mN/m während das Siloxan-Kammpolymer in diesem Konzentrationsbereich die Oberflächenspannung um ungefähr zehn Einheiten tiefer auf 21,5mN/m zu senken vermag (Tab. 6.14).

Dabei ist auffällig, daß sämtliche ungereinigten Fluor-Blocksysteme eine cmc in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich (cmc = 198,6-234,4g/l) besitzen und die Oberflächenspannung auf denselben Wert von 29,7mN/m senken (siehe Abb. 6.35 und Tab. 6.14). Dieser Befund und der Gesichtspunkt, daß die entsprechend aufgereinigte Verbindung **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** keinerlei Oberflächenaktivität in der Polyolmischung zeigt, lassen den Schluß zu, daß die oberflächenaktive Wirkung der ungereinigten Fluor-Blocksystemen in großem Maße durch die synthesebedingt enthaltenen Verunreinigungen des Fluoralkohols **F<sub>13</sub>OH** und des fluorierten Bisurethan **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** hervorgerufen wird. Um den Einfluß der Verunreinigungen auf die Oberflächenaktivität der Fluor-Blocksysteme zu untersuchen, wurde sowohl die Mischung der Verunreinigungen (**F<sub>13</sub>OH** und **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI**) als auch die einzelnen Komponenten des Fluoralkohols **F<sub>13</sub>OH** und des fluorierten Bisurethan **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI** mittels statischen Oberflächenspannungsmessungen in der Polyolmischung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.36 zusammen mit der gereinigten (**PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>**) und einer ungereinigten (**PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000F<sub>13</sub>**) Verbindung exemplarisch dargestellt.





**Abb. 6.36:** *Einfluß der Verunreinigungen des Fluoralkohols  $F_{13}OH$  und des fluorierten Bisurethan  $Bis(F_{13})-IPDI$  auf die oberflächenaktive Wirkung der Fluor-Blocksysteme in der Polyolmischung (niedermolekulares Analogon): Graph links: Gegenüberstellung der  $\sigma/\log c$ -Isothermen eines gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksystems sowie der Mischung der Verunreinigungen; Graph rechts:  $\sigma/\log c$ -Isothermen der Verunreinigungen*

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Senkung der Oberflächenspannung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme ausschließlich auf die oberflächenaktive Wirkung der Verunreinigungen zurückzuführen ist (siehe Abb. 6.36, links). So verläuft die  $\sigma/\log c$ -Isotherme der Mischung der Verunreinigungen in identischer Weise wie die entsprechende Kurve der ungereinigten Fluor-Blocksysteme, jedoch nur zu kleineren Konzentrationen hin verschoben. Ein Vergleich der Konzentrationen dieser beiden Oberflächenspannungskurven bei  $\sigma = 25\text{mN/m}$  und an der cmc ist in Tab. 6.15 dargestellt, wobei für den Fall der ungereinigten Verbindung  $PO_{70}PE_{30}2000F_{13}$  die Konzentration sowohl unter Berücksichtigung der gesamten Einwaage als auch nur auf die Verunreinigungen bezogen aufgeführt ist. Der Anteil der Verunreinigungen wurde gemäß der im Synthesen-Teil ermittelten Zusammensetzung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme berechnet (siehe Tab. 4.7 in Kap. 4.1.3.3).

Betrachtet man nun zunächst die Konzentration der ungereinigten Verbindung  $PO_{70}PE_{30}2000F_{13}$ , welche sich auf die Gesamteinwaage bezieht, stellt man wie bereits oben erwähnt fest, daß diese Konzentrationswerte deutlich über denjenigen der Mischung der Verunreinigungen liegen (siehe folgende Tab. 6.15).

**Tab. 6.15:** quantitativer Vergleich der Konzentrationen  $\sigma/\log c$ -Isothermen der Mischung der Verunreinigungen ( $F_{13}OH$  und  $Bis(F_{13})-IPDI$ ) und des ungereinigten Fluor-Blocksystems  $PO_{70}PE_{30}2000F_{13}$  an der cmc und bei  $\sigma = 25 \text{ mN/m}$

Verbindung		$c_{cmc} \text{ [g/l]}$	$c_{\sigma = 25 \text{ mN/m}} \text{ [g/l]}$
Mischung der Verunreinigung		109,6	41,3
PO <sub>70</sub> PE <sub>30</sub> 2000F <sub>13</sub> ungereinigt	bezogen auf <b>gesamte Einwaage</b>	229,1	78,3
	bezogen auf <b>Verunreinigungen</b>	114,5	39,1

Berücksichtigt man hingegen bei der ungereinigten Verbindung  $PO_{70}PE_{30}2000F_{13}$  und den entsprechenden Konzentrationen nur den Anteil der Verunreinigungen, besitzen die Mischung der Verunreinigungen und das ungereinigte Fluor-Blocksystem sowohl bei der cmc (109,6 bzw. 114,5g/l) als auch bei  $\sigma = 25\text{mN/m}$  (41,3 bzw. 39,1g/l) nahezu dieselbe Konzentration. Dieser quantitative Vergleich der beiden  $\sigma/\log c$ -Isothermen macht deutlich, daß die oberflächenaktive Wirkung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme ausschließlich auf die Mischung der Verunreinigungen zurückzuführen ist, wobei der fluorierte Polyether an sich keine Oberflächenaktivität in der Polyolmischung zeigt (siehe Abb. 6.36, links). Die beiden Verunreinigungen des Fluoralkohols  $F_{13}OH$  und des fluorierten Bisurethans  $Bis(F_{13})-IPDI$  wirken sich dabei gleichermaßen hinsichtlich einer Senkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung aus (siehe Abb. 6.36, rechts).

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß ausgeprägte Unterschiede zwischen den gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksystemen und dem Siloxan-Kammpolymer in Bezug auf die oberflächenaktiven Eigenschaften in der Polyolmischung zu beobachten sind. Während das Siloxan-Kammpolymer in der Lage ist, die Oberflächenspannung der Polyolmischung bereits bei geringen Konzentrationen zu tiefen Werten zu senken, erniedrigen die ungereinigten Fluor-Blocksysteme die Oberflächenspannung erst bei sehr hohen Konzentrationen, wobei die oberflächenaktive Wirkung auf die Anwesenheit der fluorierten Verunreinigungen zurückgeführt werden konnte. Das gereinigte Fluor-Blocksystem zeigt keinerlei Oberflächenaktivität in der Polyolmischung. Dies könnte darin begründet sein, daß die fluorierten Polyether ihren amphiphilen Charakter in dem nichtwässrigen Medium aufgrund der vergleichbaren Löslichkeit des Polyetherblocks und der Fluorkohlenstoffkette in der Polyolmischung verlieren [117]. An dieser Stelle wird für eine weiterführende Diskussion des Zusammenhangs zwischen Struktur und oberflächenaktiver Wirksamkeit der amphipolaren Polymere in der Polyolmischung auf das Kap. 6.2.4.2 verwiesen.

Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse der statischen Oberflächenspannungsmessungen der Fluor-Pfropfpolymer PPfOMA-graft-PEO in der Polyolmischung diskutiert werden.

Ein Vergleich der Oberflächenspannungskurven der Fluor- bzw. Pfropfsysteme in Abb. 6.35 zeigt, daß sich die Fluor-Pfropfpolymer durch eine im Vergleich zu den fluorierten Polyethern (gereinigt und ungereinigt) weit größere Oberflächenaktivität auszeichnen und dadurch eine dem Siloxan-Kammpolymer vergleichbare oberflächenaktive Wirkung besitzen. Dies gilt insbesondere für das Pfropfpolymer **G-6540-(2,47:1)**, welches mit 0,077g/l eine cmc in der Größenordnung des Siloxan-Kammpolymer (cmc = 0,033g/l) aufzeigt und bei einer Konzentration von 14g/l mit 19,5mN/m einen vergleichbaren Wert für die Oberflächenspannung besitzt wie das Siloxan-Pfropfsystem mit 21,5mN/m (siehe Tab. 6.14). Das Pfropfpolymer **G-7960-(0,57:1)** besitzt aufgrund des im Vergleich zu **G-6540-(2,47:1)** geringeren Anteils an hydrophoben Struktureinheiten (PPfOMA : PEO = 0,57:1 bzw. 2,47:1) mit 39,5g/l eine cmc, welche zu weitaus größeren Konzentrationen hin verschoben ist. Aus demselben Grund liegt die Oberflächenspannung bei  $1,4 \cdot 10^{-1}$ g/l für **G-7960-(0,57:1)** mit 24,3mN/m um ca. fünf Einheiten über dem entsprechenden Wert des Pfropfsystems **G-6540-(2,47:1)** (19,5mN/m). Das Pfropfpolymer **G-7960-(0,57:1)** liegt somit hinsichtlich seiner oberflächenphysikalischen Parametern ungefähr zwischen den ungereinigten Fluor-Blocksystemen und dem Siloxan-Kammpolymer, was auch in Abb. 6.35 graphisch zu erkennen ist.

Wie bereits bei der Diskussion der Fluor-Blocksysteme soll auch an dieser Stelle für eine nähere Erläuterung und Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Struktur der amphipolaren Polymere und ihrer oberflächenaktiver Wirksamkeit in der Polyolmischung auf das Kap. 6.2.4.2 verwiesen werden.

### 6.2.2.2 Zusammenfassung statische Oberflächenspannungsmessung

Die synthetisierten fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Block- (einseitig fluorierte Polyether) sowie Pfropfstruktur (PPfOMA-graft-PEO) wurden in diesem Abschnitt hinsichtlich ihrer Eigenschaft zur Senkung der Oberflächenspannung eines dem Schaumprozeß nahen Lösungsmittel (Polyolmischung) untersucht und mit dem industriell verwendeten Siloxan-Stabilisator verglichen. Dabei konnten grundlegende Unterschiede

zwischen den Fluor-Blocksystemen und sowohl dem Siloxan-Kammpolymer als auch den Fluor-Pfropfpolymeren verzeichnet werden. Während das Siloxan-Kammpolymer die Oberflächenspannung bereits bei geringen Konzentrationen abzusenken vermag, zeigt das gereinigte Fluor-Blocksystem keine Oberflächenaktivität in der Polyolmischung. Die ungereinigten Fluor-Blocksysteme weisen eine Absenkung der Oberflächenspannung erst bei sehr hohen Konzentrationen auf, wobei die oberflächenaktive Wirksamkeit dieser Systeme auf die anwesenden fluorierten Verunreinigungen zurückgeführt werden konnte. Das Fluor-Pfropfpolymer mit dem höheren Anteil an hydrophoben Struktureinheiten zeigt eine dem Siloxan-Pfropfsystem vergleichbare Oberflächenaktivität in der Polyolmischung, so daß dieses verglichen mit den Fluor-Blocksystemen eine weitaus größere oberflächenaktive Wirkung aufweist. Das Fluor-Pfropfpolymer mit dem geringeren Anteil an hydrophoben Struktureinheiten liegt hinsichtlich der Absenkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung zwischen den Fluor-Blocksystemen und dem Siloxan-Kammpolymer.

### 6.2.3 Dynamische Oberflächenspannungsmessung

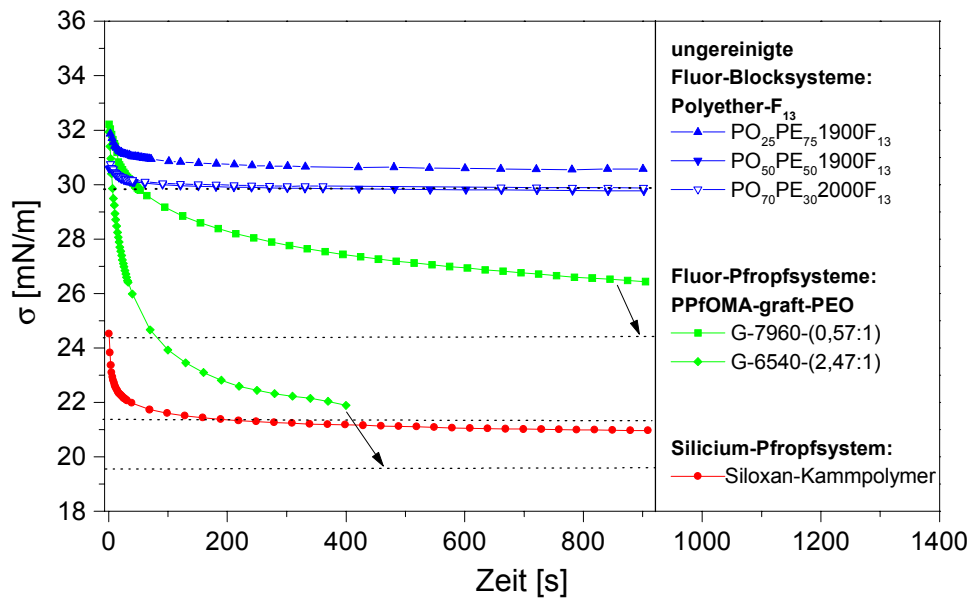
Wie bereits im Kapitel der Messung der dynamischen Oberflächenspannung in Wasser erwähnt wurde (siehe Kap. 6.1.3), entstehen während des Schaumprozesses neue Ober- bzw. Grenzflächen im Bereich von Sekunden bzw. Millisekunden. Aus diesem Grunde ist neben der Untersuchung der statischen Oberflächenspannung, welche den Gleichgewichtszustand beschreibt (siehe voriges Kap. 6.2.2), die Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung (dynamische Oberflächenspannung) der die amphipolaren Polymere enthaltenden Polyolmischung ebenfalls von Bedeutung. Die dynamischen Messungen wurden anhand einer industriell eingesetzten Polyolformulierung durchgeführt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Fluor-Block- bzw. Fluor-Pfropfsysteme und des Siloxan-Kammpolymers gemeinsam diskutiert.

Zur Beschreibung der Messmethode (Methode des hängenden Tropfens) wird auf das entsprechende Kapitel bei der Untersuchung der dynamischen Oberflächenspannung in Wasser verwiesen (Kap. 6.1.3.1).

#### 6.2.3.1 Ergebnisse und Diskussion

Die dynamischen Messungen der Oberflächenspannung der synthetisierten ungereinigten Fluor-Blocksysteme (Polyether-F<sub>13</sub>) und Fluor-Pfropfpolymer PPfOMA-graft-PEO sowie des Siloxan-Kammpolymers wurden bei Konzentrationen von 10 bzw. 14g/l (1 bzw. 1,4Gew. %) bei 25°C durchgeführt. Diese Konzentrationen entsprechen dem Konzentrationsbereich von ungefähr 1,4Gew.-%, in welchem Schaumstabilisatoren der Polyolmischung zur Hartschaumherstellung zugesetzt werden. Dadurch lassen sich direkt Informationen über die oberflächenaktive Wirkung der zu untersuchenden Substanzen in der im Schaumprozeß eingesetzten Polyolformulierung sowie in einem für die Praxis relevanten Konzentrationsbereich gewinnen. Da die gereinigten Fluor-Blocksysteme bei den statischen Oberflächenspannungsmessungen selbst in einem Konzentrationsbereich weit über 14g/l keine Oberflächenaktivität in der Polyolmischung zeigten (siehe Kap. 6.2.2), wurden diese mittels der dynamischen Methode nicht untersucht. In Abb. 6.37 wurde der zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung für sämtliche untersuchten ungereinigten Fluor-Blocksysteme, Fluor-Pfropfpolymer und das Siloxan-Kammpolymer gemeinsam dargestellt. Die verwendeten Konzentrationen  $c_{\text{Messg.}}$ , die entsprechende Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{stat.}}$  bei diesen Konzentrationen, welche über die statische Methode im vorherigen Kapitel ermittelt wurde, sowie die dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn.}}$ , welche bei den dynamischen Messungen erreicht wurde, sind in Tab. 6.16 zusammengefaßt.



**Abb. 6.37:** Gemeinsame Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Oberflächenspannung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme (10g/l), der Fluor-Pfropfpolymeren (14g/l) und des Siloxan-Kammpolymeren (14g/l) in der Polyolmischung (industrielle Polyolformulierung) bei den entsprechenden Konzentration von 10 bzw. 14g/l (1 bzw. 1,4Gew.-%).

**Tab. 6.16:** Übersicht über die Konzentrationen  $c_{\text{Messg.}}$ , bei welchen die dynamischen Oberflächenspannungsmessungen in der Polyolmischung (industrielle Polyolformulierung) durchgeführt wurden, sowie die Gleichgewichtsoberflächenspannung  $\sigma_{\text{stat.}}$  aus den statischen Messungen bei dieser Konzentration und den Endwert  $\sigma_{\text{dyn.}}$  aus den dynamischen Messungen für die ungereinigten Fluor-Blocksysteme, Fluor-Pfropfpolymeren sowie das Siloxan-Kammpolymer

Verbindung	Konzentration der Messung $c_{\text{Messg.}}$ [g/l]	$\sigma_{\text{stat.}}$ <sup>a)</sup> bei $c_{\text{Messg.}}$ [mN/m]	$\sigma_{\text{dyn.}}$ <sup>b)</sup> bei $c_{\text{Messg.}}$ [mN/m]
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	10	29,7	30,5
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900F <sub>13</sub>	10	29,7	29,8
PO <sub>70</sub> PE <sub>30</sub> 2000F <sub>13</sub>	10	29,7	29,9
G-7960-(0,57:1)	14	24,3	26,4
G-6540-(2,47:1)	14	19,5	21,8
Siloxan-Kammpolymer	14	21,5	20,9

<sup>a)</sup> Die Werte für  $\sigma_{\text{stat.}}$  wurden der  $\sigma/\log c$ -Isotherme aus den statischen Oberflächenspannungsmessungen entnommen.

<sup>b)</sup>  $\sigma_{\text{dyn.}}$  entspricht dem minimal erreichbaren Oberflächenspannungswert (Gleichgewichtsoberflächenspannung) der die zu untersuchenden Substanzen enthaltenden Polyolmischung; der Wert für die Pfropfpolymeren stellt den Oberflächenspannungswert nach Abschluß der Messung dar

Wie aus Abb. 6.37 zu erkennen ist, werden auch bei den dynamischen Oberflächenspannungsmessungen signifikante Unterschiede zwischen den synthetisierten fluorhaltigen Amphiphilen mit Block- bzw. Pfropfstruktur und dem technisch relevanten Siloxan-Stabilisator deutlich. Die Ergebnisse der dynamischen Untersuchung der Oberflächenspannung spiegeln somit das Bild wider, welches sich bereits bei den statischen Messungen (Kap. 6.2.2) abzeichnete.

Während bei der gegebenen Konzentration die ungereinigten Fluor-Blocksysteme die Oberflächenspannung der Polyolmischung von 32,9mN/m nur um etwa drei Einheiten auf durchschnittlich ca. 30mN/m senken, besitzt die Gleichgewichtsoberflächenspannung der Polyolmischung des Siloxan-Kammpolymers demgegenüber einen Wert von 20,9mN/m (Abb. 6.37). Somit ist das Siloxan-Kammpolymer in der Lage, in der im Schaumprozeß eingesetzten Polyolmischung sowie in einem für die Praxis relevanten Konzentrationsbereich die Oberflächenspannung um ca. zehn Einheiten weiter abzusenken als die ungereinigten fluorierten Polyether.

In gleicher Weise erreichen sowohl die ungereinigten Fluor-Blocksysteme als auch das Siloxan-Kammpolymer die entsprechende Gleichgewichtsoberflächenspannung bereits innerhalb weniger Sekunden, wobei bei beiden Systemen die Gleichgewichtsoberflächenspannung aus der statischen Methode ( $\sigma_{\text{stat.}}$ ), welche in Abb. 6.37 als Horizontale in die Diagramme eingetragen sind, mit der aus den dynamischen Messungen ( $\sigma_{\text{dyn.}}$ ) in guter Weise übereinstimmt (siehe Tab. 6.16). Dies belegt zudem, daß das niedermolekulare Analogon der Polyolmischung, welches für die statischen Messungen der Oberflächenspannung verwendet wurde, in guter Art und Weise der industriell eingesetzten polymeren Polyolformulierung, welche für die dynamischen Messungen verwendet wurde, nachempfunden werden konnte. Somit stellt das niedermolekulare Analogon ein gutes Modellsystem der polymeren Polyolformulierung dar verbunden mit dem zusätzlichen Vorteil der leichteren Handhabbarkeit gegenüber der höher viskosen Polyolformulierung.

Im Gegensatz zu den ungereinigten Fluor-Blocksystemen sowie dem Siloxan-Kammpolymer zeigen die Fluor-Pfropfpolymere hingegen eine starke Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung in der Polyolmischung, wie es auch bereits bei den dynamischen Oberflächenspannungsmessungen in wässriger Lösung bei diesen Systemen beobachtet wurde (Kap. 6.1.3.3). So ist bei beiden Fluor-Pfropfsystemen **G-7960-(0,57:1)** und **G-6540-(2,47:1)** der Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung ( $\sigma_{\text{stat.}}$ ) nach beendeter Messung (400 bzw. 900s) noch nicht erreicht und die dynamische Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{dyn.}}$  scheint noch weiter zu fallen.

Dies könnte an einer langsameren Diffusion aufgrund des höheren Molekulargewichts der Fluor-Pfropfsysteme im Vergleich zu den ungereinigten Fluor-Blocksystemen liegen, bei

welchen die niedermolekularen fluorhaltigen Verunreinigungen (**F<sub>13</sub>OH** und **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI**) die eigentlichen oberflächenaktiven Verbindungen darstellen. Daß allerdings auch das Siloxan-Kammpolymer, welches mit ca. 8000g/mol ein mit den Fluor-Pfropfpolymeren vergleichbares Molekulargewicht aufweist, ebenfalls den Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung bereits innerhalb weniger Sekunden erreicht hat, läßt auf einen weiteren Gesichtspunkt schließen, der den zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung der Polyolmischung beeinflusst. Wie auch bereits bei den dynamischen Messungen in wässriger Lösung beschrieben wurde, könnte die im Vergleich zum Siloxan-Kammpolymer stärkere Zeitabhängigkeit der Fluor-Pfropfsysteme auf ihre höhere Anzahl von hydrophilen Pfropfästen pro Rückgratbaustein (höhere Dichte an Pfropfästen) zurückgeführt werden (siehe Kap. 6.1.3.3). In analoger Weise könnte man an dieser Stelle argumentieren, daß die Fluor-Pfropfsysteme aufgrund der höheren Anzahl der hydrophilen Pfropfäste pro hydrophobem Baustein größere Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) mit der ebenfalls hydrophilen Subphase (Polyolmischung) besitzen (Abb. 6.20). Die geringere Diffusionsrate der Fluor-Pfropfpolymeren könnte man durch diesen Solvatisierungs-Effekt sowie die daraus resultierenden Unterschiede in der Konformation und Mobilität dieser Systeme in der Polyolmischung erklären.

Ein Vergleich der Fluor-Pfropfsysteme untereinander zeigt, daß das Pfropfsystem **G-6540-(2,47:1)** mit einem Verhältnis von PPfOMA-Bausteinen zu PEO-Pfropfästen von 2,47:1 aufgrund des höheren Anteils an hydrophoben Struktureinheiten und der damit verbundenen größeren Oberflächenaktivität im Vergleich zu **G-7960-(0,57:1)** die Oberflächenspannung zum einen schneller und zum anderen auf einen tieferen Wert absenken kann. So erreicht die Oberflächenspannung der Polyolmischung des Fluor-Pfropfsystems **G-6540-(2,47:1)** nach 400s mit 21,8mN/m einen Wert, welcher dem Gleichgewichtswert des Siloxan-Kammpolymeren sehr nahe kommt, das Fluor-Pfropfsystem hingegen nach ungefähr 900s mit 26,4mN/m nur einen Wert, welcher zwischen dem Bereich der ungereinigten Fluor-Blocksysteme und dem des Siloxan-Kammpolymeren liegt.

Für eine weiterführende Diskussion der Ursachen und Gründe, weshalb die untersuchten Systeme bei den dynamischen Untersuchungen der Oberflächenspannung die oben beschriebenen deutlichen Unterschiede in ihrer Oberflächenaktivität in der Polyolmischung aufweisen, wird an dieser Stelle, wie bereits bei den statischen Messungen, auf das Kap. 6.2.4.2 verwiesen, in welchem die Frage nach Struktur und oberflächenaktiver Wirksamkeit in der Polyolmischung erläutert werden soll.



### 6.2.3.2 Zusammenfassung dynamische Oberflächenspannungsmessung

Die dynamischen Oberflächenspannungsmessungen in der Polyolmischung der synthetisierten fluorhaltigen amphipolaren Polymeren mit Block- (ungereinigte, einseitig fluorierte Polyether) sowie Pfropfstruktur (PPfOMA-graft-PEO) im Vergleich zu einem industriell verwendeten Siloxan-Stabilisator haben gezeigt, daß große Unterschiede zwischen den einzelnen amphipolaren Systemen auftreten hinsichtlich der Eigenschaft zur Senkung der Oberflächenspannung der im Schaumprozeß eingesetzten Polyolformulierung in einem für die Praxis relevanten Konzentrationsbereich.

Während das Siloxan-Kammpolymer die Oberflächenspannung bereits innerhalb von wenigen Sekunden um über zehn Einheiten auf 20,9mN/m absenkt, kann bei den ungereinigten Fluor-Blocksystemen eine Absenkung der Oberflächenspannung nur um drei Einheiten auf durchschnittlich 30mN/m beobachtet werden.

Die oberflächenaktiven Eigenschaften der Fluor-Pfropfpolymeren sind vom Anteil der hydrophoben Struktureinheiten abhängig. So besitzt das Fluor-Pfropfpolymer **G-6540-(2,47:1)**, welches einen höheren Anteil an hydrophoben Struktureinheiten aufweist, eine dem Siloxan-Kammpolymer vergleichbare Oberflächenaktivität. Die Verbindung **G-7960-(0,57:1)** mit einem entsprechend niedrigeren Anteil zeichnet sich durch die Lage der erreichten dynamischen Oberflächenspannung zwischen dem Siloxan-Kammpolymer und den ungereinigten Fluor-Blocksystemen aus. Wobei beide Fluor-Pfropfpolymeren eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung in der Polyolmischung zeigen, während die ungereinigten Fluor-Blocksysteme und das Siloxan-Kammpolymer innerhalb weniger Sekunden den entsprechenden Gleichgewichtswert erreichen.

## 6.2.4 Oberflächenaktivität in nichtwässrigem Medium

Wie bereits in Kap. 6.1 beschrieben wurde, zeigen die synthetisierten fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Block- und Pfropfstruktur sowie das Siloxan-Kammpolymer in wässriger Lösung oberflächenaktive Eigenschaften in vergleichbarem Maße. Die Ergebnisse der Untersuchungen dieser Systeme mittels statischen und dynamischen Oberflächenspannungsmessungen in einem praxisrelevanten, nichtwässrigen Lösungsmittel in den beiden vorangegangenen Kapiteln 6.2.2 und 6.2.3 hingegen ergab ein völlig anderes Bild. So wurden signifikante Unterschiede zwischen den Fluor-Block- bzw. Fluor-Pfropfsystemen sowie dem Siloxan-Kammpolymer hinsichtlich der Oberflächenaktivität in der Polyolmischung sichtbar. Während das Siloxan-Pfropfsystem die Oberflächenspannung der Polyolmischung bereits bei niedrigen Konzentrationen stark absenkt, zeigen die Fluor-Blocksysteme in dem nichtwässrigen Medium in aufgereinigter Form hingegen keine und die ungereinigten Systeme nur eine geringe Oberflächenaktivität. Die Fluor-Pfropfsysteme liegen dabei hinsichtlich ihrer oberflächenaktiven Wirksamkeit zum einen im Bereich des Siloxan-Kammpolymers und zum anderen zwischen dem Siloxan-Pfropfsystem und den Fluor-Blocksystemen.

In diesem Kapitel soll nun der Frage nach der Struktur-Eigenschafts-Beziehung nachgegangen werden. Ziel soll es dabei sein, den Zusammenhang zwischen den strukturellen Parametern der untersuchten amphipolaren Polymere und ihrer oberflächenaktiven Wirksamkeit zu untersuchen, um damit die deutlichen Unterschiede der einzelnen Polymersysteme hinsichtlich der Oberflächenaktivität in der Polyolmischung zu erklären.

Bevor im einzelnen auf die strukturellen Faktoren der amphipolaren Moleküle mit Block- bzw. Pfropfarchitektur eingegangen wird, welche für eine oberflächenaktive Wirksamkeit in der Polyolmischung voraussetzend sind, sollen zunächst die prinzipiellen Unterschiede in Bezug auf das Löslichkeitsverhalten der hydrophoben bzw. hydrophilen Struktureinheiten in der Polyolmischung im Vergleich zur wässrigen Lösung diskutiert werden.

### 6.2.4.1 Löslichkeitsverhalten in wässrigem und nichtwässrigem Medium

Wie bereits im Kap. 6.2.2 bei den statischen Messungen der Oberflächenspannung in der Polyolmischung argumentiert wurde, könnte die fehlende Oberflächenaktivität der gereinigten Fluor-Blocksysteme in der Polyolmischung über die Löslichkeit der hydrophoben bzw. hydrophilen Struktureinheiten in dem nichtwässrigen Medium erklärt werden. So wäre ein erster Erklärungsansatz, daß aufgrund der vergleichbaren Löslichkeit des Polyetherblocks und der Fluorkohlenstoffkette in der Polyolmischung, die fluorierten Polyether ihren amphiphilen Charakter und damit verbunden auch ihre Oberflächenaktivität verlieren.

Dieser Gesichtspunkt soll nun über eine generelle Betrachtung der Löslichkeit von Polymeren in einem Lösungsmittel vertiefend diskutiert werden.

Voraussetzung für eine thermodynamisch stabile Mischung eines Polymers in einem Lösungsmittel ist das Vorliegen einer negativen Freien Gibbschen Mischungsenthalpie  $\Delta G_{\text{mix}}$ , welche sich entsprechend der Gibbs-Helmholtz-Gleichung aus einem enthalpischen ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) und einem entropischen Anteil ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) zusammensetzt (Gl. 6.12).

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \cdot \Delta S_{\text{mix}} \quad (\text{Gl. 6.12})$$

Polymere sind im allgemeinen nach der klassischen Flory-Huggins-Theorie der Mischungsthermodynamik nur begrenzt in einem Lösungsmittel mischbar [118]. Ursache dafür ist, daß die Mischungsenthalpie  $\Delta H_{\text{mix}}$  bzw. der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{12}$  (Gl. 6.13), welcher ein Maß für die zwischen den Polymeren und den Lösungsmittelmolekülen wirkenden Kräften darstellt, gewöhnlich positiv ist und durch den Entropieterm  $\Delta S_{\text{mix}}$  in Gl. 6.12 überkompensiert werden muß.

$$\Delta H_{\text{mix}} = RT\Phi_1\Phi_2\chi_{12} \quad (\text{Gl. 6.13})$$

mit: R: Allgemeine Gaskonstante

T: Temperatur

$\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ : Volumenbruch der Lösungsmittelmoleküle ( $\Phi_1$ ) bzw. des Polymers ( $\Phi_2$ )

$\chi_{12}$ : Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

Je ungleicher die Wechselwirkungen Polymer-Polymer als auch zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander werden, um so positiver wird  $\chi_{12}$  und der Betrag  $\Delta H_{\text{mix}}$  in Gl. 6.13, bis dieser nicht mehr durch den Beitrag  $-T\Delta S_{\text{mix}}$  überwunden werden kann, so daß  $\Delta G_{\text{mix}}$  positiv wird und Entmischung auftritt. Der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{12}$  stellt daher ein Maß für die Mischbarkeit von binären Systemen dar. Da  $\chi_{12}$  jedoch oft nur schwierig zu bestimmen ist, gelingt eine Abschätzung dieser Größe auch über die Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter  $\delta$  der van Laar-Hildebrand-Gleichung (Gl. 6.14):

$$\chi_{12} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \cdot V_{0,m} \quad (\text{Gl. 6.14})$$

mit: R: Allgemeine Gaskonstante

T: Temperatur

$\delta_1, \delta_2$ : Löslichkeitsparameter des Lösungsmittels ( $\delta_1$ ) bzw. des Polymers ( $\delta_2$ )

$V_{0,m}$ : mittleres Molvolumen eines Gitterplatzes

Aus Gl. 6.14 kann man erkennen, daß der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{12}$  um so kleiner und damit die Mischbarkeit der beiden Komponenten um so größer ist, wenn die Löslichkeitsparameter  $\delta_1$  und  $\delta_2$  von vergleichbarer Größe sind. Mit Hilfe der Löslichkeitsparameter ist es daher möglich, die Mischbarkeit eines Polymers in einem Lösungsmittel über den Betrag  $|\delta_1 - \delta_2|$  abzuschätzen.

Um in der oben beschriebenen Weise das Löslichkeitsverhalten der hydrophoben bzw. hydrophilen Struktureinheiten der amphipolaren Polymere in der Polyolmischung im Vergleich zur wässrigen Lösung zu diskutieren, wurden Löslichkeitsparameter der den hydrophoben bzw. hydrophilen Struktureinheiten entsprechenden Polymeren ausgewählt. Für die Fluor-Blocksysteme (Polyether- $F_x$ ) bzw. Fluor-Pfropfpolymer (PPfOMA-graft-PEO) gilt  $\delta_2^{F_x\text{-Rest}} \sim \delta_2^{PPfOMA} \sim \delta_2^{\text{Teflon}}$  sowie  $\delta_2^{\text{Polyether}} \sim \delta_2^{\text{PEO-Pfropfast}} \sim \delta_2^{\text{PEO}}$  und für das Siloxan-Kammpolymer (PDMS-graft-Polyether)  $\delta_2^{\text{PDMS-Rückgrat}} \sim \delta_2^{\text{PDMS}}$  sowie  $\delta_2^{\text{Polyether-Pfropfast}} \sim \delta_2^{\text{PEO}}$ . Mit diesen Werten wurden die Beträge  $|\delta_1 - \delta_2|$  für das entsprechende Lösungsmittel (Polyolmischung bzw. Wasser) berechnet und in Tab. 6.17 zusammengestellt.

**Tab. 6.17:** Übersicht über die Löslichkeitsparameter  $\delta_2$  der den hydrophilen bzw. hydrophoben Struktureinheiten entsprechenden Polymere sowie  $\delta_1$  der Lösungsmittel (Polyolmischung, Wasser) und den daraus resultierenden Beträgen  $|\delta_1 - \delta_2|$

Struktureinheit	$\delta_2$ [MPa <sup>1/2</sup> ] <sup>a)</sup>	Betrag $ \delta_1 - \delta_2 $ [MPa <sup>1/2</sup> ]	
		Wasser $\delta_1 = 47,9 \text{ MPa}^{1/2 \text{ a)}$	Polyolmischung $\delta_1 = 20,3 \text{ MPa}^{1/2 \text{ b)}$
PEO	24	23,9	3,7
Teflon	13	34,9	7,3
PDMS	15,5	32,4	4,8

<sup>a)</sup> Referenz [119,120]

<sup>b)</sup>  $\delta_1$  der Polyolmischung wurde aus den Löslichkeitsparametern der Einzelkomponenten des niedermolekularen Analogons berechnet [119,120]:

$$\delta_1 = \frac{\Phi_a \cdot \delta_a + \Phi_b \cdot \delta_b + \Phi_c \cdot \delta_c}{\Phi_a + \Phi_b + \Phi_c} \quad (\text{Gl. 6.15})$$

mit  $\Phi$ : Volumenbruch der Einzelkomponenten  
 Diethylenglykolmonomethylether:  $\Phi_a = 0,64$   
 Diethylenglykoldimethylether:  $\Phi_b = 0,34$   
 Wasser:  $\Phi_c = 0,02$

$\delta$ : Löslichkeitsparameter der Einzelkomponenten  
 Diethylenglykolmonomethylether<sup>c)</sup>:  $\delta(\text{Diethylenglykolmonoethylether})_a = 20,9 \text{ MPa}^{1/2}$   
 Diethylenglykoldimethylether<sup>c)</sup>:  $\delta(\text{Diethylenglykoldimethylether})_b = 17,6 \text{ MPa}^{1/2}$   
 Wasser:  $\delta_c = 47,9 \text{ MPa}^{1/2}$

<sup>c)</sup> für diese beiden Komponenten der Polyolmischung wurden aufgrund fehlender Löslichkeitsparameter die entsprechenden Werte ähnlicher Verbindungen gewählt.

Bei der folgenden Diskussion wird keine Unterscheidung zwischen der zur Schaumherstellung eingesetzten polymeren Polyolformulierung und dem entsprechend nachgestellten niedermolekularen Analogon hinsichtlich des Löslichkeitsverhaltens und der oberflächenaktiven Eigenschaften der Stabilisatoren in diesen beiden Medien getroffen. Dies ist deshalb möglich, da die Untersuchungen der statischen Oberflächenspannung, welche in dem niedermolekularen Analogon der Polyolmischung durchgeführt wurden, in sehr guter Weise mit den Ergebnissen der dynamischen Oberflächenspannung, welche unter Verwendung der polymeren Polyolformulierung gemessen wurde, übereinstimmen. So besitzen die untersuchten Systeme (ungereinigte Fluor-Blocksysteme, Fluor-Pfropfsysteme und Siloxan-Kammpolymer) bei einer gegebenen Konzentration nahezu denselben Wert für die Gleichgewichtsoberflächenspannung  $\sigma_{\text{stat}}$  der statischen Methode (niedermolekulares

Analogon) und für den Endwert  $\sigma_{\text{dyn}}$  der dynamischen Messungen (polymere Polyolformulierung) (siehe Tab. 6.16 in Kap. 6.2.3.1). Aus diesem Grunde kann man für die untersuchten Stabilisatoren annehmen, daß sie ein sehr ähnliches oberflächenaktives Verhalten bzw. Löslichkeitsverhalten in der industriellen Polyolformulierung und in dem niedermolekularen Analogon besitzen und daß die niedermolekulare Polyolmischung ein gutes Modell der polymeren Polyolformulierung darstellt. Somit ist es möglich den in Tab. 6.17 für die Modellmischung berechneten Löslichkeitsparameter ( $\delta_1 = 20,3 \text{ MPa}^{1/2}$ ) für beide Systeme zu verwenden, obwohl strenggenommen nach der Flory-Huggins-Theorie eine reziproke Abhängigkeit zwischen der Freien Gibbschen Mischungsenthalpie  $\Delta G_{\text{mix}}$  und dem Molekulargewicht bzw. dem Polymerisationsgrad des Lösungsmittels bzw. der gelösten Substanz besteht.

Die Beträge  $|\delta_1 - \delta_2|$  weisen für sämtliche Struktureinheiten in der Polyolmischung wesentlich geringere Werte auf als in Wasser (Tab. 6.17), so daß man zunächst feststellen kann, daß sowohl die hydrophoben (Teflon, PDMS) als auch die hydrophilen (PEO) Struktureinheiten in der Polyolmischung eine größere Löslichkeit besitzen als in Wasser. Allerdings nimmt der Unterschied in den Löslichkeiten zwischen den hydrophoben und hydrophilen Struktureinheiten beim Übergang von Wasser zur Polyolmischung stark ab. Dies wird durch einen Vergleich der absoluten Differenzen der Beträge  $|\delta_1 - \delta_2|$  für die unterschiedlich polaren Struktureinheiten in den beiden Lösungsmitteln miteinander deutlich. So betragen die absoluten Differenzen der Beträge  $|\delta_1 - \delta_2|$  zwischen den hydrophoben (Teflon, PDMS) und hydrophilen (PEO) Struktureinheiten in Wasser noch 11 bzw. 8,5  $\text{MPa}^{1/2}$ , in der Polyolmischung jedoch nur noch 3,6 bzw. 1,1 Einheiten. Somit besitzen die hydrophoben (Teflon, PDMS) und hydrophilen (PEO) Struktureinheiten eine vergleichbare Löslichkeit in der Polyolmischung, wohingegen diese in Wasser große Unterschiede in Bezug auf das Löslichkeitsverhalten aufweisen. Dieser Befund steht im Einklang mit dem bereits oben formulierten Erklärungsansatz, welcher die fehlende Oberflächenaktivität der Fluor-Blocksysteme in der Polyolmischung auf den Verlust des amphiphilen Charakters aufgrund einer vergleichbaren Löslichkeit des hydrophilen Polyetherblocks und der hydrophoben Fluorkette in der Polyolkomponente zurückführt. In gleicher Weise kann man damit auch die stark ausgeprägten oberflächenaktiven Eigenschaften der fluorierten Polyethersysteme in wässriger Lösung (Kap. 6.1) auf den großen Löslichkeitsunterschied dieser beiden Blöcke zurückführen.

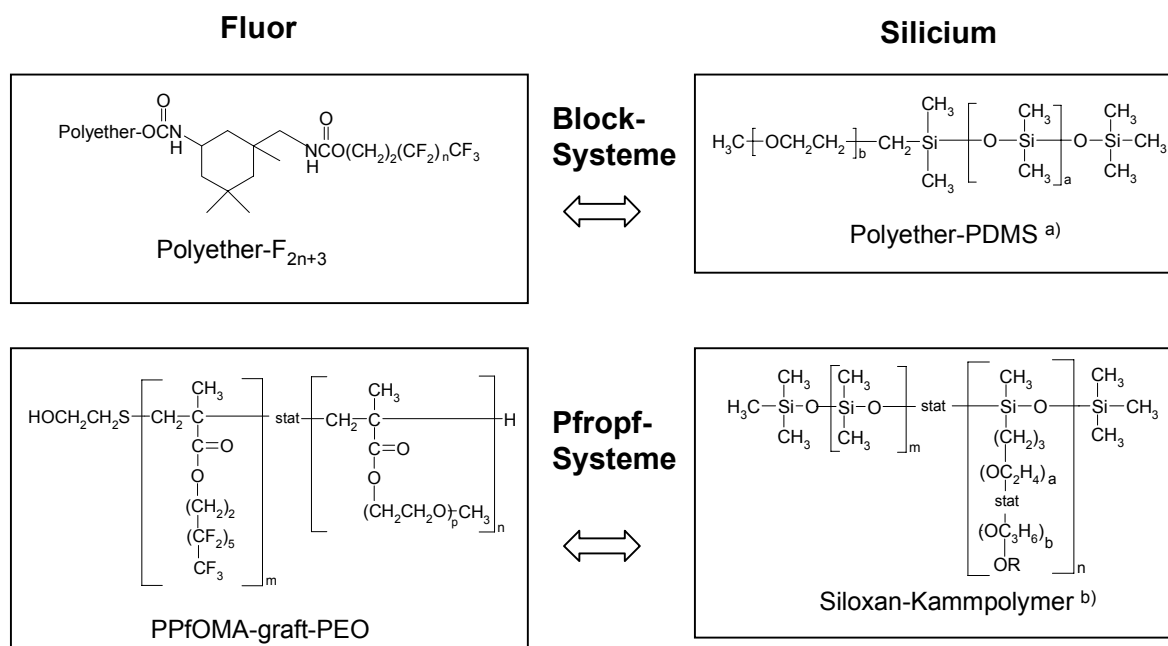
Somit werden die experimentellen Befunde des oberflächenaktiven Verhaltens der untersuchten amphipolaren Polymere in beiden Lösungsmittelsystemen (Kap. 6.1 und 6.2) durch die theoretische Betrachtung des Löslichkeitsverhaltens des hydrophoben und hydrophilen Blocks mit Hilfe der Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter  $\delta$  bestätigt.

Im folgenden Abschnitt soll nun erläutert werden, welche strukturellen Parameter erfüllt sein müssen, damit amphiphile Systeme trotz vergleichbarer Löslichkeitsparameter  $\delta_2$  (hydrophobe bzw. hydrophile Komponente) und  $\delta_1$  (Polyolmischung) eine oberflächenaktive Wirksamkeit in der Polyolmischung aufweisen, wie es in Kap. 6.2 das Siloxan-Kammpolymer und die Fluor-Pfropfsysteme zeigen.

#### **6.2.4.2 Frage nach Struktur-Eigenschafts-Beziehung**

Die Oberflächenaktivität von amphipolaren Polymeren in nichtwässrigen Systemen wie der Polyolmischung ist die Folge einer Kombination der geringen Oberflächenenergie des hydrophoben Blocks (PDMS, Perfluorkette) und dessen geringe Löslichkeit in nichtwässrigem Medium. Dabei ist die Löslichkeit eines Polymers zum einen abhängig, wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, von dessen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und zum anderen jedoch auch von dessen Struktur, worauf in diesem Kapitel eingegangen wird.

Um die Beziehung zwischen Struktur und oberflächenaktiver Eigenschaft in der Polyolmischung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten amphipolaren Polymere diskutieren zu können, wurden diese Systeme entsprechenden Beispielen aus der Literatur gegenübergestellt. Diese Literaturbeispiele stellen auf Silicium basierende amphiphile Polymere mit Block- bzw. Pfropfstruktur dar, welche ebenfalls unterschiedliche oberflächenaktive Eigenschaften in nichtwässrigen und der Polyolmischung ähnlichen Lösungsmittelsystemen zeigen (Abb. 6.38).



a) Referenz [117]

b) technisch relevantes Siloxan-Kammpolymer sowie Literaturbeispiel aus Referenz [121,122]

**Abb. 6.38:** Vergleich von auf Fluor bzw. Siloxan basierenden amphipolaren Polymeren mit Blockstruktur (Polyether-F<sub>2n+3</sub> mit PEO-b-PDMS) sowie mit Pfropfarchitektur (PPfOMA-graft-PEO mit Siloxan-Kammpolymeren)

Wie aus Abb. 6.38 zu erkennen ist, werden dabei die synthetisierten Fluor-Blocksysteme der fluorierten Polyether mit Literaturbeispielen von entsprechenden Siloxan-Blocksystemen, welche aus mit einer Siloxankette einseitig funktionalisierten Poly(ethylenoxid) aufgebaut sind, verglichen. Anschließend werden die Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO hinsichtlich ihrer strukturellen Parameter und der oberflächenaktiven Wirksamkeit in der Polyolmischung einerseits dem technisch relevanten und ebenfalls untersuchten Siloxan-Kammpolymer und andererseits einem weiteren Siloxan-Kammpolymer aus der Literatur gegenübergestellt.

### Blocksysteme

In diesem Abschnitt soll zunächst der Frage der fehlenden Oberflächenaktivität der gereinigten Fluor-Blocksysteme Polyether-F<sub>x</sub> in der Polyolmischung nachgegangen werden. Dazu wurden diese mit Siloxan-Blocksystemen PEO-b-PDMS aus der Literatur (siehe Abb. 6.38), die eine unterschiedliche oberflächenaktive Wirksamkeit in einem der Polyolmischung ähnlichen Medium aufweisen, verglichen, um strukturelle Faktoren, welche für eine



oberflächenaktive Wirksamkeit in der Polyolmischung von Bedeutung sind, heraus zu arbeiten. Die strukturellen sowie oberflächenphysikalischen Parameter der Fluor-Blocksysteme (beispielhaft anhand der Verbindung **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>**) und der Siloxan-Blocksysteme PEO-b-PDMS sind in Tab. 6.18 zusammengestellt.

**Tab. 6.18:** Zusammenstellung der strukturellen sowie oberflächenphysikalischen Parameter der Fluor-Blocksysteme (am Beispiel der Verbindung **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>**) und der Siloxan-Blocksysteme (PEO-b-PDMS) aus der Literatur [117]

Verbindung	hydrophober Block			hydrophiler Block		MG <sub>ges</sub> [g/mol]	σ <sub>Polyolmischg.</sub> (1Gew.-%-ige Lsg) [mN/m]
	Komponente	MG [g/mol]	Anteil [Gew.-%]	MG [g/mol]	Anteil [Gew.-%]		
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	Fluor	347	13	2000	87	2586	32,9 <sup>b)</sup>
PEO360-PDMS <sub>384</sub> <sup>a)</sup>	Silicium	384	48	360	52	740	30,2 <sup>c)</sup>
PEO560-PDMS <sub>605</sub> <sup>a)</sup>		605	48	560	52	1170	27,2 <sup>c)</sup>
PEO760-PDMS <sub>828</sub> <sup>a)</sup>		828	48	760	52	1590	23,4 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Referenz [117]

<sup>b)</sup> Oberflächenspannung der Polyolmischung (niedermolekulares Analogon) beträgt  $\sigma = 32,9\text{mN/m}$

<sup>c)</sup> Die Polyolmischung stellt in diesen Literaturbeispielen Propylenglykol ( $\sigma = 32,0\text{mN/m}$ ) dar

Die oberflächenaktive Wirksamkeit der amphipolaren Polymere wird über die Oberflächenspannung einer 1Gew.-%igen Lösung der Substanzen in der entsprechenden Polyolmischung (niedermolekulares Analogon für Fluor-Blocksystem bzw. Propylenglykol für Siloxan-Blocksysteme) abgeschätzt. Liegt diese deutlich unter dem Wert der Ausgangsoberflächenspannung der Polyolmischung ( $\sigma = 32,9\text{mN/m}$ ) bzw. des Propylenglykols ( $\sigma = 32,0\text{mN/m}$ ), in welchem die Siloxan-Systeme vermessen wurden, besitzen diese Substanzen eine Oberflächenaktivität in dem nichtwässrigen Medium.

In gleicher Weise wie das Fluor-Blocksystem **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** nicht in der Lage ist, die Oberflächenspannung der Polyolmischung abzusenken, zeigen teilweise auch die Siloxan-Blocksysteme keine Oberflächenaktivität. So senkt das Siloxan-Blocksystem **PEO360-PDMS<sub>384</sub>** mit einer Oberflächenspannung der 1Gew.-%igen Lösung von  $\sigma = 30,2\text{mN/m}$  die Oberflächenspannung der Polyolmischung kaum ab, wohingegen die Siloxan-Blocksysteme **PEO560-PDMS<sub>605</sub>** und **PEO760-PDMS<sub>828</sub>** die Oberflächenspannung der Polyolmischung um ca. 5 bis 9 Einheiten auf 27,2 bzw. 23,4mN/m absenken (siehe Tab. 6.18). Vergleicht man die strukturellen Parameter dieser Verbindungsreihe stellt man

fest, daß alle drei Siloxan-Blocksysteme denselben Anteil an hydrophoben zu hydrophilen Struktureinheiten von 48 : 52Gew.-% besitzen. Deshalb kann man das Verhältnis hydrophob zu hydrophil als wesentlichen Faktor für die oberflächenaktive Wirksamkeit in der Polyolmischung ausschließen. Aus einer vergleichenden Betrachtung des Molekulargewichts des hydrophoben Blocks wird jedoch deutlich, daß die Länge der hydrophoben Struktureinheit (PDMS) einen maßgeblichen Einfluß auf die Oberflächenaktivität der Siloxan-Systeme aufweist. In derselben Richtung, in der die Oberflächenaktivität in der Verbindungsreihe PEO-b-PDMS ansteigt, wächst auch das Molekulargewicht des PDMS-Blocks. So ist die Verbindung **PEO760-PDMS<sub>828</sub>** mit dem größten Molekulargewicht des PDMS-Blocks von 828g/mol in der Lage, die Oberflächenspannung am stärksten abzusinken, während das Siloxan-Blocksystem **PEO360-PDMS<sub>384</sub>** mit dem geringsten Molekulargewicht (384g/mol) nahezu keine Oberflächenaktivität in der Polyolmischung zeigt (siehe Tab. 6.18). Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen von Hill für Siloxan-Tenside [30]. Er beschreibt eine signifikante Abhängigkeit der Oberflächenaktivität dieser Moleküle von der Größe der PDMS-Struktureinheit. Die Löslichkeit einer PDMS-Kette in der Polyolmischung ist dabei nicht nur, wie es bereits im vorherigen Kap. 6.2.4.1 aufgezeigt wurde, abhängig von den Wechselwirkungen Polymer-Lösungsmittel sondern auch vom Molekulargewicht des Polymers [123], wobei die Löslichkeit der PDMS-Kette mit wachsendem Molekulargewicht sinkt. In dem Molekulargewichtsbereich, in welchem der hydrophobe PDMS-Block nur noch eine schwache oder keine Löslichkeit mehr besitzt, zeigen die Tenside dann die Neigung zur Adsorption an die Oberfläche und infolge dessen eine oberflächenaktive Wirkung. Dies bedeutet jedoch gleichermaßen, daß ein amphipolares Molekül mit einem höheren Molekulargewicht des PDMS-Blocks eine größere Oberflächenaktivität besitzt gegenüber vergleichbaren Systemen mit einem entsprechend kleineren Molekulargewicht und demselben Anteil an hydrophoben zu hydrophilen Struktureinheiten, wie es auch aus Tab. 6.18 hervorgeht.

Analog wie für die Siloxan-Blockpolymere beschrieben läßt sich die fehlende Oberflächenaktivität der Fluor-Blocksysteme am Beispiel der Verbindung **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** auf das zu geringe Molekulargewicht (347g/mol) des hydrophoben Perfluoralkylblocks und die damit verbundene zu große Löslichkeit in der Polyolmischung zurückführen. Durch die zu große Löslichkeit der Perfluoralkylkette in nichtwässrigem Medium, weisen die Fluor-Blocksysteme aufgrund der zu gering ausgeprägten Amphiphilie eine zu schwache Tendenz zur Adsorption an der Oberfläche auf und besitzen dadurch keine oberflächenspannungsenkende Wirkung.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß ein amphipolares Polymer eine ausreichend große hydrophobe Blocklänge (PDMS- oder Perfluoralkyl-Kette) aufweisen muß, um eine oberflächenaktive Wirkung in der Polyolmischung zu besitzen. Dies soll nun anschließend auch für die Pffropfsysteme untersucht werden.

## Pffropfsysteme

Im folgenden Abschnitt wird überprüft, ob sich der bei den Blocksystemen erwiesene Zusammenhang zwischen der Struktur (Molekulargewicht der hydrophoben Struktureinheit) und den oberflächenaktiven Eigenschaften in der Polyolmischung auf die untersuchten Pffropfsysteme übertragen läßt. Dazu werden die Fluor-Pffropfsysteme PPfOMA-graft-PEO hinsichtlich ihrer strukturellen sowie oberflächenphysikalischen Parameter in der Polyolmischung zum einen dem untersuchten, technisch relevanten Siloxan-Kammpolymer und zum anderen einem weiteren Beispiel eines Siloxan-Kammpolymer aus der Literatur in Tab. 6.19 gegenübergestellt.

**Tab. 6.19:** Zusammenstellung der strukturellen sowie oberflächenphysikalischen Parameter der Fluor-Pffropfsysteme PPfOMA-graft-PEO (G-7960-(0,57:1) und G-6540-(2,47:1)) und der Siloxan-Pffropfsysteme (technisch eingesetztes Siloxan-Kammpolymer und ein weiteres Beispiel aus der Literatur [121,122])

Verbindung	hydrophobe Struktureinheit			hydrophile Struktureinheit		MG <sub>ges</sub> [g/mol]	σ <sub>Polyolmischg.</sub> (1 bzw. 1,4 Gew.-%-ige Lsg) [mN/m]
	Kompo- nente	MG [g/mol]	Anteil [Gew.-%]	MG [g/mol]	Anteil [Gew.-%]		
G-7960-(0,57:1)	Fluor	1550	19	6530	81	7690	24,3 <sup>b)</sup>
G-6540-(2,47:1)		3380	52	3300	48	6540	19,5 <sup>b)</sup>
Siloxan- Kammpolymer	Silicium	4000	50	4000	50	8000	21,5 <sup>b)</sup>
Siloxan- Kammpolymer-Lit. <sup>a)</sup>		4000	17	20000	83	24000	20,5 <sup>c)</sup>

a) Referenz [121,122]

b) Oberflächenspannung der Polyolmischung (niedermolekulares Analogon) beträgt  $\sigma = 32,9 \text{ mN/m}$  und die Konzentration an amphipolarem Polymer 1,4 Gew.-%

c) Die Polyolmischung stellt in diesem Literaturbeispiel Oligooxypropylenglykol mit einer Oberflächenspannung von  $\sigma = 31,3 \text{ mN/m}$  dar und die Konzentration an amphipolarem Polymer beträgt 1 Gew.-%

Betrachtet man zunächst die auf Siloxan basierenden Ppropfsysteme in Tab. 6.19, so ist derselbe Einfluß der Struktur auf die oberflächenaktiven Eigenschaften wie bei den Blocksystemen zu verzeichnen. Unabhängig vom Gewichtsanteil der hydrophoben Struktureinheiten (PDMS-Rückgrat) an dem Gesamtmolekulargewicht des Polymers senken beide Siloxan-Kammpolymere aufgrund des genügend großen Molekulargewichts der PDMS-Kette von 4000g/mol die Oberflächenspannung auf ein vergleichbares Niveau. So senkt das in der Polyolmischung untersuchte, technisch eingesetzte Siloxan-Kammpolymer mit einem Anteil von 50Gew.-% an hydrophoben Struktureinheiten die Oberflächenspannung von  $\sigma = 32,9$  auf 21,5mN/m, während das Beispiel aus der Literatur bei einem weitaus geringeren Anteil des PDMS-Rückgrats (17Gew.-%) die Oberflächenspannung des Oligooxypropylen-glykol in gleicherweise um nahezu zehn Einheiten absenkt.

Ein Vergleich der strukturellen und oberflächenphysikalischen Parameter der synthetisierten Fluor-Ppropfsysteme Tab. 6.19 zeigt, daß der Einfluß des Molekulargewichts der hydrophoben Struktureinheit auf die oberflächenaktiven Eigenschaften auch bei den auf Fluor basierenden Ppropfsystemen zu beobachten ist. So ist das Fluor-Ppropfpolymer **G-6540-(2,47:1)** aufgrund des ausreichend großen Gesamtmolekulargewichts der Perfluoralkylgruppen (MG = 3380g/mol) in der Lage, die Oberflächenspannung der Polyolmischung von 32,9mN/m um 13,4 Einheiten auf 19,5mN/m abzusenken. Das Ppropfpolymer **G-7960-(0,57:1)** hingegen mit einer hydrophoben Struktureinheit von nur ungefähr der Hälfte des Molekulargewichts (M = 1550g/mol) der Verbindung **G-6540-(2,47:1)** senkt die Oberflächenspannung der Polyolmischung nur ungefähr um die Hälfte auf 24,7mN/m im Vergleich zum Fluor-Ppropfpolymer mit der größeren hydrophoben Struktureinheit ab. Die abgestufte Oberflächenaktivität der beiden Fluor-Ppropfsysteme läßt sich somit auf die unterschiedliche Größe der gesamten hydrophoben Perfluoralkyl-Einheiten zurückführen.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß durch einen Vergleich mit Literaturbeispielen gezeigt werden konnte, daß sowohl bei den Fluor-Block- als auch bei den Fluor-Ppropfsystemen ein wesentlicher Einfluß des Molekulargewichts der hydrophoben Struktureinheiten zu verzeichnen ist. Diese müssen eine ausreichende Größe aufweisen, damit die untersuchten amphipolaren Polymere eine oberflächenaktive Wirkung in der Polyolmischung besitzen.

Die fehlende Oberflächenaktivität der Fluor-Blocksysteme konnte auf ein zu geringes Molekulargewicht des hydrophoben Perfluoralkylblocks zurückgeführt werden. Der limitierende Faktor stellt hierbei die Synthese der Fluor-Blocksysteme dar, da die benötigte

hydrophobe Blocklänge mangels geeigneter Ausgangskomponenten (Fluoralkohol mit einer ausreichend langen Perfluoralkylkette) synthetisch nicht realisierbar ist (siehe Kap. 4.1.3). Eine hydrophobe Struktureinheit von ausreichendem Molekulargewicht war jedoch bei den Fluor-Pfropfpolymeren über die radikalische Copolymerisation geeigneter Ausgangskomponenten (siehe Kap. 4.2) möglich. So konnte ein Fluor-Pfropfpolymer synthetisiert werden, welches eine hydrophobe Struktureinheit von ausreichender Größe aufweist, um die Oberflächenspannung der Polyolmischung in vergleichbarem Maße wie das ebenfalls untersuchte, technisch eingesetzte Siloxan-Pfropfsystem abzusenken.



## 7 Wirksamkeit der amphipolaren Polymere im Schaumprozeß

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten neuartigen fluorhaltigen Stabilisatoren hinsichtlich ihrer Wirksamkeit bei der PUR-Hartschaumherstellung untersucht. Die Schäumexperimente wurden sowohl für die fluorhaltigen amphipolaren Polymere als auch für das Siloxan-Kammpolymer durchgeführt, um die fluorhaltigen Stabilisatoren in Bezug auf ihr Schäumverhalten mit dem als technischer Standard geltenden Siloxan-Stabilisator vergleichen zu können.

Ein Ziel der Arbeit war es, anhand von definierten Stabilisatorsystemen die Struktur-Eigenschafts-Beziehung von Schaumstabilisatoren im Hinblick auf ihre Wirksamkeit bei der Schaumbildung zu untersuchen. Deshalb wird es in diesem Abschnitt nicht nur von besonderem Interesse sein, in welcher Form sich gewisse strukturelle Molekülcharakteristika der Stabilisatoren auf das Schäumverhalten auswirken, sondern auch, ob sich bestimmte oberflächenphysikalische Parameter, wie sie im vorherigen Kap. 6 untersucht wurden, mit den schaumstabilisierenden Eigenschaften korrelieren lassen.

Bevor im Anschluß die Ergebnisse der Schäumexperimente der gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie der Fluor-Pfropfpolymeren im einzelnen vorgestellt und diskutiert werden, wird zunächst die Methode und das allgemeine Vorgehen zur Herstellung von Schäumen für die Untersuchung der vorliegenden Stabilisatorsysteme beschrieben.

### 7.1 Beschreibung der Schäumexperimente

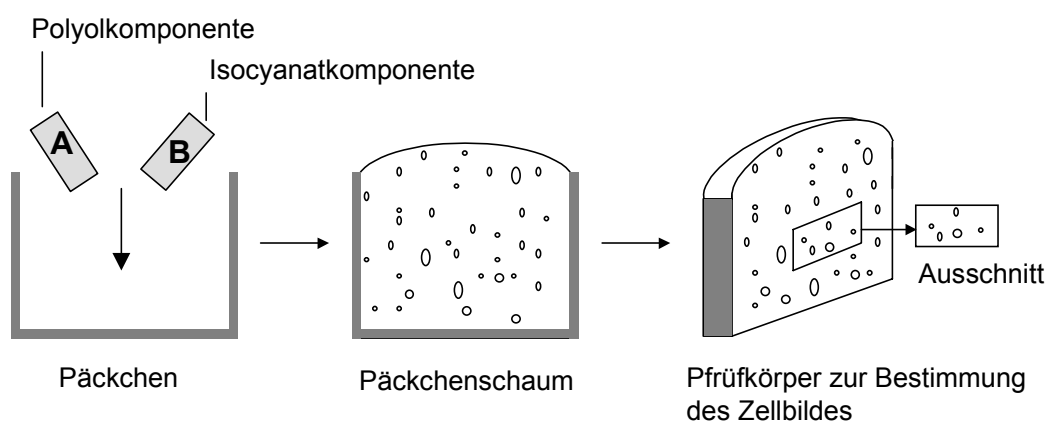
Die nachfolgend beschriebenen Schäumexperimente wurden bei der Bayer AG in Dormagen durchgeführt. Die fluorhaltigen amphipolaren Polymere wurden hinsichtlich ihrer Stabilisatoreigenschaften in einer typischen Schaumformulierung für cyclo-Pentan-getriebene Hartschäume untersucht (siehe Tab. 7.1). Dabei wurden die Stabilisatoren in 1,5 Gew.-Teilen der Polyolkomponente, welche bereits alle weiteren Komponenten (Wasser, Katalysator und Treibmittel) enthält (siehe Kap. 1.1), zugefügt und anschließend mit der Isocyanatkomponente zur Reaktion gebracht. Details zur Durchführung sind dem experimentellen Teil (Kap. 8) zu entnehmen.

**Tab. 7.1:** Zusammensetzung einer Schaumformulierung für einen cyclo-Pentan-getriebenen Hartschaum

Komponente	Anteil [Gew.-Teile]
Polyolmischung	100
Stabilisator	1,5
Wasser	2,2
Treibmittel (cyclo-Pentan)	14
Katalysator	2
Isocyanatkomponente	145

Für die Einarbeitung in die Polyolkomponente wurden verschiedene Methoden eingesetzt. Die untersuchten fluorhaltigen amphipolaren Polymeren wurden zum einen als Feststoffe in die Polyolkomponente eingebracht. Aufgrund mangelnder bzw. fehlender Löslichkeit der fluorhaltigen Stabilisatorsystemen wurden diese zum anderen aber auch in einer gesättigten THF-Lösung der Polyolmischung zugesetzt. Die Schäumexperimente wurden dann sowohl mit den entsprechenden Anteilen an THF durchgeführt als auch nach Entfernen des Lösungsmittels.

Die Mischung aus Polyolkomponente (A), welche den Stabilisator und die restlichen Additive enthält, wurde zusammen mit der Isocyanatkomponente (B) in ein Päckchen gefüllt und zu einem sogenannten Päckchenschaum bzw. Freischaum verarbeitet, aus welchem anschließend ein Probenkörper zur Bewertung des Zellbildes herausgeschnitten wurde (Abb. 7.1). Von einigen dieser Schaumproben werden Ausschnitte in den folgenden Kapiteln dargestellt.

**Abb. 7.1:** Herstellung eines Päckchenschaums zur Untersuchung der Wirksamkeit der fluorhaltigen Stabilisatoren durch Bewertung des Zellbildes des entstandenen Päckchenschaums



Anhand der folgenden Bewertungskriterien wurde eine Klassifizierung des erhaltenen Schaums bezüglich des Zellbildes bzw. der Zellstruktur vorgenommen (Tab. 7.2).

**Tab. 7.2:** *Bewertungskriterien zur Klassifizierung eines Schaums bezüglich des Zellbildes*

<b>Schaumbewertung</b>	<b>Zellbild</b>
1	sehr feinzellig
2	feinzellig
3	mittlere Zellgröße oder auch inhomogene Zellstruktur (feine und größere Zellen)
4 und 5	weitere Zunahme des grobzelligen Charakters
G	grob, d.h. äußerst grobzelliger Schaum (schwammartig)
K	Kollaps, d.h. der Schaum ist nicht gestiegen, sondern kollabiert bzw. in sich zusammengefallen

Durch die in Tab. 7.2 dargestellte Bewertung des Zellbildes ist es möglich, die Eigenschaften der untersuchten fluorhaltigen amphipolaren Polymere hinsichtlich einer Stabilisierung des entstehenden Schaums zu beurteilen. Zeigt der entstandene Schaum ein feinzelliges oder sehr feinzelliges Zellbild (Bewertung 1 oder 2), besitzt der entsprechende Stabilisator eine große Wirksamkeit während der Schaumbildung. Wird das Zellbild jedoch mit 4, 5, G oder sogar K bewertet, konnte nur eine unzureichende bzw. keine Stabilisierung des entstehenden Schaums durch den eingesetzten Stabilisator erzielt werden

## 7.2 Ergebnisse der Schäumexperimente

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Schäumexperimente der gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie der Fluor-Pfropfpolymere in Bezug auf die Bewertung des Zellbildes des entstandenen Schaums beschrieben. Für einige Beispiele werden Ausschnitte aus den Prüfkörpern dieser Schäume, wie sie in Abb. 7.1 abgebildet sind, graphisch dargestellt. Das Zellbild der Schäume der fluorhaltigen Stabilisatoren wird dabei jeweils mit dem als industriellem Standard geltenden Schaum des Siloxan-Kammpolymers verglichen. Dabei wird für eine tiefer gehende Diskussion der in diesem Abschnitt beobachteten Schäumergebnisse bzw. Stabilisierungseigenschaften der Fluor-Blocksysteme auf das anschließende Kap. 7.3 verwiesen.

### 7.2.1 Gereinigte Fluor-Blocksysteme

Die Ergebnisse der Schäumexperimente für die unterschiedlichen Methoden zur Einarbeitung der zu untersuchenden Substanzen sind in Tab. 7.3 zusammengestellt. Die Auswertung des Zellbilds für die entstandenen Schäume der gereinigten, einseitig fluorfunktionalisierten Polyether wird dabei der Schaumprobe des Siloxan-Stabilisators gegenübergestellt, welche eine feine bis sehr feine Zellstruktur aufweist (Zellbild: 1-2).

Da die synthetisierten, gereinigten Fluor-Blocksysteme eine unzureichende Löslichkeit in der Hartschaumpolyolformulierung aufweisen, wenn diese als Feststoffe eingebracht werden, konnten die fluorhaltigen Stabilisatoren über diese Methode nicht durch Schäumexperimente untersucht und bewertet werden. Dies ist in Tab. 7.3 mit „/“ vermerkt.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein Löslichkeitsvermittler eingesetzt. Aufgrund der guten bis sehr guten Löslichkeit der gereinigten fluorhaltigen Stabilisatoren in THF wurde THF als Lösungsmittel ausgewählt. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in einer gesättigten THF-Lösung in die Polyolmischung eingearbeitet (siehe Tab. 7.3), wodurch eine homogene Lösung der Fluor-Blocksysteme in der Polyolkomponente resultierte, mit welcher die Schäumexperimente durchgeführt werden konnten. Dabei wurde einerseits in Gegenwart von THF verschäumt und andererseits wurde THF bei einigen Versuchen vor dem Schäumvorgang abgetrennt (siehe Tab. 7.3).

**Tab. 7.3:** Bewertung des Zellbilds, der mit den gereinigten Fluor-Blocksystemen hergestellten Schäume; als Referenz ist der entsprechende Wert für den Schaum des Siloxan-Stabilisators mit aufgeführt

Verbindung	Bewertung des Zellbildes		
	nach Einarbeitung der Substanzen in die Polyolkomponente		
	in Substanz (als Feststoff) <sup>a)</sup>	als THF-Lsg. <sup>b)</sup> und einer Verschäumung	
mit THF		nach Entfernung des THF	
PEO5000F <sub>17</sub>	/ <sup>c)</sup>	G <sup>e)</sup>	-
PEO5000F <sub>13</sub>	/	K <sup>e)</sup>	-
PEO2000F <sub>17</sub>	/	G	-
PEO2000F <sub>13</sub>	/	G	-
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	/	K	-
PEO900F <sub>13</sub>	/	G	-
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	- <sup>d)</sup>	K	K
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900F <sub>13</sub>	-	K	K
PO <sub>70</sub> PE <sub>30</sub> 2000F <sub>13</sub>	-	5	K
Siloxan-Kammpolymer	1-2	-	-

<sup>a)</sup> mit Ausnahme des Siloxan-Kammpolymer (Flüssigkeit) lagen sämtliche gereinigten Fluor-Blocksysteme als Feststoffe vor

<sup>b)</sup> die Substanzen wurden in einer gesättigten THF-Lösung in die Polyolmischung eingearbeitet, so daß insgesamt ungefähr 1,5 Gew.-Teile Stabilisator vorlagen:

PEO5000F<sub>x</sub>: 25 Gew.-%ige Lösung (5Gew.-Teile Lösung entsprechen 1,25 Gew.-Teile Stabilisator und 3,75 Gew.-Teile THF)

PEO2000F<sub>x</sub>: 40Gew.-%ige Lösung (3,8 Gew.-Teile Lösung entsprechen 1,52 Gew.-Teile Stabilisator und 2,28 Gew.-Teile THF)

sonstige Systeme: 50Gew.-%ige Lösung (3 Gew.-Teile Lösung entsprechen jeweils 1,5 Gew.-Teile Stabilisator und THF)

<sup>c)</sup> „/“ bedeutet, daß aufgrund einer unzureichenden Löslichkeit der Substanzen in der Polyolformulierung keine Schäumexperimente durchgeführt werden konnten

<sup>d)</sup> „-“ bedeutet, daß keine Schäumexperimente durchgeführt wurden

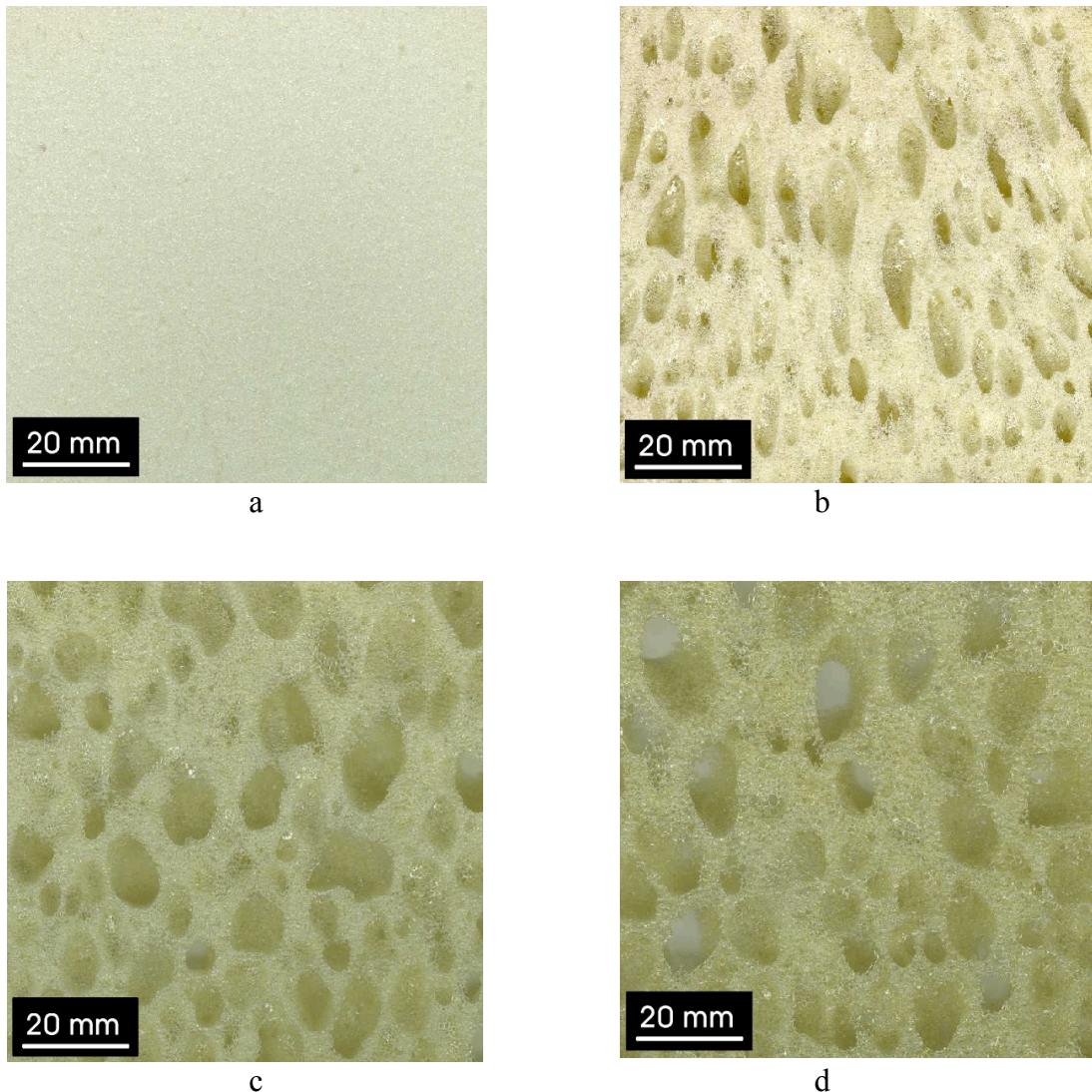
<sup>e)</sup> die Bewertung des Zellbildes wurde nach Tab. 7.2 vorgenommen:

G: grobporig, d.h. äußerst grobzelliger und schwammartiger Schaum

K: Kollaps des Schaumes

Aus Tab. 7.3 kann man erkennen, daß die gereinigten Fluor-Blocksysteme bei einer Verarbeitung über eine gesättigte Lösung in THF in allen Fällen schlechte Schäumergebnisse aufweisen. Der entstehende Schaum kollabierte (Zellbild: K) oder die erhaltenen Schäume zeichnen sich durch eine sehr grobzellige Schaumstruktur aus (Bewertung: G bzw. 5). Dieses äußerst grobe und geradezu schwammartige Zellbild der gereinigten Fluor-Blocksysteme wurde beispielhaft für die Verbindungen **PEO5000F<sub>17</sub>**, **PEO2000F<sub>17</sub>** sowie **PEO900F<sub>13</sub>** in Abb. 7.2 der sehr feinzelligen Schaumstruktur des Siloxan-Stabilisators gegenübergestellt.

Diese schlechten Schäumergebnisse machen deutlich, daß die gereinigten Fluor-Blocksysteme keine stabilisierende Wirkung bei der Schaumbildung besitzen. Wie es in Kap. 1.2 beschrieben wurde, reißen z.B. Zellwände während des Schäumvorganges auf oder kleinere Zellen werden nicht stabilisiert und schließen sich zu größeren zusammen. Diese Vorgänge führen zu der beobachteten grobporigen Zellstruktur oder zu einem völligen Kollaps des Schaums.



**Abb. 7.2:** Darstellung von Ausschnitten aus den Schaumbildern des Siloxan-Kammpolymers (a) und der Fluor-Blocksysteme **PEO5000F<sub>17</sub>** (b), **PEO2000F<sub>17</sub>** (c) sowie **PEO900F<sub>13</sub>** (d) nach Einbringen der Substanzen in die Polyolf Formulierung als gesättigte THF-Lsg und einer Verschäumung in Gegenwart von THF

Allerdings muß bei den Schäumexperimenten, bei welchen in Gegenwart von THF in der Schaumformulierung verschäumt wurde, dieses Lösungsmittel als zusätzliches Treibmittel berücksichtigt werden. Denn aufgrund des Einflusses dieses Cotreibmittels (SABA, Secondary Auxiliary Blowing Agent) auf das Schäumverhalten ist eine Einschätzung der Stabilisatorwirksamkeit nur bedingt möglich. Die Tatsache, daß auch die Schäumexperimente, bei welchen THF vor dem Verschäumen aus der Formulierung entfernt wurde, zu einem kollabierendem Schaum führen (Tab. 7.3), läßt den Schluß zu, daß die schlechten Schäumergebnisse in erster Linie auf die fehlende Stabilisatorwirksamkeit zurückzuführen sind. Da auch bei den folgenden Schäumexperimenten die fluorhaltigen Stabilisatoren im nächsten

Kapitel unter anderem in Form einer THF-Lösung zur Polyolformulierung zugegeben wurden, sollte in diesem Zusammenhang der Einfluß des Cotreibmittels THF in Bezug auf das Schäumverhalten der Stabilisatoren genauer untersucht werden. Dazu wurden zur standardisierten Hartschaumpolyolformulierung des Siloxan-Kammpolymers (siehe Tab. 7.1), welche zu sehr feinzelligen Schaumstrukturen führt (Tab. 7.3 und Abb. 7.2a), unterschiedliche Mengen an THF zugefügt. Die entstandenen Schäume wurden sowohl in Bezug auf das Zellbild sowie hinsichtlich weiterer mechanischen Parametern, welche einen Hartschaum charakterisieren, in Abhängigkeit der vorhanden Menge des Cotreibmittels THF untersucht (Tab. 7.4).

**Tab. 7.4:** *Auswirkung von THF als Cotreibmittel auf die Eigenschaften eines cyclopentan getriebenen Schaums (Stabilisator: Siloxan-Kammpolymer)*

THF [Gew.-Teile]	Zellbild	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Druckfestigkeit [kPa]	Offenzelligkeit [%]
0	1-2	25,3	38,42	12
1,5	1-2	25,2	33,35	13
3	1-2	25,1	28,55	15
4,5	1-2	24,48	n.b. <sup>a)</sup>	n.b. <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> diese Werte konnten nicht bestimmt werden, da beim Zuschneiden der Prüfkörper sofort Schrumpf einsetzte

Aus Tab. 7.4 kann man erkennen, daß der Einfluß von THF als Cotreibmittel auf die Stabilisatorwirksamkeit und infolgedessen auf das Schäumverhalten vor allem bei kleineren Mengen an zusätzlichem Cotreibmittel nur gering ist. Der Schaum weist sogar unabhängig von der vorhandenen Menge an THF von 0 – 4,5 Gew.-Teilen durchgehend eine sehr feinzellige Schaumstruktur auf. Eine Verschlechterung der mechanischen Parameter des Schaums (Abnahme der Rohdichte sowie der Druckfestigkeit und Zunahme der Offenzelligkeit) gegenüber den Werten des Standardschaums ohne zusätzliches Cotreibmittel sind erst ab THF-Mengen von 4,5Gew.-Teilen (für die Bewertung der Offenzelligkeit bereits ab 3Gew.-Teilen) zu beobachten. Folglich läßt sich zusammenfassen, daß THF als Cotreibmittel in einer Menge von 1,5Gew.-Teilen, welche der vorhandenen Menge an THF bei nahezu allen Schäumexperimenten der Fluor-Stabilisatoren in diesem Kapitel und bei sämtlichen Versuchen in den folgenden Abschnitten entspricht, nur einen äußerst geringen Einfluß auf das Schäumverhalten zeigt. Dies gilt insbesondere für die Bewertung des Zellbilds, welches keine Abhängigkeit zur Menge an Cotreibmittel zeigt und als Hauptkriterium zur Abschätzung der Stabilisatorwirksamkeit im Rahmen der vorgenommenen Schäumexperimenten verwendet wurde. Daher ist eine Abschätzung der Stabilisatoreigenschaften der untersuchten Systeme trotz vorhandener Mengen an THF, welches zur Verarbeitung der fluorierten Stabilisatoren in der Polyolformulierung verwendet wurde, möglich.

## 7.2.2 Ungereinigte Fluor-Blocksysteme und fluorhaltige Verunreinigungen

Um aufwendige Reinigungsschritte zu umgehen, war es auch von Interesse, wie es im Synthese-Kapitel bereits erläutert wurde (siehe Kap. 4.1.3.3), die ungereinigten fluorierten Polyether hinsichtlich ihrer Stabilisatoreigenschaften im Schaumprozeß zu untersuchen. Aus diesem Grunde werden im ersten Abschnitt dieses Kapitels nicht nur die Schäumversuche der ungereinigten Fluor-Blocksysteme vorgestellt, sondern im zweiten Teil auch die der fluorierten Verunreinigungen (Fluoralkohol  $F_{13}OH$  und Bisurethans **Bis( $F_{13}$ )-IPDI**), um den Einfluß dieser Verunreinigungen auf das Schäumverhalten der fluorierten Stabilisatoren zu untersuchen.

Die ungereinigten Fluor-Blocksysteme wurden, wie auch im vorherigen Kapitel die gereinigten Verbindungen, als Feststoff sowie in Form einer gesättigten (50Gew.-%igen) THF-Lösung in die Polyolmischung eingearbeitet, wobei für den letzteren Fall der Schaumprozeß zum einen in Gegenwart von THF und zum anderen nach Entfernen dieses zusätzlichen Lösungsmittels durchgeführt wurde. Die Ergebnisse der unter den verschiedenen Bedingungen durchgeführten Schäumexperimente sind in der folgenden Tab. 7.5 zusammengefaßt.

**Tab. 7.5:** Bewertung des Zellbilds, der mit den ungereinigten Fluor-Blocksystemen hergestellten Schäume; als Referenz ist der entsprechende Wert für den Schaum des Siloxan-Stabilisators mit aufgeführt

Verbindung (ungereinigt)	Bewertung des Zellbildes		
	nach Einarbeitung der Substanzen in die Polyolkomponente		
	in Substanz (als Feststoff) <sup>a)</sup>	als THF-Lsg. <sup>b)</sup> und einer Verschäumung	
		mit THF	nach Entfernung des THF
PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>	/ <sup>c)</sup>	2-3	-
PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	K <sup>d)</sup>	2	1-2
PO <sub>50</sub> PE <sub>50</sub> 1900F <sub>13</sub>	K	2-3	-
PO <sub>70</sub> PE <sub>30</sub> 2000F <sub>13</sub>	K	2	1-2
Siloxan-Kammpolymer	1-2	- <sup>e)</sup>	-

<sup>a)</sup> mit Ausnahme des Siloxan-Kammpolymer (Flüssigkeit) lagen sämtliche ungereinigten Fluor-Blocksysteme als Feststoffe bzw. als eine hochviskose Masse vor

<sup>b)</sup> die Substanzen wurden in einer gesättigten (50Gew.-%ig) THF-Lösung in die Polyolmischung eingearbeitet, so daß insgesamt 1,5 Gew.-Teile Stabilisator vorlagen: 3 Gew.-Teile Lösung entsprechen jeweils 1,5 Gew.-Teile Stabilisator und THF

<sup>c)</sup> „/“ bedeutet, daß aufgrund einer unzureichenden Löslichkeit der Substanz in der Polyolformulierung keine Schäumexperimente durchgeführt werden konnten

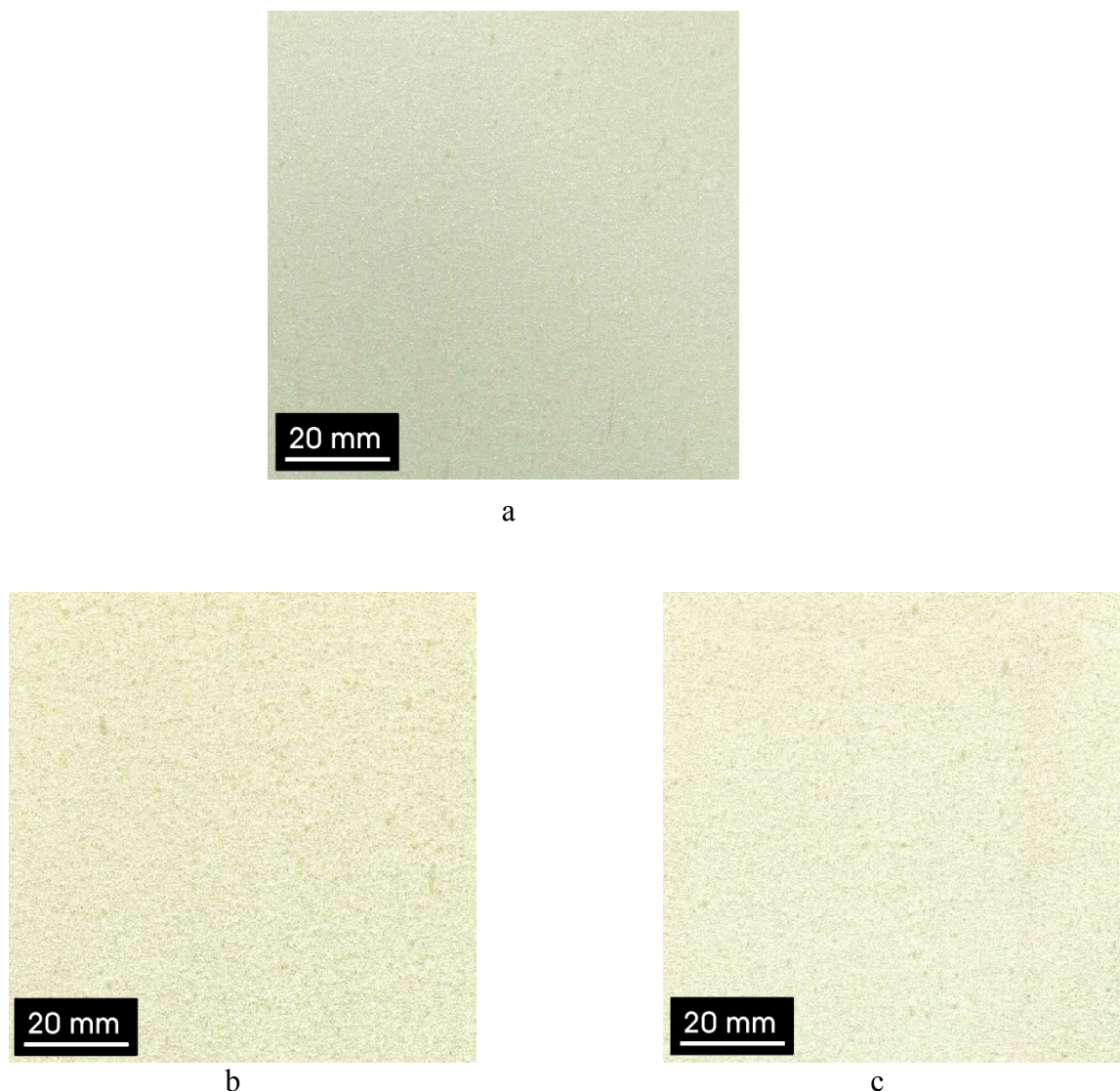
<sup>d)</sup> die Bewertung des Zellbildes wurde nach Tab. 7.2 vorgenommen, K: Kollaps des Schaumes

<sup>e)</sup> „-“ bedeutet, daß keine Schäumexperimente durchgeführt wurden

Betrachtet man zunächst die Schäumexperimente, bei welchen die ungereinigten Fluor-Stabilisatoren als Feststoff in die Polyolmischung eingearbeitet wurden, ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Schäumversuchen der gereinigten Verbindungen. So konnte zum einen die ungereinigte Verbindung **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>** aufgrund unzureichender Löslichkeit in der Polyolkomponente nicht verschäumt werden oder die Schäume kollabierten (siehe Tab. 7.5). Allerdings lag bei den Fällen, in welchen Schäumversuche mit den ungereinigten Fluor-Stabilisatoren durchgeführt wurden, ebenfalls keine homogene Lösung der Verbindungen in der Polyolmischung vor, sondern sie waren vielmehr in der Polyolformulierung fein verteilt. Die schlechten Schäumergebnisse dieser Substanzen können daher auf die geringe Löslichkeit in der Polyolmischung zurückgeführt werden, denn um stabilisierend wirken zu können, muß die entsprechende Verbindung, als Minimalbedingung, in gelöster Form in der Schaumformulierung vorliegen.

Dies wird durch die guten bis sehr guten Schäumergebnisse der Schäumversuche bestätigt, in welchen THF als Löslichkeitsvermittler eingesetzt und die ungereinigten Verbindungen als THF-Lösung in die Polyolmischung eingebracht wurden. Bei diesen Versuchen konnten die ungereinigten Fluor-Stabilisatoren als eine homogene Lösung in der Schaumformulierung verschäumt werden; dies war der Fall sowohl als in Gegenwart von THF verschäumt wurde als auch nachdem der Löslichkeitsvermittler wieder abgetrennt wurde. Die Zellbilder der Schäume, bei welchen THF vor dem Schäumvorgang nicht entfernt wurde, weisen eine Bewertung von 2 bzw. 2-3 auf und zeichnen sich durch eine feinzellige Zellstruktur mit zum Teil vorhandenen Zellen mittlerer Größe aus (Tab. 7.5). Dies läßt zumindest auf eine gewisse stabilisierende Wirkung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme auf das Schäumverhalten schließen, auch wenn die Gegenwart von THF als zusätzlichem Cotreibmittel eine vollständige Bewertung der Stabilisatorwirksamkeit verhindert. Allerdings konnte im vorigen Kap. 7.2.1 gezeigt werden, daß eine Menge an THF von 1,5 Gew.-Teilen nahezu keinen Einfluß auf das Zellbild des Schaums hat (siehe Tab. 7.4).

Um die Substanzen ohne einen möglichen Einfluß eines Cotreibmittels bezüglich ihrer Wirksamkeit im Schäumprozeß beurteilen zu können, wurde bei zwei Verbindungen (**PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>** und **PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000F<sub>13</sub>**) THF vor dem Verschäumen nahezu vollständig entfernt. Die auf diese Weise erzielten Schäume sind infolge ihrer feinzelligen Schaumstruktur (Bewertung: 1-2) mit dem als technischen Standard geltenden Schaum (Bewertung: 1-2) des Siloxan-Kammpolymers vergleichbar (Tab. 7.5). Dies wird auch aus der folgenden Abb. 7.3 deutlich, in welcher Ausschnitte aus den Schaumbildern der beiden ungereinigten Verbindung (**PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900F<sub>13</sub>** und **PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000F<sub>13</sub>**) sowie des Siloxan-Kammpolymers gegenübergestellt sind.



**Abb. 7.3:** Darstellung von Ausschnitten aus den Schaumbildern des Siloxan-Kammpolymers (a) sowie der ungereinigten Verbindungen  $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}\text{1900F}_{13}$  (b) und  $\text{PO}_{70}\text{PE}_{30}\text{2000F}_{13}$  (c) bei einer Verschäumung nach Entfernung des THF

Aus Abb. 7.3 geht hervor, daß die Schäume der ungereinigten Fluor-Stabilisatoren  $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}\text{1900F}_{13}$  und  $\text{PO}_{70}\text{PE}_{30}\text{2000F}_{13}$  (b,c) vergleichbar zum Standardschaum des Siloxan-Stabilisators (c) neben einer kleinen Zellgröße (feinzellig Zellstruktur) eine uniforme Zellgrößenverteilung besitzen und damit in ähnlicher Weise den entstehenden Schaum stabilisieren können.

Da im vorigen Kapitel die entsprechenden gereinigten Fluor-Blocksysteme keine Stabilisierung des entstehenden Schaums zeigten (vgl. Tab. 7.3 und Abb. 7.2), liegt der Schluß nahe, daß die Stabilisatorwirksamkeit der ungereinigten Fluor-Blocksysteme, auf die



fluorierten Verunreinigungen (Fluoralkohol  $F_{13}OH$  und fluoriertes Bisurethan **Bis( $F_{13}$ )-IPDI**) zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde wurde der Einfluß der fluorierten Verunreinigungen auf das Schäumverhalten der Fluor-Blocksysteme gezielt untersucht, indem die Mischung der Verunreinigungen ( $F_{13}OH$  und **Bis( $F_{13}$ )-IPDI**) sowie die einzelnen Verunreinigungen als Stabilisatoren der Schaumformulierung zugesetzt wurden. Die Mischung der Verunreinigungen entspricht dabei genau der Zusammensetzung, in welcher die ungereinigten Fluor-Blocksysteme die beiden Verunreinigungen ( $F_{13}OH$  und **Bis( $F_{13}$ )-IPDI**) synthesebedingt enthalten. Die Ergebnisse dieser Schäumexperimente sind in Tab. 7.6 zusammengestellt.

**Tab. 7.6:** *Bewertung des Zellbildes, der mit den Verunreinigungen ( $F_{13}OH$  und **Bis( $F_{13}$ )-IPDI**) hergestellten Schäume; als Referenz ist der entsprechende Wert für den Schaum des Siloxan-Stabilisators mit aufgeführt*

Verbindung	Bewertung des Zellbildes		
	nach Einarbeitung der Substanzen in die Polyolkomponente		
	in Substanz <sup>a)</sup> (als Feststoff)	als THF-Lsg. <sup>b)</sup> und einer Verschäumung	
		mit THF	nach Entfernung des THF
Mischung aus $F_{13}OH$ und <b>Bis(<math>F_{13}</math>)-IPDI</b>	K <sup>c)</sup>	1-2	2-3
<b>Bis(<math>F_{13}</math>)-IPDI</b>	- <sup>d)</sup>	3	2-4
$F_{13}OH$	3	>5	K
Siloxan-Kammpolymer	1-2	-	-

<sup>a)</sup> das Siloxan-Kammpolymer sowie der Fluoralkohol  $F_{13}OH$  lagen als Flüssigkeiten vor und die Mischung aus beiden Verunreinigungen ( $F_{13}OH$  und **Bis( $F_{13}$ )-IPDI**) sowie das Bisurethan **Bis( $F_{13}$ )-IPDI** als Feststoffe

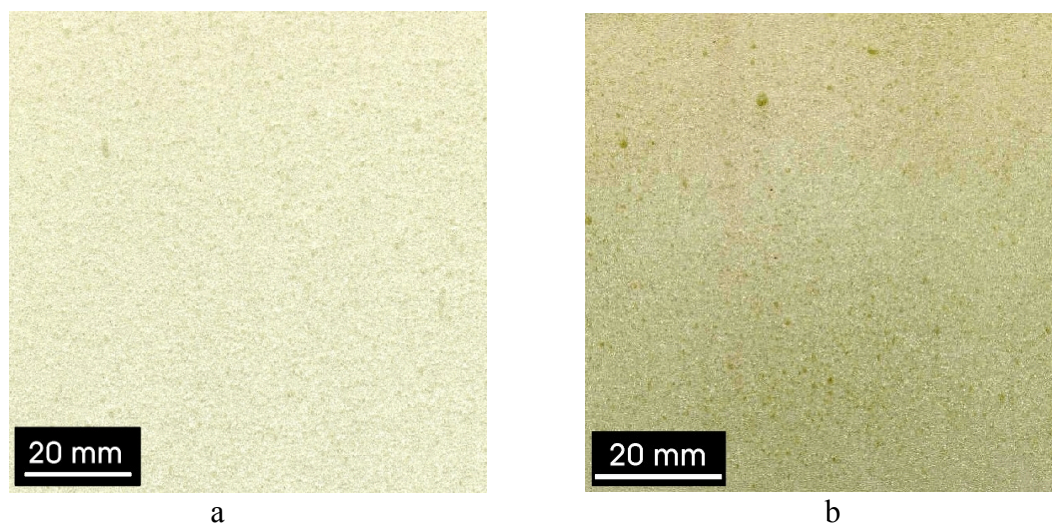
<sup>b)</sup> die Substanzen wurden in einer gesättigten (50Gew.-%ig) THF-Lösung in die Polyolmischung eingearbeitet, so daß insgesamt 1,5 Gew.-Teile Stabilisator vorlagen: 3 Gew.-Teile Lösung entsprechen jeweils 1,5 Gew.-Teile Stabilisator und THF

<sup>c)</sup> die Bewertung des Zellbildes wurde nach Tab. 7.2 vorgenommen, K: Kollaps des Schaumes

<sup>d)</sup> „-“ bedeutet, daß keine Schäumexperimente durchgeführt wurden

Aus einem Vergleich der Schäumergebnisse der gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksysteme (Tab. 7.3 bzw. Tab. 7.5) mit den entsprechenden Resultaten der Schäumexperimente der Verunreinigungen in Tab. 7.6 geht deutlich hervor, daß der in diesem Kapitel beobachtete stabilisierende Einfluß der ungereinigten Fluor-Blocksysteme in erster Linie durch die fluorierten Verunreinigungen hervorgerufen wird. So läßt sich bereits alleine mit der Mischung der fluorierten Verunreinigungen ( $F_{13}OH$  und **Bis( $F_{13}$ )-IPDI**) eine Stabilisierung des Schaums erzielen, wenn man die Substanz in Form einer THF-Lösung in

die Polyolformulierung einbringt. Dies geht aus der feinzelligen Struktur der entsprechenden Zellbilder hervor (Bewertung: 1-2 bzw. 2-3) (Tab. 7.6). Eine Gegenüberstellung der Ausschnitte aus den Schaumbildern der Mischung aus beiden Verunreinigungen ( $F_{13}OH$  und  $Bis(F_{13})-IPDI$ ) und der ungereinigten Fluor-Blocksysteme in Abb. 7.4 macht den Einfluß der Verunreinigungen auf die stabilisierende Wirkung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme auch anschaulich deutlich.



**Abb. 7.4:** Vergleich der Ausschnitte aus den Schaumbildern der ungereinigten Verbindung  $PO_{25}PE_{75}1900F_{13}$  (a) und der Mischung aus beiden Verunreinigungen ( $F_{13}OH$  und  $Bis(F_{13})-IPDI$ ) (b) jeweils nach Einbringen der Substanzen in Form einer THF-Lösung und anschließender Entfernung des THF vor dem Schäumvorgang

Ein ähnliches Bild zeichnen die Schäumergebnisse des fluorierten Bisurethans, wobei der stabilisierende Einfluß des  $Bis(F_{13})-IPDI$  alleine etwas geringer zu sein scheint als gegenüber der Mischung aus beiden Verunreinigungen. So besitzen die Schäume des fluorierten Bisurethans  $Bis(F_{13})-IPDI$  mit einer Bewertung des Zellbildes von 3 und 2-4 (siehe Tab. 7.6) eine etwas grobzelligere Struktur als die der Mischung aus beiden Verunreinigungen ( $F_{13}OH$  und  $Bis(F_{13})-IPDI$ ).

Schlechtere Schäumergebnisse weist hingegen der Fluoralkohol  $F_{13}OH$  auf, vor allem nach einer Entfernung des THF aus der Schaumformulierung. In diesem Fall war ein Kollaps des Schaums zu beobachten. Dies kann damit begründet werden, daß aufgrund des niedrigen Siedepunkts des Fluoralkohols (18-20°C/1mbar) dieser während der Entfernung des THF im Vakuum ebenfalls aus der Schaumformulierung abgetrennt wurde. Bei einer Verschäumung

des Fluoralkohols als Feststoff konnte hingegen eine gewisse stabilisierende Wirkung beobachtet werden, denn der Schaum zeigte eine Zellstruktur mit Zellen mittlerer Größe (Bewertung: 3 in Tab. 7.6).

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu dem entsprechenden Schäumexperiment der Mischung aus beiden Verunreinigungen, bei welchem diese als Feststoff in die Polyolmischung eingearbeitet wurden und der Schaum kollabierte. Der Kollaps des Schaums ist wie auch bereits bei den ungereinigten Fluor-Blocksystemen auf die unvollständige Löslichkeit der Mischung in der Polyolkomponente zu erklären. Die im vergleichbaren Experiment bessere Stabilisatorwirkung des (flüssigen) Fluoralkohols kann in gleicherweise auf dessen gute Löslichkeit in der Polyolformulierung zurückgeführt werden.

In dem Zusammenhang soll an dieser Stelle auf die Bedeutung einer Einarbeitung der Stabilisatoren in die Polyolformulierung in Substanz und ohne Löslichkeitsvermittler (THF) hingewiesen werden. Die Schäumergebnisse in diesem Kapitel machen deutlich, daß die ungereinigten Fluor-Blocksysteme und die Mischung des Fluoralkohols und des fluorierten Bisurethans keine Stabilisierungswirkung bei der Schaumbildung zeigen, wenn diese als Feststoff in die Polyolkomponente eingearbeitet werden aufgrund der unzureichenden Löslichkeit dieser Substanzen in der Polyolformulierung. Wird bei der Einarbeitung in die Polyolkomponente ein Löslichkeitsvermittler (THF) eingesetzt, resultiert eine homogene Lösung der Substanzen in der Schaumformulierung und man erhält gute bis sehr gute Schäumergebnisse, welche vergleichbar zum maßgebenden Standardschaum des Siloxan-Kampolymers sind. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß selbst nach einer Abtrennung des THF aus der Polyolformulierung immer noch restliche Mengen an THF verbleiben und daß der Löslichkeitsvermittler nicht vollständig abgetrennt werden kann. In Kap. 7.2.1 wurde zwar gezeigt, daß die Auswirkungen eines Cotreibmittels (THF) auf das Schäumverhalten als gering einzuschätzen sind, aus Sicht der Praxis sind jedoch zusätzliche Cotreibmittler (selbst in geringen Mengen) in der Standardhartschaumformulierung im Schaumprozeß nicht wünschenswert. Der technisch eingesetzte Siloxan-Stabilisator hingegen kann als Flüssigkeit aufgrund der sehr hohen Löslichkeit in der Polyolkomponente in Substanz und ohne Löslichkeitsvermittler eingearbeitet und damit ohne zusätzliches Cotreibmittel verschäumt werden. Darin liegt der prinzipielle Vorteil des Siloxan-Stabilisators gegenüber den ungereinigten Fluor-Blocksystemen, selbst wenn diese vergleichbare Schäumergebnisse aufweisen.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß im Gegensatz zu den gereinigten Fluor-Blocksystemen, welche keinerlei Stabilisatorwirkung bei der Schaumbildung aufweisen, die ungereinigten Fluor-Blocksysteme sich in diesem Kapitel durch einen stabilisierenden Einfluß auf das Schäumverhalten auszeichnen. Die stabilisierende Wirkung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme ist dabei von vergleichbarer Größenordnung wie die des technisch relevanten Siloxan-Stabilisators (Abb. 7.3). Durch Schäumexperimente der fluorierten Verunreinigungen alleine konnte gezeigt dabei werden, daß die Wirksamkeit der ungereinigten Fluor-Stabilisatoren im Schaumprozeß maßgeblich auf die der beiden Verunreinigungen des Fluoralkohols  $F_{13}OH$  und des fluorierten Bisurethans **Bis( $F_{13}$ )-IPDI** zurückzuführen sind (Abb. 7.4). Allerdings konnte sowohl bei den ungereinigten Fluor-Blocksystemen als auch bei der Mischung aus beiden Verunreinigungen eine Stabilisierung des Schaums erst bei einer Einarbeitung mit Hilfe eines Löslichkeitsvermittlers (THF) erreicht werden.

### 7.2.3 Fluor-Pfropfsysteme

Nachdem in den beiden vorigen Kapiteln die Schäumergebnisse der Fluor-Blocksysteme dargelegt wurden, sollen in diesem Abschnitt die Schäumversuche der synthetisierten Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO besprochen werden. Die beiden Fluor-Pfropfsysteme wurden hinsichtlich des Molekulargewichts sowie der Konstitution dem Siloxan-Stabilisator nachempfunden, wobei ihre strukturelle Zusammensetzung im Hinblick auf den Anteil an hydrophoben zu hydrophilen Struktureinheiten (fluorhaltiges PPfOMA-Rückgrat zu PEO-Pfropfäste) variiert wurde (siehe Kap. 4.2.2). Anhand der zwei definiert synthetisierten Fluor-Pfropfsysteme **G-7960-(0,57:1)** und **G-6540-(2,47:1)**, welche bei derselben Molekülarchitektur und einem ähnlichen Molekulargewicht (7960 bzw. 6540g/mol) einen unterschiedlichen Anteil an hydrophoben Struktureinheiten aufweisen (PPfOMA:PEO = 0,57:1 bzw. 2,47:1), sollte es möglich sein, den Einfluß der Struktur auf die Stabilisator-Eigenschaften untersuchen zu können.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Schäumexperimente vorgestellt und mit denjenigen des Siloxan-Kammpolymers verglichen, wobei für eine tiefer gehende Diskussion der erhaltenen Ergebnisse im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Struktur und Wirksamkeit der Stabilisatoren auf das nächste Kap. 7.3 verwiesen wird.

In der folgenden Tab. 7.7 sind die Ergebnisse der Schäumversuche der Fluor-Pfropfsysteme sowie des Siloxan-Kammpolymers zusammengefaßt.

**Tab. 7.7:** Bewertung des Zellbilds, der mit den Fluor-Pfropfpolymeren PPfOMA-graft-PEO (**G-7960-(0,57:1)** und **G-6540-(2,47:1)**) hergestellten Schäume; als Referenz ist der entsprechende Wert für den Schaum des Siloxan-Stabilisators mit aufgeführt

Verbindung	Bewertung des Zellbildes nach Einarbeitung der Substanzen in die Polyolkomponente	
	in Substanz (als Feststoff) <sup>a)</sup>	als THF-Lsg. <sup>b)</sup>
G-7960-(0,57:1)	1-2	2
G-6540-(2,47:1)	3	3-4
Siloxan-Kammpolymer	1-2	- <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> mit Ausnahme des Siloxan-Kammpolymer (Flüssigkeit) lagen beide Fluor-Pfropfsysteme als Feststoffe vor

<sup>b)</sup> die Substanzen wurden in einer gesättigten (50Gew.-%igen) THF-Lösung in die Polyolmischung eingearbeitet, so daß insgesamt 1,5 Gew.-Teile Stabilisator vorlagen: 3 Gew.-Teile Lösung entsprechen jeweils 1,5 Gew.-Teile Stabilisator und THF; das THF wurde vor dem Schäumexperiment nicht entfernt

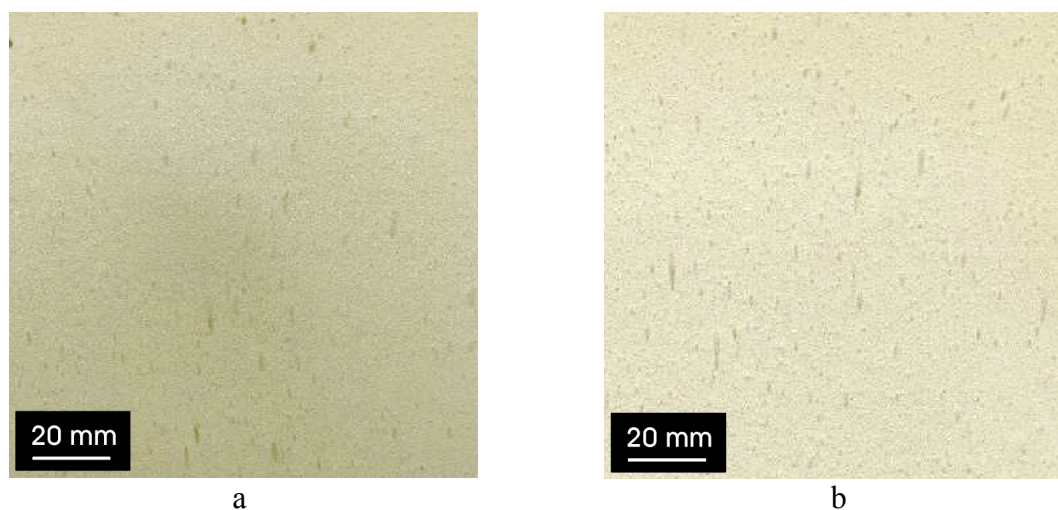
<sup>c)</sup> „-“ bedeutet, daß keine Schäumexperimente durchgeführt wurden

Betrachtet man zunächst die Schäumversuche, bei welchen die Fluor-Pfropfsysteme als THF-Lösung in die Polyolkomponente eingebracht und in Gegenwart von THF verschäumt wurden, stellt man fest, daß die Fluor-Pfropfsysteme bei dieser Einarbeitungsmethode eine mäßige bis gute Stabilisatorwirksamkeit zeigen. So weist das Zellbild des Fluor-Pfropfsystems **G-6540-(2,47:1)** mit einer Schaumbewertung von 3-4 eine grobe Zellstruktur auf, während sich die Verbindung **G-7960-(0,57:1)** durch ein feinzelliges Schaumbild auszeichnet (Tab. 7.7). Damit zeigen die Fluor-Pfropfsysteme eine vergleichbare Stabilisierung des Schaums wie die ungereinigten Fluor-Blocksysteme im vorigen Kapitel bei einer Verschäumung in Gegenwart von THF (Bewertungen zwischen 2 und 3 in Tab. 7.5).

Wie jedoch aus Tab. 7.7 zu erkennen ist, wurden im Gegensatz zu den ungereinigten Fluor-Blocksystemen auch gute Schäumergebnisse erzielt, wenn die Fluor-Pfropfsysteme in Substanz und ohne Löslichkeitsvermittler (THF) in die Polyolmischung eingearbeitet wurden. Vor allem das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** mit dem geringeren Anteil an hydrophoben Struktureinheiten (PPfOMA-Rückgrat) zeigt mit seinem feinzelligen Zellbild (Bewertung: 1-2) eine sehr gute stabilisierende Wirkung der Schaumbildung in gleichem Maße wie der Siloxan-Stabilisator. Daß das Fluor-Pfropfsystem im Unterschied zu den ungereinigten Fluor-Blocksystemen bei einer Verarbeitung als Feststoff gute Stabilisatoreigenschaften zeigt, kann damit begründet werden, daß dieses sich nach einer Erwärmung auf 50-60°C homogen in der Polyolformulierung löst und dadurch stabilisierend wirken kann. Bei der Verbindung **G-6540-(2,47:1)** mit dem größeren Anteil an hydrophoben Struktureinheiten (PPfOMA-Rückgrat) hingegen trat bei derselben Einarbeitungsmethode eine Trübung der Polyolkomponente ein, so daß davon ausgegangen werden muß, daß dieses

System nicht vollständig homogen gelöst vorlag. Dadurch läßt sich das schlechtere Schäumergebnis des Pfropfsystems **G-6540-(2,47:1)** im Vergleich zur Verbindung **G-7960-(0,57:1)** erklären (Tab. 7.7). Auf eine weiter führende Diskussion der Schäumergebnisse der beiden Fluor-Pfropfpolymeren im Hinblick auf die unterschiedliche Zusammensetzung (hydrophobes PPfOMA-Rückgrats zu hydrophilen PEO-Pfropfästen) wird an dieser Stelle auf das Kap. 7.3 verwiesen.

Die gute schaumstabilisierende Wirkung des Pfropfpolymeren **G-7960-(0,57:1)**, welche von gleicher Größenordnung wie die des technisch relevanten Siloxan-Stabilisators ist, geht jedoch nicht nur aus einer optischen Bewertung der beiden Zellbilder hervor, welche als Ausschnitte in Abb. 7.5 dargestellt sind, sondern auch aus einem Vergleich der mechanischen Daten der entsprechenden Schäume (Tab. 7.8).



**Abb. 7.5:** Darstellung von Ausschnitten aus den Schaumbildern des Siloxan-Stabilisators (a) sowie des Fluor-Pfropfsystems **G-7960-(0,57:1)** (b) bei einer Verarbeitung als Feststoff

**Tab. 7.8:** Vergleich des Zellbilds und der mechanischen Daten der mit dem Siloxan-Kammpolymer bzw. Fluor-Pfropfpolymer **G-7960-(0,57:1)** hergestellten Schäume

Verbindung	Zellbild	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Druckfestigkeit quer [kPa]	Offenzelligkeit [%]
Fluor-Pfropfpolymer G-7960-(0,57:1)	1-2	24,8	70,4	14
Siloxan- Kammpolymer	1-2	24,7	54,1	13

Aus Tab. 7.8 geht deutlich hervor, daß der mit dem Fluor-Pfropfpolymer **G-7960-(0,57:1)** hergestellte Schaum nicht nur hinsichtlich des Zellbilds in den Bereich der Eigenschaften des als industrieller Standard geltenden Schaums des Siloxan-Stabilisators gelangt, sondern auch in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften. So besitzen die Schäume der beiden Pfropfsysteme eine vergleichbare Rohdichte (24,7 bzw. 24,8 g/cm<sup>3</sup>) und eine Offenporigkeit von ähnlicher Größenordnung (13 bzw. 14%). Im Bereich der Druckfestigkeit (quer zur Steigrichtung des Schaumes) weist das Fluor-Pfropfpolymer gegenüber dem Siloxan-Kampolymer sogar einen weitaus besseren Wert auf. So zeichnet sich der Schaum des Fluor-Pfropfsystems mit einer um den Faktor 1,3 höheren Druckfestigkeit (70,4kPa) gegenüber dem Schaum des Siloxan-Kampolymer aus (54,1) (Tab. 7.8).

Für das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** wurde auch eine Bestimmung des Zelldurchmessers des entstandenen Schaums durchgeführt. Dazu wurde ein sogenannter verdichteter Schaum hergestellt, indem in einer abgeschlossenen Probenform und nicht in einem offenen Behältnis gegen Atmosphärendruck wie für den Fall des Freischaumpäckchens verschäumt wurde. Durch Wahl der eingewogenen Menge an Schaumformulierung können auf diese Weise Formteildichten von 32-36g/cm<sup>3</sup> erzielt werden, welche über den Rohdichten der Freischaumpäckchen (24,7-24,8g/cm<sup>3</sup>) liegen (vgl. Tab. 7.8). Als Referenz wurde ebenfalls ein verdichteter Schaum des Siloxan-Stabilisators hergestellt. Aus den verdichteten Schaumproben wurden Prüfkörper herausgeschnitten und anhand dieser Prüfkörper unter Annahme der Zellgeometrie eines Dodekaeders der Durchmesser der Zellfenster über eine lichtmikroskopische Bildanalyse bestimmt. In der folgenden Tab. 7.9 sind die erhaltenen Mittelwerte der Durchmesser der Zellfenster in und senkrecht zur Schäumrichtung für das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** und den Siloxan-Stabilisator dargestellt.

**Tab. 7.9:** Vergleich der Zellfensterdurchmesser in und senkrecht zur Schäumrichtung für das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** und den Siloxan-Stabilisator

Verbindung	Durchmesser der Zellfenster [µm]	
	in Schäumrichtung	senkrecht zur Schäumrichtung
Fluor-Pfropfpolymer <b>G-7960-(0,57:1)</b>	285,92 (± 130,04 <sup>a)</sup> )	235,22 (± 99,53 <sup>a)</sup> )
Siloxan-Kampolymer	253,25 (± 89,11 <sup>a)</sup> )	238,37 (± 96,51 <sup>a)</sup> )

<sup>a)</sup> Standardabweichung

Aus Tab. 7.9 kann man erkennen, daß für beide Stabilisatorsysteme der Zellfensterdurchmesser senkrecht zur Schäumrichtung ungefähr dieselbe Größenordnung (235,22 bzw. 238,37µm) besitzt. Der Zelldurchmesser in Schäumrichtung ist bei beiden Systemen ein wenig größer im Vergleich zum entsprechenden Wert senkrecht zur Steigrichtung, was bedeutet, daß die Zellen eine in Schäumrichtung gestreckte Form besitzen und etwas von der sphärischen Zellform abweichen. Dies ist für das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** ein wenig ausgeprägter. Insgesamt zeigen die Schäumversuche zur Bestimmung des Zelldurchmessers, daß mit dem Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** Schäume mit einer ähnlich feinen Zellstruktur von vergleichbarer Zellgröße wie mit dem technisch relevanten Siloxan-Stabilisator herstellbar sind. Unter Berücksichtigung des in Kap. 1.2.2 dargestellten entscheidenden Einflusses des Stabilisators auf die Zellgröße läßt das Ergebnis der Zellgrößenbestimmung den Schluß zu, daß der Fluor- und der Siloxan-Stabilisator den thermodynamisch instabilen aufsteigenden Schaum in vergleichbar guter Weise stabilisieren.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** eine zum technisch eingesetzten Siloxan-Kammpolymer vergleichbare Stabilisatorwirksamkeit besitzt verbunden mit der Möglichkeit einer Einarbeitung in die Polyolkomponente als Feststoff. Die Verarbeitung der Fluor-Pfropfsysteme ohne einen als zusätzliches Cotreibmittel wirkenden Löslichkeitsvermittler kann deutlich als Vorteil gegenüber den ungereinigten Fluor-Blocksystemen herausgestellt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es folglich gelungen, einen neuartigen fluorhaltigen Stabilisator zu synthetisieren, welcher vergleichbar gute stabilisierende Eigenschaften besitzt wie der als technischer Standard geltende Siloxan-Stabilisator.

Im nächsten Kapitel soll nun einerseits untersucht werden, in welcher Form sich gewisse Strukturmerkmale der untersuchten Stabilisatoren in den Schäumergebnissen widerspiegeln. Andererseits soll auch der Frage nachgegangen werden, ob sich die in diesem Abschnitt beobachtete Wirksamkeit im Schaumprozeß mit bestimmten oberflächenphysikalischen Charakteristika, wie sie in Kap. 6 untersucht wurden, korrelieren lassen.



## 7.3 Diskussion der Schäumergebnisse

Die in den vorigen Kapiteln beobachteten stark unterschiedlichen Schäumergebnisse der verschiedenen fluorhaltigen Stabilisatoren werden im Folgenden gemeinsam diskutiert, um ein tiefer gehendes Verständnis zu erhalten, welche möglichen Kriterien für eine Wirksamkeit eines Stabilisators bei der Schaumbildung von Bedeutung sind. Aus diesem Grunde soll untersucht werden, ob sich die bei den Schäumversuchen gezeigte Wirkung der Stabilisatoren auf das Schäumverhalten in bestimmten oberflächenphysikalischen Charakteristika widerspiegelt oder mit gewissen Strukturmerkmalen der Moleküle korrelieren läßt.

Die Schäumergebnisse der vorigen Kapitel haben gezeigt, daß sich die verschiedenen fluorhaltigen Stabilisatorsysteme durch unterschiedliche schaumstabilisierende Eigenschaften auszeichnen. So besitzen die ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie die Fluor-Pfropfsysteme eine gute und damit vergleichbare Stabilisatorwirksamkeit wie der technisch relevante Siloxan-Stabilisator, wohingegen die gereinigten Fluor-Blocksysteme keine Stabilisation des Schaums zeigen. Um einen Überblick über die unterschiedlichen Schäumergebnisse der einzelnen fluorhaltigen Stabilisatorsystemen der vorigen Kapitel zu geben, sind diese in der folgenden Tab. 7.10 zusammengefaßt.

**Tab. 7.10:** Übersicht über die Schäumergebnisse der einzelnen fluorhaltigen Stabilisatorsysteme sowie des Siloxan-Kammpolymers

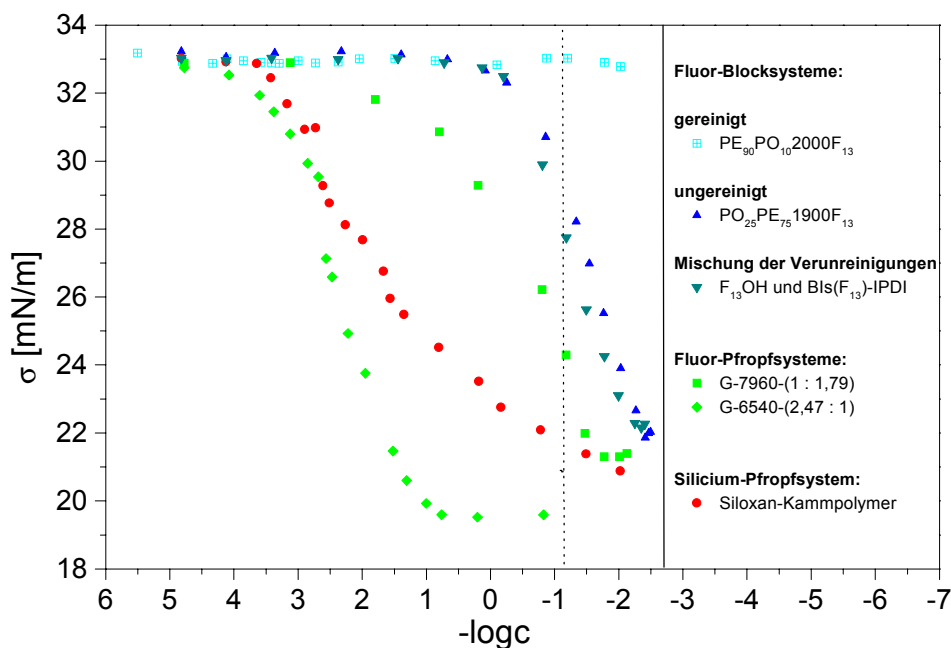
Verbindungsclass	Stabilisatorwirksamkeit bei der Schaumbildung	
	Zellbild	Bewertung
<b>gereinigte Fluor-Blocksysteme</b> PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	K <sup>a)</sup>	keine
<b>ungereinigte Fluor-Blocksysteme</b> PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	1-2 <sup>a)</sup>	gut
<b>Mischung der Verunreinigungen</b> F <sub>13</sub> OH und Bis(F <sub>13</sub> )-IPDI	2-3 <sup>a)</sup>	gut-mäßig
<b>Fluor-Pfropfsysteme</b> G-7960-(0,57:1) G-6540-(2,47:1)	1-2 <sup>b)</sup> 3 <sup>b)</sup>	gut mäßig
<b>Siloxan-Kammpolymer</b>	1-2 <sup>b)</sup>	gut

<sup>a)</sup> Einbringen der Substanzen als Lösung in THF und Verschäumung nach Entfernung des THF

<sup>b)</sup> Einbringen der Verbindungen in Substanz (Fluor-Pfropfsysteme als Feststoffe, Siloxan-Kammpolymer als Flüssigkeit)

Zunächst sollen die in Tab. 7.10 dargelegten Schäumergebnisse der fluorierten Stabilisatoren und des Siloxan-Stabilisators im Zusammenhang mit den in Kap. 6.1 untersuchten oberflächenaktiven Eigenschaften in Wasser betrachtet werden. Bei diesen Untersuchungen wurden zwar charakteristische Einflüsse der hydrophoben und hydrophilen Struktureinheiten der unterschiedlichen Stabilisatorsysteme auf das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung und das Adsorptionsverhalten an der Grenzfläche Wasser/Luft beobachtet, signifikante Unterschiede zwischen den amphipolaren Polymeren mit Block- bzw. Pfropfstruktur sowie des Siloxan-Kammpolymers hinsichtlich der oberflächenaktiven Eigenschaften in Wasser konnten jedoch nicht festgestellt werden. So zeichnen sich die einzelnen Stabilisatorsysteme in einer vergleichenden Betrachtung weder bei den oberflächenphysikalischen Parametern, die über die statische Oberflächenspannungsmessung sowie Fluoreszenz-Spektroskopie ermittelt wurden (Kap. 6.1.2.4), noch bei den dynamischen Oberflächenspannungsmessungen (Kap. 6.1.3.3) oder den Filmwaage-Experimenten (Kap. 6.1.5.4) durch ein ausgeprägtes gegensätzliches oberflächenaktives Verhalten aus. Folglich kann man die großen Unterschiede in der Stabilisatorwirksamkeit, wie sie die einzelnen fluorhaltigen amphipolaren Polymere und das Siloxan-Kammpolymer bei den Schäumversuchen zeigen, nicht mit den entsprechenden oberflächenaktiven Eigenschaften in wässriger Lösung erklären.

Ein völlig anderes Bild zeichnete sich hingegen bei den Untersuchungen der oberflächenaktiven Eigenschaften der amphipolaren Polymere in einem dem Schaumprozeß nahen Lösungsmittel, der Polyolmischung, ab. Bei den statischen und dynamischen Oberflächenspannungsmessungen wurden ausgeprägte Unterschiede hinsichtlich der Oberflächenaktivität in dem nichtwässrigen Medium sowohl zwischen den einzelnen Fluor-Stabilisatoren als auch gegenüber dem Siloxan-Kammpolymer deutlich (Kap. 6.2.2.2 und 6.2.3.2). Die unterschiedliche Eigenschaft der Fluor-Block- und -Pfropfsysteme sowie des Siloxan-Kammpolymers zur Senkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung wird in Abb. 7.6, welche den charakteristischen Verlauf der über die statische Oberflächenspannungsmessung ermittelten  $\sigma/\log c$ -Isothermen der einzelnen Stabilisatorsysteme zeigt, nochmals herausgestellt. Um zu untersuchen, ob eine Korrelation zwischen der Wirksamkeit eines Stabilisators und dessen Oberflächenaktivität in der Polyolmischung besteht, sind die Schäumergebnisse aus Tab. 7.10 den entsprechenden oberflächenphysikalischen Parametern in Tab. 7.11 gegenübergestellt. Als relevanter Parameter wurde die Oberflächenspannung der Polyolmischung bei einer Stabilisatorkonzentration von 1,4Gew.-% (gepunktete, horizontale Gerade in Abb. 7.6) ausgewählt, welcher der bei den Schäumversuchen verwendeten Stabilisatorkonzentration entspricht.



**Abb. 7.6:** Gegenüberstellung der  $\sigma/\log c$ -Isothermen der verschiedenen Stabilisator-systeme aus den statischen Oberflächenspannungsmessungen in der Polyol-mischung; die gepunktete horizontale Geraden markiert die Konzentration von 1,4Gew.-%, in welcher die Stabilisatoren bei den Schäumexperimenten eingesetzt wurden

**Tab. 7.11:** Vergleich der Oberflächenaktivität in der Polyolmischung mit der Stabilisatorwirksamkeit bei den Schäumversuchen

Verbindungsklasse	Oberflächenaktivität in der Polyolmischung		Stabilisatorwirksamkeit bei der Schaumbildung	
	$\sigma_{1,4\text{Gew.}\%}$ [mN/m]	Bewertung	Zellbild	Bewertung
<b>gereinigte Fluor-Blocksysteme</b> PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	33,0 <sup>a)</sup>	-	K <sup>b)</sup>	keine
<b>ungereinigte Fluor-Blocksysteme</b> PO <sub>25</sub> PE <sub>75</sub> 1900F <sub>13</sub>	29,1	mäßig	1-2 <sup>b)</sup>	gut
<b>Mischung der Verunreinigungen</b> F <sub>13</sub> OH und Bis(F <sub>13</sub> )-IPDI	28,1	mäßig	2-3 <sup>b)</sup>	gut-mäßig
<b>Fluor-Pfropfsysteme</b> G-7960-(0,57:1) G-6540-(2,47:1)	24,3 19,5	gut sehr gut	1-2 <sup>c)</sup> 3 <sup>c)</sup>	gut mäßig
<b>Siloxan-Kammpolymer</b>	21,5	sehr gut	1-2 <sup>c)</sup>	gut

<sup>a)</sup> Der Wert wurde der Messung des gereinigten Fluor-Blocksystems PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub> entnommen.

<sup>b)</sup> Einbringen der Substanzen als Lösung in THF und Verschäumung nach Entfernung des THF

<sup>c)</sup> Einbringen der Verbindungen in Substanz (Fluor-Pfropfsysteme als Feststoffe, Siloxan-Kammpolymer als Flüssigkeit)

Aus Tab. 7.11 geht deutlich hervor, daß eine Beziehung zwischen der Stabilisatorwirksamkeit der amphipolaren Polymere bei der Schaumbildung und ihrer Oberflächenaktivität in der Polyolmischung besteht. Ein Vergleich der oberflächenphysikalischen Parameter der Stabilisatoren in der Polyolmischung mit den entsprechenden Schäumergebnissen zeigt, daß eine Absenkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung durch die Stabilisatoren als Voraussetzung für eine Stabilisierung des Schaums angesehen werden kann.

So zeigen die gereinigten Fluor-Blocksysteme, welche die Schaumbildung nicht stabilisieren (Schaumkollaps), keine Senkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung und damit keine oberflächenaktive Wirkung in dem Schaumprozeß nahen Lösungsmittel. Die ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie die Mischung der Verunreinigungen, welche eine gute bzw. mäßig gute Stabilisatorwirkung bei der Schaumbildung besitzen, zeichnen sich hingegen durch eine gewisse Oberflächenaktivität in der Polyolmischung aus und senken die Oberflächenspannung in diesem Medium auf 29,1 bzw. 28,1mN/m (siehe Tab. 7.11). Ebenso besteht bei den untersuchten Pflöpfsystemen dieser Zusammenhang zwischen der Oberflächenaktivität in der Polyolmischung und einer Stabilisatorwirksamkeit. Sowohl die Fluor-Pflöpfsysteme als auch der als technischer Maßstab geltende Siloxan-Stabilisator besitzen eine gute schaumstabilisierende Eigenschaft verbunden mit einer guten bis sehr guten oberflächenaktiven Wirkung in der Polyolmischung (Absenkung der Oberflächenspannung bis auf 19mN/m) (Tab. 7.11).

Dies steht im Einklang mit der entscheidenden Bedeutung der Absenkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung für die Stabilisierung des Schaumes, wie es bereits in Kap.1.2.2 beschrieben wurde. Durch die Senkung der Oberflächenspannung der Polyolformulierung erhalten die Schaumstabilisatoren den thermodynamisch instabilen Zustand des Schaums während des Steigvorgangs bis zur Aushärtung aufrecht und verhindern dadurch den Kollaps des Schaums.

Die fehlende Stabilisatorwirksamkeit der gereinigten Fluor-Blocksysteme läßt sich somit darauf zurückführen, daß diese nicht in der Lage sind, die Oberflächenspannung der Polyolmischung in einem für die Schaumherstellung relevanten Konzentrationsbereich (1,4Gew.-%) abzusenken. Die ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie die Mischung der Verunreinigungen hingegen senken die Oberflächenspannung um drei bis vier Einheiten und stabilisieren dadurch den entstehenden Schaum (Tab. 7.11). Folglich kann man die unterschiedlichen Schäumergebnisse der gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksysteme,

mit der stark unterschiedlich ausgeprägten oberflächenaktiven Wirkung in der Polyolmischung begründen.

Der Grund für die fehlende Oberflächenaktivität der gereinigten Fluor-Blocksysteme in der Polyolmischung wurde in Kap. 6.2.4.2 auf die Struktur der einseitig fluorierten Polyether zurückgeführt. Durch einen Vergleich mit Literaturbeispielen konnte gezeigt werden, daß die Länge des hydrophoben Blocks (Perfluoralkylkette) dieser fluorierten Polyether zu gering ist, wodurch die hydrophobe Struktureinheit eine zu große Löslichkeit in nichtwässrigem Medium besitzt und deshalb eine zu geringe Tendenz zur Adsorption an die Oberfläche aufweist. Dies steht im Einklang nicht nur mit den Ergebnissen aus den statischen Oberflächenspannungsmessungen, bei welchen die Senkung der Oberflächenspannung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme ausschließlich auf die oberflächenaktive Wirkung der fluorierten Verunreinigungen zurückgeführt werden konnte (Kap. 6.2.2.1), sondern auch mit den Schäumergebissen. Dort konnte gezeigt werden, daß die stabilisierende Wirkung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme bei der Schaumbildung in erster Linie durch die fluorierten Verunreinigungen hervorgerufen werden (Kap. 7.2.2).

Bei einer näheren Betrachtung der beiden Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO sowie des Siloxan-Kammpolymers in Tab. 7.11 stellt man allerdings fest, daß eine Absenkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung durch die Stabilisatoren zwar eine notwendige Voraussetzung für eine gewisse Schaumstabilisierung ist, jedoch kein hinreichendes Kriterium für eine gute Wirksamkeit eines Stabilisators bildet. So senkt das Fluor-Pfropfpolymer **G-6540-(2,47:1)** die Oberflächenspannung der Polyolmischung mit 19,5mN/m in weit größerem Maße ab als das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** mit einem Wert von 24,3mN/m (siehe Tab. 7.11 und Abb. 7.6) und besitzt dennoch eine nur mäßige Schaumstabilisierung (Zellbild: 3). Demgegenüber zeichnet sich das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** mit der geringeren Absenkung der Oberflächenspannung durch eine sehr gute Stabilisatorwirkung aus (Zellbild: 1-2). Ähnliches stellt man fest bei einem Vergleich des Siloxan-Kammpolymers mit diesem Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)**. Beide Verbindungen stabilisieren den Schaum in vergleichbar guter Weise (Zellbild: 1-2), wobei das Fluor-Pfropfsystem gegenüber dem Siloxan-Kammpolymer eine geringere oberflächenaktive Wirkung in der Polyolmischung besitzt (siehe Tab. 7.11 und Abb. 7.6). Daraus kann man schließen, daß neben der Senkung der Oberflächenspannung, welche als zwingende Voraussetzung für eine Schaumstabilisierung betrachtet werden kann, noch weitere Kriterien für eine gute Stabilisatorwirkung von Bedeutung sein müssen.

Zunächst soll auf die beiden Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO näher eingegangen werden. Beide Verbindungen wurden unter Erwärmung (50-60°C) als Feststoffe in die Polyolkomponente eingearbeitet. Wie bereits in Kap. 7.2.3 beschrieben wurde, konnte man bei der Verbindung **G-7960-(0,57:1)** durch dieses Verfahren eine klare, homogene Lösung dieser Substanz in der Polyolformulierung erhalten. Das Fluor-Pfropfsystem **G-6540-(2,47:1)** zeigte hingegen bei dieser Einarbeitungsmethode eine Trübung der Polyolmischung, so daß davon ausgegangen werden kann, daß diese Verbindung in der Polyolkomponente nicht vollständig gelöst vorlag. Das schlechtere Schäumergebnis des Fluor-Pfropfsystems **G-6540-(2,47:1)** im Vergleich zur Verbindung **G-7960-(0,57:1)**, kann daher in großem Maße auf die unvollständige Löslichkeit in der Polyolformulierung zurückgeführt werden. Das Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)**, welches sich homogen in der Polyolformulierung löst, zeichnet sich demgegenüber trotz seiner geringeren Oberflächenaktivität in der Polyolmischung durch eine bessere Schaumstabilisierung aus.

Deshalb soll an dieser Stelle nochmals auf die Bedeutung der Löslichkeit der Substanzen in der Polyolkomponente als Minimalanforderung an Stabilisatoren hingewiesen werden, wie dies bereits auch im vorigen Kap. 7.2.3 bei den Schäumergebnissen der gereinigten und ungereinigten Fluor-Blocksysteme geschehen ist.

Bevor im folgenden die Faktoren diskutiert werden, welche für eine Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit der untersuchten Substanzen in der Polyolformulierung verantwortlich sind, bietet die folgende Tab. 7.12 nochmals einen Überblick über die in diesem Zusammenhang entscheidenden strukturellen Parameter der beiden Fluor-Blocksysteme **G-7960-(0,57:1)** und **G-6540-(2,47:1)** sowie des Siloxan-Kammpolymers.

**Tab. 7.12:** Übersicht über die strukturellen Parameter, der beiden Fluor-Blocksysteme **G-7960-(0,57:1)** und **G-6540-(2,47:1)** sowie des Siloxan-Kammpolymers, welche einen Einfluß auf Löslichkeit sowie die Oberflächenaktivität in der Polyolformulierung und damit auch auf die Stabilisatorwirkung zeigen

Verbindung	hydrophober Block		MG <sub>ges</sub> [g/mol]	$\sigma_{1,4\text{Gew.}\%}$ [mN/m]	Löslichkeit in der Polyolmischung
	MG [g/mol]	Anteil [Gew.-%]			
G-7960-(0,57:1)	1550	19	7690	24,3	gut
G-6540-(2,47:1)	3380	52	6540	19,5	unzureichend
Siloxan- Kammpolymer	4000	50	8000	21,5	sehr gut

Bei der Diskussion der oberflächenaktiven Wirksamkeit der amphipolaren Polymere in der Polyolmischung in Kap. 6.2.4.2 konnte ein deutlicher Einfluß des Molekulargewichts der hydrophoben Struktureinheiten auf das Löslichkeitsverhalten nachgewiesen werden. Es stellte sich heraus, daß die hydrophoben Struktureinheiten in dem nichtwässrigen Medium mit ansteigendem Molekulargewicht zunehmend unlöslicher werden, was zu einer in gleicher Richtung steigenden Oberflächenaktivität der amphipolaren Polymere führt (Tab. 7.12).

Analog kann nun an dieser Stelle argumentiert werden, daß die unvollständige Löslichkeit des Fluor-Pfropfpolymer PPfOMA-graft-PEO **G-6540-(2,47:1)** in der Polyolformulierung auf ein zu hohes Molekulargewicht der hydrophoben PPfOMA-Struktureinheiten (MG = 3380g/mol) zurückgeführt werden kann. Die Größe der gesamten PPfOMA-Strukturbausteine ist mit einer zu geringen Löslichkeit in der Polyolmischung verbunden, so daß die Verbindung **G-6540-(2,47:1)** insgesamt nicht mehr vollständig in der Polyolformulierung löslich ist (Tab. 7.12). Das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** hingegen besitzt aufgrund seines geringeren Molekulargewichts der hydrophoben PPfOMA-Struktureinheiten (MG = 1550g/mol) eine ausreichende Löslichkeit in der Polyolkomponente.

Daß das Siloxan-Kammpolymer PDMS-graft-Polyether, welches ein vergleichbares Molekulargewicht des hydrophoben PDMS-Strukturelement (MG = 4000g/mol) und denselben Anteil an hydrophoben Struktureinheiten besitzt wie das Fluor-Pfropfsystem **G-6540-(2,47:1)** (~50Gew.-%) und dennoch eine gute Löslichkeit in der Polyolformulierung aufweist (Tab. 7.12), kann auf die prinzipielle bessere Löslichkeit der hydrophoben PDMS-Strukturbausteine zurückgeführt werden. Vergleicht man die Löslichkeitsparameter der Polyolmischung ( $\delta_1=20,3\text{MPa}^{1/2}$ ) mit denjenigen, welche die hydrophoben Strukturelemente des Siloxan-Kammpolymer (PDMS-Rückgrat:  $\delta_2^{PDMS} = 15,5\text{MPa}^{1/2}$ ) sowie der Fluor-Pfropfsysteme (PPfOMA:  $\delta_2^{Teflon} = 13\text{MPa}^{1/2}$ ) repräsentieren, stellt man fest, daß das PDMS-Rückgrat einen geringeren Betrag  $|\delta_1-\delta_2|$  im Vergleich zu den PPfOMA-Strukturelementen besitzt (Tab. 6.17 in Kap. 6.2.4.1). Mit Gl. 6.14 (siehe Kap. 6.2.4.1) ist eine Abschätzung des Wechselwirkungsparameters  $\chi_{1/2}$  und damit des Löslichkeitsverhalten einer Komponente in einem Lösungsmittel über den Betrag  $|\delta_1-\delta_2|$  möglich ( $\chi_{1/2} \sim |\delta_1-\delta_2|$ ). Folglich kann argumentiert werden, daß der Siloxan-Stabilisator aufgrund des geringeren Wechselwirkungsparameters  $\chi_{1/2}$  des PDMS-Rückgrats im Vergleich zu den PPfOMA-Strukturelementen bei einem vergleichbaren Molekulargewicht der hydrophoben Struktureinheit besser in der Polyolformulierung löslich ist

Nachfolgend sollen nun das Siloxan-Kammpolymer sowie das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** vergleichend betrachtet werden. Beide Verbindungen, welche sich homogen in der Polyolformulierung lösen, besitzen eine vergleichbar gute Stabilisatorwirkung (Zellbild: 1-2), obwohl das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** eine geringere Oberflächenaktivität in der Polyolmischung aufweist und die Oberflächenspannung weit weniger stark absenkt (24,3mN/m) als das Siloxan-Kammpolymer (21,5mN/m). Daraus wird deutlich, daß eine gute Stabilisatorwirkung nicht alleine durch eine Absenkung der Oberflächenspannung in der Polyolmischung erklärt werden kann.

Deshalb sollen die beiden Pfropfsysteme an dieser Stelle im Hinblick auf eine Stabilisierung des Schaums über den Marangoni-Effekt [17,18,23] betrachtet werden. Wie bereits in Kap.1.2.2 beschrieben wurde, wirkt dieser Mechanismus über die Gibbs-Gleichung (Gl. 1.4) dem Ausdünnen und dem Bruch der Zellwände entgegen.

$$\Delta\sigma = - \Sigma\Gamma \cdot d\mu \quad (\text{Gl. 1.4})$$

mit:  $\Delta\sigma$ : Änderung der Oberflächenspannung

$\Gamma$ : Konzentration des Oberflächenüberschusses der adsorbierten Komponente

$d\mu$ : Änderung des chemischen Potentials

Eine Vergrößerung der Oberfläche des Schaums bewirkt eine Absenkung des Oberflächenüberschusses  $\Gamma$  des Stabilisators in den Zellwänden und –stegen und damit verbunden einen Anstieg der Oberflächenspannung  $\sigma$  (Gl. 1.4). Die auf diese Weise in den Zellwänden entstandenen Regionen mit hoher Oberflächenspannung  $\sigma$  (geringer Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  des Stabilisators) werden durch das Zuwandern von Stabilisatormolekülen aus Regionen mit einer niedrigeren Oberflächenspannung  $\sigma$  (hoher Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  des Stabilisators) ausgeglichen. Der Marangoni-Effekt beschreibt, daß die Stabilisatormoleküle bei diesem Oberflächenfluß auch nah an der Oberfläche befindliche Schichten von Zellmaterial mit sich führen können. Dieser Zufluß von Oberflächenmaterial aus intakten in stark ausgedünnte Zellwände wirkt dem Bruch der Zellwände zusätzlich entgegen (Selbsteilungseffekt). Als Grundvoraussetzung für eine Stabilisierung über den Marangoni-Effekt gilt eine gute Verankerung des Stabilisators an der Grenzfläche [27]. Je besser ein Stabilisator an der Oberfläche verankert ist, desto ausgeprägter wird seine Fähigkeit sein, zusätzliches Zellmaterial mit sich zu führen. Für die Verankerung eines Stabilisators an der Oberfläche sind dabei in erster Linie die hydrophilen Strukturbausteine verantwortlich, die im



noch flüssigen Material der Zellwände gelöst sind [27]. Im Falle der beiden Stabilisatorsysteme des Siloxan-Kammpolymers und des Fluor-Pfropfpolymer **G-7960-(0,57:1)** sind dies die hydrophilen Polyether-Pfropfäste. In der folgenden Tab. 7.13 werden die beiden Pfropfsysteme hinsichtlich dieses Strukturparameters an dieser Stelle nochmals miteinander verglichen.

**Tab. 7.13:** Vergleich von strukturellen Parametern der beiden Pfropfpolymer des Fluor-Pfropfsystems **G-7960-(0,57:1)** und des Siloxan-Kammpolymers

Verbindung	Einbauverhältnis m:n <sup>a)</sup>	Monomerenverhältnis pro Molekül m':n' <sup>b)</sup>	hydrophile Struktureinheit		MG <sub>Stabilisator</sub> [g/mol] <sup>c)</sup>
			MG <sub>Pfropfast</sub> [g/mol]	Anteil [Gew.-%]	
Fluor-Pfropfsystem G-7960-(0,57:1)	0,57 : 1	3,7 : 6,4	1000	81	7960
Siloxan-Kammpolymer	9: 1	45 : 5	800	50	8000

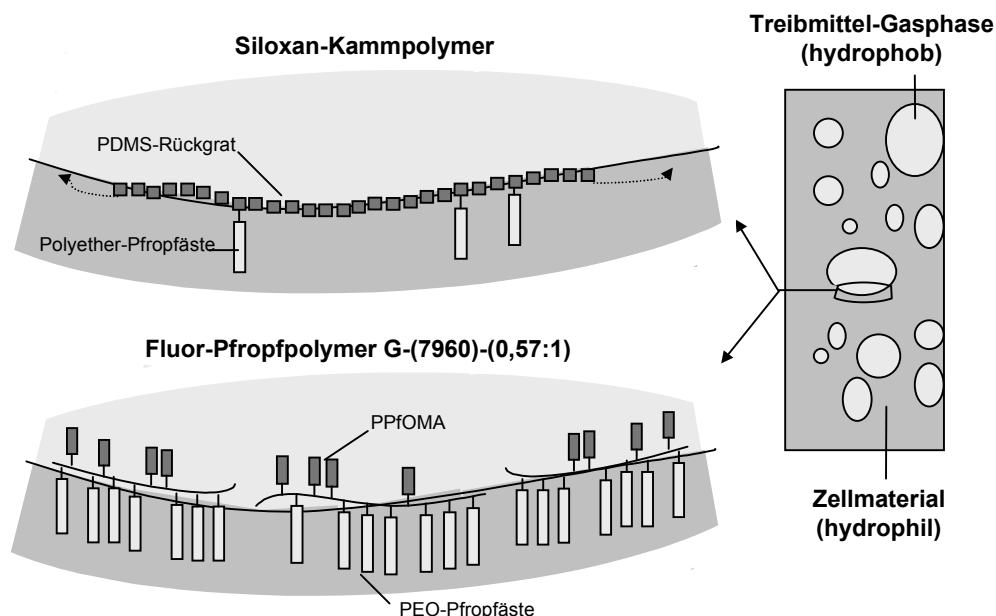
<sup>a)</sup> m:n ist definiert für **G-7960-(0,57:1)** als das Verhältnis von PPfOMA:PEO-Pfropfästen (ermittelt über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie) bzw. für das Siloxan-Kammpolymer als das Verhältnis von PDMS:Polyether-Pfropfästen (ermittelt über <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie)

<sup>b)</sup> Das absolute Monomerenverhältnis pro Molekül m':n' bzw. das Verhältnis von Rückgratbausteinen zu Pfropfästen pro Molekül wird über das NMR-spektroskopisch ermittelte Einbauverhältnis m:n unter Einbeziehung des Gesamtgewichts des Stabilisators MG<sub>Stabilisator</sub> berechnet.

<sup>c)</sup> Das Gesamtgewicht des Stabilisators MG<sub>Stabilisator</sub> wurde für **G-7960-(0,57:1)** über GPC und für das Siloxan-Kammpolymer über <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie ermittelt

Aus Tab. 7.13 geht hervor, daß beide Pfropfsysteme nicht nur Pfropfäste von vergleichbarer Größe (1000 bzw. 800g/mol) sondern auch ein nahezu gleich großes Gesamtmolekulargewicht des Stabilisators (MG<sub>Stabilisator</sub> = 7960 bzw. 8000g/mol) aufweisen, wie dies durch eine maßgeschneiderte Synthese der Fluor-Pfropfpolymer angestrebt wurde (Kap. 4.2.2). Das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** unterscheidet sich allerdings gegenüber dem Siloxan-Kammpolymer durch seinen größeren Anteil an hydrophilen Struktureinheiten (81Gew.-%). So besitzt das Fluor-Pfropfsystem ein Verhältnis von hydrophobem Rückgrat zu hydrophilen Pfropfästen von 0,57:1 gegenüber einem entsprechenden Verhältnis des Siloxan-Kammpolymers von 9:1 (Tab. 7.13). Aufgrund der höheren Dichte der hydrophilen Pfropfäste, welche in das hydrophile Material der Zellwände und Zellstege hineinragen, ist es nun vorstellbar, daß das Fluor-Pfropfpolymer **G-7960-(0,57:1)** gegenüber dem Siloxan-Kammpolymer weitaus besser an der Oberfläche verankert ist. Dieser Zusammenhang soll durch die in Abb. 7.7 dargestellte Anordnung der beiden Stabilisatorsysteme an der Grenzfläche der im Schaum entstehenden Zellen (hydrophile Pfropfäste im Zellmaterial der Zellwände bzw. Zellstege, hydrophoben Strukturbausteine in Treibmittel-Gasphase)

verdeutlicht werden. Die graphische Darstellung der beiden Pfropfsysteme erfolgte dabei unter Berücksichtigung des Verhältnisses  $m:n$  von hydrophoben Rückgratbausteinen zu hydrophilen Pfropfästen pro Stabilisatormolekül von 3,66 : 6,4 für das Fluor-Pfropfpolymer **G-7960-(0,57:1)** und von 45 : 5 für das Siloxan-Kammpolymer (siehe Tab. 7.13).



**Abb. 7.7:** Darstellung der unterschiedlichen Verankerung des Siloxan-Kammpolymer im Vergleich zum Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** an der Schaumoberfläche und die Auswirkung auf die Stabilisierung des Schaumes über den Marangoni-Effekt; das Siloxan-Kammpolymer wurde dabei nur in einem Ausschnitt dargestellt

Durch die im Vergleich zum Siloxan-Kammpolymer bessere Verankerung des Fluor-Pfropfsystems **G-7960-(0,57:1)** an der Oberfläche des Schaums (Abb. 7.7) ist eine ausgeprägtere Stabilisierung des Schaumes über den oben beschriebenen Marangoni-Effekt für das Fluor-Pfropfpolymer gegenüber dem Siloxan-Stabilisator möglich. Dieser Stabilisierungsmechanismus könnte folglich dazu beitragen, daß das Fluor-Pfropfsystem **G-7960-(0,57:1)** trotz seiner gegenüber dem Siloxan-Stabilisator geringeren Oberflächenaktivität (Absenkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung) den Schaum in vergleichbarer Weise wie das Siloxan-Kammpolymer stabilisieren kann.

Einen Hinweis darauf, daß im Falle des Fluor-Pfropfsystems **G-7960-(0,57:1)** der Marangoni-Effekt einen Einfluß auf die Stabilisation des Schaumes besitzt, geben die Untersuchungen

der dynamischen Oberflächenspannung (Kap. 6.1.3 und 6.2.3). Die Fluor-Pfropfsysteme zeichnen sich durch eine starke Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung, d.h. durch eine langsame Diffusion von der Subphase an die Oberfläche aus. Dies steht im Einklang mit einer niedrigen Diffusionsrate bei Stabilisatoren, welche über den Marangoni-Effekt stabilisierend wirken [17]. Eine zu hohe Diffusionsrate würde dazu führen, daß der Stabilisator bevorzugt und schnell aus der Subphase an Stellen mit höherer Oberflächenspannung bzw. niedriger Stabilisatorkonzentration diffundieren würde und nicht aus nahegelegenen Oberflächenregionen, wie es jedoch für diesen Selbstheilungseffekt voraussetzend ist. Eine Zuwanderung des Stabilisators aus benachbarten Oberflächenregionen ist aufgrund des Mitführens von oberflächennahen Schichten von Molekülen, welche die Subphase bilden, ein langsamer Prozeß, was sich in der starken Zeitabhängigkeit des Verlaufs der Oberflächenspannung widerspiegelt.

Eine gute Verankerung des Stabilisatormoleküls in dem zu verschäumenden Medium über die hydrophilen Pfropfäste ist nicht nur Grundvoraussetzung für eine Stabilisierung über den Marangoni-Effekt, sondern führt gleichzeitig zu einem Anwachsen der Oberflächenviskosität bzw. -elastizität [27,124]. Folglich ist es wahrscheinlich, daß das Fluor-Pfropfsystem über eine Erhöhung der Viskosität der grenzflächennahen Zellwandschichten, in welche die PEO-Pfropfäste hineinragen, der Drainage entgegenwirken kann. Wie in Kap. 1.2.2 bereits beschrieben wurde, führt die Drainage, d.h. der Abfluß des Zellmaterials aus den Zellwänden in die Zellstege, zum Ausdünnen der Zellwände und ist somit ein wesentlicher Punkt, der die Stabilität des Schaumes beeinflusst. Eine Erhöhung der Oberflächenviskosität über eine adsorbierte Monolayer erschwert den Abfluß des Zellmaterials aus den Zellwänden und wirkt dadurch der Drainage und dem Bruch der Zellwände entgegen.

Ebenfalls bemerkenswert ist in Abb. 7.7, die unterschiedliche Anordnung der beiden Stabilisatorsysteme an der Schaumoberfläche (hydrophiles Zellmaterial/hydrophobes Treibmittel) aufgrund der verschiedenen Pfropfarchitekturen. Während für den Fall des Siloxan-Kammpolymers die das Rückgrat bildenden PDMS-Bausteine in der Molekülachse liegen, ragen im Falle der Fluor-Pfropfsysteme die hydrophoben Strukturelemente (PPfOMA) von der Molekülachse weg. Folglich ordnet sich das Siloxan-Kammpolymer mit dem PDMS-Rückgrat in der entstehenden Grenzfläche an, während die Fluor-Pfropfpolymer die Möglichkeit besitzen, sich in die mit Treibmittel gefüllte Gasphase auszudehnen. Dies könnte dazu führen, daß neben den hydrophilen Strukturelementen (PEO-Pfropfäste) auch die hydrophoben PPfOMA-Bausteine einen zusätzlichen Einfluß auf die Verankerung des Fluor-Pfropfpolymer in der Schaumoberfläche besitzen.

## 7.4 Zusammenfassung Untersuchungen zur Stabilisatorwirksamkeit

In Schäumversuchen wurden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten neuartigen fluorhaltigen Stabilisatoren in Bezug auf ihre Wirksamkeit bei der PUR-Hartschaumherstellung untersucht und mit dem als technischer Standard geltenden Siloxan-Stabilisator verglichen. Die unterschiedlichen Schäumergebnisse der verschiedenen Stabilisatorsysteme konnten dabei mit bestimmten oberflächenphysikalischen sowie strukturellen Parametern der einzelnen Stabilisatoren korreliert werden.

Sämtliche untersuchten gereinigten Fluor-Blocksysteme erwiesen sich als unwirksam hinsichtlich einer Stabilisierung des Schaums. Die fehlende Stabilisatorwirksamkeit dieser Verbindungen wird darauf zurückgeführt, daß diese nicht in der Lage sind, die Oberflächenspannung der Polyolmischung in einem für die Schaumherstellung relevanten Konzentrationsbereich abzusenken. Dies stellte sich in diesem Kapitel als grundlegende Eigenschaft eines Stabilisators heraus, die er als notwendige Voraussetzung zwingend besitzen muß, um den Schaum zumindest in einer gewissen Weise stabilisieren zu können. Im Gegensatz zu den gereinigten Fluor-Blocksystemen zeigten die ungereinigten Fluor-Blocksysteme aufgrund ihrer Oberflächenaktivität in der Polyolmischung eine gute und mit dem Siloxan-Stabilisator vergleichbare Wirksamkeit bei den Schäumexperimenten. Die stabilisierende Wirkung der ungereinigten Fluor-Blocksystemen konnte dabei maßgeblich auf die fluorierten Verunreinigungen zurückgeführt werden. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen der Oberflächenaktivität in der Polyolmischung (Kap. 6.2). Dort konnte nachgewiesen werden, daß die Oberflächenaktivität der ungereinigten Fluor-Blocksysteme alleine durch die fluorierten Verunreinigungen hervorgerufen wird. Sämtliche Verbindungen der Fluor-Blocksysteme konnten aufgrund ihrer unzureichenden Löslichkeit in der Polyolformulierung allerdings nur mit Hilfe eines Löslichkeitsvermittlers (THF) verarbeitet werden. Dies muß als prinzipieller Nachteil dieser Substanzen infolge des zusätzlichen Cotreibmittels in der Schaumformulierung gewertet werden.

Im Rahmen der Fluor-Pfropfsysteme ist es allerdings mit der Verbindung **G-7960-(0,57:1)** gelungen, einen fluorhaltigen Stabilisator zu synthetisieren, welcher aufgrund seiner ausreichenden Löslichkeit in der Polyolformulierung ohne Löslichkeitsvermittler als Feststoff verarbeitet werden konnte. Das Fluor-Pfropfsystem **6540-(2,47:1)** hingegen zeigte eine geringere Löslichkeit in der Polyolkomponente, so daß diese trotz der hohen

Oberflächenaktivität nur eine mäßige Stabilisierung des Schaumes bewirkte, wobei ein maßgeblicher Einfluß des Molekulargewichts der hydrophoben Struktureinheit auf die Löslichkeit der Fluor-Pfropfsysteme festgestellt wurde. Ein Vergleich des Fluor-Pfropfpolymer **G-7960-(0,57:1)** mit dem Siloxan-Kammpolymer, welche in unterschiedlichem Maße die Oberflächenspannung der Polyolmischung absenken und dennoch eine vergleichbar gute Stabilisatorwirksamkeit besitzen, machte deutlich, daß neben der Senkung der Oberflächenspannung noch weitere Kriterien für eine gute Schaumstabilisierung von Bedeutung sein müssen. Es konnte gezeigt werden, daß sich die hohe Dichte an hydrophilen PEO-Pfropfästen des Fluor-Pfropfsystems **G-7960-(0,57:1)** positiv hinsichtlich einer Stabilisierung des Schaums auswirkt. Die hydrophilen Pfropfäste bewirken eine gute Verankerung des Fluor-Pfropfsystems an der Schaumoberfläche, wodurch insbesondere zwei Mechanismen diskutiert wurden, welche zur Schaumstabilisierung beitragen. So wirkt zum einen der Marangoni-Effekt über einen Selbstheilungsmechanismus den sich ausdünnenden Zellwänden und zum anderen die erhöhte Oberflächenviskosität über eine Verringerung der Drainage dem Bruch der Zellwände entgegen.



## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Reagentien und Lösungsmittel

#### **Azo-bis-isobutyronitril (AIBN)**

AIBN (Fluka, 98%) wurde aus Methanol umkristallisiert und bei  $-14^{\circ}\text{C}$  gelagert.

#### **Chloroform**

Technisches Chloroform wurde destilliert (Sdp.:  $61^{\circ}\text{C}$ ).

#### **Cyclohexan**

Technisches Cyclohexan wurde destilliert (Sdp.:  $80^{\circ}\text{C}$ ).

#### **Diethylether**

Technischer Diethylether wurde destilliert (Sdp.:  $34^{\circ}\text{C}$ ).

#### **Essigsäureethylester**

Technischer Essigsäureethylester wurde destilliert (Sdp.:  $77^{\circ}\text{C}$ ).

#### **Isophorondiisocyanat (IPDI)**

IPDI (Aldrich, 98%) wurde unter Argon destilliert (Sdp.:  $158-159^{\circ}\text{C}$ , 15mm).

#### **Methanol**

Technisches Methanol wurde destilliert (Sdp.:  $65^{\circ}\text{C}$ ).

#### **1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylmethacrylat (PfOMA)**

PfOMA (ABCR, 95%) wurde durch Filtration über Aluminiumoxid (basisch) entstabilisiert und bei  $-14^{\circ}\text{C}$  gelagert.

#### **Petrolether (hochsiedend)**

Technischer Petrolether wurde destilliert. Um absoluten Petrolether zu erhalten, wurde dieser über Calciumhydrid unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und unter Argonatmosphäre abdestilliert.

**Poly(ethylenoxid)1000monomethylether-monomethacrylat (PEO-MA)**

PEO-MA (Polyscience) wurde aus hochsiedendem Petrolether umkristallisiert und bei  $-14^{\circ}\text{C}$  gelagert.

**Tetrahydrofuran (THF)**

Tetrahydrofuran (Aldrich, 99%) wurde über Kalium unter Argon unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert. Anschließend wurde das Lösungsmittel mit Lithiumaluminiumhydrid versetzt und unter Rückfluß unter Argonatmosphäre zum Sieden erhitzt und erneut abdestilliert ( $66^{\circ}\text{C}$ ). In Fällen wo kein absolutes THF nötig war, wurde technisches THF destilliert.

**Toluol**

Technisches Toluol wurde unter Argonatmosphäre über Natrium unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert (Sdp.:  $110^{\circ}\text{C}$ ).

**Folgende Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt:**

Aluminiumoxid basisch (Aluminiumoxid 90 aktiv basisch, 0.063-0.200 mm, Merck)

Calciumhydrid (Merck, zur Synthese)

Dibutylzinndiacetat (Aldrich, technisch)

Dibutylzinndilaurat (Aldrich, 95%)

Kalium (Riedel-de Haën, 98%)

Kieselgel (Merck, Kieselgel 60, 0.040-0.063mm)

Lithiumaluminiumhydrid (Merck, p.a., >98%)

Mercaptoethanol (Aldrich, 98%)

Natrium

1H,1H,2H,2H-perfluorodecan-1-ol, **F<sub>17</sub>OH** (ABCR, 97%)

1H,1H,2H,2H-perfluorooctan-1-ol, **F<sub>13</sub>OH** (ABCR, 97%)

Poly(ethylenoxid)-block-poly(propylenoxid)-monobutylether **PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000** (Bayer AG)

Poly(ethylenoxid)2000dimethylether, **mePEO2000me** (Fluka, purum)

Poly(ethylenoxid)5000monomethylether, **PEO5000** (Fluka, purum)

Poly(ethylenoxid)2000monomethylether, **PEO2000** (Fluka, purum)

Poly(ethylenoxid)900monobutylether, **PEO900** (Bayer AG)

Poly(propylenoxid)-block-poly(ethylenoxid)-monobutyldiglykolether,

**PO<sub>25</sub>PE<sub>75</sub>1900**, **PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900** und **PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000** (Bayer AG)



## 8.2 Methoden und Geräte

### 8.2.1 IR-Spektroskopie

Die Spektren wurden mit einem Bruker IFS 66/S Spektrometer aufgenommen.

**Strukturelle Charakterisierung:** Die zu untersuchende Substanz wurde in Chloroform gelöst bzw. war bereits in THF gelöst (Reaktionskontrolle). Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Verbindung auf einer NaCl-Platte vermessen.

**Quantitative Bandenauswertung:** Es wurden Kalibrationsmischungen aus Isophorondiisocyanat **IPDI** und Poly(ethylenoxid)2000dimethylether **mePEO2000me** ( $c_1 - c_7 = 9,18 - 230,65 \text{ mmol}_{\text{NCO}}/100\text{gPEO}$ ) in Chloroform (HPLC-Qualität, Aldrich) hergestellt und in einer Flüssigkeitszelle (Graseby, Specac,  $\text{CaF}_2$ -Fenster) mit einer Schichtdicke von  $5 \mu\text{m}$  vermessen.

### 8.2.2 NMR-Spektroskopie

Sämtliche Kernresonanzspektren wurden auf einem Bruker Avance 250 (250MHz) Spektrometer aufgenommen.

#### **$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren:**

Die chemische Verschiebung ist auf Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard bezogen und wurde in ppm angegeben. Für die Signalstruktur gelten folgende Abkürzungen:

s = singulet; d = dublet; t = triblet; m = multiplet; b = breit

#### **$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie:**

Die chemische Verschiebung ist auf Trichlorfluormethan ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) als externem Standard bezogen und wurde in ppm angegeben. Für die quantitative Auswertung wurde Natriumtrifluormethansulfonat ( $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ ) als interner Standard zugesetzt und es wurden folgende Akquisitionsparameter verwendet: Akquisitionszeit (AQ), 3,48 s; Relaxationsverzögerungszeit (D1), 5,0s; Pulsweite (P1), 4,0 ms ( $\cong 30^\circ$ -Puls).

### **<sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie:**

Das Siloxan-Kammpolymer wurde als 70Gew.-%ige Lösung in CDCl<sub>3</sub> vermessen. Die chemische Verschiebung ist auf Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard bezogen und wurde in ppm angegeben. Für die quantitative Auswertung wurden folgende Akquisitionsparameter verwendet: Akquisitionszeit (AQ), 1,53 s; Relaxationsverzögerungszeit (D1), 5,0s; Pulsweite (P1), 4,0 ms ( $\cong 30^\circ$ -Puls).

## **8.2.3 MALDI-TOF Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS)**

Die MALDI-TOF-Massenspektren wurden bei der Bayer AG (Ürdingen) mit einem Bruker Biflex 3 aufgenommen. Zur Detektion wurde ein Reflektron-Detektor und als Matrix Dithranol (Trihydroxyanthracen) verwendet. Zur Probenpräparation wurde eine Analysenlösung aus 100  $\mu$ l der Matrix, 10 $\mu$ l Polymerlösung (10mg Polymer je ml THF) und 3 $\mu$ l Lösung des Adduktbildners (5mg LiCl bzw. NaCl je ml EtOH) hergestellt, von welcher 0,5 $\mu$ l auf eine Metallplatte (Target) gegeben wurden. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde die in die Matrix eingebettet Polymerprobe vermessen.

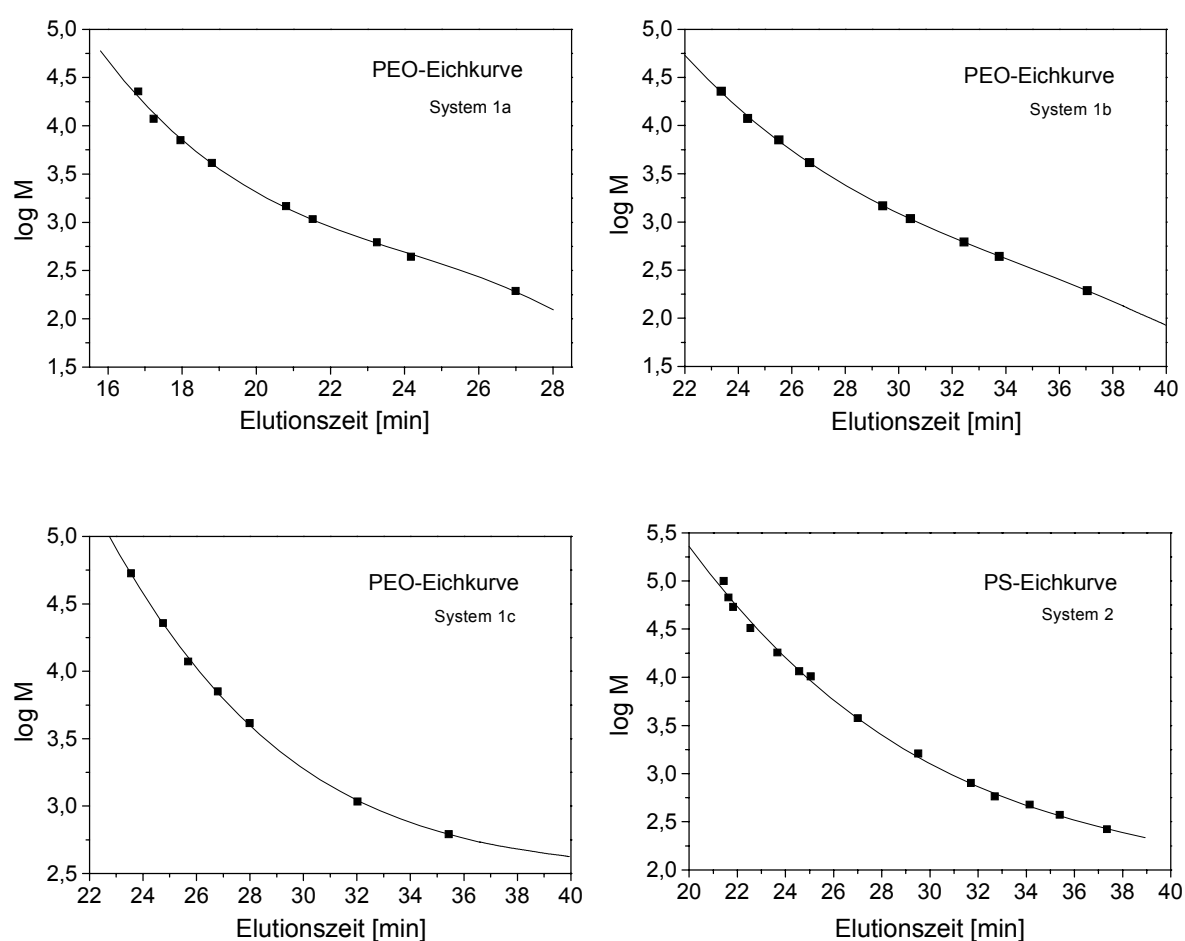
## **8.2.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)**

Die GPC-Messungen wurden an **vier Systemen** der Firma WATERS durchgeführt:

**System 1a, 1b und 1c:** Die GPC-Anlage besteht aus einer HPLC-Pumpe (WATERS 510) sowie einem RI-Detektor (WATERS 410). Die Trennung erfolgte am Oligomersäulensatz an drei bzw. vier hintereinander geschalteten, mit vernetztem Polystyrol gefüllten Säulen (WATERS Ultrastyrigel HR; 2, 3, 4 Å (System 1a) bzw. 0,1, 0,5, 2, 3 Å ohne Vorsäule (System 1b) sowie mit Vorsäule (System 1c)). Als Elutionsmittel diente entgastes und filtrierte Chloroform (HPLC-Qualität, Aldrich; Flußrate 1ml/min) bei 25°C und die Probenkonzentration betrug 10mg/ml. Die Eichung der Anlage erfolgte mit Poly(ethylenoxid)standards (Abb. 8.1). Als Referenzsubstanz wurde Hexylbenzol (M = 162g/mol) verwendet.

**System 2:** Die GPC-Anlage besteht aus einer HPLC-Pumpe (WATERS 515) sowie einem RI-Detektor (WATERS 410). Die Trennung erfolgte am Oligomersäulensatz an vier hintereinander geschalteten, mit vernetztem Polystyrol gefüllten Säulen (WATERS Ultrastyrigel HR; 0,5, 1, 2, 3 Å). Als Elutionsmittel diente entgastes und filtriertes THF (HPLC-Qualität, Aldrich; Flußrate 1ml/min) bei 25°C und die Probenkonzentration betrug 10mg/ml. Die Eichung der Anlage erfolgte mit Poly(styrol)standards (Abb. 8.1). Als Referenzsubstanz wurde Hexylbenzol ( $M = 162\text{g/mol}$ ) verwendet.

Die verwendeten Eichkurven sind in Abb. 8.1 dargestellt.



**Abb. 8.1:** GPC-Eichkurven der verwendeten Systeme: PEO-Eichkurve (System 1a), PEO-Eichkurve (System 1b), und PS-Eichkurve (System 2)

### 8.2.5 Statische Oberflächenspannungsmessung

Die Messung der statischen Oberflächenspannung erfolgte mit einem K12 Tensiometer der Firma Krüss nach der Wilhelmy-Platten-Methode [60,61] bei 25°C in demineralisiertem Wasser bzw. der Polyolmischung (Zusammensetzung siehe Tab. 6.13 in Kap. 6.2.1). Es wurden zwei Vorgehensweisen verwendet:

**Methode 1:** Es wurden vier Stammlösungen der zu untersuchenden Substanz in dem entsprechenden Lösungsmittel hergestellt ( $c_1 - c_4 = \text{ca. } 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} - 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ), mit welchen sukzessiv die Ausgangskonzentration  $c_0 = 0 \text{ mol/l}$  der Messlösung (Ausgangsvolumen:  $V_0 = 50 \text{ ml}$ ) unter Rühren erhöht wurde. Die Aufnahme der Meßwerte erfolgte nach einer durchschnittlichen Wartezeit von 1min nach Zugabe der Stammlösung.

**Methode 2:** Es wurden direkt Lösungen mit den entsprechenden Konzentrationen der zu untersuchenden Substanz in dem jeweiligen Lösungsmittel hergestellt, bei welchen die Messung der Oberflächenspannung durchgeführt wurde.

### 8.2.6 Fluoreszenz-Spektroskopie (Bestimmung der CMC)

Die Fluoreszenz-Messungen wurden mittels eines PERKIN ELMER Luminescence Spectrometers LS50B durchgeführt. Die Schlitzweite betrug 2,5mm. Die Spektren wurden mit einer Scangeschwindigkeit von 90nm/s bei einer Anregungswellenlänge von 336nm und 25°C aufgenommen. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in hochreinem Millipore™ Wasser (MilliQ; 18,2MΩ) gelöst. Ausgehend von dieser Stammlösung (ungefähr  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  bzw. 30-50g/l) wurden in Fluoreszenzquarzküvetten verdünnte Lösungen hergestellt und mit jeweils 5µl einer 0,2mM Lösung von Pyren in Aceton (HPLC-Qualität, Aldrich) versetzt, so daß die Konzentration von Pyren bei ca.  $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  lag (Sättigungskonzentration von Pyren in Wasser).

### 8.2.7 Dynamische Oberflächenspannungsmessung

Die dynamischen Oberflächenspannungsmessungen wurden bei der Bayer AG (Leverkusen) mit einem DSA10 Tensiometer der Firma Krüss nach der Methode des hängenden Tropfens bei 25°C aufgenommen. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in Millipore™ Wasser bzw. in einer Hartschaumpolyolformulierung gelöst und bei bestimmten Konzentrationen ( $c = 1 \cdot \text{cmc}$ ,  $10 \cdot \text{cmc}$  und  $14 \text{ g/l}$  für Messungen in Wasser bzw.  $10$  und  $14 \text{ g/l}$  für Messungen in der Hartschaumpolyolformulierung) vermessen.

## 8.2.8 Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart unter Verwendung eines Jeol 2000 FX Transmissionselektronenmikroskops durchgeführt. Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Es wurde eine 0,1Gew.-%ige Lösung der zu untersuchenden Substanz in hochreinem Millipore™ Wasser (MilliQ; 18,2MΩ) hergestellt. Ein mit einem Lacey-Kohlefilm-beschichtetes Kupfernetzchen (3,05mm, 300mesh, Firma Plannet GmbH) wurde mit einem Tropfen der Polymerlösung, welcher sich auf einem Objektträger befindet, in Kontakt gebracht, so daß ein dünner Flüssigkeitsfilm übertragen wird (Monolagenpräparation). Eventuell überschüssige Flüssigkeit konnte anschließend auf ein Zellstofftuch ablaufen. Der auf das Kupfernetzchen übertragene Polymerfilm wurde bei Raumtemperatur getrocknet.

## 8.2.9 Schub-Flächen-Diagramme

Die Schub-Flächen-Diagramme wurden mit einer LAUDA FW 2 Filmwaage bei 25°C aufgenommen. Als Subphase wurde hochreines Millipore™ Wasser (MilliQ; 18,2MΩ) verwendet. Die zum Spreiten verwendeten Chloroformlösungen (HPLC-Qualität, Aldrich) der filmbildenden Substanzen wiesen Konzentrationen von 0,3 bis  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l bis auf. Die über eine Spritze auf die Wasseroberfläche aufgegebene Menge betrug zwischen 10 und 20 µl. Es wurde ungefähr 30s gewartet bis das organische Lösungsmittel verdampft war und die Messung bei einer Kompressionsgeschwindigkeit von  $30 \text{cm}^2/\text{min}^{-1}$  gestartet wurde.

## 8.2.10 Schäumexperimente

Die Schäumexperimente wurden bei der Bayer AG (Dormagen) durchgeführt.

### **Freischäume zur Untersuchung der Stabilisatorwirksamkeit:**

Um die Wirksamkeit der zu untersuchenden Stabilisatorsysteme im Schaumprozeß zu untersuchen, wurden Päckchenschäume bzw. Freischäume hergestellt, Prüfkörper (1,5cm Dicke) herausgeschnitten und diese optisch hinsichtlich des Zellbilds beurteilt [31]. In einen Becher wurden 100g der Hartschaumpolyolformulierung, in welcher bereits alle weiteren Additive enthalten waren, eingewogen. Die entsprechende Menge des zu untersuchenden Stabilisators wurde hinzugegeben und in die Formulierung eingerührt (10s, 500-200U/min).

Anschließend wurde das Treibmittel (c-Pentan) zugegeben und der Ansatz homogenisiert (4000U/min). Die auf 20°C temperierte Isocyanatkomponente wurde bei 1000U/min und mit einer Rührzeit von 6s in die Polyolkomponente eingerührt und die Mischung in ein Papierpäckchen gegossen. Die Schäume wurden über Nacht ausgekühlt und am nächsten Tage zu den Prüfkörpern zugeschnitten und bezüglich des Zellbilds klassifiziert.

**Verdichtete Schäume zur Bestimmung des Zelldurchmessers:**

Die Schaumformulierung wurde wie für ein Freischaumpäckchen hergestellt. Eine definierte Masse der Mischung der Schaumformulierung wurde in ein Päckchen gegeben, welches sich in einer Metallform befindet. Die Metallform wurde verschlossen und der verdichtete Schaum nach zehn Minuten entnommen. Da die gesamte Vorrichtung sich auf einer Waage befindet, kann man anhand der ermittelten Masse des Schaumes die Formteildichte berechnen. Die Schäume wurden über Nacht ausgekühlt und am nächsten Tage zu den Prüfkörpern (400-500µm, entspricht ungefähr einer Zelldicke) zugeschnitten. Der Durchmesser der Zellfenster wurde unter Annahme der Zellgeometrie eines Dodekaeders über eine lichtmikroskopische Bildanalyse ermittelt.

## 8.3 Beschreibung der Versuche

Die Abfolge der Versuchsbeschreibungen entspricht der Abfolge im Synthesen-Teil.

### 8.3.1 Synthese der Fluor-Blocksysteme über die 2-Schritt-Synthese

#### 8.3.1.1 Monoisocyanat MI5000

##### Ansatz:

Poly(ethylenoxid)5000-

monomethylether (**PEO5000**) 3g (0,60mmol) M = 5000g/mol

Isophorondiisocyanat (**IPDI**) 6,36ml (6,667g; 30,00mmol) M = 222,29g/mol;  $\delta = 1,05\text{g/ml}$

THF 50ml

##### Durchführung:

Die gesamte Reaktion als auch die Aufarbeitung wurde unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mit Schutzgastechnik durchgeführt.

In einem gut ausgeheizten 100ml-Schlenkkolben wurde das **PEO5000** bei 65°C im Hochvakuum ( $p \sim 3 \cdot 10^{-3}\text{mbar}$ ) über Nacht unter Rühren getrocknet und nach Abkühlung auf RT in absolutem THF gelöst. Anschließend wurde Isophorondiisocyanat **IPDI** zugegeben und die klare Lösung bei 45°C für 2, 4 bzw. 6 Tage gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Eiskühlung in 1400ml absolutem Petrolether gefällt, der farblose Feststoff durch Abpipettieren der überstehenden Lösung isoliert, mit 50ml absolutem Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde noch zweimal durch Fällung gereinigt, indem es jeweils in 50ml absolutem THF aufgenommen, erneut in 1400ml absolutem Petrolether gefällt und im Hochvakuum getrocknet wurde. Auf diese Weise erhielt man 2,9g eines farblosen Feststoffs, der neben der gewünschten Zielverbindung **MI5000** noch unumgesetztes **PEO5000** enthielt, das nicht weiter abgetrennt wurde (die Daten zur spektroskopischen Untersuchung des Umsatzes sind dem Synthesen-Teil zu entnehmen, siehe Kap. 4.1.1.1).

**Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.79 (d, 1H); 4.21 (t, 2H); 3.65 (s, 452H); 2.94 (s, 2H);  
1.71 (bs, 2H); 1.23-0.85 (m, 13H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 156.0; 123,9; 72.3; 70.9; 70.0; 64.2; 59.4; 55.3; 47.4; 46.6; 44.4; 42.2;  
36.8; 35.4; 32.2; 27.9; 23.6

IR (NaCl-Platte): 2260 (-NCO); 1710 (C=O, Urethangruppe); 1530 (NH, Urethangruppe);  
1100 (C-O-C, Polyether) cm<sup>-1</sup>

**8.3.1.2 PEO5000me****Ansatz:**

**MI5000** 100mg (0,019mmol) M = 5222,29g/mol  
Methanol 20ml

**Durchführung:**

In einem gut ausgeheizten 50ml-Schlenkkolben wurde das Monoisocyanat **MI5000** in absolutem Methanol gelöst und für 69h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde nach beendeter Reaktion zu einem farblosen Feststoff eingengt, der neben der gewünschten Zielverbindung **PEO5000me** noch unumgesetztes **PEO5000** aus der Vorstufe des **MI5000** enthielt, das nicht weiter abgetrennt wurde. Es wurde keine Ausbeute bestimmt.

**Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.14 (bt, 1H), 4.82 (d, 1H); 4.21 (t, 2H); 3.65 (s, 455H); 2.94 (s, 2H);  
1.71 (bs, 2H); 1.23-0.85 (m, 13H)

**8.3.1.3 PEO5000F<sub>17</sub>****Ansatz:**

**MI5000** 1g (0,19mmol) M = 5222,29g/mol  
1H,1H,2H,2H-perfluoro- 0,441g (0,95mmol) M = 464,12g/mol  
decan-1-ol (F<sub>17</sub>OH)  
Dibutylzinndiacetat (**DBTA**) 1 Tropfen M = 351,01g/mol, δ = 1,32g/ml  
THF 60ml



**Durchführung:**

Die gesamte Reaktion wurde unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mit Schutzgastechnik durchgeführt.

In einem gut ausgeheizten 100ml-Schlenkkolben wurde 1H,1H,2H,2H-perfluorodecan-1-ol bei Raumtemperatur im Hochvakuum ( $p \sim 3 \cdot 10^{-3}$  mbar) über Nacht unter Rühren getrocknet und in absolutem THF gelöst. Anschließend wurde das Monoisocyanat **MI5000** und die Katalysatorkomponente zugegeben und die klare Lösung 48h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 1000ml Diethylether gefällt, der farblose Feststoff mittels Zentrifugieren abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde noch weitere zweimal durch Fällung gereinigt, indem es jeweils in 40ml THF aufgenommen, erneut in 1000ml Diethylether gefällt und im Hochvakuum getrocknet wurde. Auf diese Weise erhielt man 0,96g eines farblosen Feststoffs, der neben der gewünschten Zielverbindung **PEO5000Rf<sub>17</sub>** noch unumgesetztes **PEO5000** aus der Vorstufe des **MI5000** enthielt, das nicht weiter abgetrennt wurde (die Daten zur spektroskopischen Untersuchung des Produktes sind dem Synthesen-Teil zu entnehmen, siehe Kap. 4.1.1.1).

**Charakterisierung:**

Die spektroskopischen Daten zur Charakterisierung der Zielverbindung **PEO5000Rf<sub>17</sub>** (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>19</sup>F-NMR) sind dem Kap. 8.3.2.1 zu entnehmen (dort konnte **PEO5000Rf<sub>17</sub>** in sehr guter Ausbeute über die One-Pot-Synthese synthetisiert werden).

### 8.3.2 Synthese der Fluor-Blocksysteme über One-Pot-Synthese

Zunächst werden allgemeine Arbeitsvorschriften für die Synthese und die Aufreinigung der amphipolaren Copolymere gegeben, da sämtliche Zielverbindungen auf dieselbe Methode hergestellt und auch gereinigt wurden. Auf Einzelheiten bezüglich der Synthese und der Reinigung wird in den folgenden Kapiteln der einzelnen Verbindungen hingewiesen.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1: One-Pot-Synthese**

Die gesamte Reaktion wurde unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mit Schutzgastechnik durchgeführt.

**Stufe 1:**

In einem gut ausgeheizten 500ml-Schlenkkolben wurde der Polyether bei der entsprechenden Temperatur im Hochvakuum ( $p \sim 3 \cdot 10^{-3}$  mbar) über Nacht unter Rühren getrocknet und nach Abkühlung auf RT in absolutem THF unter Erwärmen gelöst. Anschließend wurde in die abgekühlte Lösung zuerst der Katalysator Dibutylzinn-dilaurat (**DBTL**) und dann Isophorondiisocyanat (**IPDI**) unter Rühren zugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei der entsprechenden Temperatur für 48 Stunden gerührt.

**Stufe 2:**

In einem gut ausgeheizten 500ml-Schlenkkolben wurde der Fluoralkohol 1H,1H,2H,2H-perfluorodecan-1-ol (**F<sub>17</sub>OH**) bei Raumtemperatur im Hochvakuum ( $p \sim 3 \cdot 10^{-3}$  mbar) über Nacht unter Rühren getrocknet bzw. 1H,1H,2H,2H-perfluorooctan-1-ol (**F<sub>13</sub>OH**) unter denselben Bedingungen für fünf Stunden. Die abgekühlte Reaktionslösung der ersten Stufe wird unter Rühren dem getrockneten Fluoralkohol zugeben und die klare Lösung bei RT für 60 Stunden gerührt.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2: Reinigung****Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2a: Reinigung über Fällung**

Die Reaktionslösung aus der Stufe 2 wurde unter Rühren und Kühlung bzw. RT in die 25-fache Menge des entsprechenden Fällmittels eingetropft, der farblose Feststoff durch Filtration abgetrennt, mit dem Fällungsmittel gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde noch weitere zwei- bis sechsmal durch Fällung gereinigt, indem es jeweils in THF unter Erwärmen aufgenommen und erneut im Fällungsmittel gefällt wurde. Nach Trocknung im Hochvakuum erhielt man die entsprechenden Produkte als farblose Feststoffe.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2b: Reinigung über Chromatographie mit Kieselgel**

Die Reaktionslösung aus der Stufe 2 wurde zur Trockene eingengt, 10g des Rückstandes in 140ml Chloroform gelöst und zusammen mit 70g Kieselgel wiederum zur Trockene eingengt. Zur Abtrennung der Verunreinigungen wurde dieser Rückstand zunächst zehnmal mit 250ml des Lösungsmittelgemischs Cyclohexan/Essigsäureethylester im entsprechenden Verhältnis extrahiert. Durch anschließende 10-fache Extraktion mit 120ml Methanol erhielt man das Produkt. Die vereinigten methanolischen Phasen wurden zu einem trüben, hellgelben Öl eingengt, welches in 150ml Chloroform aufgenommen und über eine mit Celite befüllte Fritte filtriert wurde. Nach Einengung des Lösungsmittels wurde die Zielverbindung als klares, hellgelbes Öl erhalten.

### 8.3.2.1 PEO5000F<sub>17</sub> und PEO5000F<sub>13</sub>

#### Ansatz:

<b>PEO5000</b>	10g ( 2mmol)	M = 5000g/mol
<b>IPDI</b>	0,85 ml (0,889g; 4mmol)	M = 222,29g/mol, $\delta = 1,049\text{g/ml}$
Dibutylzinndilaurat ( <b>DBTL</b> )	9 $\mu\text{l}$ (9,47mg; 0,015mmol)	M = 631,56g/mol, $\delta = 1,066\text{g/ml}$
THF	200ml	
<b>F<sub>17</sub>OH</b> bzw.	5,57g (12mmol)	M = 464,12g/mol
<b>F<sub>13</sub>OH</b>	2,6ml (4,37g; 12mmol)	M = 364,12g/mol, $\delta = 1,68\text{g/l}$

#### Durchführung:

Die Synthese erfolgte gemäß **AAV1** mit folgenden Parametern:

Temperatur zur Trocknung des **PEO5000**: 65°C

Reaktionstemperatur der Stufe 1: RT

Die Reinigung wurde gemäß **AAV2a** mit Diethylether:Petrolether = 1:1 als Fällungsmittel bei RT durchgeführt.

Ausbeute: 10,8g (95% d.Th.) für **PEO5000F<sub>17</sub>**  
10,28g (92% d.Th.) für **PEO5000F<sub>13</sub>**

#### Charakterisierung:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.96 (bt, 1H), 4.71 (bd, 1H); 4.37 (bt, 2H), 4.20 (bs, 2H);  
3.65 (bs, 452H); 2.94 (m, 2H); 2.47 (bm, 2H); 1.71 (bm, 2H);  
1.23-0.85 (m, 13H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 156.6; 156.0; 72.3; 70.9; 70.0; 64.2; 59.4; 57.1; 55.3; 47.4; 46.6;  
45.0; 42.2; 36.8; 35.4; 31.2; 32.2; 28.0; 23.5

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD): -81.01 (t, 3F); -113.64 (s, 2F); -121.39 (s, 6F bei PEO5000F<sub>17</sub>)  
bzw. -121.95 (s, 2F bei PEO5000F<sub>13</sub>); -122.75 (s, 2F); -123.61  
(s, 2F); -126.20 (s, 2F)

### 8.3.2.2 PEO2000F<sub>17</sub> und PEO2000F<sub>13</sub>

#### Ansatz:

<b>PEO2000</b>	15g ( 7,5mmol)	M = 2000g/mol
<b>IPDI</b>	3,18 ml (3,334g; 15mmol)	M = 222,29g/mol, $\delta = 1,049\text{g/ml}$
<b>DBTL</b>	33 $\mu\text{l}$ (35,5mg; 0,056mmol)	M = 631,56g/mol, $\delta = 1,066\text{g/ml}$
<b>THF</b>	300ml	
<b>F<sub>17</sub>OH bzw.</b>	20,89g (45mmol)	M = 464,12g/mol
<b>F<sub>13</sub>OH</b>	9,8ml (16,39g; 45mmol)	M = 364,12g/mol, $\delta = 1,68\text{g/l}$

#### Durchführung:

Die Synthese erfolgte gemäß **AAV1** mit folgenden Parametern:

Temperatur zur Trocknung des **PEO2000**: 58°C

Reaktionstemperatur der Stufe 1: RT

Die Reinigung wurde gemäß **AAV2a** mit Diethylether:Petrolether = 1:4 als Fällungsmittel bei RT durchgeführt.

**Ausbeute:** 17,73g (88% d.Th.) für **PEO2000F<sub>17</sub>**  
17,46g (90% d.Th.) für **PEO2000F<sub>13</sub>**

#### Charakterisierung:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.89 (bt, 1H), 4.67 (bd, 1H); 4.36 (bt, 2H), 4.20 (bs, 2H);  
3.65 (bs, 180H); 2.93 (m, 2H); 2.44 (bm, 2H); 1.71 (bm, 2H);  
1.23-0.85 (m, 13H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 156.6; 156.0; 72.3; 70.9; 70.0; 64.2; 59.4; 57.2; 55.3; 47.3; 46.6;  
45.0; 42.2; 36.8; 35.4; 32.2; 31.2; 28.0; 23.5

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>/ CD<sub>3</sub>OD): -81.00 (t, 3F); -113.69 (s, 2F); -121.95 (s, 6F bei PEO2000F<sub>17</sub>  
bzw. 2F bei PEO2000F<sub>13</sub>); -122.79 (s, 2F); -123.65 (s, 2F); -  
126.25 (s, 2F)

### 8.3.2.3 PEO900F<sub>17</sub> und PEO900F<sub>13</sub>

#### Ansatz:

PEO900	11g ( 12,22mmol)	M = 900g/mol
IPDI	5,2 ml (5,434g; 24,44mmol)	M = 222,29g/mol, $\delta = 1,049\text{g/ml}$
DBTL	54 $\mu\text{l}$ (57,8mg; 0,092mmol)	M = 631,56g/mol, $\delta = 1,066\text{g/ml}$
THF	220ml	
F <sub>17</sub> OH bzw.	34,03g (73,32mmol)	M = 464,12g/mol
F <sub>13</sub> OH	15,9ml (26,70g; 73,32mmol)	M = 364,12g/mol, $\delta = 1,68\text{g/l}$

#### Durchführung:

Die Synthese erfolgte gemäß **AAV1** mit folgenden Parametern:

Temperatur zur Trocknung des **PEO900**: 35°C

Reaktionstemperatur der Stufe 1: RT

Die Reinigung wurde gemäß **AAV2a** mit Diethylether:Petrolether = 1:5 als Fällungsmittel unter Kühlung mit einem Isopropanol/Trockeneis-Bad (für **PEO900F<sub>17</sub>**) bzw. unter Eiskühlung (für **PEO900F<sub>13</sub>**) durchgeführt.

Ausbeute: 8,53g (44% d.Th.) für **PEO900F<sub>17</sub>**  
11,99g (66% d.Th.) für **PEO900F<sub>13</sub>**

#### Charakterisierung:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.87 (bt, 1H), 4.64 (bd, 1H); 4.37 (t, 2H), 4.20 (bs, 2H);  
3.65 (bs, 82H); 3.46 (t, 2H); 2.93 (m, 2H); 2.46 (bm, 2H);  
1.71 (bm, 2H); 1.57 (m, 2H); 1.37 (m, 2H); 1.23-0.85 (m, 16H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 156.2; 155.6; 71.2; 70.6; 70.1; 69.6; 63.8; 59.4; 56.8; 54.9; 47.0;  
46.2; 44.6; 41.9; 36.4; 35.0; 31.8; 31.7; 30.9; 27.6; 23.2; 19.3;  
14.0

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>/ CD<sub>3</sub>OD): -81.04 (t, 3F); -113.66 (s, 2F); -121.92 (s, 6F bei PEO900F<sub>17</sub>  
bzw. 2F bei PEO900F<sub>13</sub>); -122.91 (s, 2F); -123.64 (s, 2F);  
-126.24 (s, 2F)

### 8.3.2.4 PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>17</sub> und PE<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>2000F<sub>13</sub>

#### Ansatz:

PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000	10g (5mmol)	M = 2000g/mol
IPDI	2,12 ml (2,223g; 10mmol)	M = 222,29g/mol, $\delta = 1,049\text{g/ml}$
DBTL	22 $\mu\text{l}$ (23,7mg; 0,038mmol)	M = 631,56g/mol, $\delta = 1,066\text{g/ml}$
THF	200ml	
F <sub>17</sub> OH bzw.	13,92g (30mmol)	M = 464,12g/mol
F <sub>13</sub> OH	6,5ml (10,92g; 30mmol)	M = 364,12g/mol, $\delta = 1,68\text{g/l}$

#### Durchführung:

Die Synthese erfolgte gemäß **AAV1** mit folgenden Parametern:

Temperatur zur Trocknung des PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000:	50°C
Reaktionstemperatur der Stufe 1:	40°C

#### **gereinigte Verbindungen:**

Die Reinigung wurde gemäß **AAV2a** mit Diethylether:Petrolether = 1:4 als Fällungsmittel unter Eiskühlung durchgeführt.

#### **ungereinigte Verbindungen:**

Die Reaktionsmischung wurde zu einer farblosen, sehr hochviskosen Masse eingengt und im Hochvakuum getrocknet.

<b><u>Ausbeute:</u></b>	12,36g (92% d.Th.) für gereinigtes PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>17</sub>
	11,25g (87% d.Th.) für gereinigtes PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>
	22,22g (96 Gew.-%) für ungereinigtes PE <sub>90</sub> PO <sub>10</sub> 2000F <sub>13</sub>

#### Charakterisierung:

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	<b>gereinigt:</b> 4.89 (bt, 1H), 4.57 (bd, 1H); 4.37 (t, 2H); 3.65-3.43 (m, 174H); 2.93 (m, 2H); 2.46 (bm, 2H); 1.71 (bm, 2H); 1.57 (m, 2H); 1.37 (m, 2H); 1.24-0.84 (m, 28H)
	<b>ungereinigt:</b> 4.88 (bm), 4.56 (bd); 4.37 (t); 3.95 (m); 3.65-3.43 (m, 174H); 2.93 (m); 2.47-2.32 (bm); 1.71 (bm); 1.57 (m, 2H); 1.37 (m, 2H); 1.24-0.84 (m)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 156.6; 155.8; 124.8-108.9; 75.8-75.4; 74.2; 73.8; 72.4-72.3; 71.6; 71.2; 71.0; 70.5; 57.1; 55.4; 47.4; 46.7; 44.9; 42.3; 36.8; 35.5; 32.3; 32.1; 31.2; 28.0; 23.6; 19.7; 17.8-17.5; 14.4

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ): -81.04 (t, 3F); -113.70 (s, 2F); -121.96 (s, 6F bei  $\text{PE}_{90}\text{PO}_{10}2000\text{F}_{17}$  bzw. 2F bei  $\text{PE}_{90}\text{PO}_{10}2000\text{F}_{13}$ ); -122.93 (s, 2F); -123.69 (s, 2F); -126.27 (s, 2F)

### 8.3.2.5 $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}1900\text{F}_{13}$

#### Ansatz:

$\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}1900$	10g (5,26mmol)	M = 1900g/mol
IPDI	2,2 ml (2,338g; 10,52mmol)	M = 222,29g/mol, $\delta = 1,049\text{g/ml}$
DBTL	24 $\mu\text{l}$ (25,3mg; 0,04mmol)	M = 631,56g/mol, $\delta = 1,066\text{g/ml}$
THF	180ml	
$\text{F}_{13}\text{OH}$	6,8ml (11,49g; 31,56mmol)	M = 364,12g/mol, $\delta = 1,68\text{g/l}$

#### Durchführung:

Die Synthese erfolgte gemäß **AAV1** mit folgenden Parametern:

Temperatur zur Trocknung des $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}1900$ :	45°C
Reaktionstemperatur der Stufe 1:	RT

#### **gereinigte Verbindungen:**

Die Reinigung wurde gemäß **AAV2b** mit Cyclohexan:Essigsäureethylester = 1:2 im ersten Extraktionsschritt durchgeführt.

#### **ungereinigte Verbindungen:**

Die Reaktionsmischung wurde zu einer farblosen, sehr hochviskosen Masse eingengt und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 11,1g (85% d.Th.) für gereinigtes  $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}1900\text{F}_{13}$   
22,6g (95 Gew.-%) für ungereinigtes  $\text{PO}_{25}\text{PE}_{75}1900\text{F}_{13}$

**Charakterisierung:**

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	<b>gereinigt:</b> 4.90 (bt, 1H), 4.68 (bd, 1H); 4.37 (t, 2H); 4.20 (bs, 2H); 3.65-3.41 (m, 155H); 2.93 (m, 2H); 2.46 (bm, 2H); 1.71 (bm, 2H); 1.57 (m, 2H); 1.38 (m, 2H); 1.24-0.85 (m, 41H) <b>ungereinigt:</b> 4.83 (bm), 4.65 (bs); 4.53 (bd); 4.37 (t); 4.20 (bs, 2H); 4.00 (t); 3.65-3.43 (m, 155H); 2.93 (m); 2.47-2.32 (m); 1.71 (bm); 1.57 (m, 2H); 1.37 (m, 2H); 1.24-0.89 (m)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	156.2; 155.6; 75.5-75.0; 73.3; 72.8; 71.2; 70.80; 70.75; 70.5; 70.1; 69.6; 68.6; 68.5; 63.7; 56.8; 54.9; 46.9; 46.2; 44.6; 41.8; 36.4; 35.0; 31.8; 31.7; 30.8; 27.6; 23.1; 19.3; 17.5-17.1; 13.9
$^{19}\text{F-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ):	-81.04 (t, 3F); -113.70 (s, 2F); -121.92 (s, 2F); -122.93 (s, 2F); -123.69 (s, 2F); -126.24 (s, 2F)

**8.3.2.6 PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900 F<sub>13</sub>****Ansatz:**

<b>PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900</b>	10g (5,26mmol)	M = 1900g/mol
<b>IPDI</b>	2,2 ml (2,338g; 10,52mmol)	M = 222,29g/mol, $\delta = 1,049\text{g/ml}$
<b>DBTL</b>	24 $\mu\text{l}$ (25,3mg; 0,04mmol)	M = 631,56g/mol, $\delta = 1,066\text{g/ml}$
<b>THF</b>	180ml	
<b>F<sub>13</sub>OH</b>	6,8ml (11,49g; 31,56mmol)	M = 364,12g/mol, $\delta = 1,68\text{g/l}$

**Durchführung:**

Die Synthese erfolgte gemäß AAV1 mit folgenden Parametern:

Temperatur zur Trocknung des <b>PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900</b> :	45°C
Reaktionstemperatur der Stufe 1:	RT

**gereinigte Verbindungen:**

Die Reinigung wurde gemäß AAV2b mit Cyclohexan:Essigsäureethylester = 1:2 im ersten Extraktionsschritt durchgeführt.

**ungereinigte Verbindungen:**

Die Reaktionsmischung wurde zu einer farblosen, sehr hochviskosen Masse eingengt und im Hochvakuum getrocknet.



**Ausbeute:** 11,1g (85% d.Th.) für gereinigtes **PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900F<sub>13</sub>**  
 22,4g (94 Gew.-%) für ungereinigtes **PO<sub>50</sub>PE<sub>50</sub>1900F<sub>13</sub>**

**Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **gereinigt:** 4.86 (bt, 1H), 4.65 (bd, 1H); 4.37 (t, 2H); 4.20 (bs, 2H); 3.65-3.40 (m, 145H); 2.93 (m, 2H); 2.46 (bm, 2H); 1.71 (bm, 2H); 1.57 (m, 2H); 1.38 (m, 2H); 1.24-0.85 (m, 67H)

**ungereinigt:** 4.87 (bm), 4.67 (bd); 4.58 (bd); 4.37 (t); 4.20 (bs, 2H); 3.99 (t); 3.65-3.40 (m, 145H); 2.93 (m); 2.47-2.32 (m); 1.71 (bm); 1.57 (m, 2H); 1.37 (m, 2H); 1.24-0.89 (m)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 156.2; 155.6; 75.5-75.0; 73.3; 72.8; 71.2; 70.80; 70.76; 70.5; 70.1; 69.6; 63.7; 56.8; 54.9; 46.9; 46.2; 44.6; 41.8; 36.4; 35.0; 31.8; 31.7; 30.8; 27.6; 23.1; 19.3; 17.5-17.1; 13.9

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>/ CD<sub>3</sub>OD): -81.00 (t, 3F); -113.69 (s, 2F); -121.95 (s, 2F); -122.91 (s, 2F); -123.64 (s, 2F); -126.24 (s, 2F)

**8.3.2.7 PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000 F<sub>13</sub>**

**Ansatz:**

<b>PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000</b>	10g (5mmol)	M = 2000g/mol
<b>IPDI</b>	2,1ml (2,223g; 10mmol)	M = 222,29g/mol, δ = 1,049g/ml
<b>DBTL</b>	22µl (23,7mg; 0,038mmol)	M = 631,56g/mol, δ = 1,066g/ml
<b>THF</b>	180ml	
<b>F<sub>13</sub>OH</b>	6,5ml (10,92g; 30mmol)	M = 364,12g/mol, δ = 1,68g/l

**Durchführung:**

Die Synthese erfolgte gemäß AAV1 mit folgenden Parametern:

Temperatur zur Trocknung des <b>PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000</b> :	45°C
Reaktionstemperatur der Stufe 1:	RT

**gereinigte Verbindungen:**

Die Reinigung wurde gemäß AAV2b mit Cyclohexan:Essigsäureethylester = 2:1 im ersten Extraktionsschritt durchgeführt.

**ungereinigte Verbindungen:**

Die Reaktionsmischung wurde zu einer farblosen, sehr hochviskosen Masse eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 11,0g (85% d.Th.) für gereinigtes **PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000F<sub>13</sub>**  
22,5g (97 Gew.-%) für ungereinigtes **PO<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>2000F<sub>13</sub>**

**Charakterisierung:**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **gereinigt:** 4.86 (bt, 1H), 4.65 (bd, 1H); 4.37 (t, 2H); 4.20 (bs, 2H); 3.65-3.39 (m, 142H); 2.93 (m, 2H); 2.46 (bm, 2H); 1.71 (bm, 2H); 1.57 (m, 2H); 1.38 (m, 2H); 1.24-0.85 (m, 96H)  
**ungereinigt:** 4.85 (bm), 4.67 (bd); 4.56 (bd); 4.37 (t); 4.20 (bt, 2H); 4.00 (t); 3.65-3.39 (m, 142H); 2.93 (m); 2.47-2.32 (m); 1.71 (bm); 1.57 (m, 2H); 1.37 (m, 2H); 1.24-0.88 (m)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 156.2; 155.6; 75.5-75.0; 73.4; 72.9; 71.2; 70.83; 70.78; 70.6; 70.1; 69.6; 68.6; 68.5; 63.8; 56.8; 54.9; 47.0; 46.2; 44.6; 41.8; 36.4; 35.0; 31.8; 31.7; 30.8; 27.6; 23.1; 19.3; 17.5-17.1; 14.0

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>/ CD<sub>3</sub>OD): -81.00 (t, 3F); -113.69 (s, 2F); -121.95 (s, 2F); -122.91 (s, 2F); -123.64 (s, 2F); -126.24 (s, 2F)

### 8.3.3 Verunreinigungen

**Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3: Synthese der Verunreinigungen**

Die gesamte Reaktion wurde unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mit Schutzgastechnik durchgeführt.

In einem gut ausgeheizten 250ml-Schlenkkolben wurde 1H,1H,2H,2H-perfluorooctan-1-ol (**F<sub>13</sub>OH**) bei RT im Hochvakuum ( $p \sim 3 \cdot 10^{-3}$  mbar) über Nacht unter Rühren getrocknet. In einem weiteren gut ausgeheizten 250ml-Schlenkkolben wurde die genau abgewogene Menge

an Isophorondiisocyanat in absolutem THF gelöst und in den Reaktionskolben überführt. Nach Zugabe des Katalysators wurde die Reaktionslösung 48h bei 40°C gerührt und zur Trockene eingengt.

### 8.3.3.1 Mischung der Verunreinigungen

Die Mischung der Verunreinigungen setzt sich zusammen aus dem Fluoralkohol **F<sub>13</sub>OH** und dem fluorierten Bisurethan **Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI**. Die genaue Zusammensetzung ist dem Kap. 4.1.3.3 (Tab. 4.7) zu entnehmen.

#### Ansatz:

<b>IPDI</b>	2,1 ml (2,223g; 10mmol)	M = 222,29g/mol, $\delta$ = 1,049g/ml
<b>F<sub>13</sub>OH</b>	12,4ml (20,90g; 57,4mmol)	M = 364,12g/mol, $\delta$ = 1,68g/l
<b>DBTA</b>	40 $\mu$ l (0,05mg; 0,15mmol)	M = 351,01g/mol, $\delta$ = 1,32g/ml
<b>THF</b>	100ml	

#### Durchführung:

Die Synthese erfolgte gemäß AAV3.

Ausbeute: 22,7g (98 Gew.-%)

#### Charakterisierung:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.82 (bt, 1H), 4.54 (bd, 1H); 4.37 (m, 4H); 4.00 (m); 2.94 (m, 2H); 2.52-2.30 (m); 1.69 (m); 1.24-0.84 (m, 13H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 156.3; 155.1; 56.9; 124.8-103.5; 56.9, 55.3; 54.8; 47.0; 46.2; 44.8; 41.7; 36.5; 35.0; 33.9; 31.9; 30.9; 27.6; 23.2

### 8.3.3.2 Fluoriertes Bisurethan Bis(F<sub>13</sub>)-IPDI

#### Ansatz:

<b>IPDI</b>	3,2 ml (3,334g; 15mmol)	M = 222,29g/mol, $\delta$ = 1,049g/ml
<b>F<sub>13</sub>OH</b>	6,8ml (11,47g; 31,5mmol)	M = 364,12g/mol, $\delta$ = 1,68g/ml
<b>DBTL</b>	60 $\mu$ l (0,08mg; 0,23mmol)	M = 351,01g/mol, $\delta$ = 1,32g/ml
<b>THF</b>	100ml	

**Durchführung:**

Die Synthese erfolgte gemäß AAV3.

Der überschüssigen Fluoralkohol wurde bei 40°C im Hochvakuum ( $p \sim 3 \cdot 10^{-3}$  mbar) entfernt und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 14,1g (99% d.Th.)

**Charakterisierung:**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.84 (bt, 1H), 4.54 (bd, 1H); 4.37 (m, 4H); 2.94 (m, 2H); 2.46 (bm, 4H);  
1.72 (bm, 2H); 1.24-0.83 (m, 13H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 156.3; 155.1; 124.9-103.9; 56.9; 54.9; 47.0; 46.2; 44.8; 41.7; 36.4; 35.0;  
31.9; 30.9; 27.6; 23.2

**8.3.4 Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO****Ansätze:**

Mercaptoethanol ( <b>HOEtSH</b> ):	$M = 78,13 \text{ g/mol}$ , $\delta = 1,114 \text{ g/ml}$
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylmethacrylat ( <b>PfOMA</b> ):	$M = 432,14 \text{ g/mol}$ , $\delta = 1,496 \text{ g/ml}$
Poly(ethylenoxid)1000monomethylether- monomethacrylat ( <b>PEO-MA</b> )	$M = 1000 \text{ g/mol}$
Azo-bis-isobutyronitril ( <b>AIBN</b> ):	$M = 164,21 \text{ g/mol}$
Toluol	

**Durchführung:**

In einen gut ausgeheizten Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre den Ansätzen entsprechende Menge an entstabilisiertem 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylmethacrylat sowie entstabilisiertes PEO-Makromonomer, Mercaptoethanol und absolutes Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wurde durch dreimaliges Einfrieren in flüssigem Stickstoff, Evakuieren, Belüften mit Argon und anschließendes Auftauen entgast und 18h bei 70°C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wurde das Reaktionsgemisch in Petrolether unter Eiskühlung gefällt, der farblose Feststoff durch Filtration isoliert, mehrmals mit Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

### Ansätze für die Copolymerisation unter Variation der Reglerkonzentration

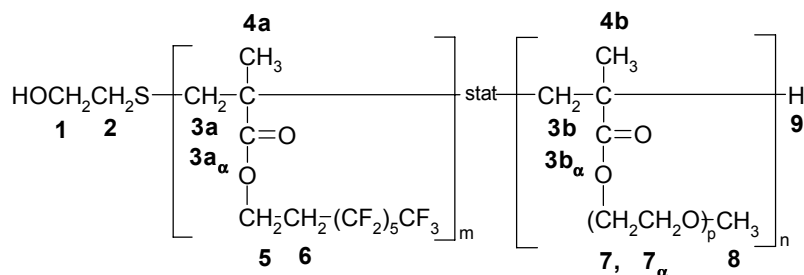
**Tab. 8.1:** Ansätze 1 bis 4 für die radikalische Copolymerisation von **PfOMA** und **PEO-MA** unter Variation des Verhältnisses der eingesetzten Regler- zu Gesamtmonomerkonzentration  $[S]/[M]$  bei konstantem Verhältnis von **PfOMA:PEO-MA** = 1:2, und mit 1mol% **AIBN**

Anstz-Nr.	HOEtSH		PfOMA	PEO-MA	AIBN	Toluol	Ausbeute
	[S]/[M]	Einwaage					
1	1/50	0,042ml (46,8mg; 0,6mmol)	2,9ml (4,32g; 10mmol)	20g (20mmol)	49,2mg (0,3mmol)	90ml	23,82g (98Gew.-%)
2	1/20	0,08ml (88,1mg; 1,13mmol)	2,2ml (3,24g; 7,5mmol)	15g (15mmol)	36,9mg (0,23mmol)	70ml	nicht bestimmt
3	1/10	0,16ml (176,2mg; 2,25mmol)	2,2ml (3,24g; 7,5mmol)	15g (15mmol)	36,9mg (0,23mmol)	70ml	17g (93Gew.-%)
4	1/2,5	0,63ml (704,7mg; 9mmol)	2,2ml (3,24g; 7,5mmol)	15g (15mmol)	36,9mg (0,23mmol)	70ml	nicht bestimmt

### Ansätze für die Copolymerisation unter Variation des Monomerenverhältnisses

**Tab. 8.2:** Ansätze für die radikalische Copolymerisation von **PfOMA** und **PEO-MA** unter Variation des Verhältnisses von **PfOMA:PEO-MA** bei konstanter Regler- zu Gesamtmonomerkonzentration  $[S]/[M] = 1/10$  und mit 1 mol% **AIBN**

Probe	HOEtSH	PfOMA: PEO-MA	PfOMA	PEO-MA	AIBN	Toluol	Aus- Beute
<b>G-7960</b> <b>(1:1,79)</b>	0,16ml (176,2mg; 2,25mmol)	1:2	2,2ml (3,24g; 7,5mmol)	15g (15mmol)	36,9mg (0,23mmol)	70ml	17g (93Gew.-%)
<b>G-6540</b> <b>(2,47:1)</b>	0,26ml (293,6mg; 3,75mmol)	2:1	7,2ml (10,8g; 25mmol)	12,5g (12,5mmol)	61,5mg (0,38mmol)	60ml	22,61g (97Gew.-%)

**Charakterisierung:**

**Abb. 8.2:** Strukturformel der Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO mit Angabe der Numerierung der H-Atome

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.23 (bm, H-5, H-7 $_{\alpha}$ ), 3.65 (bm, H-7, H-1); 3.38 (s, H-8); 2.45 (bm, H-2, H-3a $_{\alpha}$ , H-3b $_{\alpha}$ , H-9, H-6); 1.93 (bm. H-3a, H-3b); 1.25-0.87 (bm, H-4a, H-4b)

### 8.3.5 Siloxan-Kammpolymer

Das Siloxan-Kammpolymer PDMS-graft-Polyether ist kommerziell bei der Th. Goldschmidt AG (Essen) erhältlich. Die farblose Flüssigkeit wurde ohne Vorbehandlung für die Untersuchungen eingesetzt und über  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert.

**Charakterisierung:**

$^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,44 (s, 2Si), -21,72 (s, 46Si), -22,36 (5Si)

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Herstellung von PUR-Hartschäumen sind den Schaum stabilisierende Additive von entscheidender Bedeutung. Als Stabilisatoren für die PUR-Hartschaumherstellung werden heute nahezu ausschließlich Poly(dimethylsiloxan)-Poly(alkylenoxid)-Copolymere verwendet, welche in großer Auswahl zur Verfügung stehen. Allerdings liegen nur sehr ungenügende Kenntnisse über die Wirkungsweise der Siloxan-Stabilisatoren im Schaumprozeß sowie über die Zusammenhänge zwischen der Struktur des Additivs und dessen Wirkung bei der Schaumstabilisierung vor. Deshalb muß zur Zeit auf empirisch gewonnene Erkenntnisse zurückgegriffen werden, um diese Stabilisatorklasse weiterzuentwickeln. Da man jedoch durch diese Vorgehensweise mit den Siloxan-Stabilisatoren in Bezug auf viele Schaumeigenschaften (z.B. Zellstruktur) bereits nahe am physikalischen Optimum arbeitet, ist für eine kontinuierliche Anpassung der Stabilisatorsysteme an neue Anforderungen ein besseres Verständnis der grundlegenden Struktur-Wirkungs-Beziehung bei der Schaumbildung erforderlich.

Ziel dieser Arbeit war es daher, anhand von neuartigen Stabilisatorsystemen den Einfluß der Struktur auf die Eigenschaften der Stabilisatoren, nicht nur hinsichtlich der schaumstabilisierenden Eigenschaften, sondern auch im Hinblick auf das oberflächenphysikalische Verhalten, zu untersuchen. Dadurch sollte es möglich sein, mehr über die Zusammenhänge zwischen der Struktur des Additivs und dessen Wirkung bei der Schaumstabilisierung zu lernen sowie die beobachteten Auswirkungen der Additive bei der Schaumbildung mit bestimmten oberflächenphysikalischen Parametern zu korrelieren. Als eine neuartige Klasse von Schaumstabilisatoren sollten hierbei fluorhaltige amphipolare Polymere mit unterschiedlicher molekularer Architektur (Block- und Pfropfstruktur) in einer graduellen Abstufung des Verhältnisses von hydrophilen zu hydrophoben Bausteinen realisiert werden.

Die Synthese der fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Blockstruktur gelang durch die Fluorfunktionalisierung von Polyethern über eine schrittweise Addition eines Poly(alkylenoxid)-monoalkylethers sowie eines Fluoralkohols an Isophorondiisocyanat (IPDI). Dieser Syntheseweg ermöglichte nach dem Baukastenprinzip eine leichte und gezielte Variation des Verhältnisses hydrophil zu hydrophob und damit eine einfache und definierte Steuerung der Konstitution der Stabilisatormoleküle mit Blockstruktur (Polyether- $F_x$ ). Die ausgearbeitete Syntheseroute (One-Pot-Synthese) konnte in Bezug auf die Selektivität sowie Reaktivität des IPDI durch die Verwendung des Zinnkatalysators Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) im ersten Additionsschritt optimiert werden, so daß die fluorhaltigen amphipolaren Polymere mit Blockstruktur in hoher Ausbeute und zufriedenstellender Reinheit erhalten werden konnten.

Im Hinblick auf einen möglichen technischen Einsatz dieser Stabilisatoren wurden die synthesebedingt enthaltenen fluorierten niedermolekularen Verbindungen bei einigen Systemen nicht durch Reinigungsmethoden abgetrennt, so daß auch ungereinigte Fluor-Blocksysteme für die Untersuchungen zur Verfügung standen. Um den Einfluß der fluorierten Verunreinigungen gezielt untersuchen zu können, wurden diese auch definiert synthetisiert.

Die Zielverbindungen wurden durch sich gegenseitig ergänzende Analysemethoden ( $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR, GPC, MALDI-TOF-MS) eindeutig hinsichtlich ihrer Struktur charakterisiert. Mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie konnte durch eine numerische Auswertung des MALDI-TOF-MS-Spektrums über eine Endgruppenanalyse ein eindeutiger quantitativer Strukturnachweis erbracht sowie die vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindungen bei der Synthese belegt werden. Dies steht im Einklang mit den durch  $^{19}\text{F}$ -NMR ermittelten hohen Fluorierungsgraden.

Die fluorhaltigen Stabilisatoren mit Pfropfstruktur wurden den bekannten Siloxan-Stabilisatoren im Hinblick auf die angestrebte Konstitution nachempfunden. Dies wurde über eine radikalische Copolymerisation eines Perfluoralkylmethacrylats mit einem Poly(ethylenoxid)-Makromonomer unter Einsatz eines Reglers realisiert. Über diesen Syntheseweg gelang es sowohl das Molekulargewicht beider synthetisierter Fluor-Pfropfsysteme PPfOMA-graft-PEO in Richtung des Siloxan-Stabilisators zu steuern als auch über die Variation beider Ausgangsmonomere das Verhältnis von hydrophoben zu hydrophilen Strukturbausteinen gezielt einzustellen. Die Konstitutionen der Fluor-Pfropfsysteme sowie des Siloxan-Stabilisators (Molekulargewicht, Anzahl der Pfropfäste pro Molekül) konnten über Gelpermeationschromatographie (GPC) sowie durch NMR-spektroskopische Methoden eindeutig ermittelt werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß es mit den ausgearbeiteten Synthesen gelungen ist, neuartige fluorhaltige Stabilisatorsysteme mit unterschiedlicher molekularer Architektur (Block- und Pfropfstruktur) durch eine einfache und gezielte Variation der Ausgangsverbindungen in einer großen Bandbreite von graduell abgestufter Amphiphilie maßzuschneidern.

Die fluorhaltigen Stabilisatorsysteme konnten mittels ergänzender oberflächenphysikalischer Methoden umfassend charakterisiert werden, wodurch man grundlegende Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen der Struktur und den oberflächenaktiven Eigenschaften dieser neuen Stabilisatorklasse erhalten konnte. Das oberflächenaktive Verhalten der fluorhaltigen amphipolaren Verbindungen wurde dabei einerseits in wässriger Lösung und andererseits in einem dem Schaumprozeß nahen Lösungsmittel untersucht und jeweils mit einem technisch relevanten Siloxan-Stabilisator verglichen.



Die Untersuchung der oberflächenaktiven Eigenschaften in wässriger Lösung haben gezeigt, daß die hydrophoben und hydrophilen Struktureinheiten der unterschiedlichen Stabilisator-systeme einen charakteristischen Einfluß auf das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung und das Adsorptionsverhalten an der Grenzfläche Wasser/Luft zeigen.

Im Rahmen der Messung der statischen Oberflächenspannung konnte eine starke Abhängigkeit des Aggregationsverhalten vor allem von der hydrophoben Perfluoralkyleinheit festgestellt werden. Neben der mit der Literatur übereinstimmenden Verschiebung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) zu kleineren Werten bei zunehmender Größe des hydrophoben Bausteins, wurde bei den Fluor-Blocksystemen mit dem kürzeren F<sub>13</sub>-Perfluoralkylrest die Bildung von niedermolekularen Assoziaten (Dimeren) vor der cmc, d.h. vor der Ausbildung von Mizellen, beobachtet. Diese der cmc vorgelagerte Assoziatbildung, welche bei den Fluor-Blocksystemen mit dem längeren F<sub>17</sub>-Perfluoralkylrest nicht auftritt, konnte über eine ergänzende fluoreszenzspektroskopische Bestimmung der cmc bestätigt werden, bei welcher Pyren als Indikator für die Mizellbildung dient. Durch das Fluoreszenzemissionsspektrum von Pyren konnten auch qualitative Aussagen über die Polarität der Umgebung des inneren Kerns der gebildeten Mizellen getroffen werden, welche in starkem Maße von den Perfluoralkylketten abhängt. Über transmissionselektronen-mikroskopische Aufnahmen (TEM) konnten die in wässriger Lösung ausgebildeten Mizellen visualisiert werden. Ein Vergleich mit der Dimension der Gestalt von reinen PEO-Ketten in wässriger Lösung und der Konturlänge zeigte, daß die PEO-Ketten der Fluor-Blocksysteme in der Mizelle in einem relativ gestreckten Zustand vorliegen.

Das Adsorptionsverhalten der fluorhaltigen Stabilisatoren an der Grenzfläche Wasser/Luft weist demgegenüber in erster Linie eine starke Abhängigkeit von den hydrophilen Polyether-Bausteinen auf. Die Untersuchungen mittels Filmwaage-Messungen haben gezeigt, daß die an der Phasengrenze ausgebildeten Monolayer der Fluor-Blocksysteme maßgeblich durch konformative Übergänge der PEO-Ketten in der wässrigen Subphase beeinflusst werden. Ebenfalls wurde festgestellt, daß der hydrophile Strukturbaustein einen großen Einfluß auf die Stabilität der Monolayer bzw. den maximal erreichbaren Oberflächendruck besitzt, wobei zum einen ein PPO-Anteil im Polyether und zum anderen die synthesebedingt enthaltenen fluorierten Verunreinigungen einen stabilisierenden Einfluß auf die ausgebildeten Monolayer aufweisen.

Im Rahmen der Messung der dynamischen Oberflächenspannung konnte gezeigt werden, daß zum einen das Adsorptionsverhaltens unter dynamischen Bedingungen stark konzentrations-abhängig ist und zum anderen eine hohe Anzahl von hydrophilen Polyetherpfropfästen pro Rückgratbaust zu einer verlangsamten Adsorption an die entstehende Oberfläche führt. So zeigte der zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung, daß im Vergleich zu den beiden Fluor-Pfropfsystemen die Fluor-Blocksysteme sowie der Siloxan-Stabilisator die neugebildete

Oberfläche sehr schnell stabilisieren können, wobei alle untersuchten Stabilisatorsysteme allerdings einen Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung von vergleichbarer Größe aufweisen.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der oberflächenaktiven Eigenschaften in wässriger Lösung zeigen, daß das oberflächenphysikalische Verhalten der amphipolaren Polymere in charakteristischer Weise von den hydrophoben bzw. hydrophilen Strukturbausteinen abhängt. Durch eine vergleichende Betrachtung der einzelnen Stabilisatorsysteme konnte allerdings weder bei den oberflächenphysikalischen Parametern, die über die statische Oberflächenspannungsmessung sowie Fluoreszenz-Spektroskopie ermittelt wurden, noch bei den dynamischen Oberflächenspannungsmessungen oder den Filmwaage-Experimenten signifikante Unterschiede zwischen den Fluor-Block- und Fluor-Pfropfsystemen sowie dem Siloxan-Stabilisator nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen der oberflächenaktiven Eigenschaften in einem dem Schaumprozeß nahen Lösungsmittel zeichneten hingegen ein völlig gegensätzliches Bild. Im Rahmen der Messung der statischen und dynamischen Oberflächenspannung in der Polyolmischung wurden deutlich Unterschiede zwischen den einzelnen Stabilisatorsystemen sichtbar. So konnte bei den statischen Oberflächenspannungsmessungen festgestellt werden, daß der Siloxan-Stabilisator und eines der Fluor-Pfropfsysteme die Oberflächenspannung der Polyolmischung bereits bei niedrigen Konzentrationen stark absenken, während das untersuchte gereinigte Fluor-Blocksystem keine oberflächenaktive Wirkung in dem nichtwässrigen Medium zeigt. Die ungereinigten Fluor-Blocksysteme senken erst bei extrem hohen Konzentrationen die Oberflächenspannung der Polyolmischung, wobei nachgewiesen werden konnte, daß die oberflächenaktive Wirkung der ungereinigten Fluor-Blocksysteme durch die synthesebedingt enthaltenen fluorhaltigen Verunreinigungen hervorgerufen wird. Die fehlende Oberflächenaktivität der gereinigten Fluor-Blocksysteme konnte auf eine zu geringe Größe des hydrophoben Perfluoralkylblocks zurückgeführt werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß das Molekulargewicht der hydrophoben Strukturbausteine einen entscheidenden Einfluß auf die Oberflächenaktivität in dem nichtwässrigen Medium besitzt. Die hydrophoben Strukturelemente müssen unabhängig von ihrem prozentualen Anteil eine bestimmte Gesamtgröße besitzen, damit der Stabilisator eine oberflächenaktive Wirkung in der Polyolmischung aufweist. Mit diesem Zusammenhang konnte auch die graduell abgestufte Absenkung der Oberflächenspannung bei den beiden Fluor-Pfropfpolymeren erklärt werden.

Bei den dynamischen Oberflächenspannungsmessungen in der Polyolmischung wurde bei den Pfropfsystemen ein erheblicher Einfluß der Dichte der Pfropfäste auf den zeitlichen Verlauf

der Oberflächenspannung deutlich. Ein Vergleich des Siloxan-Stabilisators mit den beiden Fluor-Pfropfsystemen zeigte, daß die Fluor-Pfropfpolymeren aufgrund ihrer höheren Anzahl von hydrophilen Polyether-Pfropfästen pro Rückgratbaustein und der daraus resultierenden geringeren Mobilität bzw. besseren Verankerung in der Polyolmischung eine geringere Diffusionsrate an die Oberfläche besitzen.

Die umfassend oberflächenphysikalisch charakterisierten amphipolaren Polymere von genau bekannter Konstitution wurden hinsichtlich ihrer Wirksamkeit bei der Schaumstabilisierung in Schäumversuchen untersucht (durchgeführt bei der Bayer AG) und mit dem technisch relevanten Siloxan-Stabilisator verglichen.

Die Schäumergebnisse zeigten, daß sich die verschiedenen fluorhaltigen Stabilisatorsysteme durch stark unterschiedliche schaumstabilisierende Eigenschaften auszeichnen. So besitzen die ungereinigten Fluor-Blocksysteme sowie die Fluor-Pfropfsysteme eine gute bis sehr gute und damit vergleichbare Stabilisatorwirksamkeit wie der technisch relevante Siloxan-Stabilisator, wohingegen die gereinigten Fluor-Blocksysteme keine Stabilisierung des Schaums zeigen.

Unter Einbeziehung der Ergebnisse der oberflächenphysikalischen Untersuchungen konnte aufgezeigt werden, daß sich das in nichtwässrigem Medium beobachtete oberflächenaktive Verhalten der Stabilisatoren in der Schaumbildung widerspiegelt, während kein direkter Zusammenhang zwischen den oberflächenphysikalischen Eigenschaften in wässriger Lösung und der Wirksamkeit des Stabilisators festgestellt werden konnte. Durch einen Vergleich der oberflächenphysikalischen Parameter konnte nachgewiesen werden, daß die Stabilisatorwirksamkeit mit der Oberflächenaktivität in der Polyolmischung korreliert. So konnte die fehlende stabilisierende Wirkung der gereinigten Fluor-Blocksysteme darauf zurückgeführt werden, daß diese nicht in der Lage sind, die Oberflächenspannung der Polyolmischung zu senken. Die fluorierten Verunreinigungen führen bei den ungereinigten Fluor-Blocksystemen zu einer erheblichen Steigerung der stabilisierenden Wirkung, was sich in der erniedrigten Oberflächenspannung der Polyolmischung dieser ungereinigten Fluor-Blocksysteme widerspiegelt.

Ein Vergleich der beiden Fluor-Pfropfsysteme untereinander sowie mit dem Siloxan-Stabilisator machte deutlich, daß eine Absenkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung eine notwendige Voraussetzung für eine gewisse Schaumstabilisierung darstellt, daß sie aber allein noch kein hinreichendes Kriterium für eine gute stabilisierende Wirksamkeit bildet. Es zeigte sich, daß neben der Senkung der Oberflächenspannung auch die Struktur des Stabilisators einen entscheidenden Einfluß auf die stabilisierenden Eigenschaften besitzt. Durch den Vergleich des Siloxan-Stabilisators mit einem Fluor-Pfropfsystem, das die

Oberflächenspannung der Polyolmischung in geringerem Maße absenkt und dennoch eine gleich gute Stabilisatorwirkung wie der Siloxan-Stabilisator besitzt, konnte ein Zusammenhang zwischen der Dichte der Pfropfäste und der Wirksamkeit des Stabilisators bei der Schaumbildung aufgezeigt werden. Die hydrophilen Polyether-Pfropfäste sind für eine gute Verankerung des Stabilisators im Zellmaterial verantwortlich und können dadurch über den Marangoni-Effekt sowie durch eine Erhöhung der Oberflächenviskosität dem weiteren Ausdünnen bzw. dem Bruch der Zellwände entgegenwirken. Ein Hinweis, daß bei diesem Fluor-Pfropfsystem die hydrophilen Pfropfäste durch eine Verankerung in der Zellwand zur Schaumstabilisierung beitragen, spiegelt sich auch in den Ergebnissen der dynamischen Oberflächenspannungsmessungen wider.

Bei der Untersuchung der Wirksamkeit der in dieser Arbeit synthetisierten fluorhaltigen amphipolaren Polymere als Additive bei der PUR-Hartschaumherstellung konnte festgestellt werden, daß die Auswirkungen der Additive bei der Schaumbildung mit gewissen oberflächenphysikalischen Parametern (Senkung der Oberflächenspannung der Polyolmischung) korreliert werden können. Ein Zusammenhang zwischen der Dichte der Pfropfäste und der Stabilisatorwirksamkeit konnte mit Hilfe der Fluor-Pfropfsysteme aufgezeigt werden. Es stellte sich heraus, daß eine hohe Anzahl an hydrophilen Polyether-Pfropfästen pro Rückgratbaustein sich positiv hinsichtlich einer Schaumstabilisierung auswirkt. Daneben konnte mit der Synthese der Fluor-Pfropfpolymere zum einen eine neue Stabilisatorklasse entwickelt werden, die eine gleich gute Wirksamkeit bei der Schaumstabilisierung aufzeigt wie die derzeit eingesetzten schaumstabilisierenden Additive der Siloxan-Stabilisatoren. Zum anderen liegt der Vorteil dieser neuen Stabilisatorklasse gegenüber den bekannten Siloxan-Stabilisatoren in der synthetisch leichten Zugänglichkeit von Stabilisatorsystemen mit definierter Konstitution. Durch eine fortführende und gezielte Variation der strukturellen Zusammensetzung erlaubt diese Stabilisatorklasse, den Kenntnisstand der Wirkungsweise von Stabilisatoren bei der Schaumbildung weiter zu vertiefen und damit diese Systeme hinsichtlich einer Optimierung der Stabilisatorwirkung weiterzuentwickeln. Die synthetisierten fluorhaltigen Stabilisatoren mit Pfropfstruktur sind somit nicht nur für weitere grundlagenorientierte Untersuchungen sondern auch aus anwendungstechnischen Gesichtspunkten von Interesse. Die in dieser Arbeit gewonnenen grundlegenden Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen der schaumstabilisierenden Wirkung und der Struktur sowie den oberflächenphysikalischen Eigenschaften der untersuchten Stabilisatorsysteme können als Ausgangspunkt für weiterführende Arbeiten dienen.

## 10 Summary

The formation of polyurethane foams is a much more complex phenomenon than any other urethane application because of combining the chemical and physical aspects of polymerization with the peculiarities of a colloidal system. Therefore stabilizing additives are of vital importance to the production of rigid polyurethane foams. As a major raw material for rigid polyurethane foams they play an important role in obtaining the required fine, uniform and closed-cell structure by stabilizing the thermodynamic unstable rising foam. At present, poly(siloxane)-poly(alkylene oxide)-copolymers represent the exclusively used class of stabilizers for processing rigid polyurethane foams being available in a large volume and in a wide range of different structures. However, there are still fundamental questions about their function in polyurethane foam manufacturing and the relationship of surfactant structure and stabilizing efficiency is understood very incompletely. Therefore one has to fall back on empirically gained findings in order to develop these class of stabilizers further on. Being with this empirical procedure near the physically optimum with regard to many foam properties for a continuous adaptation to new requirements a better understanding of the fundamental relationship between structure and foaming activity of the stabilizing additives in the foam formation is necessary.

The aim of this thesis has been therefore the synthesis of novel classes of foam stabilizers and the examination of the influence of their structure on the properties of these stabilizers not only referring to the foam stabilizing properties but also to their surface active behaviour. The objective of these studies has been to learn more about the relationship between the structure of the additive and its stabilizing efficiency in the foam process as well as to correlate the effect on foam formation with some physical parameters of the surface active properties. As a novel class of stabilizers fluorine containing amphipolar polymers with different architectures (block and grafted structures) in a wide range of ratios of hydrophilic and hydrophobic building blocks were chosen to be synthesized.

Fluorine containing amphipolar polymers with block structure were prepared by the synthesis of one-ended fluorocarbon-functionalized poly(alkylene oxides) (PEO) by gradual addition of poly(alkylene oxide)-monoalkylethers and fluorocarbon alcohols to isophorone diisocyanate (IPDI). This synthesis enables the specific variation of the hydrophilic-hydrophobic-balance and with it the well-defined control of the constitution of the stabilizer molecules with block

structure (Polyether-F<sub>x</sub>). With the elaborated synthetic route (One-Pot-Synthesis) the fluorine containing amphipolar polymers with block structure could be obtained with a good yield and purity by optimizing the selectivity and reactivity of IPDI applying dibutyltin dilaurat (DBTL) as tin catalyst to the first addition step. With reference to a possible technical application of these novel foam stabilizers the fluorine containing low-molecular weight impurities being induced by synthesis were not separated for all systems, so that also unpurified fluorine-block-surfactants were available for examinations. To investigate the influence of these fluorinated impurities they were synthesized in a well-defined manner.

The structure and constitution of the fluorine containing amphipolar polymers with block structure were determined by complementary analytical techniques (<sup>1</sup>H NMR, <sup>19</sup>F NMR, GPC, MALDI-TOF-MS). MALDI-TOF mass spectrometry was conducted to give a quantitative structural evidence by end group analysis as well as a proof for complete conversion of the original components being in confirmation with the high degrees of fluorination as determined by <sup>19</sup>F NMR.

Fluorine containing surfactants with graft structures were modeled on the well known siloxane-stabilizers with regard to the aimed constitution. Two fluorine containing graft polymers with defined structures were synthesized by macromonomer technique through copolymerization of a PEO macromonomer and perfluoroalkylene methacrylate (PfOMA) using benzylmercaptane for molecular weight control. Via this synthesis fluorine-grafted-surfactants PPfOMA-graft-PEO were available having a molecular weight comparable to the one of the siloxane-stabilizer. The desired ratio of hydrophilic and hydrophobic could be controlled by the specific variation of both monomers. The constitution of the fluorine-grafted-surfactants as well as of the siloxane-stabilizer (molecular weight, number of grafts per molecule) could be determined by GPC and NMR spectroscopic methods (<sup>1</sup>H NMR and <sup>29</sup>Si NMR).

These results showed that one can obtain a novel class of tailor-made fluorine containing stabilizers with different molecular architectures (block and grafted structures) in a wide range of amphiphilicity by the elaborated synthetic route out of defined variation of the original components.

These novel fluorine containing stabilizers were extensively characterized by complementary surface physical methods whereby one could obtain fundamental knowledge about the relationship between structure and surface active properties of these new classes of stabilizers. The surface active behaviour was examined in aqueous solution as well as in a solvent similar to the polyol used in the foaming process and compared to a technical applied siloxane-stabilizer.

The studies of the surface active properties in aqueous solution showed a characteristic influence of the hydrophobic and hydrophilic structural units of the different stabilizer molecules on their aggregation behaviour in the aqueous subphase and on their adsorption behaviour at the water/air interface.

In the scope of the measurement of the static surface tension a significant dependence of particularly the hydrophobic perfluoroalkylene block on the aggregation behaviour could be seen. The fluorine-block-surfactants with the shorter perfluoroalkylene moiety (F<sub>13</sub>-group) was found to build low number aggregations (dimers) at concentrations below the critical micelle concentration (cmc), before they form micelles. This pre-cmc aggregation, which was not observed for the longer perfluoroalkylene moiety (F<sub>17</sub>-group), could be confirmed by an alternative fluorescence spectroscopic method to determine the cmc using pyrene as indicator for the formation of micelles. The fluorescence emission spectrum of pyrene gives qualitative informations about the polarity of the inner surrounding of the micelle core, which is highly dependent on the perfluoroalkylene chains. The micelles formed in aqueous solution could be visualized by transmission electron microscopy (TEM). Based on the comparison of the dimension of PEO chains of homopolymers in aqueous solution with their contour length one can conclude that the PEO chains of the fluorine-block-surfactants must comprise a relative extended form.

In contrast to the aggregation behaviour the adsorption behaviour of the fluorine containing stabilizers at the water/air interface shows particularly a strong dependence on the hydrophilic portions. Film balance experiments revealed conformational changes of the PEO segments in the monolayer built at the interface and with it the decisive dependence on the hydrophilic structural elements. The investigations also indicated that the hydrophilic groups have an great influence on the stability of the monolayer or the maximum lateral pressure respectively. It could be observed that some parts of poly(propylene oxide) containing the polyether and

the fluorinated impurities, which are induced by synthesis, show a stabilizing effect on the monolayer.

The studies of the dynamic surface tension displayed a strong dependence of the adsorption behaviour on concentration and for grafted surfactants on the hydrophilic grafts per backbone unit. A high number of PEO or polyether grafts is considered to be responsible for a good anchorage in the subphase and leads to a retarded adsorption to the surface. Therefore the strong time dependence of the fluorine-grafted-surfactants is attributed to their higher density of hydrophilic grafts in contrast to the siloxane-stabilizer lowering the surface tension within seconds. However, the complete examined stabilizing systems have equilibrium values of surface tension in a comparable dimension.

The results of the investigations on the surface active properties of the amphipolar polymers in aqueous solution revealed a characteristic dependence of the surface active behaviour on the hydrophobic and hydrophilic groups. Comparing the different systems of stabilizers neither for the surface physical parameters determined by static surface tension measurements and fluorescence spectroscopy nor for the dynamic surface tension measurements or the film balance studies significant differences could be established.

The studies of the surface active properties in a solvent similar to the polyols used in foam manufacturing resulted in a complete opposite picture.

The measurements of the static and dynamic surface tension in the polyol-like and nonaqueous solvent showed great differences between the single systems of stabilizers. This could be observed measuring the static surface tension. The siloxane-stabilizer and one of the fluorine-grafted-surfactants already lowered the surface tension of the nonaqueous solvent at low concentrations while the studied purified fluorine-block-surfactant showed no surface activity. The surface activity of the unpurified fluorine-block-surfactants occurring just at extremely high concentrations could be attributed to the fluorinated impurities induced by synthesis. The missing surface activity of the purified fluorine-block-surfactants was shown to be caused by insufficient length of the perfluoroalkylene chains. The studies led to the conclusion that the molecular weight of the hydrophobic structural element has a crucial importance on surface activity in the nonaqueous solvent. Independent of their percentage the hydrophobic groups must present a certain overall size that the surfactants show notable surface activity. With this interpretation the gradual lowering of surface tension of both fluorine-grafted-surfactants could be explained.



The measurements of the dynamic surface tension in the polyol solvent for the graft polymers revealed a considerable influence of the hydrophilic grafts on the variation with time of surface tension. Due to their higher number of hydrophilic grafts per backbone unit compared to the siloxane-stabilizer both fluorine-grafted-surfactants have a lower diffusion rate towards the surface caused by lower mobility or better anchorage in the nonaqueous subphase respectively.

To determine the stabilizing efficiency in the foam process the surface physically characterized amphipolar polymers with well-known constitution were deployed as surfactants in the formation of cyclo-pentane blown rigid polyurethane foams (carried out at Bayer AG). As reference, foams were prepared with the commercially applied siloxane-stabilizer. Foaming experiments showed that the foaming activity of the synthesized fluorosurfactants result in great differences. It was found that the unpurified fluorine-block-surfactants as well as the fluorine-grafted-surfactants show good to very good stabilizing efficiency comparable to the commercially applied siloxane-stabilizer, whereas the purified fluorine-block-surfactants show no stabilization of the rising foam.

Taking the results of the surface physical investigations into account, the observed surface activity in the nonaqueous medium is reflected in the foam formation behaviour of the stabilizers, whereas the surface active properties of the surfactants in aqueous solution is not directly connected with the corresponding foaming efficiency. Comparing the surface physical parameters in the polyol solvent it was found that there consists a correlation between stabilizing activity and surface activity in the nonaqueous medium. The missing foaming efficiency of the purified fluorine-block-surfactants could be attributed to the fact that they are not able to lower the surface tension of the polyol solvent. The fluorinated impurities of the unpurified fluorine-block-surfactants lead to a significant increase in stabilizing activity. This is reflected in the reduced surface tension of the polyol solvent of these unpurified fluorine-block-surfactants due to the containing fluorinated impurities.

Comparing both fluorine-grafted-surfactants and the commercially applied siloxane-surfactant indicates that lowering the surface tension of the polyol solvent is a necessary requirement for a certain stabilizing activity but representing not entirely a sufficient criteria for a good foaming efficiency. It turned out that besides lowering the surface tension the structure of the

stabilizer has a decisive influence on foam stabilizing properties. Based on a comparison of the siloxane-stabilizer with the fluorine-grafted-surfactant, which lowers the surface tension of the polyol solvent less than the siloxane-surfactant but stabilizing the rising foam in the same way, a relationship between density of hydrophilic grafts and effective foam stabilizing was found. Being responsible for a good anchorage of the stabilizer molecule in cell material of the rising foam the hydrophilic polyether grafts combats excessive thinning and rupture of cell membranes on the basis of the Marangoni effect and the increased surface viscosity. An indication for a stabilizing factor due to the anchorage of the hydrophilic grafts was yet reflected in the results of the measurements of the dynamic surface tension of the fluorine-grafted-surfactants.

The examination of the stabilizing activity of the synthesized novel classes of fluorine containing surfactants as stabilizing additives for rigid polyurethane foam manufacturing lead to conclusions between foaming efficiency and certain surface physical and structural parameters. These results indicated a correlation between lowering the surface tension of the polyol solvent and foam stabilization. For grafted surfactants a relationship between density of hydrophilic grafts and foaming efficiency turned out. It was found that a high number of hydrophilic grafts per backbone unit has a favorable effect on foam stabilization. Besides this obtained knowledge on the one hand the synthesis of a novel class of foam stabilizers showing the same stabilizing activity compared to the commercially applied siloxane-stabilizer could be realized. On the other hand the advantage of the fluorine-grafted-surfactants over the class of siloxane-stabilizers consist in the simple synthetic accessibility of stabilizer molecules having well-defined structures and constitutions. This class of fluorine-grafted-stabilizers offers the possibility by continuous and specific structural variations of these molecules to get further knowledge of their function and stabilizing activity in polyurethane manufacturing. On the basis of these results a further development of the stabilizers in order to improve stabilizing efficiency might be realized. Consequently, the synthesized fluorine containing grafted stabilizers are of great interest not only with regard to fundamental research but also referring to application-oriented aspects. The obtained results about the relationship between stabilizing efficiency and surface active properties or surfactant structure could serve as starting point for further studies.

# 11 Literaturverzeichnis

- [1] O. Bayer *Angew. Chem.* **59** (1947) 257
- [2] A. Becker, D. Braun *Kunststoff Handbuch*; G. Oertel *Polyurethane*; 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München und Wien (1983)
- [3] W.C. Darr, P.G. Gemeinhardt, J.H. Saunders *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **2** (1963) 194
- [4] J.E. Wilson *Mod. Plastics* **36** (1959) 151
- [5] J.E. Wilson, R.H. Fowler *Science* **128** (1958) 1343
- [6] J.E. Wilson, H.M. Truax, M.A. Dunn *J. Appl. Polymer Sci.* **3** (1960) 343
- [7] DE-PS 1045.644 (1956) General Tire (USA)
- [8] GE-PS 821.342 (1956) General Tire & Rubber
- [9] C.M. Barringer „Rigid Urethane Foams – II Chemistry and Formulation“, E.I. du Pont de Nemours & Co., *Elastomer Chemicals Dept. Bulletin HR-26* (1958)
- [10] F.K. Brochhagen *Kunststoffe* **51** (1961) 2456
- [11] M.W. Riley *Mater. in Design Engin.* **51** (1961) 119
- [12] D.A. Bender, *Polyurethane World Congress* (1987) Aachen, Germany; D. O’Sullivan *Chem. and Eng. News* 19 Oct. (1987)
- [13] Mobay Corporation, Pittsburgh, PA., Urethane Market Survey (1986)
- [14] J.H. Saunders, K.C. Frisch *Polyurethanes, Part I: Chemistry*; Interscience Publisher, New York (1962)
- [15] J.H. Saunders, K.C. Frisch *Polyurethanes, Part II: Technology*; Interscience Publisher, New York (1964)
- [16] J.I. Kroschwitz *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 13*; John Wiley & Sons, New York (1988)
- [17] D. Klempner, K.C. Frisch *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*; Hanser Verlag, New York (1991)
- [18] A.H. Landrock *Handbook of Plastic Foams: Types, Properties and Applications*; Noyes Publications, New Jersey, USA (1995)
- [19] H.J.M. Grünbauer *Cellular Polymers*; Editor: J.M. Burst, Rapra Technology, Shawbury (1995)
- [20] R. Leppkes, K. Vorspohl *Proceedings of International PU Forum*; Nagoya, Japan (1990) 54

- [21] H.-J. Kogelnik *Kunststoffe* **10** (2001) 339
- [22] A.J. deVries *Rubber Chem. and Technol.* **31** (1958) 1142
- [23] I. Noda *Silicone Surfactants for Polyurethane Foams: Industrial Materials Japan* **4** (1979) 39
- [24] H. Hamann, G. Tschenko *Plaste und Kautschuk* **26** (1979) 619
- [25] B. Kanner, B. Prokai C.S. Eschbach G.I. Murphy *J. Cell. Plast.* **15** (1979) 315
- [26] G. Hauptmann, K.H. Dörner, H. Hocker, G. Pfisterer *Zellige und nichtzellige Polyurethane*; Carl Hanser Verlag, München (1980) 647
- [27] G. Rossmly *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **1** (1969) 56
- [28] I. Yilgör, J.E. McGrath *Adv. Polym. Sci.* **86** (1988) 1
- [29] J. Ritter, E.G. Dubyaga, O.G. Tarakanov, H. Hamann *Plaste und Kautschuk* **4** (1981) 185
- [30] R.M. Hill *Surfactant Sci. Ser.* **86** (1999) 1
- [31] Persönliche Mitteilung, Dr. J. Kušan, Bayer AG
- [32] Persönliche Mitteilung, Dr. B. Kleszczewski, Bayer AG
- [33] J.B. Koster *Processing Seminar Rigid Foams, International Polyurethane Industry Exhibition and Conference*; Niederlande (1992)
- [34] D.W. Reitz, M.A. Schuetz, L.R. Glicksman *J. Cell. Plast.* **20** (1984) 104
- [35] A.G. Pittman *Fluoropolymers*; Editor: L.A. Wall, Wiley, New York (1977)
- [36] J. Sheirs *Modern Fluoropolymers*; John Wiley&Sons, New York (1997)
- [37] W.A. Zisman *Contact Angle, Wettability, and Adhesion: Advances in Chemistry Series*; American Chemical Society, Washington, DC (1964)
- [38] H. Zhang, T.E. Hogen-Esch *Macromolecules* **31** (1998) 2815
- [39] J. Böcker, *Spektroskopie: Instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektrometrie*; Vogel Verlag, Würzburg (1997)
- [40] M. Schmidt et al. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **17** (1996) 885
- [41] H. Pasch, M. Resch *GIT Fachz. Lab.* **2** (1996) 90
- [42] R. Lomoelder, F. Plogmann, P. Speier *Paintindia* **48** (1998) 31
- [43] K. Hatada, K. Ute, K.-I. Oka, S.P. Pappas *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **28** (1990) 3019
- [44] G.O. Schultz, R.J. Milkovich *J. Appl. Polym. Sci.* **27** (1982) 4773
- [45] J.L. O'Brian, F. Gornick *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 4757
- [46] K.F. Gillman, E. Senogles *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Lett.* **5** (1967) 477
- [47] D. Wendisch, H. Reiff, D. Dietrich *Angew. Makromol. Chem.* **141** (1986) 173

- [48] H. Hilgers, M. Riestler *Nachr. Chem. Techn. Lab. Supplement* **44** (1996) 53
- [49] U. Bahr, A. Deppe, M. Karas, F. Hillenkamp *Anal. Chem.* **64** (1992) 2866
- [50] H.J. Räder, W. Schrepp *Acta Polymer* **49** (1998) 272
- [51] F.S. Hwang, Dissertation, University of Southern California (1993)
- [52] P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld *NMR*; J.-P. Kintzinger, H.C. Marsmann *Oxygen-17 and Silicon-29*; SpringerVerlag, Berlin (1981)
- [53] H-G. Horn, H.C. Marsmann *Makromol. Chem.* (1972) 255
- [54] M.J. Rosen *Surfactants and Interfacial Phenomena*; 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1989)
- [55] E. Kissa, *Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, Applications*; Marcel Dekker Inc. (1994)
- [56] D.K. Chattoraj, K.S. Birdi *Adsorption and the Gibb's Surface Excess*; Plenum, New York (1984)
- [57] L. Möhle, S. Opitz, U. Ohlerich *Tenside Surfactants Tetergents* **2** (1993)
- [58] M.J. Rosen, A.W. Cohen, M. Dahanayake, X. Hua *J. Phys. Chem* **89** (1982) 541
- [59] S.B. Sulthana, P.V.C. Rao, S.G.T. Bhat, T.Y. Nakano, G. Sugihara, A.K. Rakshit *Langmuir* **16** (2000) 980
- [60] L. Wilhelmy, *Ann. Phys.* **119** (1863) 177
- [61] Manual zum Prozeß-Tensiometer K12, Krüss GmbH, Hamburg
- [62] G. Nemethy, H.A. Scheraga *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 3401
- [63] K. Shinoda, M. Kobayashi, N. Yamaguchi *J. Chem. Phys.* **91** (1987) 5292
- [64] P. Alexandridis, V. Athanassiou, S. Fukuda, T.A. Hatton *Langmuir* **10** (1994) 2604
- [65] Y.J. Nikas, S. Puvvada, D. Blankschtein *Langmuir* **8** (1992) 2680
- [66] F. van Voorst Vader *Trans. Faraday Soc.* **56** (1960) 1078
- [67] P.J. Flory *Statistical Mechanics of Chain Molecules*; John Wiley & Sons, New York (1969)
- [68] G. Mathis, P. Leempoel, J.-C. Ravey, C. Selve, J.-J. Delpuech *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6162
- [69] A. Greiner, M. Herbst *Z. Chem.* **16** (1976) 229
- [70] M.J. Schick *Nonionic Surfactants*; Marcel Dekker, Inc., New York (1967)
- [71] L. Matos, J.-C. Ravey, G. Serratrice *J. Colloid Interface Sci.* **128** (1989) 341
- [72] J.R. Carless, R.A. Challis, B.A. Mulley *J. Colloid Sci.* **19** (1964) 201
- [73] C. Selve, J.-C. Ravey, M.-J. Steb, C. el Moudjahid, E.M. Moumni, J.-J. Delpuech *Tetrahedron* **47** (1991) 411

- [74] H. Polat, S. Chander *Coll. Sur. A: Physiochem. Eng. Aspects* **146** (1999) 199
- [75] N. O. Brace *J. Org. Chem.* **27** (1962) 4491
- [76] P. Alexandridis, V. Athanassiou, S. Fukuda, T.A. Hatton *Langmuir* **10** (1994) 2604
- [77] P.L. Nostro, G. Gabrielli *Langmuir* **9** (1993) 3132
- [78] K.N. Prasa, T.T. Lyong, A.T. Flore, J. Paris, C. Vaution, m. Seiller, F. Puisieux *J. Colloid Interface Sci.* **69** (1979) 225
- [79] P. Mukerjee *Advanc. Colloid Interface Sci.* **1** (1967) 241
- [80] M. Pérez-Rodríguez, G. Prieto, C. Rega, L.M. Varela, F. Sarmiento, V. Mosquera *Langmuir* **14** (1998) 4422
- [81] R. Xu, M.A. Winnik, F.R. Hallet, G. Riess, M.D. Croucher *Macromolecules* **24** (1991) 87
- [82] K. Kalyanasundaram, J.K. Thomas *J. Am. Soc.* **99** (1977) 2039
- [83] K. Kalyanasundaram *Langmuir* **4** (1988) 942
- [84] J.S. Ham *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 756
- [85] M. Wilhelm, C.L. Zhao, Y. Wang, R. Xu, M.A. Winnik *Macromolecules* **24** (1991) 1033
- [86] P. Lianos, J. Lang, R. Zana *J. Colloid Interface Sci.* **91** (1983) 276
- [87] P. Lianos, R. Zana *J. Colloid Interface Sci.* **88** (1982) 594
- [88] D.S. Ambwani, T. Fort Jr. *Surface and Colloid Science*; Herausgeber: R.J. Good, R.R. Stromberg, Plenum Press, New York (1979)
- [89] Y. Rotenberg, L. Borkuvka, A.W. Neumann *J. Colloid Interface Sci.* **93**(1983) 169
- [90] H. Lange *J. Colloid Sci.* **20** (1965) 50
- [91] B.V. Zhmud, F. Tiberg, J. Kizling *Langmuir* **16** (2000) 2557
- [92] C.-H. Chang, E.I. Franses *Coll. Sur. A: Physiochem. Eng. Aspects* **100** (1995) 1
- [93] A. Collin, J. Giermanska-Kahn, D. Langevin *Langmuir* **13** (1997) 2953
- [94] R. Winter, F. Noll *Methoden der Biophysikalischen Chemie*; Teubner-Verlag, Stuttgart (1998)
- [95] L. Reimer *Transmission Electron Microscopy*; Springer Verlag (1997)
- [96] L. C. Sawyer, D. T. Grubb *Polymer Microscopy*; Chapman and Hall, London (1987)
- [97] M. Kunz, M. Möller, U.-R. Heinrich, H.-J. Cantow, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **23** (1989) 57
- [98] J. Marquardt, Diplomarbeit, Universität Freiburg (1999)
- [99] J. Branrup, E.H. Immergut *Polymer Handbook*; 3rd. ed., John Wiley&Sons, New York (1989)

- [100] R. Gareth *Langmuir-Blodgett Films*; Plenum Press, New York (1990)
- [101] I. Langmuir *Trans. Faraday Soc.* **39** (1917) 1848
- [102] I. Langmuir *Trans. Faraday Soc.* **15** (1920) 62
- [103] K. Blodgett *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1007
- [104] T.R. Baekmark, G.Elender, D.D. Lasic, E. Sackmann *Langmuir* **11** (1995) 3975
- [105] A.M.G. da Silva, E.J.M. Filipe, J.M.R. d'Oliveira, J.M.G. Martinho *Langmuir* **12** (1996) 6547
- [106] P.G.J. de Gennes *J. Phys. France* **37** (1976) 1445
- [107] P.G.J. de Gennes *Adv. Colloid Interface Sci.* **27** (1987) 189
- [108] S.J. Alexander *J. Phys. France* **38** (1977) 983
- [109] M.W. Kim, B.H. Cao *Europhys. Lett.* **24** (1993) 229
- [110] M. Kawaguchi, M. Tohyama, A. Takahashi *Langmuir* **4** (1988) 411
- [111] R.L. Schuler, W.A. Zisman *J. Phys. Chem.* **74** (1970) 1523
- [112] B.B. Sauer, H. Yu *Macromolecules* **22** (1989) 786
- [113] B.B. Sauer, H. Yu, M. Yazdanian, G. Zografı, M.W. Kim *Macromolecules* **22** (1989) 2332
- [114] H. Lange *Kolloid Z.* **182** (1962) 123
- [115] M.J. Schick *J. Colloids Sci.* **17** (1962) 801
- [116] C.H. Arrington, G.D. Patterson *J. Phys. Chem.* **57** (1953) 247
- [117] B. Kanner, W.G. Reid, I.H. Petersen *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Development* **6** (1967) 88
- [118] P.J. Flory *Macromolecules* **11** (1978) 1138
- [119] A.F.M. Barton *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*; CRC Press, Boston (1990)
- [120] A.F.M. Barton *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesions Parameters*; 2nd ed., CRC Press, Boston (1991)
- [121] E.G. Dubyaga, G.I. Titarova, L.I. Sarafanova, O.G. Tarakanov *Kolloidn. Zh.* **41** (1979) 336
- [122] A.B. Kamarova, E.G. Dubyaga, O.G. Tarakanov *Kolloidn. Zh.* **43** (1981) 268
- [123] M.P. Stevens *Polymer Chemistry, An Introduction*; 2nd ed., Oxford University Press, Oxford (1990)
- [124] M.J. Owen, T.C. Kendrick, B.M. Kingston, N.C. Lloyd *J. Colloid Interface Sci.* **24** (1967) 141





## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Michaela Steng
Geburtsdatum und -ort	26.09.1973 in Besigheim
Staatsangehörigkeit	deutsch

### Schulische Ausbildung

1980 – 1984	Grundschule Besigheim
1984 – 1993	Gymnasium Besigheim

### Studium

10/1993 – 11/1998	Studium der Diplomchemie an der Universität Stuttgart
10/1995	Vordiplom
03/1997 – 07/1997	Auslandsstudium als Erasmusstipendiat an der CPE Lyon im Arbeitskreis von Prof. G. Descotes, Frankreich
05/1998 – 11 /1998	Diplomarbeit am Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie an der Universität Stuttgart bei Prof. Dr. C. D. Eisenbach: „ <i>Synthese von Polydiacetylen-sulfonsäuren und deren Mischungsverhalten in Ionomerblends</i> “
11/1998	Diplom Procter & Gamble – Förderpreis Artur-Fischer-Preis der Fakultät Chemie
12/1998 – 02/1999	Forschungsaufenthalt am Key Centre of Polymer Colloids an der University of Sydney, Australien: <i>"Measurement of the transfer constant to monomer for butyl methacrylate free radical polymerization by seeded emulsion polymerization"</i>
03/1999 – 12/2001	Doktorarbeit am Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie an der Universität Stuttgart bei Herrn Prof. Dr. C. D. Eisenbach: „ <i>Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von amphipolaren Polymeren als Additive für Polyurethanschäume</i> “



## **Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde von mir verfaßt und ich habe dabei keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Stuttgart, Dezember 2001

Michaela Steng