

Zum Spreitverhalten von Mischungen definierter Trisiloxantenside auf niederenergetischen Oberflächen

Roland Wagner*, Yuling Wu, and Hans v. Berlepsch

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, D-12489 Berlin, Germany

The Spreading Behaviour of Mixtures of Defined Trisiloxane Surfactants on Low Energy Surfaces

Summary. The spreading behaviour of mixtures of defined trisiloxane surfactants of the general structure $((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, $n = 3-9$, has been investigated. The initial spreading rates of the equimolar binary mixtures $n = 3+9$, $n = 4+8$, and $n = 5+7$ are related to their phase transition temperatures from the lamellar phase (L_α) into the two phase state (2Φ) and considerably exceed those of the corresponding single components.

Keywords. Spreading behaviour; Superspreading; Trisiloxane surfactant.

Einleitung

Wäßrige Lösungen ausgewählter Siloxantenside haben die Fähigkeit, niederenergetische Oberflächen (Festkörperoberflächen Spannungen $\gamma_{sv} < 30$ mN/m) schnell zu benetzen [1,2]. Bei den zum Einsatz kommenden „Superspreitern“ handelt es sich um Trisiloxanderivate, in denen die permethylierte Siloxaneinheit über einen kurzen C_3 -Spacer mit einer Oligoethylenglycolkette verknüpft ist. Für typische Vertreter dieser Tensidgruppe (Silwet L77) ist eine breite Verteilung der Länge der Oligoethylenglycoleinheit charakteristisch. In den komplexen Mischungen werden Spezies mit 3 bis 12 Glycoleinheiten gefunden [3].

Es ist bekannt, daß die Spreitgeschwindigkeit wässriger Lösungen nichtionogener Tenside stark von der Oberflächenenergie des zu benetzenden Festkörpers und der mittleren Kettenlänge der Oligoethylenglycoleinheit abhängt [4]. Es wurde weiterhin gefunden, daß die äußerst komplexen Mischungen zweier kettenlängenverteilter Tenside nicht das Verhalten der entsprechend monomodal verteilten Produkte simulieren [5]. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Spreitgeschwindigkeiten, Oberflächenenergien und der Art der Kettenlängenverteilung konnte allerdings nicht hergestellt werden. Eine Abhängigkeit der Spreitgeschwindigkeit von der Temperatur wurde trotz damit einhergehender drastischer Änderung des Phasenzustandes ebenfalls nicht beobachtet [5].

* Corresponding author

Zur Klärung der auf Kettenlängenverteilungen beruhenden Fragen haben wir Tenside der Struktur $((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ mit $n = 3-9$ (*EO3-EO9*) definiert synthetisiert [6]. Es konnte gezeigt werden, daß auf einer hydrophoben und unpolaren Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur eindeutige Maxima der Spreitgeschwindigkeit existieren, welche streng mit dem Phasenverhalten korreliert sind [7, 8]. Die höchsten Spreitgeschwindigkeiten werden stets für Tenside beobachtet, deren Phasenumwandlungstemperatur $L_\alpha \rightarrow 2\Phi$ wenig unterhalb der Spreitemperatur liegt. Schnelles Spreiten auf niederenergetischen Oberflächen ist somit ein Phänomen zweiphasiger, fein dispergierter Systeme. Dieses vom Verhalten polydisperser Systeme abweichende Resultat für Einzelkomponenten legt Spreitversuche mit gezielt hergestellten Mischungen nahe. Speziell soll über die Ergebnisse der Substitution des bei Raumtemperatur schnell spreitenden Hexaethylglycolderivates durch zwei- und dreikomponentige Systeme berichtet werden.

Ergebnisse und Diskussion

Spreitverhalten der Einzelkomponenten *EO3-EO9*

Die in Abb. 1 dargestellten Anfangsspreitgeschwindigkeiten belegen, daß bei 23°C das Hexaethylglycolderivat *EO6* der überlegene Spreiter ist. Es folgen das hydrophilere Heptaethylglycolprodukt *EO7* und das hydrophobere Pentaethylglycolderivat *EO5*. Die kurzkettigen Verbindungen *EO4* und *EO3* spreiten nur noch sehr langsam bzw. nicht mehr. Diese Reihung der Tenside wird unter Einbeziehung der Phasenumwandlungstemperatur T_c aus der lamellaren Phase (L_α) in ein zweiphasiges System (2Φ , tensidreiche Phase + Wasserphase) verständlich (Tab. 1.)

Für eine 1%ige (w/w) wäßrige Lösung des Derivates *EO6* beträgt T_c 19.5°C. Bei 23°C liegt das System somit zweiphasig vor. Ein fein dispergierter Zustand

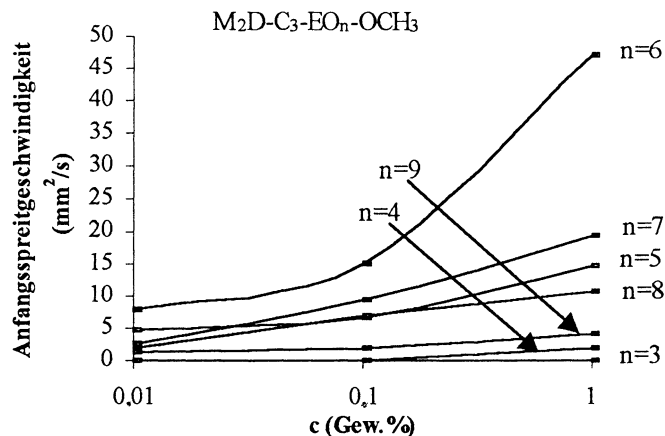


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Anfangspreitgeschwindigkeit für definierte Einzelkomponenten ($T = 23^\circ\text{C}$)

Table 1. Phasenumwandlungstemperaturen $L_{\alpha} \rightarrow 2\Phi$ Einzelkomponenten, binäre und ternäre Tensidmischungen

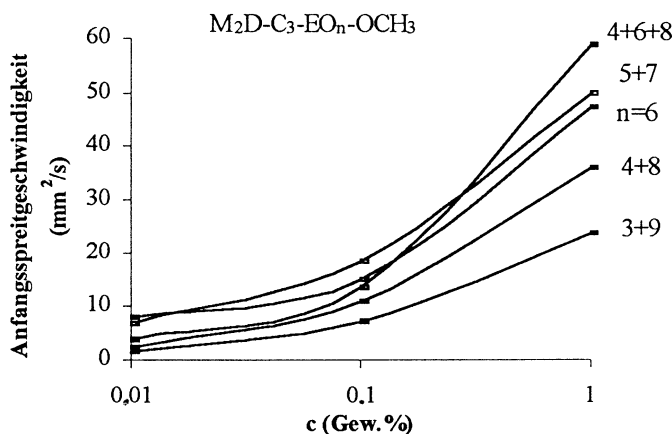
Tensid	EO5	EO6	EO7	EO8	EO9	EO3+9	EO4+8	EO5+7	EO4+6+8
T_c (°C)	6.5	19.5	31.5	36.5	32.0	<0	15.4	19.0	17.2

kann jedoch über eine längere Zeit stabilisiert werden, da die Triebkraft für die makroskopische Phasenseparation klein ist. Für die hydrophobere Verbindung *EO5* beträgt T_c 6.5°C, weshalb eine schnellere makroskopische Separation zu erwarten ist. Unter identischen Randbedingungen wurden mit dynamischer Lichtstreuung für die Verbindung *EO5* größere Teilchen festgestellt [7].

Die wäßrigen Lösungen der Verbindungen *EO7* bis *EO9* liegen unter den experimentellen Bedingungen einphasig vor. Die im Vergleich zum Derivat *EO6* geringeren Spreitgeschwindigkeiten belegen, daß der Transport von Tensidmolekülen an die Grenzflächen flüssig/gasförmig und fest/flüssig aus der lamellaren Phase heraus weniger effektiv verläuft. Bemerkenswert ist aber, daß der Abfall der Spreitgeschwindigkeit weniger drastisch als bei den kurzkettigen Verbindungen verläuft.

Spreitverhalten equimolarer Mischungen

Um eindeutige Aussagen bezüglich des Einflusses der für kommerzielle Produkte typischen Kettenlängenverteilungen auf das Spreitverhalten zu gewinnen, wurden Lösungen von Einzeltensiden mit equimolaren binären und ternären Tensidmischungen verglichen (Abb. 2). Letztere weisen bei gleichem Gesamtensid-, Trisiloxan- und Ethylenglycolgehalt lediglich eine Längenverteilung der Oligoethylenglycolkette auf. Da für das Hexaethylenglycolderivat *EO6* die höchste

**Abb. 2.** Konzentrationsabhängigkeit der Anfangspreitgeschwindigkeit für binäre und ternäre Tensidmischungen ($T = 23^\circ\text{C}$)

Spreitgeschwindigkeit einer Einzelkomponente gefunden wurde, können die größten Effekte für auf dieses Derivat zielende Mischungen erwartet werden.

Es ist erkennbar, daß für hohe Tensidkonzentrationen die Einzelkomponente *EO6* deutlich von der ternären Mischung *EO4+6+8* übertroffen wird, obwohl die Moleküle des besten Einzelspreiters nur noch zu einem Drittel enthalten sind.

Aufschlußreich ist die Abfolge der binären Mischungen. Während *EO5+7* mit *EO6* vergleichbar ist, sinken die Spreitgeschwindigkeiten der Mischungen *EO4+8* und *EO+9*, auf hohem Niveau verbleibend, ab. Offensichtlich wirkt sich eine zunehmende Differenz der Kettenlängen negativ auf die Spreitfähigkeit aus.

Daß es sich beim Übergang zu Mischungen um einen qualitativen Umschlag handelt, wird aus einem Vergleich der Spreitgeschwindigkeiten der Mischungen mit denen der jeweiligen Einzelkomponenten deutlich. Die Mischung *EO3+9* (1% (w/w)) spreitet um den Faktor 6 schneller als die schnellste enthaltene Komponente *EO9*. Für die Mischungen *EO4+8* und *EO5+7* werden entsprechende Steigerungen um die Faktoren 3.5 bzw. 2.5 beobachtet.

Die Überlagerung individueller durch kollektive Eigenschaften wird ebenfalls aus der Entwicklung der Phasenübergangstemperaturen T_c erkennbar. Die für Einzelkomponenten gefundene Korrelation zwischen Spreitgeschwindigkeit und T_c ist nicht länger universell gültig. Zwar wird für die binären Mischungen *EO3+9*, *EO4+8* und *EO5+7* eine eindeutige Abhängigkeit der Spreitgeschwindigkeit von T_c gefunden, jedoch spreitet die binäre Mischung *EO3+9* ($T_c < 0^\circ\text{C}$) schneller als die Einzelverbindung *EO5* ($T_c = 6.5^\circ\text{C}$). Das Vorhandensein einer Hierarchie deutet sich beim Vergleich der ternären Mischung *EO4+6+8* ($T_c = 17.2^\circ\text{C}$) mit der binären Mischung *EO5+7* ($T_c = 19^\circ\text{C}$) und der Einzelkomponente *EO6* ($T_c = 19.5^\circ\text{C}$) an. Für Mischungen identischen mittleren Glycolgehaltes scheint das Zusammenwirken einer Vielzahl von Komponenten von Vorteil zu sein. Die Toleranz gegenüber Abweichungen von T_c wird immer stärker ausgeprägt. Die Ursache für diese erhöhte Toleranz ist noch nicht eindeutig erklärbar, da nur wenige systematische Ergebnisse zum Phasenverhalten definierter Tensidmischsysteme vorliegen [9, 10]. Es ist vorstellbar, daß die langkettigen, hydrophilen Verbindungen als Lösungsvermittler für die sonst praktisch inaktiven kurzkettigen Moleküle wirken und damit eine Erhöhung der Spreitgeschwindigkeit ermöglichen.

Experimentelles

Die Synthese und chemische Charakterisierung der definierten Oligoethylenglycolderivate der allgemeinen Struktur $((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$ ($n = 3-9$) ist an anderer Stelle beschrieben worden [6].

Alle Spreitversuche wurden bei 23°C and 29% relativer Luftfeuchte durchgeführt. Hierzu wurden Tensidlösungen in Konzentrationsbereich von 0.01 bis 1% (w/w) hergestellt, in Ultraschallbad 2 min behandelt und davon anschließend 10 μl -Tropfen auf die Oberfläche hydrophober, trimethylsilylierter Siliciumwafer aufgesetzt. Die Spreitversuche wurden mit einem Videosystem aufgezeichnet und anschließend die Tropfenflächen als Funktion der Zeit ausgewertet. Aus dem Anstieg der Tropfenflächen-Zeit-Kurven kann die Anfangsspreitgeschwindigkeit berechnet werden.

Die Festkörperoberflächenspannung γ_{sv} der Wafer beträgt 23.5 mN/m und wurde aus Randwinkelmessungen gegen Alkane bestimmt [6, 11, 12]. Der Randwinkel gegen Wasser beträgt 91° .

Dank

Das Projekt *Polyhydroxylierte Siliciumverbindungen* wird von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt (Reg. No. WA 1043/1–2).

Literatur

- [1] Zhu S, Miller WG, Scriven LE, Davis HT (1994) *Colloids Surfaces* **90**: 63
- [2] Murphy DS, Policello GA, Goddard ED, Stevens PJG (1993) In: Devisetty BN, Chasin DG, Berger PD (eds) *Pesticide Formulations and Application Systems*, vol 12, ASTM STP 1146. Philadelphia, p 45
- [3] Knoche M, Tamura H, Bukovac MJ (1991) *J Agric Food Chem* **39**: 202
- [4] Stoebe T, Lin Z, Hill RM, Ward MD, Davis HT (1997) *Langmuir* **13**: 7270
- [5] Stoebe T, Lin Z, Hill RM, Ward MD, Davis HT (1996) *Langmuir* **12**: 337
- [6] Wagner R, Wu Y, Czichocki G, von Berlepsch H, Weiland B, Rexin F, Perepelittchenko L (1998) *Appl Organomet Chem* (in press)
- [7] Wagner, R, Wu, Y, Czichocki G, v. Berlepsch H, Rexin Perepelittchenko L (1998) *Appl Organomet Chem* (submitted)
- [8] Wagner, R, Wu, Y, Czichocki G, v. Berlepsch H, Weiland B, Rexin F, Perepelittchenko L (1998) In: Auner N, Weis J (eds) *Organosilicon Chemistry*, vol IV. VCH, Weinheim (in press)
- [9] Jonströmer M, Strey R (1992) *J Phys Chem* **96**: 5993
- [10] Strey R, Schomäcker R, Roux D, Nallet F, Olson U (1990) *J Chem Faraday Trans* **86**: 2253
- [11] Driediger O, Neumann AW, Sell PJ (1965) *Kolloid-Zeitschr u Z Polym* **201**: 101
- [12] van Oss CJ, Chaudhury MJ, Good RJ (1988) *Chem Rev* **88**: 927

Received June 15, 1998. Accepted (revised) September 7, 1998