

**Beeinflussung der Grenzflächenspannung
zwischen den Schmelzen „unverträglicher“
Homopolymere durch Copolymere**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Ines Christiane Welge
geb. in Wiesbaden

Mainz 2003

Dekan: Prof. Dr. R. Zentel

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 03.07.2003

1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde am System Polyethylenoxid / Polypropylenoxid (PEO / PPO) der Einfluß von Copolymeren auf die Grenzflächenspannung σ von Homopolymerblends untersucht. Als Additive dienten Triblockcopolymerer EO-block-PO-block-EO bzw. PO-block-EO-block-PO, Diblockcopolymerer S-block-EO sowie statistische Copolymerer EO-ran-PO. Die Additive wurden so ausgewählt, daß sich Paare von Additiven jeweils in genau einer Eigenschaft (Zusammensetzung, Kettenlänge, Blockanordnung) unterscheiden, in allen anderen Parametern jedoch vergleichbar sind.

Die Grenzflächenspannung wurde experimentell mit Hilfe der Pendant-Drop-Methode in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt, wobei das Polymer mit der höheren Dichte, PEO, die Tropfenphase und PPO die Matrixphase bildet. Das Additiv wurde bei Messung der Grenzflächenspannung der ternären Systeme in unterschiedlichen Konzentrationen entweder einer oder beiden Homopolymerphasen zugegeben. Die Konzentrationsabhängigkeit von σ lässt sich sowohl mit dem Modell von Tang und Huang als auch mit einem Langmuir-analogen Ansatz gut beschreiben.

Um den Zusammenhang zwischen σ und dem Phasenverhalten zu untersuchen, wurden für einige der ternären Systeme Trübungskurven bei 100°C aufgenommen. Der Vergleich zwischen den Phasendiagrammen und den korrespondierenden Werten von σ weist darauf hin, dass ein Additiv σ gerade dann wirksam reduziert, wenn es einem Homopolymer zugefügt wird, mit dem es nur begrenzt verträglich ist, da dann die Triebkraft zur Anlagerung an der Grenzfläche besonders ausgeprägt ist.

Das bereits bekannte Phänomen, wonach der Wert der Grenzflächenspannung davon abhängig sein kann, in welcher der Phasen das Additiv zu Beginn der Messung vorliegt, wurde ausführlich untersucht. Es wird angenommen, dass das System nicht in jedem Fall das thermodynamische Gleichgewicht erlangt und der beobachtete Effekt auf das Erreichen stationärer Zustände zurückzuführen ist. Dieses Verhalten kann mit einem Modell beschrieben werden, in welches das Viskositätsverhältnis der Homopolymere sowie der Verteilungskoeffizient des Copolymers zwischen den Homopolymerphasen eingehen.

Aus Löslichkeitsparametern wurde der binäre Wechselwirkungsparameter $\chi_{\text{PEO/PPO}} = 0.18$ abgeschätzt und mit diesem die theoretischen Werte für σ zwischen PEO und PPO nach den Modellen von Roe bzw. Helfand und Tagami berechnet. Der Vergleich mit den experimentellen Daten des binären Systems zeigt, dass beide Ansätze σ -Werte liefern, die in der Größenordnung der experimentellen Daten liegen, hierbei erweist sich der Ansatz von Roe als besonders geeignet. Die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung wird jedoch durch beide Ansätze unzutreffend wiedergegeben. Mit dem Modell von Helfand und Tagami wurden eine Grenzflächendicke von 7.9 Å und das Dichteprofil der Grenzfläche berechnet. Für die Copolymerer $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ und S_9EO_{22} (die Indices geben die Zahl der Monomereinheiten an) können die Grenzflächenüberschusskonzentrationen, die kritische Mizellenkonzentration sowie der einem Additivmolekül an der Grenzschicht zur Verfügung stehende Platz bestimmt werden.

Der Vergleich unterschiedlicher Copolymerer hinsichtlich ihrer Fähigkeit, σ wirkungsvoll herabzusetzen, zeigt, dass im Fall von Triblockcopolymeren die Anordnung der Blöcke gegenüber der Zusammensetzung eine untergeordnete Rolle spielt. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Effektivität als Compatibilizer sowohl bei Blockcopolymeren als auch bei statistischen Copolymeren zu.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	III
2	Einleitung.....	1
3	Theorie	2
3.1	Thermodynamik von polymerhaltigen Mischungen	2
3.2	Grenzflächenspannungen	19
3.3	Einfluss von Additiven auf Polymerblends	36
4	Substanzen und Charakterisierung.....	48
4.1	Verwendete Polymere.....	48
4.2	GPC-Messungen.....	54
4.3	NMR-Spektroskopie	56
4.4	Dichtemessungen	57
5	Experimentelles	59
5.1	Pendant-Drop-Apparatur.....	59
5.2	Aufnahme der Phasendiagramme.....	68
5.3	UV-VIS-Spektroskopie	68
5.4	Viskosimetrische Messungen.....	70
6	Ergebnisse.....	73
6.1	Phasendiagramme	73
6.2	Grenzflächenspannungen	78
6.2.1	Binäre Systeme.....	78
6.2.2	Ternäre Systeme: Zeitabhängigkeit und Konzentrationsabhängigkeit	81
6.2.3	Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO-block-PO-block-EO	87
6.2.4	Systeme PEO 10 / PPO 4 / PO-block-EO-block-PO	101
6.2.5	Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO-ran-PO	108
6.2.6	Systeme PEO 10 / PPO 4 / S-block-EO.....	113
6.3	Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von S_9 -EO ₂₂ zwischen PEO 10 und PPO 4.....	120
6.4	Rheologische Eigenschaften.....	125
7	Diskussion	131
7.1	Grenzflächenspannung binärer Systeme	131
7.2	Grenzflächenüberschußkonzentration und Platzbedarf	138
7.3	Einfluss der Zusammensetzung des Copolymers auf σ	146
7.4	Einfluss der Copolymerarchitektur (Anordnung der Monomere) auf σ	156
7.5	Einfluss der Blocklänge des Copolymers auf σ	164
7.6	Vergleich der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit davon, zu welcher der Phasen das Copolymer gegeben wurde.	170
7.7	Welche Eigenschaften sollte ein „ideales“ Additiv aufweisen?	180
8	Ausblick	181
9	Anhang	182
9.1	Verwendete Abkürzungen und Symbole	182
9.2	Trübungspunkte der ternären Systeme.....	185
9.3	Grenzflächenspannungen der binären Systeme	186
9.4	Grenzflächenspannungen der ternären Systeme.....	186
10	Literaturverzeichnis.....	196

2 Einleitung

Zur Erzeugung neuer polymere Werkstoffe stehen grundsätzlich zwei Wege offen: Die Synthese neuer Monomere mit anschließender Polymerisation oder Copolymerisation und die Kombination bereits bekannter Substanzen. Beim Mischen von Polymeren tritt das Problem auf, dass fast alle Polymere bereits für kleine Polymerisationsgrade unmischbar sind. Polymerblends sind aus diesem Grund häufig mehrphasig. Dies wirkt sich oft negativ auf die Materialeigenschaften des Blends aus, beispielsweise, wenn aufgrund der geringen Adhäsion zwischen den Phasen die mechanische Stabilität des Polymerblends unbefriedigend ist.

Durch Hinzufügen eines Additivs („Compatibilizer“) können das Phasenverhalten, die Grenzflächenspannung, die Morphologie und damit die Materialeigenschaften von Polymerblends entscheidend beeinflusst werden. Der Zusatz eines geeigneten Additivs hat drei Funktionen: Die Grenzflächenspannung soll erniedrigt werden, die Adhäsion zwischen den Phasen verbessert und die Koaleszenz unterdrückt werden. Das Additiv soll bereits in geringen Konzentrationen wirksam sein und sich möglichst stark an der Phasengrenze anreichern.

Um die Verträglichkeit zwischen unverträglichen Homopolymeren zu erhöhen, werden häufig Blockcopolymere als Additive verwendet, in den letzten Jahren wurde weiterhin der Einfluss von statistischen Copolymeren und Homopolymeren auf Polymerblends untersucht. Dabei ist es von theoretischem und praktischem Interesse herauszufinden, welche Eigenschaften ein „ideales“ Additiv bezüglich seiner Zusammensetzung, seiner Kettenlänge und seines molekularen Aufbaus (Architektur) aufweisen muss.

Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, die Wirkung von Additiven unterschiedlicher Zusammensetzung, Blocklänge und Architektur (Anordnung der Monomere) auf die Grenzflächenspannung eines unverträglichen Homopolymerblends zu untersuchen. Alle Experimente wurden an den Homopolymeren Polyethylenoxid (A) / Polypropylenoxid (B) durchgeführt, da diese Polymere im geschmolzenen Zustand nicht zu hoch viskos sind und die Bestimmung der Grenzflächenspannung mittels Pendant-Drop-Methode möglich ist. Als Copolymere wurden Triblockcopolymere mit dem Aufbau A-block-B-block-A bzw. B-block-A-block-B, Diblockcopolymere A-block-C sowie statistische Copolymere eingesetzt.

Eine weitere interessante Frage, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, besteht darin, dass die Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen unverträglichen Homopolymeren durch den Zusatz eines Copolymers gegenüber der des binären Systems davon abhängig ist, zu welcher der Homopolymerphasen das Copolymer zugefügt wurde. In diesem Zusammenhang muß die Frage diskutiert werden, inwieweit es sich bei den untersuchten Zuständen um das thermodynamische Gleichgewicht oder um stationäre Zustände handelt.

3 Theorie

3.1 Thermodynamik von polymerhaltigen Mischungen

Niedermolekulare ideale Mischungen

Zur thermodynamischen Beschreibung einer Mischung muss die Gibbs'sche Mischungsenergie $\Delta\bar{G}$ betrachtet werden. Diese ist für isotherme, isobare Prozesse gegeben durch

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S} \quad (1)$$

Hierbei sind $\Delta\bar{H}$ die Mischungsenthalpie und $\Delta\bar{S}$ die Mischungsentropie, T ist die absolute Temperatur. Durch den einfachen Strich wird gekennzeichnet, dass es sich um molare Größen handelt.

Im Falle idealer niedermolekularer Mischungen bevorzugen sich die Komponenten weder entropisch noch enthalpisch. Sowohl die Mischungsenthalpie $\Delta\bar{H}$ als auch das Mischungsvolumen $\Delta\bar{V}$ sind gleich null.

Damit vereinfacht sich Gleichung 1 zu

$$\Delta\bar{G}^{ideal} = -T\Delta\bar{S}^{ideal} \quad (2)$$

Die Mischungsentropie ist nun nur noch von den Vertauschungsmöglichkeiten abhängig. Aus der statistischen Thermodynamik ergibt sich Gleichung 3 für die Mischungsentropie einer binären idealen niedermolekularen Mischung:

$$\frac{-\Delta\bar{S}^{ideal}}{R} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 \quad (3)$$

R ist die universelle Gaskonstante und x_i der Molenbruch der Komponente i.

Niedermolekulare reale Mischungen

In realen niedermolekularen Mischungen sind im Allgemeinen weder die Mischungsenthalpie $\Delta\bar{H}$ noch das Mischungsvolumen $\Delta\bar{V}$ gleich null. Insbesondere wenn die chemische Struktur bzw. die Polarität der Komponenten sehr unterschiedlich ist, treten große Abweichungen vom idealen Verhalten auf. Gleichung 3 stellt dann keine gültige Beschreibung der Thermodynamik der Mischung dar. Daher muss eine sogenannte Rest- oder Exzessgröße eingeführt werden, welche die Abweichung vom idealen Verhalten beschreibt:

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{G}^{ideal} + \Delta\bar{G}^{Rest} = \Delta\bar{G}^{ideal} + \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S}^{Rest} \quad (4)$$

Polymerhaltige Mischungen

Eine Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung 3 ist, dass die Teilchen die gleiche Größe besitzen. Das reale Verhalten weicht sehr stark vom idealen ab, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist. Für Polymerlösungen ist die Größe von Lösungsmittelmolekül und Polymermolekül sehr unterschiedlich. Die Überlegungen für niedermolekulare Mischungen sind daher nicht direkt auf Mischungen mit hochmolekularen Komponenten übertragbar.

Flory-Huggins-Theorie

Flory¹ und Huggins² entwickelten ausgehend von einem Gittermodell eine Theorie zur Beschreibung polymerhaltiger Mischungen. Die zentrale Idee ihres Modells besteht darin, das Polymermolekül in aneinanderhängende Segmente gleicher Größe zu unterteilen und die Anordnungsmöglichkeiten in einem Gitter zu berechnen.

Werden dabei die Segmente der Polymerkette so gewählt, dass sie das gleiche Volumen wie das Lösungsmittelmolekül aufweisen, so ist die Voraussetzung der gleichen Teilchengröße wieder erfüllt.

Abbildung 1 zeigt ein zweidimensionales Gittermodell einer Mischung zweier niedermolekularer Substanzen im Vergleich zu der zweier Polymere.

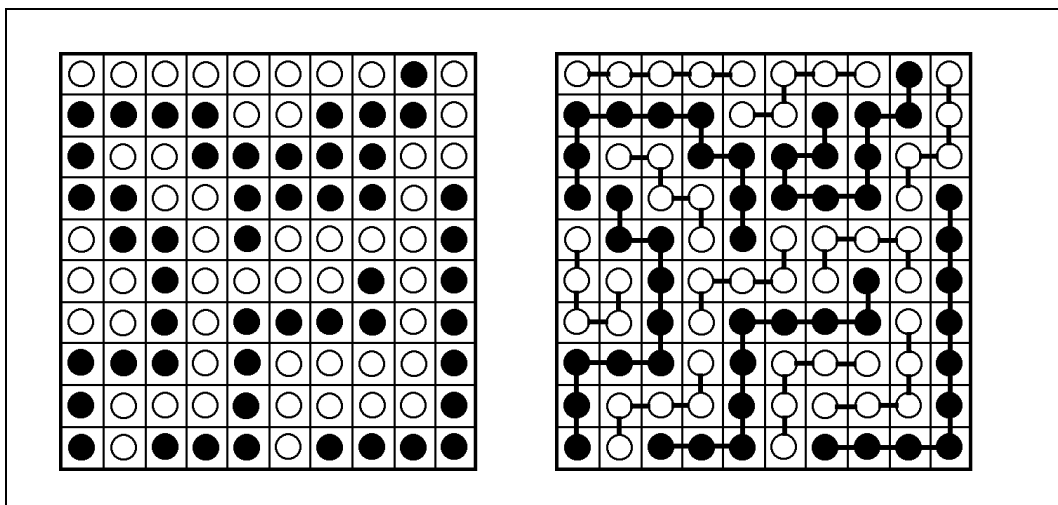


Abb. 1. Gittermodell für die binäre Mischung niedermolekularer Substanzen (links) im Vergleich zu dem Gittermodell der Mischung zweier Polymere (rechts).

Bei der Berechnung der Anordnungsmöglichkeiten im Fall der Mischung der Polymere muss berücksichtigt werden, dass benachbarte Segmente einer Polymerkette stets auf benachbarten Gitterplätzen liegen müssen. Die Segmente können sich nicht unabhängig voneinander bewegen. Dadurch ist die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten und damit die Mischungsentropie stark erniedrigt.

Die Anzahl der Segmente N_i , aus denen das Polymermolekül besteht (Segmentzahl), ist definiert gemäß Gleichung 5:

$$N_i = \frac{\bar{V}_i}{V_{\text{Ref}}} \quad (5)$$

\bar{V}_i ist das molare Volumen der Polymerkette und \bar{V}_{Ref} das des Referenzsegmentes. Für Polymerlösungen ist dies meistens das Molvolumen des Lösungsmittels, für Polymerblends das Volumen einer Wiederholungseinheit oder willkürlich $\bar{V}_{\text{Ref}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Damit ist der Volumenbruch φ_i über die Molzahlen n_i wie folgt definiert:

$$\varphi_i = \frac{n_i N_i}{\sum_j n_j N_j} \quad (6)$$

Die Mischungsentropie für polymerhaltige Mischungen kann wieder aus der statistischen Thermodynamik abgeleitet werden, wobei anstelle der Molenbrüche die Volumenbrüche verwendet werden und der Reziprokwert der Segmentzahlen als Vorfaktor eingeht.

Die Mischungsentropie polymerhaltiger Systeme ist gegenüber der niedermolekularer Mischungen stark verringert. Auch bei hohen Molekulargewichten begünstigt die Mischungsentropie jedoch eine Mischbarkeit, da ihr Wert stets positiv ist. Die kombinatorische Mischungsentropie für ein Mol Segmente ist wiederum ausschließlich durch die Vertauschungsmöglichkeiten bestimmt und lautet für ein binäres System:

$$\frac{-\Delta S^{\text{comb}}}{R} = \frac{1}{N_1} \varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{1}{N_2} \varphi_2 \ln \varphi_2 \quad (7)$$

Der doppelte Strich kennzeichnet, dass es sich um eine segmentmolare Größe handelt. Damit ergibt sich für den kombinatorischen Anteil der Gibbs'schen Mischungsentropie:

$$\frac{\Delta G^{\text{comb}}}{RT} = -\frac{\Delta S^{\text{comb}}}{R} = \frac{1}{N_1} \varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{1}{N_2} \varphi_2 \ln \varphi_2 \quad (8)$$

Die segmentmolare Gibbs'sche Mischungsentropie für polymerhaltige Systeme setzt sich analog zum niedermolekularen Fall aus einem kombinatorischen Anteil und einem Restanteil zusammen:

$$\Delta G = \Delta G^{\text{comb}} + \Delta G^{\text{Rest}} \quad (9)$$

In dem Restanteil werden die nicht-idealen Beiträge zusammengefasst. Die Beiträge zur segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie sind schematisch in Abbildung 2 dargestellt³:

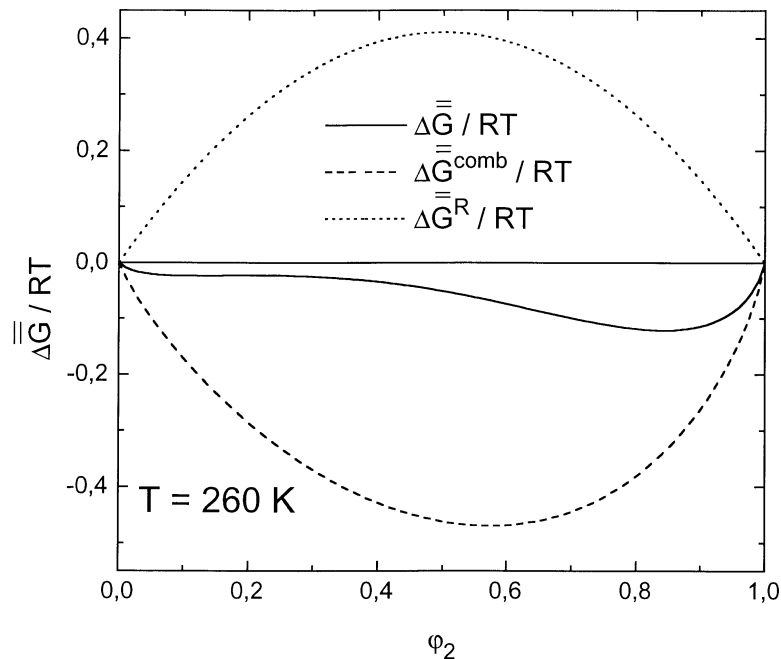


Abb. 2. Kombinatorischer Anteil und Restanteil der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie für ein binäres System nach dem Modell von Flory und Huggins.

Reale Mischungen sind in der Regel nicht athermisch, das bedeutet, dass die Mischungsenthalpie ungleich null ist. Daher wurde ein Wechselwirkungsparameter eingeführt, der die Energiebilanz der Kontaktbildung zwischen den Segmenten der Komponenten 1 und 2 unter Auflösung der Kontakte zwischen identischen Segmenten beschreibt. Für den Zusammenhang zwischen der segmentmolaren Mischungsenthalpie und dem integralen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter g gilt:

$$\frac{\Delta \bar{H}}{RT} = g \varphi_1 \varphi_2 \quad (10)$$

Je größer der integrale Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter g ist, desto größer ist auch die Mischungsenthalpie. Für eine Polymerlösung bedeutet dies, dass das Lösungsmittel thermodynamisch schlechter wird, und für einen Polymerblend, dass dieser unverträglicher wird.

Das Gittermodell von Flory und Huggins ist in dieser Form nur beschränkt gültig. Es reicht nicht aus, lediglich die enthalpischen Beiträge zum Restterm der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie zu berücksichtigen. Die Ursache liegt darin, dass zum

einen die Additivität der Volumina im Allgemeinen nicht gegeben ist, so dass die Volumenänderung bei der Mischung ungleich null ist. Zum anderen ist bei großer Verdünnung die Segmentdichte nicht konstant, d.h., es existieren Bereiche mit Segmentclustern. Damit sind die Segmente nicht mehr statistisch über die Gitterplätze verteilt.

Obwohl der Wechselwirkungsparameter zunächst eingeführt worden war, um einen Zusatzterm aufgrund enthalpischer Beiträge zur Gibbs'schen Mischungsenergie beschreiben zu können, wurde festgestellt, dass g auch entropische Anteile enthält. Folglich wurde mit g das abweichende Verhalten vom kombinatorischen Anteil der Gibbs'schen Mischungsenergie beim Mischen der reinen Komponenten beschrieben:

$$g = \frac{\overset{=Rest}{\Delta G}}{RT \varphi_1 \varphi_2} \quad (11)$$

Für die segmentmolare Gibbs'sche Mischungsenergie ergibt sich damit:

$$\frac{\overline{\Delta G}}{RT} = \frac{1}{N_1} \varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{1}{N_2} \varphi_2 \ln \varphi_2 + g \varphi_1 \varphi_2 \quad (12)$$

Ursprünglich war angenommen worden, der Restanteil der Gibbs'schen Mischungsenergie sei unabhängig von der Zusammensetzung des Systems. Bei der Untersuchung realer Mischungen zeigte sich jedoch, dass g häufig konzentrationsabhängig ist. Dies bedeutet, dass in den Gleichungen für die chemischen Potentiale auch die Ableitungen von g nach den Zusammensetzungen, χ und ξ , berücksichtigt werden müssen. Dazu werden die partiellen Ableitungen der Gibbs'schen Energie der beiden Komponenten, \overline{G}_i , betrachtet. Für den Zusammenhang zwischen den Gibbs'schen Energien der beiden Komponenten und den differentiellen Wechselwirkungsparametern χ und ξ gilt gemäß Gleichung 13 und 14:

$$\frac{\overline{\Delta G}_1}{RT} = \frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{N_2}\right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \quad (13)$$

und

$$\frac{\overline{\Delta G}_2}{RT} = \frac{\Delta \mu_2}{RT} = \ln(1 - \varphi_1) + (1 - N_2) \varphi_1 + \xi N_2 \varphi_1^2 \quad (14)$$

Die partiellen Gibbs'schen Energien der Komponenten können analog zu Gleichung 9 in einen kombinatorischen und einen Restanteil zerlegt werden. Die differentiellen Wechselwirkungsparameter χ und ξ sind damit wie folgt definiert:

$$\chi = \frac{\overset{=Rest}{\Delta G_1}}{RT\phi_2^2} = g + \phi_1 \frac{\partial g}{\partial \phi_1} = g - (1 - \phi_2) \frac{\partial g}{\partial \phi_2} \quad (15)$$

sowie

$$\xi = \frac{\overset{=Rest}{\Delta G_2}}{RTN_2\phi_1^2} = g + \phi_2 \frac{\partial g}{\partial \phi_2} \quad (16)$$

Die Temperaturabhängigkeit des differentiellen Flory-Huggins Wechselwirkungsparameters χ kann für Systeme mit Tieftemperaturmischung (UCST-Verhalten, vgl. S. 8) gemäß Gleichung 17 beschrieben werden:

$$\chi(T) = a + \frac{b}{T} \quad (17)$$

Ist die Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters bekannt, so kann der differentielle Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter in einen enthalpischen und einen entropischen Teil aufgespalten werden:

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (18)$$

wobei

$$\chi_H = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \chi}{\partial \frac{1}{T}} \right) = \frac{\overset{=Rest}{\Delta H_1}}{RT\phi_2^2} \quad (19)$$

und

$$\chi_S = \left(\frac{\partial (T\chi)}{\partial T} \right) = \frac{\overset{=Rest}{\Delta S_1}}{R\phi_2^2} \quad (20)$$

Die differentiellen Größen χ und χ_H sind experimentell durch die Messung des chemischen Potentials und dessen Temperaturabhängigkeit zugänglich.

χ wird für verdünnte Polymerlösungen ($0 < \phi_2 < 0.3$) üblicherweise mit Hilfe von Lichtstreuung bzw. Osmose, im mittleren Konzentrationsbereich ($0.3 < \phi_2 < 0.8$) durch Dampfdruckmessung und im hochkonzentrierten Bereich (ϕ_2 gegen 1) durch inverse Gaschromatographie ermittelt.

Die Wechselwirkungsparameter von Polymerblends sind durch Streumethoden wie Neutronenstreuung (SANS) oder Röntgenstreuung (SAXS) zugänglich⁴⁻⁶. Für Polymerblends, bei denen diese Methoden experimentell nicht angewandt werden

können, ist es möglich, die Wechselwirkungsparameter aus Löslichkeitsparametern abzuschätzen. Dieses Verfahren wird in Kapitel 7.1 beschrieben.

Integrale und differentielle Wechselwirkungsparameter können gemäß Gleichung 21 ineinander umgerechnet werden. Für den Zusammenhang zwischen integralem und differentiellem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter gilt⁷:

$$g = \frac{1}{\varphi_i} \int_0^{\varphi_i} \chi d\varphi_i \quad (21)$$

Die Werte für Wechselwirkungsparameter sind für viele Lösungsmittel-Polymer-Systeme in Abhängigkeit von dem Molekulargewicht des Polymers, der Temperatur und der Konzentration tabelliert⁸.

Phasendiagramme

Polymerhaltige Mischungen, d.h. Polymerlösungen bzw. Polymerblends, sind häufig nicht über den gesamten Temperatur- und Zusammensetzungsbereich homogen. Bei konstanter Zusammensetzung und isobarer Versuchsführung kann die Änderung der Temperatur dazu führen, dass Entmischung auftritt. Je nachdem, ob die Entmischung beim Aufheizen oder beim Abkühlen auftritt, wird das System als hochtemperaturentmischend bzw. LCST-System, (lower critical solution temperature) oder als tieftemperaturentmischend bzw. UCST-System, (upper critical solution temperature) bezeichnet.

Es gibt Systeme, die sowohl eine Hochtemperaturentmischung als auch eine Tieftemperaturentmischung zeigen. Ein Beispiel hierfür ist das System Polystyrol / Cyclohexan⁹. Solche Systeme haben zwei Mischungslücken und zwei kritische Punkte. Die Hochtemperaturentmischung tritt häufig erst oberhalb des Siedepunktes des Lösemittels auf. Experimentelle Untersuchungen werden daher häufig bei hohen Drücken durchgeführt. Auch Systeme mit geschlossenen Mischungslücken sind bekannt. Bei diesen Systemen existiert ein aus oberer und unterer Mischungslücke „zusammengewachsener“ unsymmetrischer, ellipsoider oder runder Zusammensetzungs- und Temperaturbereich, in dem das System instabil ist.

Zunächst soll das Phasenverhalten von Systemen betrachtet werden, in denen die Polymere molekular einheitlich sind, d.h., dass alle Moleküle eine genau gleiche Kettenlänge haben. Das schematische Phasendiagramm eines solchen streng binären Systems mit Tieftemperaturentmischung ist in Abbildung 3 gezeigt:

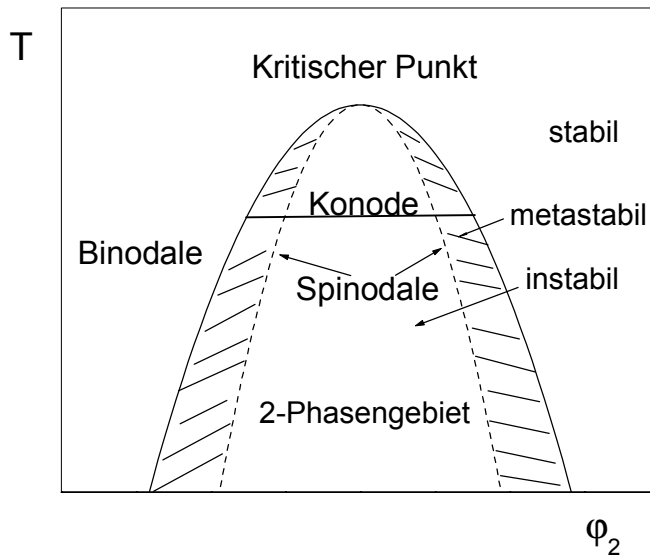


Abb. 3. Schema eines streng binären Phasendiagramms mit Tieftemperaturentmischung

Durch Abkühlen der homogenen Mischung wird die Trübungskurve erreicht und das System entmischt. Die bei der Phasenseparation gebildeten koexistierenden Phasen liegen bei einer Temperatur auf der Trübungskurve. Die Gerade, die die Punkte mit den Zusammensetzungen der beiden Phasen verbindet, heißt Konode. Die koexistierende Phase mit dem geringeren Polymergehalt wird als Sol, diejenige mit dem höheren Polymergehalt als Gel bezeichnet.

Für ein molekular einheitliches System (Uneinheitlichkeit $U=0$) ist die Trübungskurve identisch mit der Binodalen, die das stabile vom heterogenen Gebiet trennt. Außerhalb der Binodalen ist der homogene Zustand stabil. Das heterogene Gebiet zerfällt in zwei Teilbereiche: direkt unterhalb der Binodalen kann der homogene Zustand metastabil sein, das System bleibt in diesem Fall auch bei längerem Stehenlassen homogen. Bei einem Polymerblend kann der metastabile Zustand über lange Zeit hinweg aufrechterhalten werden, eine Polymerlösung wird hingegen immer nach endlicher Zeit entmischen.

Das metastabile Gebiet wird vom instabilen Gebiet durch eine Kurve getrennt, die als Spinodale bezeichnet wird.

Binodale und Spinodale berühren sich in einem Punkt, dem kritischen Punkt. Hier geht das homogene Gebiet direkt in das instabile über. Nur für molekular einheitliche Polymere liegt der kritische Punkt im Maximum der Trübungskurve, für polydisperse Systeme ist er aus dem Maximum zur polydispersen Seite hin verschoben. Im Fall einer binären Polymerlösung ist dies die polymerreiche Seite, im Fall zweier Polymere die Seite mit dem höheren Anteil des Polymers, welches die breitere Molekulargewichtsverteilung aufweist.

Mit zunehmendem Molekulargewicht des Polymers in einer Lösung wird die Mischungslücke größer, der kritische Punkt wandert zur Lösungsmittelseite, für den Grenzfall unendlichen Molekulargewichts liegt er beim reinen Lösungsmittel. In diesem Fall ist die kritische Temperatur identisch mit der Theta-Temperatur (vgl. S.15).

Um das Phasenverhalten einer Mischung thermodynamisch beschreiben zu können, muss die Gibbsche Mischungsenergie ΔG betrachtet werden. Diese ist für isotherme und isobare Prozesse gegeben durch Gleichung 1.

Ein notwendiges, jedoch nicht hinreichendes Kriterium für die Mischbarkeit zweier Substanzen ist, dass ΔG negativ ist. Zwei Substanzen sind vollständig mischbar, wenn die ΔG -Funktion genau ein Minimum hat, d.h. konvex ist. Dazu muss gelten:

$$\left(\frac{\partial^2 \overline{G}}{\partial \phi_2^2} \right)_{p,T,n} > 0 \quad (22)$$

Liegt ein System im thermodynamischen Gleichgewicht zweier koexistierender Phasen vor, so ist die hinreichende Bedingung, dass die chemischen Potentiale aller Komponenten in beiden Phasen gleich sein müssen:

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (23)$$

Das chemische Potential der Komponente i , μ_i , ist definitionsgemäß die Ableitung der Gibbs'schen Energie nach der Molzahl der jeweiligen Komponente:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i} \quad (24)$$

Haben die beiden koexistierenden Phasen den gleichen Aggregatzustand, so muss nur die Änderung der chemischen Potentiale aufgrund der Mischung berücksichtigt werden:

$$\Delta \mu_i' = \Delta \mu_i'' \quad (25)$$

Gleichung 26 beschreibt den Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential der Komponente 1 und der segmentmolaren Gibbs'schen Energie.

$$\Delta \mu_1 = N_1 \left(\Delta \overline{G} + (1 - \phi_1) \frac{\partial \Delta \overline{G}}{\partial \phi_1} \right) = \Delta \overline{G} + (1 - x_1) \frac{\partial \Delta \overline{G}}{\partial x_1} \quad (26)$$

Wird die segmentmolare Gibbs'sche Energie gegen den Volumenbruch aufgetragen, so liefert die Tangente an die $\Delta \overline{G}(\phi_2)$ -Kurve $\Delta \mu_i / N_i$.

Da für zwei Phasen im Gleichgewicht Gleichung 25 gelten muss, müssen die Steigungen der Tangenten bei den Zusammensetzungen der beiden Phasen gleich sein. Dies bedeutet, dass eine Doppeltangente existiert, deren beide Berührungspunkte den Zusammensetzungen der koexistenten Phasen entsprechen. Eine solche Doppeltangente kann nur existieren, wenn die $\overline{\Delta G}(\varphi_2)$ -Kurve eine „Delle“ aufweist. Der Verlauf der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie eines entmischenden Systems in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist im folgenden Diagramm gezeigt:

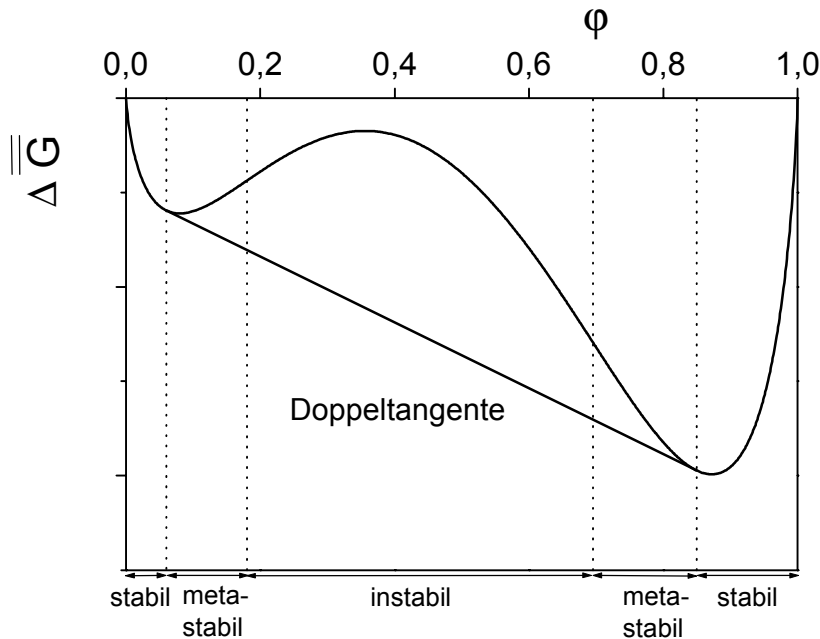


Abb. 4. Verlauf der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei gegebener Temperatur. Die Berührungspunkte der Doppeltangente entsprechen den Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen, die Wendepunkte der $\overline{\Delta G}$ -Kurve den Spinodalpunkten. Dadurch ergeben sich stabiles, metastabiles und instabiles Gebiet.

Die Gleichgewichtszusammensetzungen ergeben im Phasendiagramm eines streng binären Systems die beiden zu der entsprechenden Temperatur korrelierenden Punkte auf der Binodalen.

Abbildung 5 zeigt den Verlauf der Gibbs'schen Mischungsenergie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für ein streng binäres System sowie den Zusammenhang zwischen der $\overline{\Delta G}(\varphi_2)$ -Kurve und dem Phasendiagramm³.

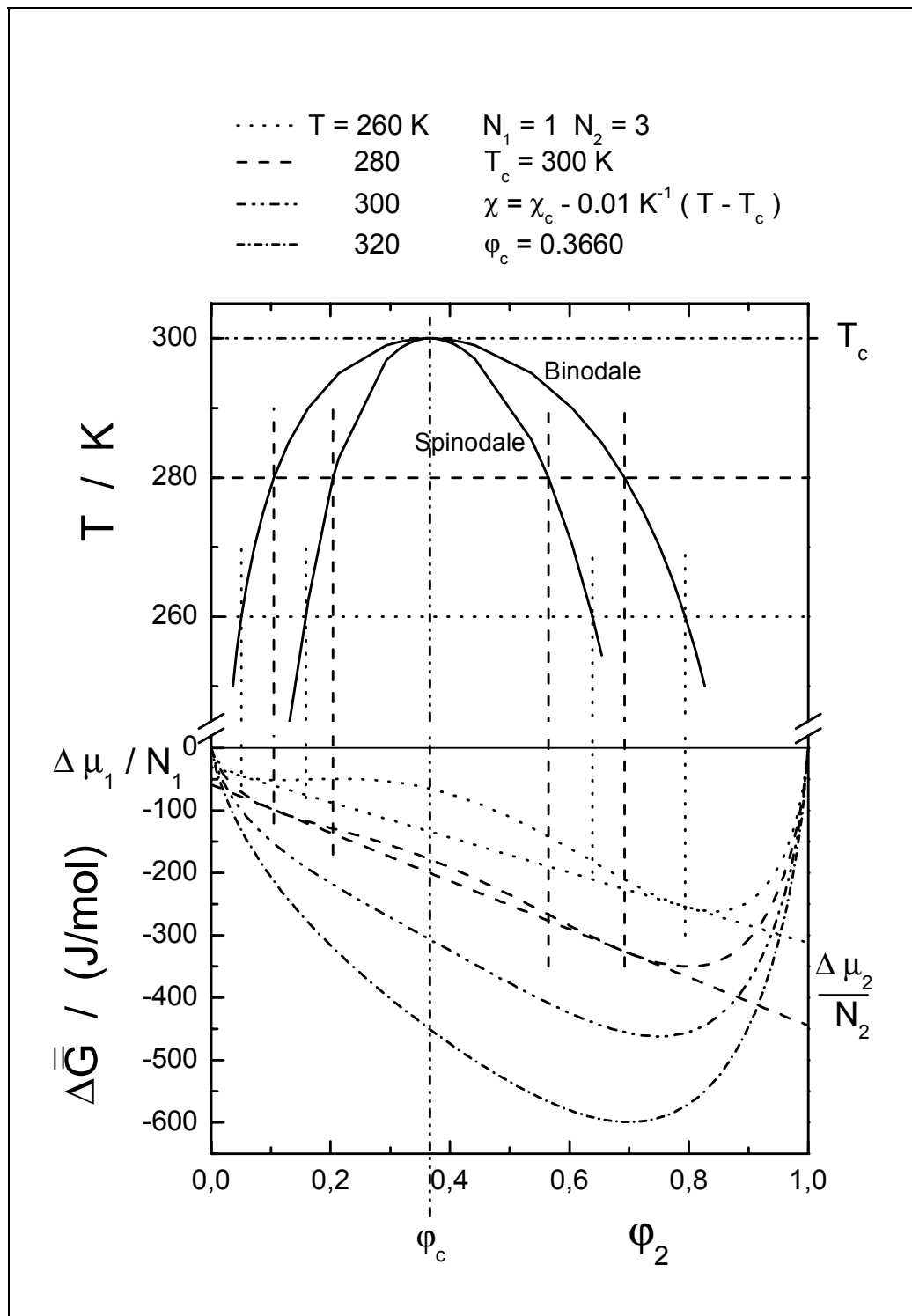


Abb. 5. Zusammenhang zwischen dem Kurvenverlauf der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie und dem Phasendiagramm eines streng binären Systems. Die Berührungspunkte der Doppeltangente an die $\Delta \bar{G}(\phi_2)$ -Kurve entsprechen den Binodalpunkten bei der entsprechenden Temperatur, die Wendepunkte denen der Spinodalen³.

Die Spinodalzusammensetzung bei einer Temperatur ist durch die Wendepunkte der $\overline{\Delta G}(\varphi_2)$ -Kurve gegeben. Damit lautet die Bedingung für die Spinodale:

$$\frac{\partial^2 \overline{\Delta G}}{\partial \varphi_2^2} = 0 \quad (27)$$

Im kritischen Punkt berühren sich Binodale und Spinodale. Es fallen dann alle 4 Punkte, die beiden Binodalpunkte und die beiden Spinodalpunkte in einem Punkt zusammen. Am kritischen Punkt ist die Konodenlänge damit gleich null.

Die mathematische Bedingung für den kritischen Punkt ist, dass auch die dritte Ableitung der $\overline{\Delta G}(\varphi_2)$ -Kurve gleich null wird.

$$\frac{\partial^3 \overline{\Delta G}}{\partial \varphi_2^3} = 0 \quad (28)$$

Die Bedingungen für Binodale, Spinodale und kritischen Punkt im Kurvenverlauf der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie und im Phasendiagramm können in Abbildung 5 abgelesen werden.

An die zu den Temperaturen 260 K und 280 K korrelierenden Kurven der Gibbs'schen Mischungsenergie kann eine Doppeltangente angelegt werden, deren Berührungspunkte den Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen (Binodalpunkte) bei der jeweiligen Temperatur entsprechen. Die Wendepunkte der Kurven geben die Punkte auf der dazugehörigen Spinodalen an.

Die $\overline{\Delta G}(\varphi_2)$ -Kurve für 300 K entspricht genau der der kritischen Temperatur. Hier hat die Kurve der Gibbs'schen Mischungsenergie nur noch ein Minimum, jedoch keine „Delle“ mehr, und es kann keine Doppeltangente mehr an die Kurve angelegt werden. Oberhalb der kritischen Temperatur ist das System über den gesamten Konzentrationsbereich homogen.

Am kritischen Punkt gilt unter der Annahme, dass χ konzentrationsunabhängig ist, für die kritische Zusammensetzung:

$$\varphi_{1c} = \frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}} \quad (29)$$

und für den kritischen Wechselwirkungsparameter

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_1}} + \frac{1}{\sqrt{N_2}} \right)^2 \quad (30)$$

Gemäß Gleichung 30 geht χ_c gegen null, wenn im Fall zweier hochmolekularer Polymere die Molekulargewichte gegen unendlich gehen.

Wechselwirkungsparameter für Polymer-Polymer-Systeme sind im Allgemeinen sehr klein. Da die Mischungsenthalpie bei Polymeren (wie auch bei den meisten Mischungen niedermolekularer Substanzen) fast immer positiv ist, ist für die meisten Polymere $\chi > 0$. Polymere sind daher in der Regel nicht miteinander mischbar.

Bei Oligomeren ist die Mischungsentropie noch relativ groß, daher können sie im Fall geringer Molekulargewichte Mischbarkeit zeigen. Oligomeres Ethylenglykol und oligomeres Propylenglykol zeigen Tieftemperaturentmischung (UCST-Verhalten) und sind bei hohen Temperaturen mischbar¹⁰.

Chemisch sehr ähnliche Polymere mit sehr kleinem χ bzw. Polymere mit speziellen Wechselwirkungen, die dazu führen, dass $\chi < 0$ wird, können ebenfalls mischbar sein. Ein Beispiel hierfür ist das System Polystyrol/Polyvinylmethylether, welches Hochtemperaturentmischung (LCST- Verhalten) zeigt¹¹.

Durch die Kombination einzelner Segment / Segment Wechselwirkungsparameter können bei Copolymerhaltigen Systemen effektive Wechselwirkungsparameter auftreten, die die Mischung begünstigen. Beispielsweise können Mischungen aus statistischen Copolymeren mit Homopolymeren (A-ran-B / C) aufgrund des Copolymerereffekts ($\Delta\chi$ - Effekt) negative χ - Werte aufweisen und mischbar sein, ebenso wie die Mischung zweier statistischer Copolymere (A-ran-B/A-ran-C), bei denen durch die Kombination der Segment-Segment-Wechselwirkungen ein $\chi < 0$ resultiert.

In Tabelle 1 sind Beispiele (zum Teil nur bis zu einer bestimmten Kettenlänge) mischbarer Polymere gezeigt:

Tab. 1. Beispiele für (zum Teil bis zu einer bestimmten Kettenlänge) mischbarer Polymere

Oligomere	$\chi > 0$	Oligo-ethylenoxid/Oligo-propylenoxid Oligo-dimethylsiloxan/Oligo-styrol Oligo-dimethylsiloxan/Oligo-methylphenylsiloxan
Homopolymere	$\chi > 0$	Polydimethylsiloxan /Polyethylmethylsiloxan Polystyrol/Poly- α -methylstyrol
Homopolymere	$\chi < 0$	Polystyrol/Polyvinylmethylether Polyethylenoxid/Polyacrylsäure Polyvinylchlorid/Poly- ϵ -capropacton
Copolymer/ Homopolymer	$\chi > 0$	Dimethylsiloxan-co-methylphenylsiloxan/ Polydimethylsiloxan
Copolymer/ Homopolymer	$\chi < 0$	Styrol-co-acrylnitril/Polymethylmetacrylat

Eine ausführliche Übersicht über mischbare bzw. teilmischbare Polymerblends findet sich bei S. Krause¹².

Im Fall einer binären Polymerlösung ist N_1 gleich 1 und χ_c geht für den Fall unendlichen Molekulargewichtes gegen 0.5.

Einen Spezialfall bei Polymerlösungen stellt der Thetazustand dar (vgl. S. 10). Bei einer bestimmten Temperatur, der Thetatemperatur Θ_T , liegt die Lösung eines Polymers in einem Thetalösungsmittel in einem pseudoidealen Zustand vor, d.h., sie verhält sich, als sei sie ideal. Es tritt im Thetazustand keine Störung der Polymerstruktur im Raum auf, daher wird dieser Zustand auch als derjenige ungestörter Knäueldimension bezeichnet. Im Gegensatz zu einer idealen Lösung ist die Mischungsenthalpie ungleich null, und die Mischungsentropie entspricht nicht der einer idealen Mischung.

Die Mischungsenthalpie und die Exzessmischungsentropie kompensieren sich unter Theta-Bedingungen jedoch gegenseitig.

Für den Zusammenhang zwischen dem differentiellen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter bei unendlicher Verdünnung, χ_0 , und dem zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 gilt¹³:

$$\chi_0 = \frac{1}{2} - \rho_2^2 V_1 A_2 \quad (31)$$

Im Thetazustand ist der zweite osmotische Virialkoeffizient $A_2=0$ und gemäß Gleichung 31 wird damit $\chi = 0.5$.

Eine echte ideale Mischung verhält sich im Gegensatz zu einer pseudoidealen bei allen Temperaturen ideal. Ein weiteres Unterscheidungskriterium zwischen idealer und pseudoidealer Mischung liegt darin, dass im Fall einer idealen Lösung auch die höheren Virialkoeffizienten (A_3 etc.) gleich null sind, während sie für ein Thetasystem Werte ungleich null annehmen.

Aus dem Wert des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters bei Polymerlösungen kann eine Aussage über die Lösemittelqualität getroffen werden:

$\chi > 0.5$ schlechtes Lösungsmittel

$\chi < 0.5$ gutes Lösungsmittel

Phasendiagramme von Systemen, die polydisperse Komponenten enthalten

Synthetisch erzeugte Polymere und die meisten Biopolymere haben kein einheitliches Molekulargewicht sondern weisen eine Molekulargewichtsverteilung auf. Bisher wurden Phasendiagramme monodisperser, d.h. molekular einheitlicher Polymere betrachtet. Phasendiagramme von Systemen, die polydisperse Polymere enthalten, unterscheiden sich grundlegend von denen, deren Komponenten molekular einheitlich sind.

Ein polydisperses Polymer setzt sich aus Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge zusammen. Da die Größe der Mischungslücke polymerhaltiger Systeme vom Molekulargewicht abhängt, existiert für jede Kettenlänge eine andere Konode. Die experimentelle Trübungskurve entspricht nicht mehr der Binodalen.

Die Konodenendpunkte liegen im polydispersen Fall nicht mehr auf der Trübungskurve, da es bei einer Phasenseparation zu einer Fraktionierung bezüglich der Kettenlänge kommt. Die kurzen Ketten reichern sich im Sol, die hochmolekularen Anteile des Polymers im Gel an.

Die Zusammensetzung des ersten Tropfens der sich bei Phasenseparation bildenden zweite Phase liegt auf der sogenannten „Schattenkurve“. Da die Substanzmengen jedoch unendlich klein sind, ist eine experimentelle analytische Bestimmung der Zusammensetzungen der Punkte der Schattenkurve nicht möglich.

Ein weiteres auffälliges Merkmal eines polydispersen Systems ist die Verschiebung des kritischen Punktes aus dem Maximum der Trübungskurve hin zu höheren Volumenbrüchen der polydispersen Komponente. Im kritischen Punkt schneiden sich Trübungskurve und Schattenkurve, die Spinodale berührt die Trübungskurve im kritischen Punkt.

Beispielhaft für das Phasenverhalten polydisperser Systeme ist in Abbildung 6 das Phasendiagramm eines polydispersen Blends zweier Polysiloxane (Homopolymer PDMS mit $M_w = 24 \text{ kg mol}^{-1}$ und Uneinheitlichkeit $U=0.94$ und statistisches Copolymer aus Dimethylsiloxan- und Methylphenylsiloxaneinheiten, P(DM-co-MP)S mit $M_w = 28 \text{ kg mol}^{-1}$ und $U=1.69$, der Anteil an Methylphenyl-Wiederholungseinheiten beträgt 0.11) gezeigt¹⁴. Der kritische Punkt ist aus dem Maximum der Trübungskurve zur polydisperseren Seite, d.h. höheren Volumenbrüchen des Copolymers hin verschoben.

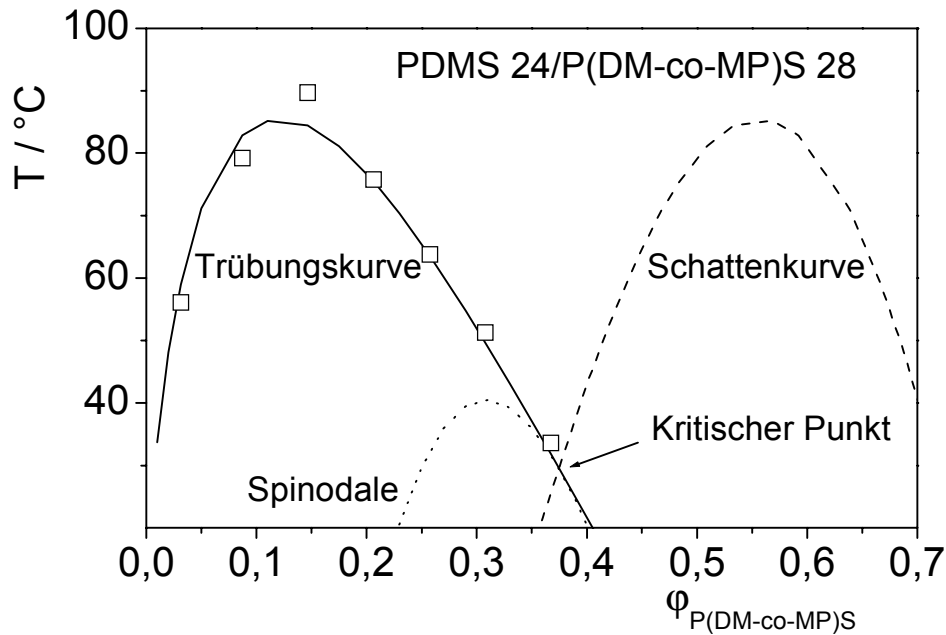


Abb. 6. Phasendiagramm eines binären polydispersen Systems zweier Polysiloxane¹⁴, PDMS und eines statistischen Copolymers aus Dimethylsiloxan- und Methylphenylsiloxanmonomeren, P(DM-co-MP)S. Die offenen Symbole zeigen die experimentellen Trübungspunkte, die durchgezogene Kurve die berechnete Trübungskurve. Eingezeichnet sind weiterhin die berechnete Schattenkurve (gestrichelt), die Spinodale (gepunktet) und der kritische Punkt.

Ternäre Systeme

Für ein k-Komponentensystem lautet die Flory-Huggins Gleichung:

$$\frac{\overline{\Delta G}}{RT} = \sum_{i=1}^k \frac{1}{N_i} \varphi_i \ln \varphi_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k g_{ij} \varphi_i \varphi_j \quad (32)$$

Die g_{ij} bezeichnen wiederum die integralen Wechselwirkungsparameter, wobei die Indices i und j die wechselwirkenden Segmente kennzeichnen.

Zur Beschreibung der differentiellen Wechselwirkungsparameter ist die Einführung eines weiteren Index notwendig, der angibt, auf welche Komponente sich das chemische Potential im Ausdruck für den Wechselwirkungsparameter bezieht.

Zur Beschreibung ternärer Phasendiagramme wird das Gibbs'sche Phasendreieck verwendet. Im isothermen Fall ermöglicht es eine zweidimensionale Darstellung des Phasenverhaltens ternärer Systeme. Die Reinkomponenten liegen in dieser Darstellung in den Ecken des Dreiecks, die Kanten stellen die binären Subsysteme dar.

Die Temperaturachse steht senkrecht auf dem Dreieck, so dass die Temperaturabhängigkeit des ternären Systems mit einem Prisma dargestellt wird.

Die Gibbs'sche Mischungsenergie zu einer festen Temperatur wird im ternären Fall durch eine Fläche repräsentiert. Die Doppeltangente, deren Berührungspunkte mit der ΔG -Kurve im binären Fall den Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen entsprechen, geht in eine Ebene über.

Abbildung 7 zeigt die Gibbs'sche Mischungsenergie eines ternären Systems¹⁵. Eingezeichnet sind die Fläche der Gibbs'schen Mischungsenergie, die Ebene, deren Berührungspunkte die Koexistenzkurve ergeben, und die Projektion der Binodal- bzw. Spinodallinie sowie des kritischen Punktes auf das Gibbs'sche Dreieck, welches die Zusammensetzung des Systems angibt.

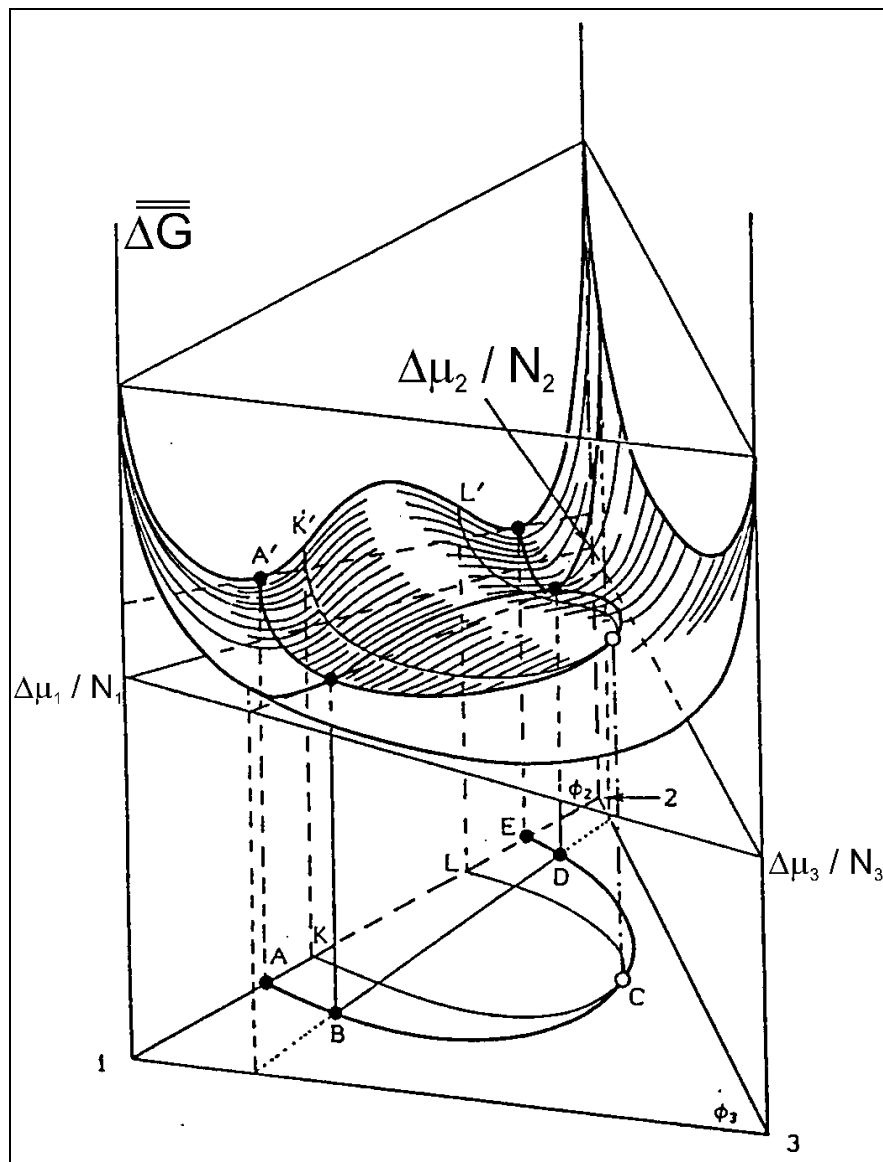


Abb. 7. Gibbs'sche Mischungsenergie eines ternären Systems¹⁵.

3.2 Grenzflächenspannungen

Zwischen zwei koexistenten flüssigen Phasen existiert ein Gebiet mit endlicher Ausdehnung, das in der Größenordnung von einigen Angström liegt und im Allgemeinen kleiner als $0.1 \mu\text{m}$ ist, welches als Grenzfläche bezeichnet wird. Zwar wird in der Literatur zumeist der Begriff der *Grenzfläche* verwendet, aufgrund der dreidimensionalen räumlichen Ausdehnung ist jedoch der Begriff *Grenzschicht* zutreffender. Im Fall einer flüssig-gasförmigen Phasengrenze wird der Begriff Oberfläche verwendet. Innerhalb der Grenzfläche ändern sich die physikalischen Eigenschaften wie z.B. die Zusammensetzung und die Dichte kontinuierlich mit einem Gradienten. Abbildung 8 zeigt schematisch ein Dichteprofil einer flüssig-flüssig Grenzfläche zwischen den koexistierenden Phasen A und B.

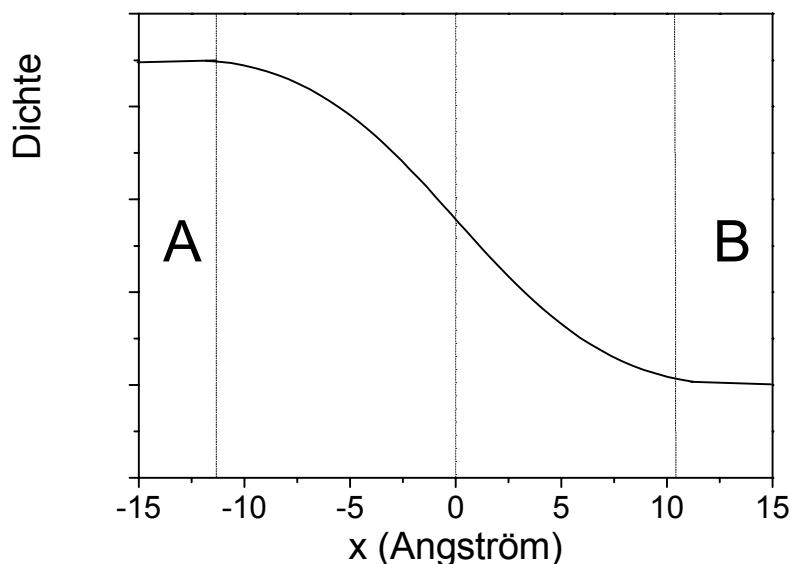


Abb. 8. Schematisches Dichteprofil einer flüssig-flüssig Grenzfläche zwischen den koexistierenden Phasen A und B.

Definition der Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannung kann grundsätzlich auf zwei Wegen physikalisch beschrieben werden: Mit Hilfe der klassischen Mechanik und durch die Gesetze der Thermodynamik.

Moleküle, welche sich an der Grenzfläche einer Phase befinden, weisen eine höhere Energie auf als Moleküle im Inneren einer Phase. Um eine Grenzfläche zu vergrößern, müssen Moleküle aus dem Inneren einer Phase an die Grenzfläche gebracht werden. Dazu muss Arbeit verrichtet werden.

Die Grenzflächenspannung ist nach Gleichung 33 definiert als das Verhältnis der zur Flächenänderung benötigten Arbeit, Δw , zur Flächenänderung ΔA :

$$\sigma = \frac{\Delta w}{\Delta A} \quad (33)$$

Die Grenzflächenspannung hat die Einheit Energie pro Einheitsfläche, $\left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right]$, bzw. Kraft pro Längeneinheit und wird üblicherweise in $\left[\frac{\text{mN}}{\text{m}} \right]$ angegeben. Die veraltete Angabe in $\left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}} \right]$ hat identische Zahlenwerte.

Die Grenzflächenspannung kann auch über die Änderung der Freien Gibbs'schen Enthalpie bei einer Flächenänderung definiert werden. Um die energetischen Eigenschaften einer kondensierten Phase, die eine Grenzfläche bildet, zu beschreiben, müssen die physikalischen Eigenschaften der Grenzfläche berücksichtigt werden. Die Gibbs'sche Energie G ist eine Funktion der Temperatur T , des Druckes p , der Zusammensetzung und der Grenzfläche A :

$$G = f(T, p, A, n_i) \quad (34)$$

Das vollständige Differential der Gibbs'schen Energie eines i -Komponentensystems lautet:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, A, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, A, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n_i} dA + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, A} dn_i \quad (35)$$

Die Grenzflächenspannung ist die Energie, die benötigt wird, um die Grenzfläche unter isothermen und isobaren Bedingungen um eine Einheitsfläche zu vergrößern. Sie kann als Gibbs'sche Freie Exzess Enthalpie pro Flächeneinheit interpretiert werden, der Index σ kennzeichnet, dass es sich um eine die Grenzfläche beschreibende Größe handelt:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n_i} = G^\sigma \quad (36)$$

Die Exzessentropie ist mit der Ableitung der Gibbs'schen Energie nach der Temperatur bei konstantem Volumen verknüpft:

$$S^\sigma = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A,n_i} \quad (37)$$

Mit

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A,n_i} \quad (38)$$

ergibt sich:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (39)$$

Um einen Zustand minimaler Energie einzunehmen ($\Delta G < 0$), ist jedes System bestrebt, seine Grenzfläche zu minimieren. Im schwerelosen Raum hat daher ein Tropfen die Form einer Kugel. Im Gravitationsfeld wirkt die Gravitationskraft der idealen Kugelgestalt entgegen. Die Gleichgewichtsform des Tropfens ergibt sich aus dem Gleichgewicht dieser Kräfte.

Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung kann als Grenzflächen-Exzess-Entropie interpretiert werden.

Mit dem Schwarzschen Satz gilt:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial A} = \frac{\partial^2 G}{\partial A \partial T} \quad (40)$$

und es ergibt sich mit Gleichung 36 und 37:

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{p,T,n_i} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{p,A,n_i} = -S^\sigma \quad (41)$$

Für Systeme mit einer unteren Mischungslücke ist die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung negativ, für Systeme mit oberer Mischungslücke nimmt σ mit steigender Temperatur zu.

Der Zusammenhang zwischen dem Phasenverhalten, der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung und der Exzessentropie ist für den Fall eines hochtemperamentmischenden und eines tieftemperamentmischenden Systems schematisch in Abbildung 9 gezeigt¹⁶:

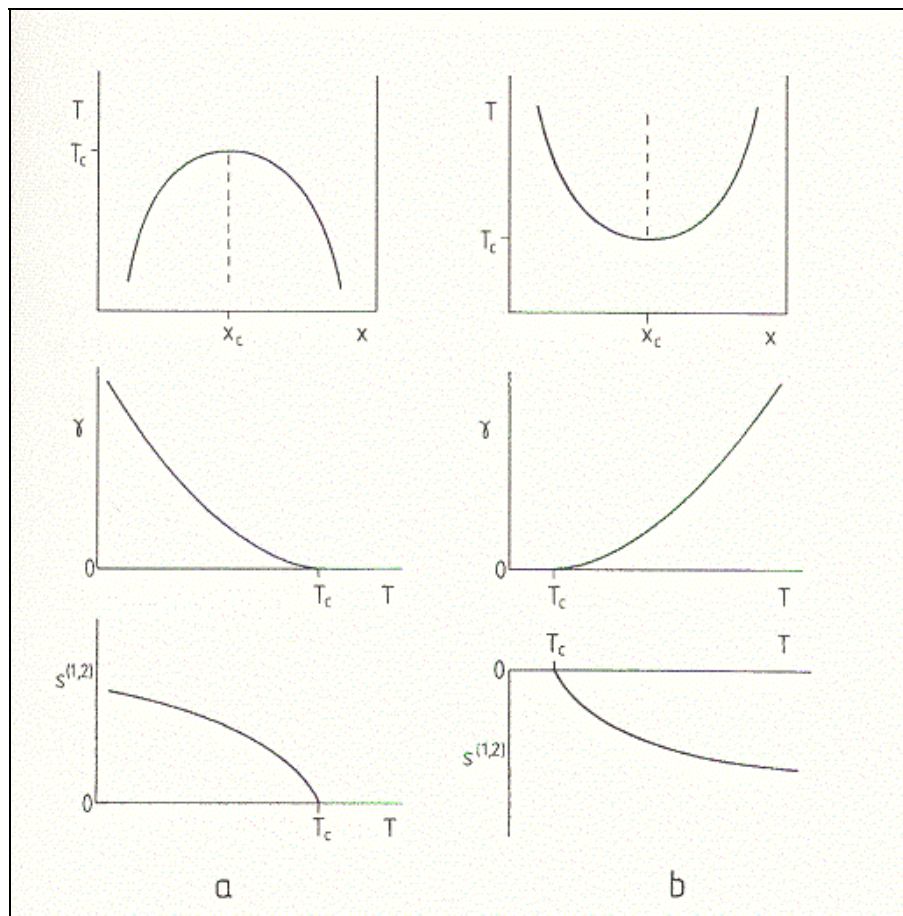


Abb. 9. Schematischer Zusammenhang zwischen dem Phasenverhalten von teilverträglichen binären Systemen (oben) und der Grenzflächenspannung (Mitte, mit γ bezeichnet) bzw. der Grenzflächenüberschussentropie (unten, mit $S^{(1,2)}$ bezeichnet) in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Tieftemperatur-entmischung (links) und für den Fall einer Hochtemperaturentmischung (rechts)¹⁶.

Niedermolekulare Systeme zeigen eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung als Polymerlösungen bzw. Polymerblends, da Polymermoleküle an der Grenzfläche Einschränkungen bezüglich der Kettenkonformation unterliegen. Guggenheim¹⁷ fand empirisch Gleichung 42 für die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung. Zunächst wurde die Beziehung für niedermolekulare Flüssigkeiten gefunden, sie kann jedoch auch für Polymere angewendet werden.

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n \quad (42)$$

Dabei ist σ_0 die Grenzflächenspannung bei 0 K und T_c die kritische Temperatur.

Für viele Substanzen ist $n=11/9$, so dass die Ableitung der Gleichung 42 die folgende Beziehung ergibt:

$$-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) = \frac{11\sigma_0}{9T_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{2}{9}} \quad (43)$$

Für Temperaturen weit weg vom kritischen Punkt ist dieser Ausdruck nahezu konstant. Unverträgliche Polymerblends zeigen einen linearen Verlauf der Temperaturabhängigkeit. Am kritischen Punkt nimmt die Grenzflächenspannung den Wert null an. Eine lineare Extrapolation auf die Grenzflächenspannung am kritischen Punkt, $\sigma = 0$, liefert jedoch zu niedrige Werte für die kritische Temperatur. In der Nähe des kritischen Punktes verringert sich die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung. Dies wurde von Nose¹⁸ für das System Oligostyrol / Oligodimethylsiloxan durch Messungen mit der Sessile-Drop-Methode gezeigt. Für dieses System liegt die Temperaturdifferenz zwischen extrapoliertem und experimentellem kritischer Temperatur bei etwa 2 °C. Dies ist schematisch in Abbildung 10 gezeigt:

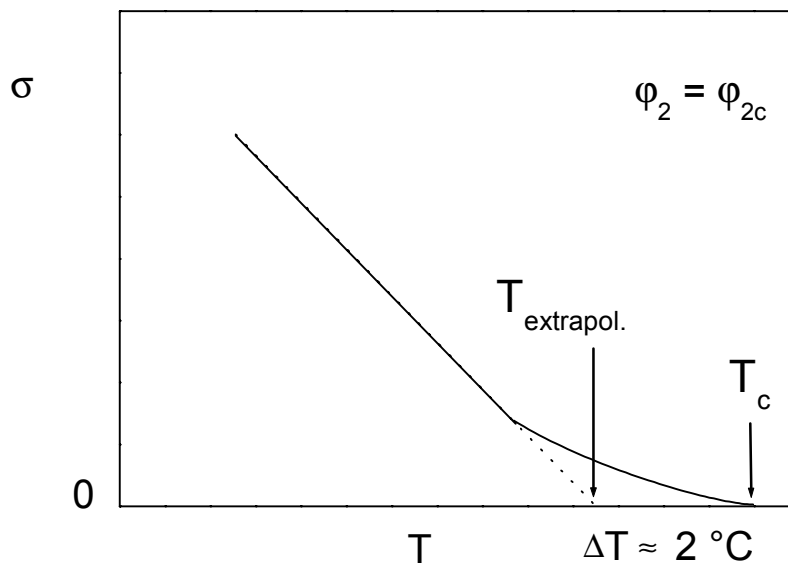


Abb. 10. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung für ein System mit Tieftemperaturentmischung.

Im kritischen Gebiet, d.h., im Temperatur- und Zusammensetzungsbereich nahe des kritischen Punktes, treten Konzentrations- bzw. Dichtefluktuationen auf, so dass dort besondere Gesetzmäßigkeiten gelten. Die im kritischen Gebiet gültigen Skalengesetze werden auf Seite 30 erläutert.

Molekulargewichtsabhängigkeit

Die Oberflächenspannung homologer Reihen nimmt mit steigendem Molekulargewicht in der Regel zu. Gleichzeitig nimmt die Exzessentropie mit zunehmendem Molekulargewicht ab.

Für viele homologe Reihen niedermolekularer Substanzen (z.B. n-Alkane) und Polymere ändert sich die Oberflächenspannung mit $M_n^{-2/3}$, wobei σ_∞ die Oberflächenspannung bei unendlichem Molekulargewicht und k eine substanzspezifische Konstante ist:

$$\sigma = \sigma_\infty - \frac{k}{M_n^{2/3}} \quad (44)$$

Zahlreiche Polymere, beispielsweise Polyisobutylen oder PDMS, verhalten sich gemäß Gleichung 44¹⁹⁻²¹. Dee und Sauer haben die Übereinstimmung zwischen theoretischen Vorhersagen^{22,23} und experimentellen Ergebnissen für die Temperatur- und Molekulargewichtsabhängigkeit der Oberflächenspannung von Polymeren ausführlich untersucht²⁴⁻²⁷, sie fanden eine M_n^{-1} - Abhängigkeit für hohe Molekulargewichte bei PDMS²⁴.

Polyethylenglykole und Polypropylenglykole zeigen aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den terminalen Hydroxylgruppen ein abweichendes Verhalten²⁸. Bereits Oligomere zeigen vom Molekulargewicht unabhängige Oberflächenspannungen und verhalten sich, als besäßen sie ein unendliches Molekulargewicht. Werden die Hydroxyl-Endgruppen gegen Substituenten ausgetauscht, die keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, wie z.B. Acetat- oder Methylethergruppen, so wird die Oberflächenspannung wie erwartet molekulargewichtsabhängig²⁹.

LeGrand und Gaines fanden eine $M_n^{-2/3}$ - Abhängigkeit auch für die Grenzflächenspannung von Polymeren³⁰. Für das System PS/PMMA wurde ein Exponent von -0.73 gefunden³¹.

Allgemein kann die Molekulargewichtsabhängigkeit der Grenzflächenspannung mit Gleichung 45 beschrieben werden³²:

$$\sigma_{12} = \sigma_\infty - \frac{k_A}{M_A^x} - \frac{k_B}{M_B^x} \quad (45)$$

k_a und k_b sind hierbei spezifische Konstanten der Polymere A und B, deren Werte zwischen 100 und 400 liegen. Der Exponent x hat universellen Charakter, nahe der kritischen Temperatur nimmt er den Wert 0.5 an, für hoch molekulare, unmischbare Systeme³² liegt er bei 1^(Lit.33).

Polydispersität

Neben dem Molekulargewicht beeinflusst die Polydispersität den Wert der Grenzflächenspannung von Polymerblends. Dies wurde von Broseta et al. für den Blend zweier Polymere mit jeweils bimodaler Molekulargewichtsverteilung theoretisch vorausgesagt³⁴. Kurze Ketten reichern sich danach an der Grenzfläche an und erniedrigen die Grenzflächenspannung.

Experimentell bestätigt wurde dies anhand von Messungen am System Polystyrol / Polybutadien von Nam und Jo³⁵. Es wurde stets das gleiche Polybutadien eingesetzt, die Polystyrolprobe wurde hingegen aus drei engverteilten Komponenten so zusammengesetzt, dass die Uneinheitlichkeit variierte, M_n hingegen konstant blieb. Bei konstanter Temperatur wurde mit zunehmender Uneinheitlichkeit eine deutliche Abnahme der Grenzflächenspannung beobachtet. Gleichzeitig wurde die Temperaturabhängigkeit und damit die Grenzflächenentropie mit steigender Uneinheitlichkeit größer.

Cahn-Hilliard-Theorie

Cahn und Hilliard haben die Thermodynamik flüssiger Systeme theoretisch beschrieben³⁶⁻³⁸ und ein Modell entwickelt, welches sich gut zur Charakterisierung von flüssig-flüssig Grenzflächen eignet³⁹. Der Cahn-Hilliard-Theorie liegt die Annahme zugrunde, dass sich die Eigenschaften in der Grenzphase, z.B. die Konzentration, mit einem Gradienten ändern. Die lokale freie Energie pro Molekül, f , hängt dann von der Zusammensetzung und dem Konzentrationsgradienten κ ab. Es wird angenommen, dass der Konzentrationsgradient im Verhältnis zum Reziprokwert der intermolekularen Abstände klein ist und die Konzentration daher als unabhängige Variable betrachtet werden kann. Durch Taylorentwicklung mit den Ableitungen in alle drei Raumrichtungen ergibt sich für ein kubisches Gitter:

$$f(c, \nabla c, \nabla^2 c, \dots) = f_0(c) + \kappa_1 \nabla^2 c + \kappa_2 (\nabla c)^2 + \dots \quad (46)$$

Hierbei ist f_0 die freie Energie pro Molekül in einer homogenen Lösung der Konzentration c , das Symbol ∇ bezeichnet den Nablaoperator. Die freie Energie des Gesamtsystems, G , ergibt sich durch Integration über die Einzelenergien der Moleküle im Volumen V :

$$\begin{aligned} G &= \int_V f dV \\ &= \int_V \left[f_0(c) + \kappa (\nabla c)^2 + \dots \right] dV \end{aligned} \quad (47)$$

mit

$$\kappa = -\frac{\partial \kappa_1}{\partial c} + \kappa_2 \quad (48)$$

Der Konzentrationsgradient κ hängt gemäß Gleichung 48 mit den Koeffizienten der Taylorentwicklung zusammen. Er ist jedoch schwierig abzuschätzen und wird daher oft als anpassbarer Parameter verwendet.

Die freie Energie des Gesamtsystems mit Grenzfläche unterscheidet sich von der Energie, die das System hätte, wenn es keine Grenzfläche besäße, d.h. der Summe der freien Energien der koexistierenden Phasen. Diese Energiedifferenz entspricht der Grenzflächenspannung. Für eine planare Grenzfläche, zu der der Konzentrationsgradient senkrecht steht, gilt:

$$\sigma = 2 \int_{c_A}^{c_B} \left[\kappa \Delta f(c) \right]^{\frac{1}{2}} dc \quad (49)$$

Hierbei ist Δf die Exzess freie Energiedichte, die durch die Existenz der Grenzfläche hervorgerufen wird, bezogen auf den Standardzustand, der durch die beiden Phasen im Gleichgewicht (entsprechend den Berührungspunkten der Doppeltangente) gegeben ist. Δf kann auch interpretiert werden als die freie Energie pro Molekül, die benötigt wird, um Moleküle aus dem - unendlich großen - Reservoir der koexistierenden Phasen an die Grenzfläche zu transportieren, um die Konzentration c zu erzeugen.

Es gibt eine Reihe semiempirischer Modelle zur Berechnung der Grenzflächenspannung eines zweiphasigen binären Systems, σ_{12} , aus den Oberflächenspannungen der Reinkomponenten σ_1 und σ_2 .

Die Regel von Antonoff (Gleichung 50), die auf viele niedermolekulare Systeme angewendet werden kann, ist für Polymere grundsätzlich nicht gültig.

$$\sigma_{12} = \sigma_2 - \sigma_1 \quad \text{mit } \sigma_2 \geq \sigma_1 \quad (50)$$

Die Grenzflächenspannung eines zweiphasigen Systems zweier Polymere im Gleichgewicht kann allgemein aus den Oberflächenspannungen der beiden Komponenten σ_i und der zur reversiblen Trennung der Phasen notwendigen Adhäsionsarbeit w_a berechnet werden:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - w_a \quad (51)$$

Good und Girifalco^{40,41} haben einen Wechselwirkungsparameter ϕ eingeführt, der die Adhäsionsarbeit w_a und die Kohäsionsarbeiten w_{c1} und w_{c2} beinhaltet:

$$\phi = \frac{W_a}{[W_{c1}W_{c2}]^{\frac{1}{2}}} \quad (52)$$

Im Fall zweier identischer Phasen ist die reversible Arbeit, die zur Trennung benötigt wird, die Kohäsionsarbeit. Die Kohäsionsarbeit beschreibt die attraktiven zwischenmolekularen Wechselwirkungen in einer Phase. In Gleichung 51 wird im Fall identischer Phasen σ_{12} gleich null, und es ergibt sich für die Kohäsionsarbeit der Phase i:

$$W_{ci} = 2\sigma_i \quad (53)$$

Damit ergibt sich für die Grenzflächenspannung:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\phi [\sigma_1\sigma_2]^{\frac{1}{2}} \quad (54)$$

Der Good-Girifalco-Parameter kann für niedermolekulare Substanzen berechnet werden. Bei der Berechnung gehen molekulare Parameter wie Dipolmomente, Polarisierbarkeiten, molare Volumina und Ionisierungspotentiale ein. Für Polymere sind diese Daten im Allgemeinen nicht bekannt. Daher wird der Good-Girifalco-Parameter für Polymere üblicherweise durch Messung der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen ermittelt.

Die Werte sind für viele Substanzen tabelliert⁴², für niedermolekulare Systeme liegen sie zwischen 0.5 und 1.2, für Polymere bei 0.8-1. Die ϕ -Werte sind temperaturunabhängig, so dass die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung ausschließlich durch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung berechnet wird. Bereits kleine Fehler im Good-Girifalco-Wechselwirkungsparameter können erhebliche Fehler bei der Vorhersage von Grenzflächenspannungen verursachen. Daher wird Gleichung 54 für Polymere zumeist als empirische Beziehung mit ϕ als adjustierbaren Parameter angewandt.

Die Adhäsionsarbeit kann in die unterschiedlichen intermolekularen Kräfte aufgespalten werden. Diese verhalten sich additiv und setzen sich aus einem polaren Term, der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und induzierte Dipolkräfte beinhaltet, sowie einem dispersen Anteil, der unpolare Kräfte (Londonkräfte) beschreibt, zusammen.

Nach Wu⁴³⁻⁴⁵ können der disperse und der polare Anteil der Adhäsionsarbeit durch ein harmonisches bzw. geometrisches Mittel ausgedrückt werden, so dass sich für die Berechnung der Grenzflächenspannung die folgenden Gleichungen ergeben:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - \frac{4\sigma_1^d \sigma_2^d}{\sigma_1^d + \sigma_2^d} - \frac{4\sigma_1^p \sigma_2^p}{\sigma_1^p + \sigma_2^p} \quad \text{Harmonic Mean} \quad (55)$$

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\left[\sigma_1^d \sigma_2^d\right]^{\frac{1}{2}} - 2\left[\sigma_1^p \sigma_2^p\right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Geometric Mean} \quad (56)$$

Die Indices d und p bezeichnen den dispersen bzw. polaren Anteil der Oberflächenspannungen der Komponenten 1 und 2. Der polare Anteil der Oberflächenspannung eines Polymers wird durch Referenzmessungen gegen ein unpolares Polymer ermittelt. Als Referenzsubstanz dient Polyethylen, dem ein polarer Anteil von $\sigma_p = 0$ zugeordnet wird.

Gleichung 55 (Harmonic-Mean-Gleichung) ergibt für die Grenzflächenspannung zwischen Polymeren für eine Reihe untersuchter Systeme gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten, während die nach Gleichung 56 (Geometric-Mean-Gleichung) ermittelten theoretischen Grenzflächenspannungen deutlich zu niedrig ausfallen⁴⁴.

Für Systeme, von denen die eine Komponente eine hochenergetische, die andere eine niederenergetische Oberfläche aufweist, wie beispielsweise Polymer/Quecksilber, liefert das geometrische Mittel gute Ergebnisse.

Der Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung und dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter sowie die Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Polymeren, z.B. die Grenzflächendicke und das Dichteprofil der Grenzfläche können mit verschiedenen Modellen beschrieben werden. Im folgenden soll auf die Modelle von Roe sowie von Helfand und Tagami eingegangen werden, die eine Korrelation zwischen der Grenzflächenspannung und dem Wechselwirkungsparameter herstellen. Beide Modelle basieren auf Gittermodellen. Ihre Ergebnisse hängen von der Größe der Gitterplätze und der Gitterkonstante ab. Da diese Werte häufig nicht bekannt sind, ist es schwierig, ihre Gültigkeit anhand experimenteller Daten zu überprüfen.

Modell von Roe⁴⁶

Für den Fall zweier Polymere mit unendlichen Molekulargewichten fand Roe den folgenden Zusammenhang zwischen Grenzflächenspannung und Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ für eine flüssig-flüssig Grenzfläche zwischen den Polymeren A und B:

$$\sigma_{\infty} = \frac{4}{3} (2)^{\frac{-1}{4}} \frac{kT}{a} m^{\frac{1}{2}} \chi^{\frac{3}{4}} \quad (57)$$

mit der Fläche eines Gitterplatzes a und der Boltzmannkonstante k . Die Gitterkonstante m hängt vom Gittertyp ab und beträgt für kubische Gitter $1/6$.

Die charakteristische Dicke der Grenzfläche d errechnet sich nach Gleichung 58:

$$d_{\infty} = 2(2)^{\frac{3}{4}} m^{\frac{1}{2}} b \chi^{\frac{-1}{4}} \quad (58)$$

Hierbei bezeichnet b den Abstand benachbarter Gitterschichten.

Modell von Helfand und Tagami^{34,47-51}

Nach Helfand und Tagami^{48,50} steht die Grenzflächenspannung eines symmetrischen Blends der unmischbaren Polymere A und B mit unendlichem Molekulargewicht mit dem Wechselwirkungsparameter in der in Gleichung 59 angegebenen Beziehung. Der Begriff „symmetrische“ Polymere bezeichnet hier und im folgenden die Annahme, dass die unmischbaren Polymere A und B die gleichen Eigenschaften in bezug auf die Dichte der Reinstoffe ($\rho_{0A} = \rho_{0B} = \rho_0$), die gleiche Kuhn'sche Segmentlänge b und die gleiche Kompressibilität κ aufweisen.

$$\sigma_{\infty} = \frac{kT}{b^2} (m\chi)^{\frac{1}{2}} \quad (59)$$

Hierbei ist b die Kuhn'sche Segmentlänge, die aus dem mittleren quadratischen Kettenendenabstand $\langle R \rangle^2$ und dem Polymerisationsgrad P nach Gleichung 60 berechnet werden kann:

$$b = \sqrt{\frac{\langle R \rangle^2}{P}} \quad (60)$$

Der mittlere quadratische Kettenendenabstand kann experimentell aus dem durch Lichtstreuung in Thetalösemitteln erhaltenen Gyrationradius bestimmt werden. Diese Experimente werden jedoch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen durchgeführt als diejenigen, bei denen im Allgemeinen die Grenzflächenspannungen flüssiger Polymerblends gemessen werden können.

Die Dicke der Grenzfläche zwischen den Polymeren A und B mit unendlichem Molekulargewicht, d_{∞} , ergibt sich gemäß Gleichung 61

$$d_{\infty} = 2b \left(\frac{m}{\chi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (61)$$

Das theoretische Dichteprofil in Abhängigkeit von der Ortskoordinate x für ein symmetrisches Paar von Polymeren A und B kann mit der folgenden Tangens-Hyperbolikus - Funktion beschrieben werden⁴⁹:

$$\rho_A(x) = \rho_B(-x) = \rho_0 \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left(\left(\frac{\chi}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{x}{b} \right) \right] \quad (62)$$

Eine Korrektur für die Grenzflächenspannung im Fall symmetrischer Polymere mit endlichen Molekulargewichten³⁴ ergibt Gleichung 63:

$$\sigma_{endl.} = \sigma_{\infty} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{1}{N_1 \chi} + \frac{1}{N_2 \chi} \right) \right] \quad (63)$$

Die Grenzflächenspannung liegt mit der Korrektur für endliche Molekulargewichte niedriger als im Fall unendlichen Molekulargewichts.

Durch Kombination der Gleichungen 59 und 63 ergibt sich:

$$\sigma_{endl.} = \frac{kT}{b^2} (m\chi)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{\pi^2}{12\chi} \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right) \right] \quad (64)$$

Helfand und Sapse haben die Theorie auch auf den Fall unsymmetrischer Polymere, die unterschiedliche Dichten und Kuhn'sche Segmentlängen aufweisen können, erweitert⁴⁷.

Die Hauptschwierigkeit bei der Überprüfung der Gittertheorien von Roe bzw. Helfand und Tagami liegt darin, dass die Gitterkonstante m , die Kuhn'sche Segmentlänge und der Wechselwirkungsparameter bzw. seine Konzentrationsabhängigkeit häufig nicht bekannt sind. Zudem sind die Kuhn'schen Segmentlängen zweier Polymere in der Regel nicht identisch. Es ist daher sinnvoll, b über das Referenzvolumen zu definieren ($b = \sqrt[3]{V_{\text{Ref}}}$), mit dessen Hilfe auch χ bestimmt wird.

In Kapitel 7.1 werden die hier vorgestellten Ansätze mit den experimentellen Daten der Grenzflächenspannung zwischen Polyethylenoxid und Polypropylenoxid verglichen und die Grenzflächendicke sowie das Dichteprofil in der Grenzfläche berechnet. Dabei wird der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter aus Löslichkeitsparametern bestimmt, ein Wert für die Länge eines Segmentes b aus dem Referenzvolumen für ein Segment berechnet und die Gitterkonstante für kubische Gitter eingesetzt.

Scaling-Laws

In direkter Nähe zum kritischen Punkt sind die Theorien zur Beschreibung der Grenzflächenspannung unverträglicher Polymerblends nicht mehr anwendbar. Einerseits sind die den Modellen zugrundeliegenden Voraussetzungen nicht mehr erfüllt (z.B. völlige Unverträglichkeit der Komponenten, d.h. Konodenlänge $\Delta\phi \approx 1$), andererseits treten starke Konzentrations- bzw. Dichtefluktuationen auf⁵², die als kritische Fluktuationen bezeichnet werden. Nahe des kritischen Punktes können die Systeme jedoch durch Skalengesetze (Scaling-laws) beschrieben werden, die auf

verschiedene Größen des Systems (z.B. die Konodenlänge oder den Abstand zum kritischen Punkt) angewendet werden können^{18,53}. Sie haben die allgemeine Form:

$$f(x) = A \cdot x^B \quad (65)$$

Die Skalengesetze sind universell gültig, d.h. die kritischen Exponenten B sind unabhängig von den Eigenschaften des Systems.

Die Fläche, die von der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie eines entmischten Systems und den Berührungspunkten der Doppeltangente eingeschlossen wird, ist definiert als Humpenergie ε .

$$\varepsilon = \int_{\varphi'}^{\varphi''} \Delta f(\varphi) d\varphi \quad (66)$$

Dabei ist Δf die Exzess freie Energiedichte (vgl. Gleichung 49). In der folgenden Abbildung 11 sind die Humpenergie und die für die Aufstellung der Skalengesetze relevanten Größen veranschaulicht.

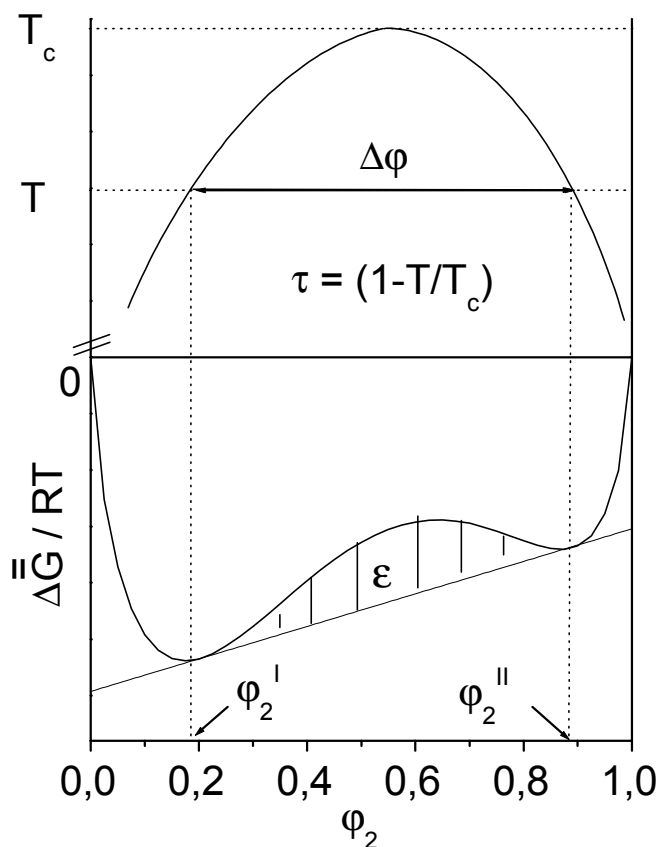


Abb. 11. Schema zum Zusammenhang zwischen Humpenergie ε , Konodenlänge $\Delta\varphi$ und reduzierter Temperatur τ

Die Humpenergie ist definiert als die Fläche zwischen der Kurve der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie und der Doppeltangente im Konzentrationsbereich zwischen den koexistierenden Phasen φ_2' und φ_2'' . Die Humpenergie stellt ein Maß für die Unverträglichkeit der koexistierenden Phasen dar. Mathematisch läßt sie sich gemäß Gleichung 67 in Termen der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie berechnen^{54,55}.

$$\varepsilon = \frac{1}{RT} \int_{\varphi_2'}^{\varphi_2''} \left(\left[\frac{\overline{G}(\varphi_2') - \overline{G}(\varphi_2'')}{\varphi_2' - \varphi_2''} \right] \varphi_2 + \overline{G}(\varphi_2'') - \left[\frac{\overline{G}(\varphi_2') - \overline{G}(\varphi_2'')}{\varphi_2' - \varphi_2''} \right] \varphi_2'' - \overline{G}(\varphi_2) \right) d\varphi_2 \quad (67)$$

Für die Grenzflächenspannung sind insbesondere folgende Skalengesetze von Interesse^{54,55}:

$$\sigma = \sigma_\tau \cdot \tau^\mu \quad (68)$$

$$\sigma = \sigma_\varepsilon \cdot \varepsilon^\varphi \quad (69)$$

$$\sigma = \sigma_{\Delta\varphi} \cdot (\Delta\varphi)^{\frac{\mu}{\beta}} \quad (70)$$

Die kritischen Exponenten können mit der Mean Field Theorie (basierend auf dem Gittermodell nach Flory und Huggins) und mit dem dreidimensionalen Ising Modell⁵⁶ beschrieben werden.

Die kritischen Exponenten in den Gleichungen 68 bis 70 sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

Tab. 2. Kritische Exponenten der Skalengesetze nach dem Mean Field bzw. Ising Modell

Exponent	Mean Field	Ising
μ	1.5	1.26
φ	0.6	0.57
$\frac{\mu}{\beta}$	3	3.88

Auch für die Molekulargewichtsabhängigkeit⁵⁷ und die Eindringtiefe in das Zweiphasengebiet⁵⁸ sind analoge Beziehungen gefunden worden.

Niedermolekulare Mischungen lassen sich meist gut mit dem Ising Modell beschreiben. Im Fall von binären Lösungen lassen sich Homopolymerlösungen mit dem Mean Field Ansatz beschreiben, bei Copolymerlösungen variieren die kritischen Exponenten in Abhängigkeit vom System stark.⁵⁹ Das Verhalten von Oligomeren wurde am Beispiel von Oligostyrol und Oligodimethylsiloxan von Nose^{60,61} untersucht. Er fand eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten kritischen Exponenten mit dem Ising Modell. Für Blends aus Oligoethylenoxid und Oligopropylenoxid liegen die experimentell ermittelten kritischen Exponenten zwischen den nach den jeweiligen Ansätzen erwarteten⁶².

Zum Verhalten hochmolekularer Polymere gibt es nur wenige Untersuchungen, da der kritische Bereich für Polymerblends mit hohem Molekulargewicht meistens experimentell nicht zugänglich ist. Hohe Viskositäten, kritische Temperaturen, die nahe oder über der Zersetzungstemperatur liegen und äußerst langsame Phasenseparation stehen diesen Untersuchungen entgegen.

Kritische Fluktuationen wurden experimentell am System Polystyrol / Deutero-Polystyrol anhand des Strukturformfaktors untersucht, der mit Neutronenstreuung (SANS) zugänglich ist⁶³. Für das hochmolekulare System PVME / Deutero-Polystyrol wurde ebenfalls durch SANS-Experimente weit entfernt vom kritischen Punkt Mean-Field-Verhalten beobachtet. Nahe des kritischen Punktes, in einem Gebiet von $T - T_c \approx 2.4K$, findet ein Übergang zum Ising-Verhalten statt⁶⁴.

Exemplarisch für hochmolekulare Systeme wurden Skalengesetze für Polysiloxanblends anhand von Grenzflächenspannungsmessungen von Stammer⁶⁵ untersucht. Für das System PDMS / PHMS zeigte er, dass im Rahmen des experimentellen Fehlers beide Modelle zur Beschreibung des Verhaltens im kritischen Gebiet herangezogen werden können.

Das Verhalten im kritischen Gebiet ist auch Gegenstand theoretischer Untersuchungen. Für sehr lange Polymerketten ($N > 1000$) wurde mit Monte Carlo Simulationen Mean Field Verhalten vorausgesagt⁶⁶. Das Ising Modell lässt sich mit Monte Carlo Simulationen im kritischen Gebiet ebenfalls modellieren⁶⁷.

Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung

Messung der Oberflächenspannung:

Bereits seit langem stehen experimentelle Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung flüssiger Phasen zur Verfügung. Zu den bekanntesten Methoden zählen die Wilhelmy Platte-Methode⁶⁸ und die Ringmethode⁶⁹, die darauf basieren, dass die Kraft gemessen wird, die aufgebracht werden muss, um ein Metallplättchen

(meist aus Platin-Iridium-Legierung) bzw. einen dünnen Ring aus der Oberfläche der Flüssigkeit zu ziehen. Diese Kraft ist proportional zur Oberflächenspannung. Voraussetzung ist, dass die zuvor durch Ausglühen gereinigte Metalloberfläche vollständig mit der Flüssigkeit benetzt ist.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Gewicht bzw. das Volumen abfallender Tropfen von einer Kapillare zu bestimmen, welches von deren Durchmesser abhängt^{70,71} (Drop weight method). Der Tropfen reißt genau dann von der Kapillare ab, wenn die Gravitationskraft gerade nicht mehr von der Oberflächenspannung kompensiert wird.

Ein weiteres Messprinzip besteht in der Ermittlung des maximal erforderlichen Drucks, der benötigt wird, um ein Bläschen aus einer Kapillare in die Flüssigkeit zu pressen⁷² (Blasendruckmethode / Maximum bubble pressure method). In die Gleichung zur Bestimmung der Oberflächenspannung gehen die Höhe der Kapillare und der Tröpfchendurchmesser ein. Es müssen der hydrostatische Druck und der Laplace Druck berücksichtigt werden.

Messung der Grenzflächenspannung:

Zu den Möglichkeiten, die Grenzflächenspannung von flüssig-flüssig Systemen zu messen, gehören Methoden, bei denen aus dem Profil eines Tropfens der einen koexistierenden Phase in der Matrix der anderen koexistierenden Phase die Grenzflächenspannung bestimmt wird. Die koexistierenden Phasen dürfen bei den meisten Methoden nicht isorefraktiv sein und müssen sich bezüglich ihrer Dichte unterscheiden.

Statische Methoden:

Sind die beiden Phasen, Tropfen und Matrixphase, im mechanischen und thermodynamischen Gleichgewicht, so herrscht für ein ruhendes System ohne Einwirken weiterer äußerer Kräfte ein Kräftegleichgewicht zwischen Grenzflächenspannung und Gravitationskraft.

Häufig angewandte statische Methoden sind die Pendant Drop Methode sowie die Sessile Drop Methode, bei denen das Profil eines an einer Kapillare hängenden bzw. auf einem Teflonplättchen sitzenden Tropfens aufgenommen und ausgewertet werden. Der Tropfen wird hierbei von der Phase mit der höheren Dichte gebildet, die Phase mit der niedrigeren Dichte stellt die umgebende Matrixphase dar. Zur Auswertung der Tropfenprofile werden die Dichten der Phasen benötigt.

Beide Methoden eignen sich gut, um Systeme mit hohen Grenzflächenspannungen wie Polymerblends zu untersuchen. Die Methoden liefern übereinstimmende Werte⁷³ für σ . Im Fall des sitzenden Tropfens gilt nach Porter Gleichung 71:

$$\sigma = \Delta\rho \cdot g \cdot h^2 \cdot \left(0.5 - 0.3047 \cdot \frac{h}{r} + 1.219 \cdot \frac{h^3}{r^3} \right) \quad (71)$$

Die Dichtedifferenz der koexistierenden Phasen ist $\Delta\rho$, r ist der maximale Radius des Tropfens und h Höhe, die vom Tropfenscheitelpunkt senkrecht zu r steht. Die Erdbeschleunigung ist g . Diese Beziehung ist gültig, wenn $\frac{h}{r} < 0.5$.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Pendant Drop Methode angewandt. Sie wird in Kapitel 5.1 näher beschrieben.

Dynamische Methoden:

Spinning Drop

Sehr niedrige Grenzflächenspannungen ($\sigma < \text{etwa } 0.5 \text{ mN m}^{-1}$), beispielsweise von entmischten Polymerlösungen, können experimentell bestimmt werden, indem eine zusätzliche äußere Kraft auf das System ausgeübt wird. Bei der Spinning Drop Methode ist dies die Rotationskraft. Hier rotiert ein Tropfen der Phase mit der geringeren Dichte in der Matrix der anderen koexistierenden Phase. Der Tropfendurchmesser im sich nach kurzer Zeit einstellenden stationären Zustand wird in Abhängigkeit von der Umdrehungszahl gemessen. Die Dichtedifferenz $\Delta\rho$ der koexistierenden Phasen muss auch bei dieser Methode bekannt sein. Es gilt:

$$\sigma = \frac{r^3 \Delta\rho \omega^2}{4} \quad (72)$$

Dabei ist r der Radius des Tropfens und ω die Frequenz der Rotation.

Breaking Thread

Bei der Breaking Thread Methode wird ein dünner zylindrischer Faden der einen Phase in die Matrix der anderen Phase eingebettet und anschließend aufgeschmolzen. Ein solcher Faden ist instabil, es bilden sich sinusförmige Einschnürungen, und der Faden zerfällt schließlich in Tröpfchen. Der zeitliche Verlauf des Zerfalls des Fadens wird beobachtet und aus dem Wachstum der Amplitude der Störung die Grenzflächenspannung des Systems bestimmt.

Zur Auswertung der Messergebnisse müssen die Nullscherviskositäten der beiden Phasen bekannt sein. Vorteile dieser Methode sind, dass sich die Dichten der Phasen nicht unterscheiden müssen und eine sehr hohe Viskosität der Phasen keinen experimentell begrenzenden Faktor darstellt. Einen Nachteil stellt der große experimentelle Fehler für die Werte der Grenzflächenspannung von etwa 30% dar.

3.3 Einfluss von Additiven auf Polymerblends

Die Grenzflächenspannung zwischen koexistierenden Phasen entmischter Polymerlösungen bzw. zwischen Homopolymeren kann durch die Zugabe von Additiven beeinflusst werden. Fast immer tritt durch den Einsatz von Additiven eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung auf, bei einigen Systemen ist jedoch auch eine Erhöhung der Grenzflächenspannung zu beobachten⁷⁴.

Im Fall von Polymerblends kann σ häufig bereits durch äußerst geringe Additivkonzentrationen sehr stark herabgesetzt werden. Voraussetzung für die Grenzflächenaktivität eines Additivs ist, dass es sich im Vergleich zu einer Schicht im Inneren der Phase an der Grenzfläche anreichert.

Abbildung 12 zeigt schematisch das Konzentrationsprofil eines Additivs an der Grenzschicht τ , welches einem Blend zweier Homopolymere A und B zugefügt wurde.

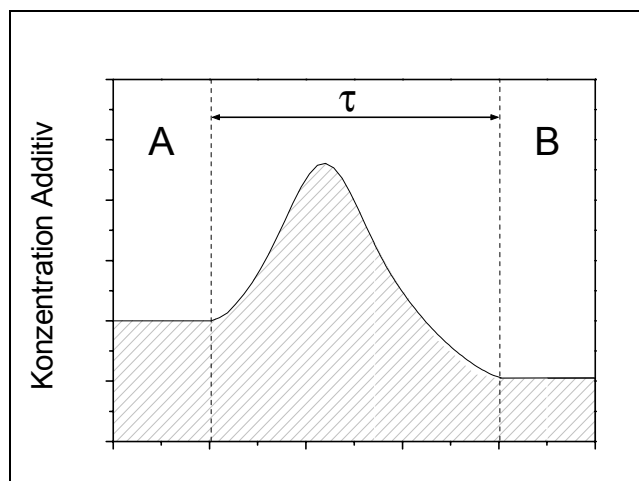


Abb. 12. Schematisches Konzentrationsprofil eines Additivs an der Grenzschicht τ zwischen den Phasen A und B.

Der Zusatz eines Additivs zu einem Homopolymerblend beeinflusst die Blendmorphologie durch drei Effekte. Die Herabsetzung der Grenzflächenspannung bewirkt eine feinere Dispergierung der Phasen ineinander, die Tropfenkoaleszenz wird unterdrückt, und durch die Anlagerung des Additivs an der Grenzfläche wird die Adhäsion zwischen den Phasen verbessert^{75,76}. Dies lässt sich z.B. durch die Messung von Bruchenergien nachweisen. Dazu muss sich das Copolymer so an der Grenzfläche anlagern, dass ein Teil der Copolymerkette in die Raumphasen der Homopolymere hereinragt. Ist die Kettenlänge des Copolymers groß genug, so können sich Verschlaufungen mit den Homopolymeren ausbilden. Die Zunahme der Adhäsion durch den Zusatz eines Copolymers zu einem Blend unverträglicher Homopolymere hängt entscheidend von der Ausbildung solcher Verschlaufungen ab. Als Additive kommen Copolymere unterschiedlicher Architektur und Zusammensetzung in Frage.

Struktur des Copolymers

Zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten beschäftigen sich mit der Wirkung von Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren, die als Additive für Homopolymerblends eingesetzt werden.

Blockcopolymere

Für viele Systeme wurde der Einfluss unterschiedlicher Blockcopolymere auf die Grenzflächenspannung experimentell untersucht, z.B. am System des Homopolymerblends PDMS / PEO^{77,78}. Eingesetzt wurden Diblock- und Triblockcopolymere DMS-block-EO bzw. DMS-block-EO-block-DMS, Diblockcopolymere EO-block-S und S-block-MMA sowie Copolymere mit Bürstenstruktur („Brushes“). Auch am System PDMS / PS wurde der Einfluss unterschiedlicher Blockcopolymere auf σ experimentell untersucht⁷⁹. Die verwendeten Copolymere sind bereits in geringen Konzentrationen wirksam und setzen die Grenzflächenspannung der stark unverträglichen Homopolymere deutlich herab.

Zu den wichtigen Methoden, die Änderung der Materialeigenschaften durch den Einsatz von Additiven zu überprüfen, zählt die Untersuchung der Bruchfestigkeit einer Grenzfläche zweiphasiger Polymerblends. Die Dicke einer Grenzfläche korreliert mit ihrer Festigkeit⁸⁰. Die Dicke einer Grenzfläche kann experimentell z.B. durch Neutronenstreuexperimente ermittelt werden.

Untersucht wurde beispielsweise der Einfluss von Diblockcopolymeren vom Typ S-block-MMA unterschiedlicher Kettenlänge sowie eines statistischen Copolymers S-ran-MMA auf die Adhäsion zwischen unmischbaren Homopolymeren an den Systemen PS / PMMA⁸¹ und PPO / PMMA⁷⁶. Je höher die Bruchenergie eines Systems ist, desto höher ist seine Bruchfestigkeit. Langkettige Diblockcopolymere weisen eine deutlich höhere Bruchenergie auf als kurzkettenige. Mit zunehmendem Copolymeranteil nimmt die Bruchfestigkeit im Fall der langkettigen Diblocke stark zu und erreicht einen Sättigungswert. Mit deuterierten Diblockcopolymere wurden massenspektroskopische Untersuchungen (SIMS: secondary ion mass spectroscopy) an den Bruchflächen vorgenommen, die zeigen, dass sich die Copolymere an der Grenzfläche anlagern und beim Bruch der Grenzfläche nahe des Verknüpfungspunktes der Blöcke zerbrechen. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass sich der Styrolblock an der Grenzfläche PMMA / PEO so anlagert, dass er in gestreckter Form in die PEO-Phase hineinragt. Dies wird auf die günstigen enthalpischen Wechselwirkungen zwischen PS- und PEO-Segmenten zurückgeführt. Die mit Diblockcopolymeren modifizierten Grenzflächen zeigen eine höhere Bruchenergie als diejenigen mit dem statistischen Copolymer, das jedoch keine symmetrische Zusammensetzung besitzt. Unsymmetrische Diblockcopolymere erhöhen die Bruchfestigkeit in geringerem Maße als symmetrische.

Diblockcopolymere führen zu einer stärkeren Tröpfchenzerteilung (droplet breakup) gescherter zweiphasiger Systeme und unterdrücken die Tropfenkoaleszenz. Durch rasches Abkühlen unter die Glastemperatur der Polymere kann die Morphologie des Blends erhalten bleiben. Bereits sehr kleine Mengen des Diblockcopolymeres S-block-E unterbinden die Koaleszenz von Blends aus PS und PE, wobei Copolymere mit hohem Molekulargewicht günstiger als kurzkettige sind⁸².

Am System PS / PVP wurde gezeigt, dass auch Triblockcopolymere die Bruchfestigkeit erhöhen und die Grenzfläche verstärken⁸³. Werden Triblockcopolymere vom Typ EO-block-PO-block-EO einem Blend aus PEO und PPO zugesetzt, so wird die mittlere Tröpfchengröße, die sich im stationären Zustand durch Scheren mit konstanter Scherrate einstellt, herabgesetzt und die Koaleszenz der Tröpfchen schon bei einer Copolymerkonzentration von 0.1 wt% effektiv unterdrückt⁸⁴.

Ionomere, z.B. ein statistische Terpolymere bestehend aus den Monomereinheiten Ethylen, Methacrylsäure und Isobutylacrylat, können ebenfalls einen emulgierenden Effekt auf zweiphasige Polymerblends (PE / Polyamid) ausüben⁸⁵. Die Grenzflächenspannung wird stark herabgesetzt und die mechanischen Eigenschaften verbessert. Die Nullscherviskosität des Blends steigt mit zunehmendem Anteil des ionischen Additivs.

Statistische Copolymere

Auch statistische Copolymere eignen sich grundsätzlich als Compatibilizer. Geeignete statistische Copolymere zu finden ist von praktischem Interesse, da diese vergleichsweise preiswert und unkompliziert zu synthetisieren sind. Die Grenzflächenspannung von Systemen, die statistische Copolymere enthalten, wurde bisher allerdings nur an wenigen Beispielen untersucht. Im Fall der Polysiloxane PDMS / PMPS reicht bereits ein Zusatz von etwa 1 wt% aus, um σ signifikant herabzusetzen¹⁴.

Ein direkter Vergleich der experimentellen Grenzflächenspannung an Systemen, die statistische Copolymeren bzw. Blockcopolymere als Additive enthalten, liegt nur unter der Einschränkung vor, dass sich wesentliche Parameter der Copolymereigenschaften wie Zusammensetzung oder Blocklänge bei Blockcopolymeren bzw. statistischen Copolymeren unterscheiden. Messungen der Grenzflächenspannung mittels Breaking Thread Methode am System PE / PET mit unterschiedlichen Additiven zeigt, dass die untersuchten Blockcopolymere prinzipiell besser geeignet sind, σ zu reduzieren, als statistische Copolymere⁸⁶.

Wie die Messung der Bruchfestigkeit zeigt, verstärken auch statistische Copolymere die Grenzfläche zwischen unverträglichen Homopolymeren, z.B. PS / PMMA / S-ran-MMA⁸⁷. Diese Copolymere sind auch geeignet, sich an der Grenzfläche der Systeme PEO / PDMS bzw. PEO / PS anzulagern⁸⁸.

Ausführlich untersucht wurde der Einfluss statistischer Copolymere auf die Morphologie unmischbarer Homopolymerblends. Aufschluß über die Morphologie zweiphasiger Polymerblends kann durch lichtmikroskopische bzw. elektronenmikroskopische Untersuchungen gewonnen werden. Ein effektiver Compatibilizer führt zu einer feinen Dispergierung der koexistenten Phasen eines zweiphasigen Blends. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass statistische Copolymere diese Anforderungen erfüllen und sich ebenfalls als Additive eignen, dies wurde durch Untersuchungen an den Systemen PS / PMMA / S-ran-MMA⁸⁹ gezeigt.

In der Gruppe von K. Winey wurde am System PS / PMMA der Einfluss statistischer Copolymere S-ran-MMA bzw. alternierender Copolymere S-alt-MMA auf das Phasenverhalten, die Materialeigenschaften und die Morphologie untersucht^{90,91}. Bei gleicher Zusammensetzung (Monomeranteil des Styrols von $f=0.5$) zeigt das streng alternierende Copolymer eine bessere Mischbarkeit mit PMMA als das statistische Copolymer. Dieser Effekt wird auf spezifische Wechselwirkungen zwischen den Methylmethacrylat-Einheiten zurückgeführt (Sequence distribution effect).

Die Segregation statistischer Copolymere an der Grenzfläche zwischen zwei Homopolymeren kann durch Neutronenreflexionsmessungen nach Tempern dünner, zweilagiger Filme nachgewiesen werden. Dabei enthält der eine Film eine geringe Menge des Copolymers, der andere besteht aus dem zweiten reinen Homopolymer⁹².

Ein direkter Vergleich zwischen der Morphologie eines Blends, der ein Diblockcopolymer und demjenigen, der ein statistisches Copolymer enthält, liegt für das System PS / PVC vor⁹³. Das Blockcopolymer S-block-MMA bewirkt eine feinere Dispergierung als das statistische Copolymer S-ran-MMA. Die mechanischen Eigenschaften der Blends werden hingegen für beide Additive in gleicher Weise verbessert.

Beispielhaft für den Einfluss von Copolymeren auf die Morphologie unverträglicher Polymerblends sind in Abbildung 13 elektronenmikroskopische Aufnahmen für dieses System gezeigt. Deutlich zu erkennen ist die Dispergierung der Phasen durch den Zusatz der Additive, wobei die Tröpfchen der dispergierten Phase, die durch Zugabe von 10 wt% S-block-MMA (Abbildung 13 b) entstehen, wesentlich kleinere Durchmesser annehmen als die Strukturen, die durch den Zusatz der gleichen Konzentration des statistischen Copolymers S-ran-MMA (Abbildung 13 c) erzielt werden können.

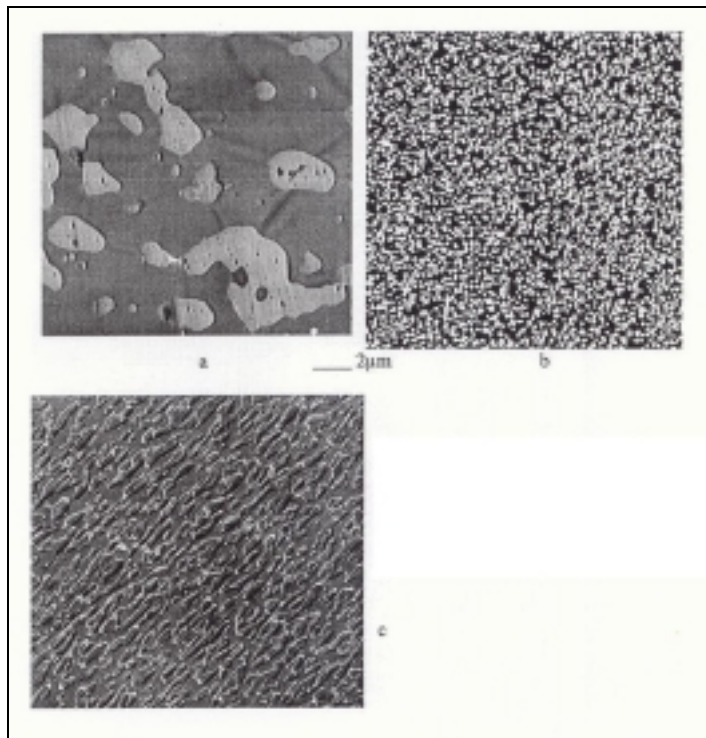


Abb. 13. Elektronenmikroskopische Aufnahmen⁹³ eines Blends PS/PVC a) ohne Additivzusatz, b) mit 10 wt% S-block-MMA, c.) mit 10 wt% S-ran-MMA. Die PVC-reiche Phase erscheint im Bild weiß.

Theoretische Vorstellungen:

Eine zentrale Frage zum Verständnis der Wirkungsweise von Additiven besteht darin, wie Copolymermoleküle unterschiedlicher Architektur an der Grenzfläche zwischen zwei unverträglichen Homopolymeren angeordnet sind, so dass sich gegebenenfalls Verschlaufungen zwischen den Copolymermolekülen und den Ketten der Homopolymere ausbilden. Die Ausbildung solcher Verschlaufungen erhöht die mechanische Stabilität des Systems.

Im Fall eines A-block-B Diblockcopolymeren an der Grenzfläche zwischen den Homopolymeren A und B liegt der Verknüpfungspunkt der beiden Blöcke an der Phasengrenze während sich die Blöcke in den Homopolymerphasen anordnen. Im Extremfall ist die ganze Phasengrenze mit einer monomolekularen Schicht der Copolymerketten bedeckt.

Diblockcopolymeren, besonders solche mit höherem Molekulargewicht, neigen zur Mizellenbildung, wie durch Neutronenstreuexperimente (SANS) gezeigt wurde⁹⁴. Die Kinetik der Segregation an der Grenzfläche wird aufgrund der Mizellenbildung für Diblocke ungünstig⁹⁵. Die Mizellenbildung und die Wanderung zur Grenzfläche sind zwei miteinander konkurrierende Prozesse.

In der Homopolymerphase, der das Diblockcopolymer zugefügt wurde, liegt ein Gleichgewicht zwischen „freien“ Copolymerketten und Diblocken, die in Mizellen

aggregiert sind, vor. Ein zweites Gleichgewicht besteht zwischen „freien“ Diblockcopolymeren und solchen, die an der Grenzfläche angelagert sind.

Die folgende Abbildung 14 zeigt schematisch Diblockcopolymermoleküle vom Typ A-block-B an der Grenzfläche zwischen den Homopolymeren A und B:

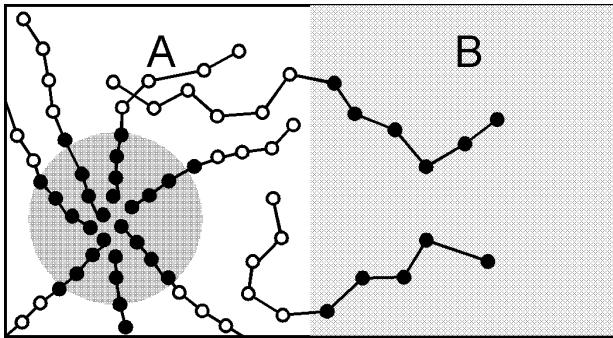


Abb. 14. Schema zur Wirkung eines Diblockcopolymeres A-block-B auf einen Polymerblend der Homopolymere A und B. Das Additiv wurde dem Homopolymer A zugesetzt und kann Mizellen bilden, ein Teil des Copolymeres lagert sich an der Grenzfläche an.

Noolandi, Hong und Vilgis haben Systeme aus zwei Homopolymeren, einem Diblockcopolymer und einem selektiven Lösemittel⁹⁶⁻⁹⁸ basierend auf Modellen der Flory-Huggins-Theorie und statistischer Thermodynamik theoretisch beschrieben. Die Beschreibung ist sowohl für beliebige Blockcopolymeren⁹⁹⁻¹⁰¹ vom Typ X-Y als auch für Multiblockcopolymeren¹⁰² möglich. Die Mean-Field Theorie wurde für Lösungen entwickelt. Sie beschreibt jedoch im Grenzfall verschwindender Lösemittelkonzentration ebenso Polymerblends und kann auf lösemittelfreie Systeme angewandt werden¹⁰³.

Betrachtet werden muss die Konkurrenz zweier Effekte zur Beschreibung der Gibbs'schen Energie des Gesamtsystems: Die Herabsetzung der Enthalpie und den Entropieverlust durch die Anlagerung des Copolymeres an der Phasengrenze. Die Hauptursache für die Anlagerung eines Diblockcopolymeres an der Grenzfläche zwischen den Homopolymeren A und B liegt in der Erniedrigung der Enthalpie. Die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Segmenten des Typs A und des Typs B werden durch den enthalpischen Anteil der Gibbs'schen Energie beschrieben. Die Gesamtzahl der ungünstigen A / B-Kontakte nimmt durch die Anlagerung des Copolymeres an der Phasengrenze ab. Die Zahl der Kontakte zwischen Segmenten des Homopolymers A und des Homopolymers B wird herabgesetzt, es treten statt dessen günstige Kontakte zwischen Segmenten der Homopolymers mit denen der jeweiligen Blöcke des Copolymeres auf. Zur Minimierung der Enthalpie wäre eine möglichst schmale Grenzschicht günstig. Der Entropiegewinn, der durch eine möglichst große Verteilung des Copolymeres resultiert, steht dem entgegen. Ist das Copolymer an der Grenzfläche fixiert, bedeutet dies einen Verlust an kombinatorischer Mischungsentropie.

Zwischen diesen Effekten besteht ein Gleichgewicht, wenn die Gibbsenergie minimal wird. Weitere Beiträge, der Verlust konformativer Entropie durch die Festlegung des Aufenthalts der Blöcke auf eine der Homopolymerphasen sowie Entropieeffekte, die aus Knäuelexpansion bzw. Kompression im Grenzbereich der Phasen resultieren, spielen demgegenüber nur eine untergeordnete Rolle.

Für Triblockcopolymere wird eine Anlagerung an der Grenzfläche in Form einer „Haarnadel“ gefunden¹⁰⁴. Jede Kette des Triblockcopolymers kreuzt die Grenzfläche zweimal. Die endständigen Blöcke ragen „frei“ in die Homopolymerphase, die aus den gleichen Monomeren besteht, der mittlere Block bildet in der anderen Homopolymerphase eine Schlaufe. Die Ausbildung einer solchen „Hairpin“-Struktur setzt allerdings eine entsprechende Kettenlänge voraus, kurze Triblockcopolymere ordnen sich so an, dass ein Verknüpfungspunkt der Blöcke an der Phasengrenze liegt und die Kette in die Homopolymerphasen ragt („Tail“-Struktur)⁸³.

Multiblockcopolymere können die Grenzfläche mehrfach kreuzen und Verschlaufungen ausbilden, deren Form (flache Schlaufen oder „Haarnadeln“) von der Konzentration, der Blocklänge und der Verträglichkeit mit den Homopolymeren abhängt¹⁰⁵.

Im Fall statistischer Copolymere wird die Enthalpie durch die Anlagerung an der Phasengrenze nicht reduziert. Die Zahl der ungünstigen A/B-Kontakte wird durch ein symmetrisches statistisches Copolymer nicht reduziert. Im Gegensatz zu einem Diblockcopolymer, welches die Grenzfläche genau einmal kreuzt, kann ein statistisches Copolymer bei entsprechender Kettenlänge die Grenzfläche jedoch mehrmals queren, wodurch eine maximale Anzahl an Verschlaufungen mit den Molekülen der Homopolymere möglich ist¹⁰⁶. Dies hat eine erhöhte mechanische Stabilität des Blends zur Folge. Ein statistisches Copolymer mit symmetrischer Zusammensetzung liegt sowohl in der Phasengrenze als auch in den Phasen der Homopolymere als Gaus'sche Kette vor.

Der genaue Mechanismus der Wirkungsweise statistischer Copolymere ist noch nicht endgültig geklärt¹⁰⁷. Es ist offen, ob es in erster Linie auf den mit der Anlagerung des statistischen Copolymers an der Grenzfläche verbundenen Entropieeffekt oder auf die Ausbildung der Verschlaufungen mit den Homopolymeren ankommt. Im zweiten Fall würde ein statistisches Copolymer eher wie ein gemeinsames Lösemittel als Verträglichkeitsmacher wirken („self-stitching“)¹⁰⁸.

Während ein Blockcopolymer im Idealfall die Grenzfläche als monomolekulare Schicht bedeckt („Monolayer“), weisen statistische Copolymere Grenzflächendicken auf, die größer sind als die einer monomolekularen Schicht („Interface“). Statistische Copolymere wirken daher wie ein „Klebstoff“, Blockcopolymere wie „Schnürsenkel“.

Abbildung 15 verdeutlicht schematisch die Anlagerung von Copolymerketten verschiedener Architektur an der Grenzfläche.

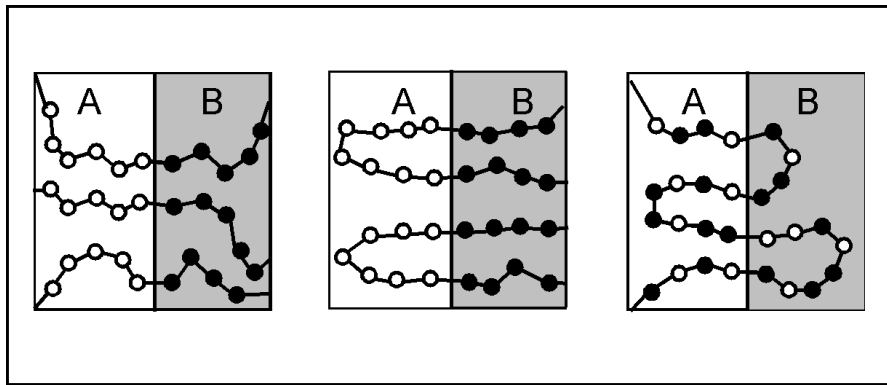


Abb. 15. Schema zur Anordnung von Copolymeren an einer Grenzfläche zwischen den Homopolymeren A und B. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Verschlaufungen mit den Homopolymerketten nicht dargestellt.

Links: Diblockcopolymer A-block-B

Mitte : Triblockcopolymer B-block-A-block-B

Rechts: statistisches Copolymer A-ran-B.

Theoretische Arbeiten sagen eine höhere Effektivität von Diblockcopolymeren gegenüber Triblocken voraus, allerdings neigen lange Diblockcopolymere zur Mizellenbildung, die der Triebkraft zur Anlagerung des Additivs an der Grenzfläche entgegensteht.

In der Arbeitsgruppe A. Balazs wurden umfangreiche theoretische Untersuchungen mittels Self-consistent mean field Methoden zur Effektivität von Copolymeren in Abhängigkeit von Kettenlänge, Zusammensetzung und molekularer Architektur durchgeführt¹⁰⁹⁻¹¹¹.

Die Rechnungen führen zu folgenden Ergebnissen:

- Diblockcopolymere sind bei gleichem Molekulargewicht effektiver als statistische oder alternierende Copolymere bzw. Käämme oder Sterne.
- Lange statistische Copolymere sind günstiger als kurze Diblocke.
- Mit zunehmendem Molekulargewicht (N maximal 800) nimmt sowohl für Diblocke als auch für statistische Copolymere die Fähigkeit stark zu, σ herabzusetzen.
- Je symmetrischer ein Diblockcopolymer oder ein statistisches Copolymer bezüglich seiner Zusammensetzung ist, desto besser sollte es die Grenzflächenspannung reduzieren. Für $f=0.5$ (Monomeranteil) wird die stärkste Herabsetzung von σ berechnet. Dieses theoretische Ergebnis gilt jedoch nur für ein vollständig symmetrisches System (gleiche Kettenlänge, konzentrationsunabhängiger Wechselwirkungsparameter etc.). Experimentelle Ergebnisse bei statistischen Copolymeren zeigen für $f=0.68$ die größte Effektivität (s. S. 46.)⁸⁷.

- Werden zwei statistische Copolymere mit $f=0.4$ und $f=0.6$ miteinander im Verhältnis 1:1 gemischt und als Compatibilizer eingesetzt, so ist diese Mischung effektiver als ein symmetrisches statistisches Copolymer. Die Mischung der statistischen Copolymere ist miteinander besser verträglich als mit den Homopolymeren, wodurch eine zusätzliche Triebkraft zur Migration an die Grenzfläche resultiert und die Zahl der Ketten an der Grenzfläche erhöht wird.

Eine weitere Methode zur theoretischen Beschreibung von Grenzflächenphänomenen stellen Monte Carlo Simulationen dar. Grenzflächenprofile der Homopolymere, Anreicherung des Copolymers und seine Anordnung an der Grenzfläche wurden für Blockcopolymere^{112,112-116}, statistische Copolymere¹¹⁷ und alternierende Copolymere¹¹⁸ berechnet.

Blocklänge des Copolymers

Nach Leibler¹¹⁹ kann je nach dem Verhältnis der Kettenlänge eines Diblockcopolymers zu dem der unverträglichen Homopolymere unterschieden werden zwischen dem Fall der „dry brushes“ („trockene Bürsten“) und „wet brushes“ („nasse Bürsten“).

Dry brushes haben ein im Verhältnis zu den Homopolymeren niedriges Molekulargewicht, wet brushes ein vergleichsweise hohes Molekulargewicht.

Dies hat zur Konsequenz, dass für dry brushes pro Blockcopolymerkette nur ein kleiner Anteil der Grenzfläche zur Verfügung steht, die gegenseitige Durchdringung zwischen Homopolymer- und Blockcopolymermolekülen ist gering. Wet brushes können sich aufgrund der höheren Kettenlänge besser mit den Homopolymeren durchmischen, einem einzelnen Diblockcopolymer steht ein höherer Anteil der Grenzfläche zur Verfügung.

Für die Reduktion der Grenzflächenspannung durch den Zusatz von Diblockcopolymeren, $\Delta\sigma$, gilt:

$$\Delta\sigma = \frac{kT}{b^2} \cdot \left(\frac{2^{\frac{3}{2}}}{9} \right) \cdot \mu^{\frac{3}{2}} \cdot P_{\text{Copo}}^{-1} \quad (73)$$

für $P_{\text{Copo}} < P_{\text{Homo}}^{\frac{3}{2}}$, "dry brushes"

und

$$\Delta\sigma = \frac{kT}{b^2} \cdot \left(\frac{128}{9375} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \mu^{\frac{5}{2}} \cdot \left(P_{\text{Copo, A}} \cdot P_{\text{Homo, A}}^{-\frac{2}{3}} + P_{\text{Copo, B}} \cdot P_{\text{Homo, B}}^{-\frac{2}{3}} \right)^{-\frac{3}{2}}$$

für $P_{\text{Copo}} > P_{\text{Homo}}^{\frac{3}{2}}$, "wet brushes"

(74)

Dabei ist μ das chemische Potential des Copolymers in der Bulkphase, b die Segmentlänge, $P_{\text{Homo, A}}$ bzw. $P_{\text{Homo, B}}$ sind die Polymerisationsgrade der Homopolymere A bzw. B, $P_{\text{Copo, A}}$ bzw. $P_{\text{Copo, B}}$ der Polymerisationsgrad des A- bzw. B-Blockes des Copolymers und P_{Copo} der Gesamtpolymerisationsgrad des Copolymers.

Bei gleicher Fläche sind nach dem Modell von Leibler lange Ketten (wet brushes) effektiver als kurze Ketten. Symmetrische Diblocke sind günstiger als solche mit stark unterschiedlichem Monomerverhältnis. Das Konzept kann auf Diblockcopolymeren vom Typ C-block-D an der Grenzfläche zwischen den Homopolymeren A und B ausgedehnt werden¹²⁰.

Für Diblockcopolymeren gibt es eine „ideale“ Kettenlänge. Retsos, Anastasiadis et al. haben am System PS / Polyisopren den Einfluss der Blocklänge von Styrol-block-Isopren Diblockcopolymeren untersucht¹²¹. Sie bestimmten die Grenzflächenspannung für Diblockcopolymeren mit unterschiedlicher Kettenlänge durch Pendant-Drop-Messungen. Für alle Copolymeren nimmt σ bereits bei sehr kleinen Konzentrationen ab und erreicht einen Plateauwert. Dieser Plateauwert der Grenzflächenspannung durchläuft jedoch in Abhängigkeit von der Kettenlänge ein Minimum, bei sehr hohen Molekulargewichten wird σ weniger stark herabgesetzt als bei mittleren Kettenlängen des Additivs, da die Tendenz langer Diblockcopolymeren zur Mizellenbildung sehr groß ist. Die Mizellenbildung wurde mit Hilfe von Röntgenstreuexperimenten nachgewiesen.

Zusammensetzung des Copolymers

Die Zusammensetzung eines Copolymers beeinflusst sowohl seine Mischbarkeit mit den Homopolymeren als auch seine Tendenz, sich an der Phasengrenze eines Blends anzureichern. Diese Effekte sind gegenläufig.

Einerseits muss das Copolymer mit der Homopolymerphase, zu der es gegeben wird, mischbar sein, andererseits ruft eine nur begrenzte Verträglichkeit mit dem Homopolymer eine erhöhte Triebkraft zur Anlagerung des Additivs an der Grenzfläche hervor.

Anhand von Styrol-Dimethylsiloxan-Styrol-Triblockcopolymeren wurde der Einfluss der Copolymerzusammensetzung auf die Oberflächenspannung des binären Systems PS / S-block-DMS-block-S experimentell ermittelt¹²². Je höher der Dimethylsiloxananteil des Copolymers ist, welches dem Polystyrol zugesetzt wird, desto niedriger ist die Oberflächenspannung und desto schneller wird der Sättigungswert erreicht, oberhalb dessen auch bei weiterer Copolymerzugabe die Oberflächenspannung nicht weiter reduziert wird. Die Triebkraft des Additivs, sich an der Oberfläche anzulagern, ist umso stärker, je größer der mit Polystyrol unverträgliche Siloxananteil ist.

Einfluss der Architektur: Blockcopolymerer bzw. statistische Copolymerer

Die Frage, ob Diblock- oder Triblockcopolymerer als Compatibilizer günstiger sind, ist noch nicht abschließend geklärt. Ein direkter Vergleich ist schwierig, da selten Diblock- und Triblockcopolymerer zur Verfügung stehen, die in allen anderen Eigenschaften (Kettenlänge, Zusammensetzung etc.) exakt übereinstimmen.

Es gibt Untersuchungen, die dafür sprechen, dass Diblockcopolymerer als Phasenvermittler besser geeignet sind als Triblocke¹²³⁻¹²⁵. Für PS / PE-Blends wurde gezeigt, dass Diblockcopolymerer zwar die Tröpfchengröße der Phasen des zweiphasigen Blends stärker herabsetzen als Triblocke, die Triblockcopolymerer hingegen effektiver sind, um die Adhäsion der Phasen und die mechanischen Eigenschaften des Blends zu verbessern¹²⁶. Für Copolymerer aus Dimethylsiloxan- und Ethylenoxideinheiten, die in dem System PDMS / PEO der Tropfenphase PEO zugesetzt wurden, erwiesen sich Blockcopolymerer umso geeigneter, die Grenzflächenspannung effektiv herabzusetzen, je höher ihr DMS-Anteil war. Als ausschlaggebend für die Effektivität der untersuchten Additive erwies sich deren Zusammensetzung, die Blockarchitektur (Diblock-, „Bürsten-“ bzw. Triblockcopolymer) spielt gegenüber der Zusammensetzung für diese Systeme nur eine untergeordnete Rolle^{77,78}.

Im Fall statistischer Copolymerer zeigen experimentelle Untersuchungen, dass die theoretische Vorhersage, symmetrische statistische Copolymerer ($f=0.5$) seien am besten als Compatibilizer geeignet, nur für völlig symmetrische Systeme gültig ist. Die besten Eigenschaften für das System PS / PMMA / S-ran-MMA fanden sich für eine Zusammensetzung von $f=0.68$ (Styrolanteil des Copolymerers)⁸⁷. Messungen der Neutronenreflexion belegen, dass für diese Zusammensetzung die Dicke der Grenzschicht auf beiden Homopolymerphasen gleich groß ist, d.h., die Grenzschicht ist symmetrisch. Zur Erklärung des Effekts wird ein konzentrationsabhängiger Wechselwirkungsparameter herangezogen.

Für einen Styrolanteil von $f=0.73$ im statistischen Copolymer wird die Bruchfestigkeit der Grenzfläche PS / PMMA deutlich stärker verbessert als beim Einsatz eines statistischen Copolymerers mit $f=0.48$ ^{90,91}.

Die Ergebnisse werden durch Messungen der Bruchfestigkeit und der Grenzflächendicke für statistische Copolymerer unterschiedlicher Zusammensetzung ebenfalls am System PS / PMMA bestätigt¹²⁷.

Homopolymere als Additive

Auch Homopolymere können unter bestimmten Umständen als Additive eingesetzt werden.

Noolandi hat vorausgesagt, dass Homopolymere genau dann die Grenzflächenspannung reduzieren, wenn die Ungleichung 75 für die Grenzflächenspannung zwischen den Komponenten des Systems erfüllt ist¹²⁸. Der Index 3 bezeichnet dabei das als Additiv zugesetzte Homopolymer.

$$\sigma_{12} > \sigma_{13} + \sigma_{23} \quad (75)$$

Auch Balazs et al. haben berechnet, dass ein Homopolymer C eine einem statistischen Copolymer A-ran-B gleicher Kettenlänge vergleichbare Fähigkeit hat, σ zwischen den Homopolymeren A und B herabzusetzen¹¹⁰.

Am Beispiel des Systems Polymethylphenylsiloxan / Polydimethylsiloxan (PMPS 4 / PDMS 10) wurde die Wirkung des Homopolymers Polyethylmethylsiloxan (PEMS 31) auf die Grenzflächenspannung experimentell untersucht. (Die Ziffern geben das Molekulargewicht M_w des Polymers in kg mol^{-1} an). Der Zusatz von 0.91 wt% PEMS zu dem die Matrix bildenden PDMS bewirkt überraschenderweise eine Erhöhung der Grenzflächenspannung um etwa 0.1 mN m^{-1} . Aufgrund der Grenzflächenspannungen zwischen den Homopolymeren wäre für dieses System gemäß der Ungleichung 75 jedoch eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung zu erwarten gewesen¹²⁹. Für dieses ternäre System nimmt die Grenzflächenspannung mit der Zeit zu und erreicht einen Plateauwert. Dies stellt ebenfalls ein ungewöhnliches Verhalten dar und deutet auf eine Fraktionierung an der Grenzfläche hin.

4 Substanzen und Charakterisierung

4.1 Verwendete Polymere

Synthetische Polymere sind in der Praxis nie monodispers, das heißt molekular einheitlich. Lediglich einige Biopolymere, z.B. Insulin, besitzen einen einheitlichen Polymerisationsgrad. Fast alle technisch hergestellten Polymere setzen sich nicht aus exakt identischen Molekülen zusammen sondern sind uneinheitlich bezüglich ihres Molekulargewichts. Sie bestehen aus den gleichen Wiederholungseinheiten, weisen jedoch eine breite Molekulargewichtsverteilung auf, so dass es sich bei der Angabe von Molekulargewichten stets um Mittelwerte und Verteilungen handelt. Diese Mittelwerte unterscheiden sich durch das bei der Mittelung zugrundegelegte statistische Gewicht (z.B. Anzahl oder Masse), mit welchem die einzelnen Molekulargewichte bzw. Polymerisationsgrade gewichtet werden.

Durch die Wahl der Polymerisationsmethode in technischen Prozessen kann die Molekulargewichtsverteilung jedoch stark beeinflusst werden, z.B. kann durch anionische Polymerisation die Uneinheitlichkeit auf Werte von $U < 0.1$ reduziert werden. Die Definition der Uneinheitlichkeit ist in Gleichung 80 angegeben.

Die am häufigsten verwendeten Mittelwerte haben die folgenden Definitionen:

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i \frac{m_i}{M_i}} \quad \text{Zahlenmittel - 0. Moment} \quad (76)$$

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} \quad \text{Gewichts- bzw. Massenmittel} \quad (77)$$

1. Moment

$$M_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} = \frac{\sum_i m_i M_i^2}{\sum_i m_i M_i} \quad \text{Zentrifugemittel - 2. Moment} \quad (78)$$

Dabei ist n_i die Zahl der Moleküle mit dem Molekulargewicht M_i und $m_i = n_i M_i$ die Masse der Moleküle der Sorte i . Es ist $M_w > M_n$, da große Moleküle stärker zu M_w beitragen.

Die Mittelwerte nehmen in der folgenden Reihenfolge zu:

$$M_n < M_w < M_z \quad (79)$$

Die Uneinheitlichkeit U ist ein Maß für die Breite der Molekulargewichtsverteilung und hängt mit der Polydispersität D wie folgt zusammen:

$$U = D - 1 = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (80)$$

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Homopolymere und Copolymere, ihre Molekulargewichte und Uneinheitlichkeiten U sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Es handelt sich um die Homopolymere Polyethylenoxid (PEO), Polypropylenoxid (PPO) sowie um die Triblockcopolymere mit der Architektur A-block-B-block-A $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$, $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$, und $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$, Triblockcopolymere der Blockanordnung B-block-A-block-B $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ und $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$, die Diblockcopolymere der Zusammensetzung A-block-C S_9EO_{22} und S_9EO_{68} und die statistischen Copolymere vom Typ A-ran-B $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$ und $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$.

Dabei stehen die Abkürzungen EO für Ethylenoxid-, PO für Propylenoxid- und S für Styroleinheiten. Die Ziffer hinter den Abkürzungen der Homopolymere geben das gewichtsmittlere Molekulargewicht in kg/mol an. Im Fall der Copolymere bezeichnen die Indices die jeweilige Anzahl der Monomereinheiten. Diese wurden durch Kombination der gewichtsmittleren Molekulargewichte (aus GPC-Messungen) und dem Ethylenoxid- bzw. Propylenoxidanteil (aus NMR-Messungen) berechnet. Bei Blockcopolymeren wird die Blocklänge durch Angabe der Wiederholungseinheiten bezeichnet, statistische Copolymere werden durch die Bezeichnung „-ran-“ (random) gekennzeichnet.

Tab. 3. Übersicht über die verwendeten Polymere, die Ziffern hinter den Abkürzungen der Homopolymere geben das gewichtsmittlere Molekulargewicht in kg mol^{-1} an. Im Fall der Copolymere bezeichnen die Indices die jeweilige Anzahl der Monomereinheiten. Ethylenoxideinheiten werden mit EO, Propylenoxideinheiten mit PO abgekürzt. Styroleinheiten tragen die Abkürzung S.

Polymer	EO-Anteil aus NMR-Spektroskopie	Methode zur Molekulargewichtsbestimmung	M_n (kg mol^{-1})	M_w (kg mol^{-1})	U	Hersteller
Polyethylenoxid		GPC (Toluol)	9.4	10.3	0.09	Fluka
PEO 10		Herstellerangabe	10.0	12.0	0.20	
Polypropylenoxid		GPC (Toluol)	2.5*	3.5*	0.40*	Aldrich
PPO 4		Dampfdruckosmose ¹³⁰ (THF)	3.2	-	-	
		Herstellerangabe	4.0	-	-	
EO₉₂PO₅₆EO₉₂	71%	GPC (Toluol)	4.4*	11.3*	1.60*	Poly-science , Inc.
		Dampfdruckosmose ¹³⁰ (THF)	6.8	-	-	
		Herstellerangabe	-	13.3	-	
S₉EO₂₂	51%	Herstellerangabe		2		Gold-schmidt
S₉EO₆₈	76%	Herstellerangabe		6		Gold-schmidt
EO₃₄₈-ran-PO₇₄	78%	GPC (DMF)	13.5*	19.55*	0.45*	Aldrich
EO₄₂-ran-PO₈	81%	GPC (DMF)	1.95*	2.29*	0.17*	Aldrich
EO₅PO₂₆EO₅	22%	GPC (DMF)	1.58*	1.91*	0.20*	Aldrich
EO₁₀PO₁₂EO₁₀	57%	GPC (DMF)	1.43*	1.63*	0.14*	Aldrich
PO₁₆EO₁₀PO₁₆	20%	GPC (DMF)	2.07*	2.34*	0.13*	Aldrich
PO₈EO₂₀PO₈	58%	GPC (DMF)	1.38*	1.51*	0.1*	Aldrich

Bei den mit * gekennzeichneten Werten handelt es sich um apparente Molekulargewichte bzw. Uneinheitlichkeiten. Die Molekulargewichte wurden mit Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Einzelheiten zu diesen Messungen finden sich in Kapitel 4.2. Um die Zusammensetzung der Copolymere zu ermitteln, wurden Kernspinresonanzspektren (NMR) aufgenommen. Dies wird in Kapitel 4.3 näher erläutert.

Die Strukturformeln der Homopolymere und des Styrol-Ethylenoxid-Diblockcopolymer sind in Abbildung 16 angegeben. Die weiteren im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Copolymere setzen sich, wie in Tabelle 3 angegeben, aus Ethylenoxid- und Propylenoxid- Monomereinheiten zusammen.

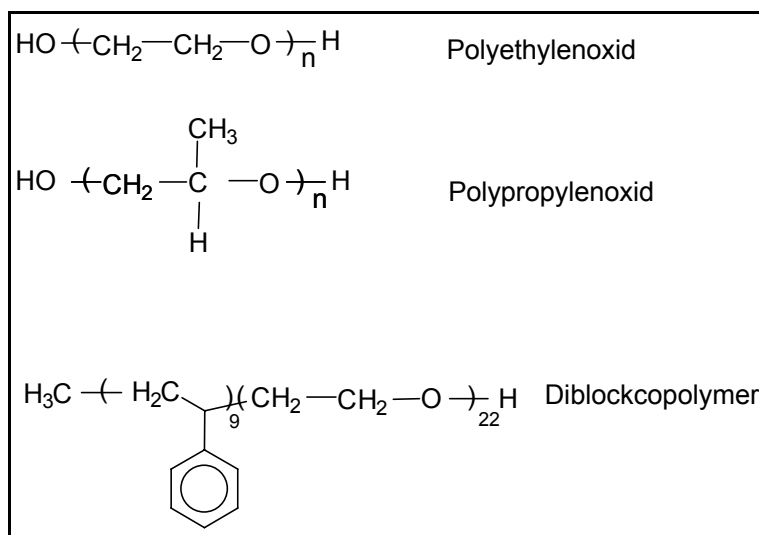


Abb. 16. Strukturformeln der Homopolymere und des Styrol-Ethylenoxid-Diblockcopolymer

PEO und PPO sind hygroskopisch, die Polymere wurden daher vor der weiteren Verwendung bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 80°C getrocknet. Mittels GPC-Messungen wurde sichergestellt, dass sich die Polymere während des Trocknens nicht zersetzen.

Auswahl der Systeme

Polymer / Polymer-Systeme, an denen experimentelle Untersuchungen der Grenzflächenspannung mit Hilfe der Pendant-Drop-Methode durchgeführt werden sollen, müssen eine Reihe von Kriterien erfüllen:

Die Schmelzpunkte der Polymere sollten möglichst niedrig liegen, und die geschmolzenen Substanzen müssen im untersuchten Bereich über mehrere Tage hinweg thermisch stabil sein, da die experimentelle Bestimmung der Grenzflächenspannung von Polymerblends meist lange Messzeiten erfordert.

Eine weitere notwendige Bedingung ist, dass die Polymere nicht isorefraktiv sein dürfen, da sonst die gängigen Methoden zur experimentellen Bestimmung von Grenzflächenspannungen versagen. Je höher die Differenz der Brechungsindices, desto besser ist beim Ausleuchten des Tropfens ein scharfer Kontrast zu erreichen. Die Systeme PDMS/PMPS oder PDMS/PIB zeigen beispielsweise hervorragende Kontraste. Außerdem müssen sich die Dichten der Polymere ausreichend unterscheiden. Im geschmolzenen Zustand dürfen die Polymere keine zu hohe Viskosität aufweisen, ein blasenfreies Befüllen von Spritze und Küvette ist sonst unmöglich.

Um den Einfluss von Additiven, ihrer Zusammensetzung, Architektur und Kettenlänge auf die Grenzflächenspannung systematisch zu untersuchen, müssen geeignete Copolymere zur Verfügung stehen. Besonders interessant sind Vergleiche der Wirkung von Copolymeren, die sich in genau einer Eigenschaft, beispielsweise der Anordnung der Blöcke, unterscheiden, in den anderen Eigenschaften jedoch identisch sind. In Frage kommen daher zur Untersuchung des Einflusses der Copolymerarchitektur Triblockcopolymere der Blockanordnung A-B-A und B-A-B bei gleicher Zusammensetzung und Kettenlänge. Copolymere, die bei gleicher Zusammensetzung und Blockanordnung unterschiedliche Kettenlängen besitzen, lassen Rückschlüsse auf Molekulargewichtseinflüsse zu. Die Bedeutung der Zusammensetzung von Copolymeren lässt sich an Additiven gleicher Architektur und Kettenlänge studieren, deren Monomeranteile sich jedoch deutlich unterscheiden.

Ausgewählt wurden Copolymere, bestehend aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die entweder bei vergleichbarem Monomerverhältnis und Molekulargewicht komplementäre Blockanordnungen aufweisen (A-B-A bzw. B-A-B) oder bei gleicher Architektur unterschiedliche Zusammensetzungen besitzen (etwa 10% bzw. 50% Ethylenoxidanteil). Der Einfluss der Copolymerarchitektur wurde weiterhin anhand des Vergleichs zwischen dem Triblockcopolymer $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ und dem statistischen Copolymer $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$ untersucht. Die Bedeutung der Kettenlänge lässt sich am Vergleich der Additive $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ und $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ bzw. $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$ und $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$ beobachten.

Zur Untersuchung der Frage, warum der Ort der Additivzugabe (Tropfenphase oder Matrixphase) bei identischer Copolymerkonzentration in der jeweiligen Phase gravierende Unterschiede in der Reduktion der Grenzflächenspannung gegenüber dem binären System der Homopolymere hervorruft, sollte ein Additiv zur Verfügung stehen, welches sich chemisch so von den Homopolymeren unterscheidet, dass es analytisch nach Möglichkeit auch quantitativ in den Homopolymeren nachweisbar ist. Um diesen Effekt untersuchen zu können, müssen die verwendeten Copolymere in beiden Homopolymeren zumindest in geringen Mengen löslich sein. Copolymere, die aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Monomeren bestehen, lassen sich mit analytischen Methoden wie NMR, IR-Spektroskopie, UV-VIS-Spektroskopie oder Massenspektroskopie nicht mit hinreichender Genauigkeit quantitativ in PEO und PPO nachweisen. Daher wurde zur quantitativen Analyse, die die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten eines Copolymers zwischen den Homopolymeren zum Ziel hatte, die Tatsache ausgenutzt, dass das A-C-Diblockcopolymer S_9EO_{22} einen UV-VIS-aktiven Styrolblock besitzt, der den Weg eines spektroskopischen Nachweises eröffnet. Von großem wissenschaftlichen Interesse wäre ein Polymer-Polymer-System, an dem gleichzeitig Röntgenstreu- oder Neutronenstreuexperimente (SAXS oder SANS) und Messungen der Grenzflächenspannung möglich sind. Aus den Streuversuchen könnten experimentelle Werte des Wechselwirkungsparameters für den Blend gewonnen werden. Mit der Kenntnis der Grenzflächenspannung und der Wechselwirkungsparameter könnte die Gültigkeit der Modelle von Roe bzw. Helfand und Tagami anhand experimenteller Daten überprüft werden.

Der Wechselwirkungsparameter des Systems Polystyrol / Polymethylmethacrylat und seine Temperaturabhängigkeit ist aus Neutronenstreuexperimenten bekannt¹³¹. Aus diesem Grund wurde versucht, an diesem System sowie an dem verwandten System Polystyrol / Polyethylmethacrylat, das sich für Untersuchungen mit Neutronenstreuung bzw. Röntgenstreuung ebenfalls eignet, Messungen der Grenzflächenspannung durchzuführen.

Diese Polymere weisen einen hohen Schmelzpunkt und eine hohe Viskosität aus, so dass es nicht möglich ist, sie - wie z.B. PEO bzw. PPO - im geschmolzenen Zustand in Spritze oder Küvette zu füllen. Um die Bildung von Luftblasen beim Befüllen der Küvette und der Spritze mit den festen Polymeren zu unterdrücken, wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz mit Hilfe einer hydraulischen Presse bei 100°C unter hohem Druck aus den Polymeren Presslinge hergestellt. Die Presslinge aus dem Polymer mit der höheren Dichte, Polymethylmetacrylat bzw. Polyethylmethacrylat, wurden in Stücke gebrochen und in eine -in der mechanischen Werkstatt des Instituts analog zu den Glasspritzen gefertigte- Edelstahlspritze gefüllt und im Trockenschrank bei 220°C aufgeschmolzen. Aufgrund der hohen Viskosität des PMMA bzw. PEMA gelang es jedoch nicht, die Luftblasen soweit zu entfernen, dass eine Messung möglich

geworden wäre. Zum Befüllen der Glasküvette wurden die PS-Presslinge in der Küvette eingeschmolzen. Durch den Wechsel zwischen Vakuum und Normaldruck sowie Hineinstecken mit einer dünnen Kanüle wurde versucht, die Luftblasen zu entfernen, was jedoch nicht vollständig möglich war.

Ein weiteres Problem besteht darin, dass Polymethylmethacrylat und Polyethylmethacrylat thermisch nicht über längere Zeit stabil sind und sich zersetzen, wenn sie über einen Zeitraum von mehreren Tagen auf Temperaturen erhitzt werden, bei denen sie fließfähig sind.

Die Messung der Grenzflächenspannung dieser Systeme ließ sich somit aufgrund der hohen Viskosität und der thermischen Instabilität der geschmolzenen Polymere nicht durchführen. Damit scheidet die experimentelle Untersuchung der Grenzflächenspannung mittels der zur Verfügung stehenden Pendant-Drop-Methode an hochviskosen Systemen wie beispielsweise Polystyrol / Polymethylmethacrylat, Polystyrol / Polyethylmethacrylat, Polystyrol / Polyparamethylstyrol⁴ oder Polystyrol / Polybromstyrol aus, deren Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter aus Messungen der Röntgenstreuung oder Neutronenstreuung bereits bekannt oder experimentell zugänglich sind.

4.2 GPC-Messungen

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine Flüssigkeits-Säulenchromatographie und dient als Relativmethode zur Charakterisierung von Polymeren bezüglich ihres Molekulargewichts und ihrer Molekulargewichtsverteilung¹³². Das Prinzip der GPC beruht auf der Trennung der Polymerknäuel nach ihrem hydrodynamischen Volumen V_h .

Dazu wird eine Lösung des Polymers mit konstanter Geschwindigkeit und einem Druck von 30-100 bar durch eine oder mehrere Säulen gepresst, die mit Füllkörpern aus vernetzten, gequollenen Polymerkugeln gefüllt sind. Als Packungsmaterial kommen häufig mit Divinylbenzol hochvernetzte Polystyrolkugeln zur Anwendung. Dieses makroporöse Gel besitzt an der Oberfläche Poren unterschiedlicher Größe in der Größenordnung der Knäuel der zu trennenden Polymere. Es erfolgt eine Trennung durch Größenausschluss in den Poren des Gels (daher auch Size Exclusion Chromatographie). Moleküle, deren hydrodynamisches Volumen oberhalb der Porengröße liegt, können nicht in die Poren des Säulenmaterials diffundieren und werden zuerst eluiert. Kleinere Polymerknäuele können in die Poren diffundieren. Die Verweildauer in den Poren ist um so länger, je kleiner die Polymermoleküle sind. Der Austritt kleiner Moleküle aus der Säule erfolgt später, sie weisen höhere Elutionsvolumina auf. Durch Einsatz von Gelen mit unterschiedlichen Porengrößen ($10^2 \text{ \AA} - 10^6 \text{ \AA}$) können Moleküle mit Molekulargewichten von $10 \leq M \leq 10^7$ getrennt werden. Die Detektion erfolgt über die Messung des Brechungsindex (RI-Detektor) bzw. der UV-Absorption (UV-Detektor), auch Viskositätsdetektoren oder Lichtstredetektoren können

eingesetzt werden. Die Eichung erfolgt mit mehreren engverteilten Polymerstandards, deren Molekulargewichte aus der Charakterisierung mit Absolutmethoden bekannt sind. Dem jeweiligen Molekulargewicht des Eichstandards wird das Elutionsvolumen aus der Gelpermeationschromatographie zugeordnet, so dass durch Interpolation eine Eichkurve erhalten wird, mit der jedem Elutionsvolumen ein Molekulargewicht zugeordnet werden kann. Die Kalibrierung hängt von den Messbedingungen, der Säule, dem Lösungsmittel etc. ab. Dem Eluenten wird daher eine niedermolekulare Substanz (z.B. Toluol bei THF, Phenanthren bei Toluol) als interner Standard zugegeben.

Da die Trennung nach den hydrodynamischen Volumina erfolgt, können Eichkurven verschiedener Polymere ineinander umgerechnet werden, wenn bekannt ist, wie das Molekulargewicht und das hydrodynamische Volumen zusammenhängen. Dies erfolgt mit Hilfe universeller Kalibrierung über die Kuhn-Mark-Houwink-Parameter K und a . Für lineare Polymere gilt die Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung für die Beziehung zwischen dem Staudingerindex $[\eta]$ und dem Molekulargewicht M :

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (81)$$

Der Staudingerindex hat die Einheit $\left[\frac{\text{mL}}{\text{g}}\right]$ und gibt das Volumen an, welches von den Knäueln, die von einem Gramm Polymer in unendlich verdünnter Lösung eingenommen werden, ausgefüllt wird.

Weisen zwei Polymere unter identischen Messbedingungen an der selben GPC-Apparatur das gleiche Elutionsvolumen auf, so sind auch ihre hydrodynamischen Volumina identisch.

$$V_{h,1} = V_{h,2} \quad (82)$$

Daraus folgt:

$$K_1 \cdot M_1^{a_1+1} = K_2 \cdot M_2^{a_2+1} \quad (83)$$

Durch Umformung ergibt sich:

$$M_2 = \left(\frac{K_1}{K_2} \cdot M_1^{a_1+1} \right)^{\frac{1}{a_2+1}} \quad (84)$$

Copolymere unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und verschiedener Molekulargewichte können das gleiche hydrodynamische Volumen aufweisen. Bei chemisch uneinheitlichen Copolymeren erhält man daher aus GPC-Messungen ein apparentes Molekulargewicht.

Zur universellen Kalibrierung für PEO in Toluol wurden folgende Werte verwendet¹³³

Tab. 4. Zur universellen Kalibrierung bei der GPC verwendete K- und a-Werte

	K (mL g ⁻¹)	a
Polyethylenoxid in Toluol	$14.5 \cdot 10^{-3}$	0.70
Polystyrol in Toluol	$4.16 \cdot 10^{-3}$	0.778

Die Messungen von Polypropylenoxid wurden mit Polystyrolstandards ohne universelle Kalibrierung ausgewertet, da weder eine Eichkurve noch K- und a-Werte für dieses Polymer vorlagen.

Die Additive EO₅PO₂₆EO₅, EO₁₀PO₁₂EO₁₀, PO₁₆EO₁₀PO₁₆, PO₈EO₂₀PO₈, EO₃₄₈-ran-PO₇₄ sowie EO₄₂-ran-PO₈ wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz in Dimethylformamid vermessen und gegen Polyethylenoxid-Eichstandards ausgewertet.

4.3 NMR-Spektroskopie

Um das Verhältnis der Monomereinheiten Ethylenoxid und Propylenoxid in den Copolymeren zu ermitteln, wurden ¹H-NMR-Spektren aufgenommen und mit Literaturwerten verglichen¹³⁴.

Die Spektren zeigen bei 1.14 ppm ein Dublett mit einer Aufspaltung von 6 Hz, das aus der Resonanz der Methylgruppen des Polypropylenoxides resultiert. Diese Methylgruppe koppelt mit dem benachbarten Methinproton, dessen Signal bei $\delta=3.54$ ppm liegt. Das Methinproton koppelt sowohl mit den Methyl- als auch mit den Methylengruppen. Da entlang der Hauptkette Abschnitte unterschiedlicher Taktizität auftreten, ist dieses Signal stark verbreitert. Bei 3.72 ppm erscheint das Signal der Methylengruppe des Polypropylenoxides. Die Resonanz der Methylengruppe des PEO zeigt sich als intensitätsstarkes Singulett bei 3.68 ppm.

Die NMR-Messungen wurden im Institut für Organische Chemie an einem Gerät der Firma Bruker, AC-200-NMR mit 200 MHz durchgeführt, als Lösemittel diente D₂O.

Durch Kombination der Ergebnisse der NMR- und GPC-Messungen läßt sich die Zahl der Monomereinheiten berechnen. Dabei wurde angenommen, dass die Länge der Blöcke gleicher Monomereinheiten innerhalb eines Triblockcopolymers symmetrisch ist.

4.4 Dichtemessungen

Die Dichten der hochviskosen Substanzen PEO, PPO, EO₉₂-PO₅₆-EO₉₂ und S₉EO₂₂ wurden mit Hilfe von 2 mL-Pyknometern im Temperaturbereich von 70-130°C gemessen.

Zur Bestimmung der Dichten der niedriger viskosen Copolymere EO₅PO₂₆EO₅, EO₁₀PO₁₂EO₁₀, PO₁₆EO₁₀PO₁₆, PO₈EO₂₀PO₈, EO₄₂-ran-PO₈ sowie EO₃₄₈-ran-PO₇₄ diente ein Dichte Messgerät DMA 48 der Firma Anton Paar GmbH, Graz, Österreich.

Das Prinzip der Messung beruht auf der Schwingungsdauer eines U-förmigen Glasrohres, das mit der zu charakterisierenden flüssigen Substanz gefüllt ist. Das U-Rohr wird elektronisch zu einer ungedämpften Schwingung angeregt und die Schwingungsdauer elektronisch gemessen. Da die Dauer einer Schwingung vom Volumen und der Masse des U-Rohres abhängt, kann aus der Schwingungsdauer die Dichte der zu vermessenden Substanz ermittelt werden. Die Gerätekonstanten (Volumen der Probe V, Leermasse M und Federkonstante k) werden aus Referenzmessungen mit Substanzen bekannter Dichte (z.B. Wasser, Luft) gewonnen. Ein Hohlkörper der Masse M und dem Volumen V sei elastisch an einer Feder mit der Federkonstanten k aufgehängt und mit einer Substanz der Dichte ρ gefüllt.

Dieses System mit der Periodendauer T

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{M + \rho V}{k}} \quad (85)$$

hat die Eigenfrequenz f

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M + \rho V}} \quad (86)$$

Die Dichte ρ ergibt sich durch Umformung aus Gleichung 85 und 86:

$$\rho = T^2 \frac{k}{4\pi^2 V} - \frac{M}{V} \quad (87)$$

Durch Einführen der Gerätekonstanten A und B folgt für die Dichte die Gleichung

$$\rho = AT^2 - B \quad (88)$$

mit

$$A = \frac{k}{4\pi^2 V} \quad (89)$$

und

$$B = \frac{M}{V} \quad (90)$$

Die Dichten der Copolymere wurden im Temperaturintervall von 30-70°C in Schritten von 5°C bestimmt. Die Messgenauigkeit des Geräts liegt bei $\pm 0.0001 \text{ g cm}^{-3}$, der Temperaturfehler bei $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Durch lineare Regression ergeben sich folgende Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Dichte, die in Tabelle 5 aufgeführt sind:

Tab. 5. Temperaturabhängigkeit der Dichten der verwendeten Polymere, ϑ bezeichnet die Temperatur in °C.

Polymer	Temperaturabhängigkeit der Dichte in g cm^{-3}
PEO 10	$1.14178 - 0.0006247 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
PPO 4	$1.03465 - 0.00123 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
S ₉ -EO ₂₂	$1.15828 - 0.00121 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
EO ₉₂ PO ₅₆ EO ₉₂	$1.12603 - 0.00102 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
EO ₃₄₈ -ran-PO ₇₄	$1.10616 - 0.0007867 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
EO ₄₂ -ran-PO ₈	$1.10951 - 0.00082 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
EO ₅ PO ₂₆ EO ₅	$1.03853 - 0.00078 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
EO ₁₀ PO ₁₂ EO ₁₀	$1.07758 - 0.00079733 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
PO ₁₆ EO ₁₀ PO ₁₆	$1.03738 - 0.000787 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
PO ₈ EO ₂₀ PO ₈	$1.07967 - 0.0008113 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$

5 Experimentelles

5.1 Pendant-Drop-Apparatur

Die Pendant-Drop-Methode stellt eine statische Methode zur Messung von Grenzflächenspannungen und Oberflächenspannungen flüssig-flüssiger bzw. flüssig-gasförmiger Systeme dar, mit der Grenzflächenspannungen von ca. 11 mN m^{-1} bis zu einer Untergrenze von etwa 0.5 mN m^{-1} bestimmt werden können. Alle im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelten Grenzflächenspannungen wurden an einer im Arbeitskreis aufgebauten Pendant-Drop-Apparatur gemessen. Ein Schema der Apparatur ist in der folgenden Abbildung gezeigt:

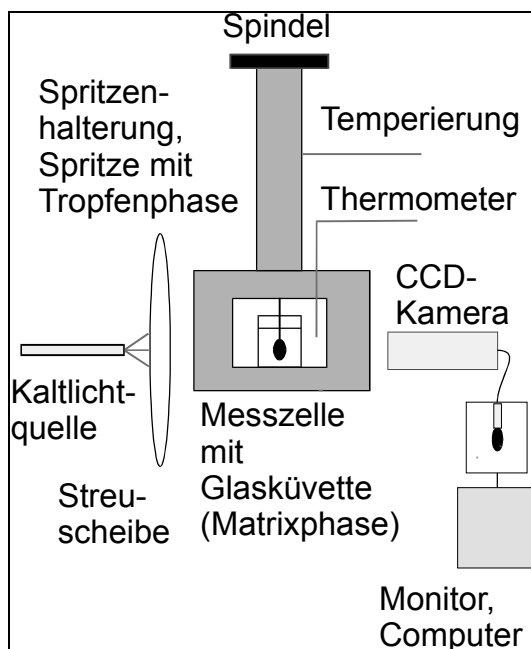


Abb. 17. Schema der Pendant Drop Apparatur

Die Apparatur besteht aus einer Messzelle (Firma Ramé–Hart), die aus Metall gefertigt ist und an zwei gegenüberliegenden Seiten Fenster aus Quarzglas besitzt. Im Inneren der Messzelle wird die Glasküvette (1 cm Schichtdicke), die die Matrixphase enthält, mit einem verschiebbaren Metallblock fixiert. Die Messzelle befindet sich auf einem Messtisch (Spindler & Hoyer), der eine exakte Justierung der Apparatur erlaubt. In den abnehmbaren Deckel der Zelle sind eine Öffnung für der Spritzenhalter und eine Öffnung für das Thermoelement, mit dem die exakte Temperatur in der Zelle direkt neben der Küvette gemessen wird, eingelassen. Die Ablesegenauigkeit des Thermometers (Fluke 52) beträgt 0.1°C . Der Spritzenhalter (Firma Ramé–Hart) besteht ebenfalls aus Metall. Die dichtere Phase wird in eine Glasspritze (Cornwall, 1 mL) gefüllt, die in dem Spritzenhalter fixiert ist. Mit einer Spindel kann der Kolben der Spritze

sehr exakt bewegt und ein Tropfen erzeugt werden, der an einer Edelstahlkanüle in die Matrixphase hängt. Die Kanülen sind 60 mm lang, es stehen, je nach Grenzflächenspannung des Systems und Viskosität der zu vermessenden Substanzen, Kanülen mit Durchmessern zwischen 0.6 und 2.5 mm zur Verfügung. Sowohl die Messzelle als auch der Spritzenhalter können separat von Raumtemperatur bis 300°C temperiert werden, dabei kann die Temperatur in Intervallen von 0.1°C vorgegeben werden.

Hinter der Messzelle befindet sich eine Streuscheibe (Spindler & Hoyer), durch die das Licht einer Kaltlichtquelle (KL 1500 elektronik, Schott) für die Ausleuchtung des Tropfens sorgt. Vor dem gegenüber liegenden Fenster der Messzelle ist eine höhenverstellbare CCD Videokamera (CAM ST 75 CE, Firma Sony) montiert, deren Abstand zur Zelle mittels einer optischen Bank variiert werden kann. Die Videokamera ist mit einem Monitor verbunden und wird über eine Videokarte (Imaging Tech. Inc, Vision plus-AT) von einem PC aus gesteuert.

Eine zentrale Bedeutung kommt der exakten Ausleuchtung des Tropfens zu, insbesondere dann, wenn die Differenz der Brechungsindices gering ist. Der Tropfen muss zunächst durch Variation des Abstands der Kamera von der Messzelle sowie durch den Einsatz optischer Zwischenringe scharf und bildfüllend auf dem Monitor abgebildet werden. Durch die Einstellung der Lichtintensität der Kaltlichtquelle sowie die Wahl der Parameter für Kontrast und Helligkeit im Computerprogramm zur Ansteuerung der Videokamera wird ein möglichst starker Kontrast zwischen Tropfen und Hintergrund erzeugt.

Die Steuerung der Videokamera sowie die Aufnahme und Auswertung der Bilder der Tropfen erfolgt mit Hilfe der Software PDA 3.0, die in der Arbeitsgruppe Prof. Springer, Berlin, entwickelt wurde¹³⁵. Zur den Details des Auswerteprogramms wird auf die Arbeiten dieser Arbeitsgruppe verwiesen^{136,137}. Im folgenden soll lediglich das Prinzip der Auswertung erläutert werden.

Bei der Pendant-Drop-Methode handelt es sich um eine Relativmethode. Zur Bestimmung des Eichfaktors muss der exakte Kanüledurchmesser bekannt sein. Er wird durch Messung mit einem Digitalmikrometer bestimmt. Für jede Einzelmessung wird eine Eichung durchgeführt, dazu dient der Durchmesser der Kanüle als Eichfaktor zur Umrechnung in Pixel. Für jedes Bild wird dieser Eichfaktor (Amplification - bzw. AMP - Faktor) neu bestimmt. Mit der Videokamera wird zunächst ein Bild des Tropfens aufgenommen und an den Computer geleitet. Aus dem Bild des Tropfens wird im nächsten Schritt ein Tropfenprofil erstellt, welches nur noch die Bildpunkte des Tropfenumrisses enthält und in einer separaten Datei gespeichert wird. Um aus dem Tropfenprofil die Grenzflächenspannung des Systems zu bestimmen, wird ein theoretisches Tropfenprofil an das experimentelle angepaßt und aus diesem mit Hilfe

der Laplace-Youngschen Gleichung die Grenzflächenspannung berechnet¹³⁸. Die Dichtedifferenz der koexistierenden Phasen geht linear in die Berechnung ein.

Theoretischer Hintergrund

Damit eine Phasengrenzschicht mathematisch als Fläche beschrieben werden kann, müssen die folgenden Näherungen gemacht werden: Die Grenzschicht wird vereinfachend als unendlich dünne Fläche behandelt, und es wird angenommen, dass sich die Eigenschaften an der Phasengrenze sprunghaft ändern. Betrachtet werden soll nun der kreisförmige Ausschnitt einer flüssig/flüssig bzw. flüssig/gasförmigen Grenzfläche. Für den Fall, dass der Druck oberhalb und unterhalb der Grenzfläche gleich ist, bildet die Oberfläche eine Ebene. Existiert jedoch eine Druckdifferenz Δp zwischen dem Druck oberhalb und dem unterhalb der Grenzfläche, so bildet sich im Gleichgewicht eine gekrümmte Grenzfläche aus. Diese Druckdifferenz wird auch als Krümmungsdruck oder Laplace-Druck bezeichnet. Die Grenzflächenspannung steht mit dem Krümmungsdruck über die folgende **Laplace-Youngsche Gleichung** in Beziehung:

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (91)$$

Hierbei sind R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien, deren Ebenen senkrecht zueinander stehen. Für den Sonderfall einer kugelförmigen Grenzfläche folgt aus Gleichung 91 :

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad \text{mit} \quad R_1 = R_2 = R \quad (92)$$

und für eine ebene Grenzfläche:

$$\Delta p = 0 \quad \text{mit} \quad R_1 = R_2 = \infty \quad (93)$$

Die folgende Herleitung für die Laplace-Youngsche Gleichung ist dem Vorlesungsscript „Die Physikalische Chemie der Grenzfläche“ von Prof. Butt, Mainz, entnommen¹³⁹.

Abbildung 18 zeigt einen kreisförmigen Ausschnitt einer gekrümmten Grenzfläche mit dem Radius d .

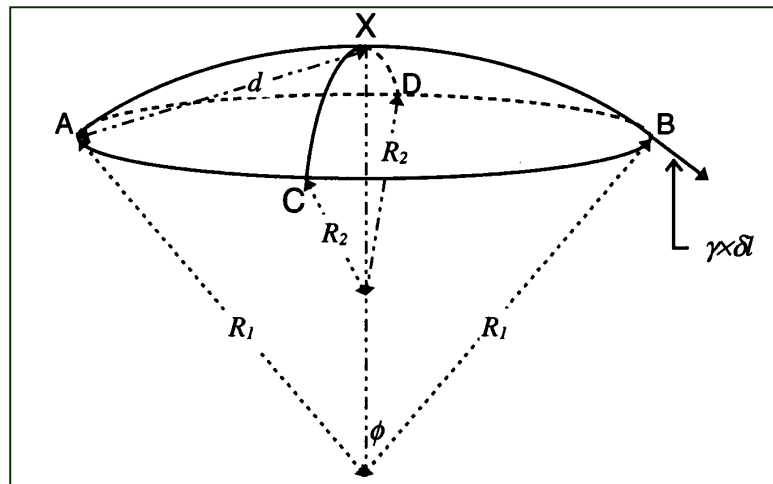


Abb. 18. Schema einer gekrümmten Oberfläche, die Grenzflächenspannung ist in dieser Abbildung mit γ bezeichnet.

Um einen beliebigen Punkt X auf der gekrümmten Grenzfläche wird ein Kreis mit dem Radius d gezogen. Die beiden Schnittebenen AXB und CXD stehen senkrecht zueinander und liegen auf dem Kreisbogen. Nun betrachtet man ein kleines Stück der Länge δl am Rand der Grenzfläche vom Punkt B aus. Die Grenzflächenspannung übt die Kraft $\sigma \cdot \delta l$ aus. Nach unten wirkt damit die Kraft $\sigma \cdot \delta l \cdot \sin \phi$. Ist das Oberflächenelement und damit der Winkel ϕ klein, so beträgt die vertikale Kraftkomponente $\sigma \cdot \delta l \cdot \frac{d}{R_1}$. Analog lassen sich die vertikalen Kraftkomponenten an den

Punkten A, C und D herleiten. Als Summe der vier vertikalen Kraftkomponenten ergibt sich Gleichung 94 :

$$\sigma \cdot \delta l \cdot \left(\frac{2d}{R_1} + \frac{2d}{R_2} \right) = \sigma \cdot \delta l \cdot 2d \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (94)$$

Dieser Ausdruck hängt nicht von der Orientierung von AB und CD ab. Integration über die Randlinie (vier Segmente, daher nur 90°-Drehung) ergibt gemäß Gleichung 95 die gesamte vertikale Kraft, die durch die Grenzflächenspannung verursacht wird:

$$F = \pi \cdot d^2 \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (95)$$

Im Gleichgewicht wirkt dieser Kraft nach unten eine gleich große Kraft nach oben entgegen. Diese Aufwärtskraft wird durch den um Δp erhöhten Innendruck verursacht. Durch Gleichsetzen der Kräfte ergibt sich Gleichung 96:

$$\Delta p \cdot \pi d^2 = \pi d^2 \cdot \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (96)$$

daraus folgt

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (97)$$

Befindet sich das System im Gleichgewicht, so ist die Druckdifferenz an allen Stellen der Grenzfläche identisch, ansonsten würde Flüssigkeit zu dem Ort niedrigeren Drucks fließen.

Die Laplace-Youngsche Gleichung ist für alle gekrümmten Grenzflächen gültig. In Abwesenheit externer Felder (Gravitation, Rotation, Elektrisches Feld) weist eine Grenzfläche an jedem Punkt die gleiche Krümmung $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ auf. Im Gravitationsfeld

herrscht ein Kräftegleichgewicht zwischen Grenzflächenspannung und Gravitationskraft. Befindet sich der Tropfen im Gravitationsfeld (ohne weitere Einwirkung äußerer Kräfte) im mechanischen (hydrostatischen) Gleichgewicht, so heben sich Gravitationskraft und Grenzflächenspannung gerade auf. Betrachtet man einen hängenden Tropfen im Gravitationsfeld, so bestimmt dieses Kräftegleichgewicht das Profil des Tropfens.

Im Spezialfall des der Pendant-Drop-Methode zugrundeliegenden Messprinzips, eines senkrecht hängenden, axialsymmetrischen Tropfens, kann jeder Punkt $p(x, z)$ an der Grenzfläche durch zwei Krümmungsradien, R_1 und R_2 , beschrieben werden. Die Geometrie eines solchen Tropfens ist schematisch in Abbildung 19 gezeigt:

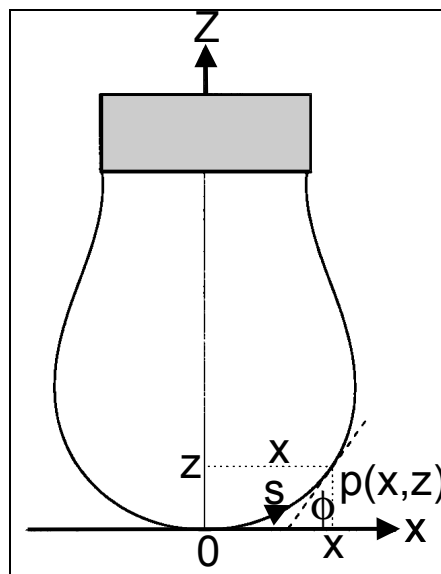


Abb. 19. Schema eines hängenden, axialsymmetrischen Tropfens

Als Symmetrieachse wird die z-Achse des Tropfens gewählt. Die Tangente an den Schnittpunkt dieser Achse mit dem Meniskusprofil bildet die x-Achse. Damit wird das Profil durch Wertepaare (x,z) in der xz-Ebene beschrieben. Einer der Krümmungsradien wird in die xz-Ebene gelegt. Mit ϕ , dem Winkel zwischen der Tangente an den Punkt p(x,z) und der x-Achse, sowie der Bogenlänge s des Tropfenprofils zwischen dem Apex und p(x,z) ist dann

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\phi}{ds} = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(\frac{d^2z}{dx^2}\right) \quad (98)$$

Senkrecht dazu steht der Krümmungsradius

$$\frac{1}{R_2} = \frac{\sin\phi}{x} = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}} \cdot \left(\frac{dz}{dx}\right) \cdot \frac{1}{x} \quad (99)$$

Die analytischen Ausdrücke für die Krümmungen der Hauptnormalenschnitte sind aus der Differentialgeometrie für Rotationsflächen bekannt¹⁴⁰. Damit folgt mit Gleichung 91 der folgende Ausdruck für die Druckdifferenz:

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{d\phi}{ds} + \frac{\sin\phi}{x} \right) \quad (100)$$

Am Scheitelpunkt ist die Krümmung $1/b$ aufgrund der Axialsymmetrie in allen Raumrichtungen gleich, der Druck am Scheitelpunkt ist $2\sigma/b$. $\Delta\rho$ ist die Dichtedifferenz der beiden Phasen, g die Erdbeschleunigung. Daher herrscht im Abstand z zum Scheitelpunkt der Druck

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{b} - g \cdot z \cdot \Delta\rho \quad (101)$$

und es gilt

$$\sigma \cdot \left(\frac{d\phi}{ds} + \frac{\sin\phi}{x} \right) = \frac{2\sigma}{b} - g \cdot z \cdot \Delta\rho \quad (102)$$

Um diese Gleichung numerisch lösen zu können, wird sie in eine dimensionslose Form überführt. Dazu werden folgende Substitutionen durchgeführt:

$$a = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho \cdot g}} \quad (103)$$

$$X = \frac{x}{a}; \quad Z = \frac{z}{a}; \quad S = \frac{s}{a}; \quad B = \frac{b}{a}$$

Die Größe a wird häufig als Kapillarkonstante bezeichnet und stellt einen Skalierungsfaktor dar, der eine Verknüpfung zwischen dem dimensionslosen theoretischen Tropfenprofil und der Grenzflächenspannung erlaubt. Die Grenzflächenspannung kann bei Kenntnis der Dichtedifferenz $\Delta\rho$ berechnet werden, wenn das relative Größenverhältnis a des gemessenen Tropfenprofils zum theoretischen Tropfenprofil feststeht.

Die Definition der Kapillarkonstante ist jedoch in der Literatur nicht einheitlich, es finden sich weiterhin folgende Angaben für a :

$$a^2 = \frac{2\sigma}{\Delta\rho \cdot g} = r \cdot h \quad (104)$$

Diese Formel gilt für die Berechnung der kapillaren Steighöhe h , der Faktor 2 resultiert aus den für dieses Problem erforderlichen Randbedingungen¹⁴¹.

Mit den Substitutionen (Gleichung 103) folgt aus Gleichung 100 und Gleichung 101 die dimensionslose **Bashforth Adams Gleichung**:

$$\frac{d\phi}{dS} = \frac{2}{B} - Z - \frac{\sin\phi}{X}$$

$$\frac{dX}{dS} = \cos\phi \quad (105)$$

$$\frac{dZ}{dS} = \sin\phi$$

mit den Randbedingungen am Apex

$$\left\{ \begin{array}{l} X = Z = S = \phi = 0 \\ \frac{\sin\phi}{X} = \frac{1}{B} \end{array} \right\} \quad (106)$$

Aus Gleichung 105 geht hervor, dass B der einzige Parameter ist, der die Form dimensionslos formulierter Profile hängender Tropfen bestimmt. B wird daher als Formparameter bezeichnet.

Ist $\Delta\rho$ bekannt, so kann die Grenzflächenspannung σ eines Systems berechnet werden, wenn mit Gleichung 103 das Größenverhältnis a eines gemessenen hängenden Tropfens zum entsprechenden dimensionslosen theoretischen Tropfenprofil ermittelt wird.

Die Bashforth-Adams Gleichung wird zusammen mit den in Gleichung 106 formulierten Randbedingungen auch als Fundamentalgleichung oder Systemgleichung eines hängenden Tropfens bezeichnet. Die Arbeiten von Bashforth und Adams stammen aus dem Jahr 1883, sie lösten die Gleichung für verschiedene Winkel ϕ numerisch „per Hand“, die Lösungen sind in Tabellen zusammengestellt¹⁴².

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Auswertung der Tropfenprofile ein Computerprogramm verwendet, um Gleichung 105 numerisch zu lösen¹³⁵⁻¹³⁷. Ziel der Anpassung des Tropfenprofils ist es, dasjenige theoretische Tropfenprofil zu ermitteln, das dem experimentellen am besten entspricht. Dabei wird der Formfaktor und der Skalierungsfaktor bei vorgegebener Dichtedifferenz zwischen den Phasen bestimmt, indem aus dem experimentellen Tropfenprofil 10 mal 100 Punkte ausgewählt werden und jeweils für die 100 gewählten Punkte des Profils zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Profil die Fehlerquadratsumme minimiert wird. Zu dem Tropfenprofil, welches mit dem gemessenen am besten übereinstimmt, wird die Grenzflächenspannung berechnet, die zu diesem theoretischen und damit auch zu dem experimentellen Tropfenprofil gehört. Anschließend wird der Mittelwert der 10 auf diese Weise erhaltenen Werte der Grenzflächenspannung für dieses Tropfenprofil gebildet.

Probenpräparation und Messung

Die Homopolymer-Copolymer-Blends der ternären Systeme wurden hergestellt, indem die zuvor getrockneten Polymere eingewogen und anschließend im Trockenschrank bei 80°C unter Rühren mit einem Magnetrührer für mindestens 24h vermischt wurden.

Diese Mischungen wurden gegen das andere reine Homopolymer vermessen. *Die Angabe bezüglich der Konzentration des Copolymers in wt% bezieht sich daher immer auf diejenige Phase, der das Additiv zugefügt wurde.* Für das Triblockcopolymer EO₉₂PO₅₆EO₉₂ wurde weiterhin eine Messung durchgeführt, in der sowohl der Tropfen als auch der Matrixphase die gleiche Additivkonzentration zugefügt wurde.

Die leichtere PPO-Phase bildet die Matrixphase und wurde möglichst blasenfrei in die Glasküvette gefüllt und im Inneren der Messzelle mit einem Metallhalter fixiert. Die PEO-Phase bildet aufgrund ihrer höheren Dichte die Tropfenphase. Sie wurde auf etwa 100°C aufgeheizt und im geschmolzenen Zustand in die Glasspritze gefüllt, die zuvor im Trockenschrank auf die gleiche Temperatur gebracht worden war. Bei dieser Temperatur weist die Schmelze eine Viskosität auf, die ein relativ einfaches Befüllen der Spritze erlaubt. Regelmäßig auftretende Luftblasen in der Tropfenphase wurden entfernt, indem die Spritze im heißen Trockenschrank für einige Zeit schräg gelagert wurde, so dass die Kanüle nach oben zeigte und die Luftblasen durch vorsichtiges Bewegen des Stempels bis zum Austritt von geschmolzenem Polymer entfernt werden konnten. Vor dem Einsetzen der Küvette sowie der Spritze in die Pendant-Drop-Apparatur wurde die Spritze auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Bestimmung des Vergrößerungsfaktors (AMP-Faktor) muss der Durchmesser der Kanüle genau bekannt sein, er wurde vor der Messung mit Hilfe einer Mikrometerschraube bestimmt.

Der gewählte Kanüldurchmesser richtete sich nach der Grenzflächenspannung des untersuchten Systems. Für Systeme, die wie die Messungen eines Homopolymers gegen ein reines Copolymer sehr niedrige Grenzflächenspannungen aufweisen, wurde ein Kanüldurchmesser von 0.6 mm gewählt, um stabile Tropfen zu erhalten. Für die übrigen Experimente kamen je nach Additivkonzentration und der somit erwarteten Grenzflächenspannung Kanülen mit Durchmessern von 1 mm, 1.5 mm und 2 mm zum Einsatz.

Die Grenzflächenspannung einiger binärer Homopolymer-Copolymer Systeme wie z. B. PEO / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ mit σ unterhalb etwa 0.5 mN m^{-1} konnte auch bei Verwendung des geringsten Kanüldurchmessers nicht bestimmt werden, da das Polymer mit der höheren Dichte keinen Tropfen mehr bildet, sondern als Faden aus der Kanüle fließt. Die Verwendung von Kanülen, die aus anderen Materialien wie Teflon oder Glas bestehen, welche weniger gut von der Matrixphase benetzt werden als Edelstahl, wurde von A. Stammer erprobt¹²⁹. Es war jedoch trotzdem nicht möglich, die experimentelle Untergrenze zur Messung der Grenzflächenspannung von Polymerblends mit Hilfe der Pendant-Drop-Apparatur herabzusetzen.

Zur Auswertung der primären Messergebnisse wird nach der Laplace-Youngschen Gleichung die Dichtedifferenz zwischen beiden Phasen bei der jeweiligen Temperatur benötigt. Im Fall der ternären Systeme wurde für Polymerblends mit einer Copolymerkonzentration unterhalb von 2 wt% die Dichtedifferenz der Homopolymere eingesetzt. Bei höheren Copolymerkonzentrationen wurde eine Linearkombination der Dichten der Reinsubstanzen gemäß ihres Anteils an der Tropfen- bzw. Matrixphase verwendet.

Fehlerabschätzung

In den Fehler der Grenzflächenspannung bei Anwendung der Pendant-Drop-Methode gehen der Fehler bei der Bestimmung des Kanüldurchmessers, der zur Bestimmung des Eichfaktors benötigt wird, und der Fehler bei der Bestimmung der Dichte ein.

Für Systeme mit geringer Differenz zwischen den Brechungsindices der koexistierenden Phasen resultiert ein zusätzlicher Fehler aus der jeweiligen Beleuchtung des Tropfens.

Da die Dichtedifferenz linear in den Wert der Grenzflächenspannung eingeht, beruht der Gesamtfehler in erster Linie auf den Fehlern in der Bestimmung der Dichte.

Der Absolutfehler der Methode liegt bei etwa 5 bis 10%, abhängig von der Dichtedifferenz des Systems^{129,135}. Der Temperaturfehler der Pendant-Drop-Apparatur liegt bei $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

5.2 Aufnahme der Phasendiagramme

Die Trübungspunkte der ternären Systeme PEO10 / PPO4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄, PEO10 / PPO4 / EO₅PO₂₆EO₅, PEO10 / PPO4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀, PEO10 / PPO4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆ sowie PEO10 / PPO4 / PO₈EO₂₀PO₈ wurden durch Trübungstitration bei einer konstanten Temperatur von 100°C aufgenommen.

Dazu wurden jeweils etwa 3g einer homogenen Mischung zweier Komponenten in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt und tropfenweise soviel der geschmolzenen dritten Komponente unter Rühren mit einem Magnetrührer zugetropft, bis der Blend trüb wurde. Zur Temperierung dienten ein Kontaktthermometer und ein Siliconölbäd, welches auf einer Magnetrührplatte stand.

Im Fall der ternären Systemen, in denen eines oder beide Homopolymere mit dem Copolymer komplett mischbar sind, wurde die Ausgangszusammensetzung des Blends in Schritten von 10 wt% variiert. Um die Mischungslücken der teilverträglichen binären Subsysteme zu ermitteln, wurde jeweils eine der Reinkomponente vorgelegt und die zweite Komponente bis zur Trübung zugetropft. Die Zusammensetzung aller Mischungen wurde gravimetrisch ermittelt.

5.3 UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektroskopie stellt eine Methode zur quantitativen Analyse von copolymerhaltigen Systemen dar, wenn eine der Komponenten eine selektive Elektronenabsorptionsbande zeigt. Aufgrund der hohen Extinktionskoeffizienten der meisten Elektronenbanden werden UV-VIS-Spektren normalerweise in stark verdünnten Lösungen aufgenommen, die Konzentration der UV-aktiven Komponente liegt dabei im Bereich von etwa $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. In diesem Konzentrationsbereich gilt das Lambert-Beersche Gesetz (Gleichung 107) mit ausreichender Genauigkeit^{132,143}.

Das Lambert-Beersche Gesetz stellt eine lineare Relation zwischen der Extinktion E sowie dem Produkt aus Konzentration c , Schichtdicke d und dem molaren Extinktionskoeffizienten ε dar.

$$E = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (107)$$

Zur Erstellung eines UV-Spektrums wird der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten ε in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ aufgetragen. Die Messung erfolgt im Bereich von $\lambda=200-450 \text{ nm}$.

Ziel der spektroskopischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war es, für das System PEO/PPO/S₉EO₂₂ den Verteilungskoeffizienten des S₉EO₂₂ zwischen den Homopolymeren zu bestimmen.

Die UV-VIS-Aktivität des Styrolblocks in S_9EO_{22} erlaubt eine quantitative Bestimmung des Copolymeranteils in einem Blend mit den UV-VIS-inaktiven Homopolymeren PEO und PPO.

Die Messung der UV-VIS-Spektren erfolgte an einem MCS 320/340 Dioden-Array-Spektrometer der Firma ZEISS im Institut für Organische Chemie, AK Prof. Meier, in Mainz.

Als Lösemittel wurde eine Mischung aus Cyclohexan und Ethanol im Gewichtsverhältnis 1:1 gewählt, da dieses Mischlösungsmittel im interessierenden Wellenlängenbereich nicht selbst absorbiert und gleichzeitig darin alle Komponenten des ternären Systems löslich sind. Ein anderes Mischlösungsmittel, Methylethylketon / Ethanol im Gewichtsverhältnis 1:1, wurde ebenfalls getestet. Es weist zwar gute Lösemiteleigenschaften auf, ist jedoch aufgrund seiner geringeren optischen Durchlässigkeit im untersuchten Bereich des Spektrums weniger geeignet.

Die maximale Peakintensität des Polystyrolsignals tritt bei der Wellenlänge $\lambda=259$ nm auf. Die Intensität dieses Signals wurde zur Auswertung herangezogen. Es handelt sich hierbei um einen $n-\pi^*$ -Übergang.

Zunächst wurden Eichkurven der UV-VIS - Spektren für die binären Subsysteme PEO/ S_9EO_{22} sowie PPO/ S_9EO_{22} aufgenommen, wobei die Copolymerkonzentration im Blend zwischen 1 und 10 wt% lag. Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten des S_9EO_{22} zwischen PEO und PPO wurden Blends aller drei Komponenten mit Copolymeranteilen bis zu 10 wt% hergestellt. Das Verhältnis zwischen PEO und PPO betrug stets 1:1.

Die Blends wurden 3 Tage lang bei 100°C im Trockenschrank gerührt und anschließend über mehrere Tage bei gleicher Temperatur in Ruhe belassen, um eine makroskopische Phasentrennung zu erreichen. Anschließend wurden die Proben rasch abgekühlt und die Phasen getrennt. Die S_9EO_{22} -Konzentration der PEO-reichen bzw. PPO-reichen Phase wurde unter Verwendung der Eichkurven aus den UV-VIS - Spektren ermittelt.

Der Fehler in der quantitativen UV-VIS - Spektroskopie bei Verwendung einer UV-VIS-aktiven Substanz wird mit etwa 2.5% angegeben¹⁴⁴. Der Fehler resultiert in erster Linie aus gravimetrischen Ungenauigkeiten bei der Einwaage der Kalibrierlösungen. Im vorliegenden Fall muss jedoch berücksichtigt werden, dass zusätzlich zum gravimetrischen Fehler bei der Einwaage der für die Spektroskopie benötigten Lösungen ein Fehler bei der Einwaage der Blends und der anschließenden Trennung der Phasen auftritt. Der Gesamtfehler für die quantitative Bestimmung des S_9EO_{22} -Gehalts wird daher auf ca. 10% geschätzt.

5.4 Viskosimetrische Messungen

Die viskosimetrischen Messungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter CV 100 der Firma Haake, Karlsruhe, durchgeführt. Das Rheometer wird mittels Steuergerät RV 20 von einem Computer aus gesteuert und ist mit dem Rechner über einen Rheocontroller RC 20 verknüpft. Die Temperierung erfolgt über einen Thermostaten F3-C. Der Drehmomentsensor ist mit dem Stator der Messgeometrie verbunden. Bei Kegel-Platte-Geometrien ist dies der Kegel, bei Zylindergeometrien der Innenzylinder. Der Rotor der Messgeometrie (Platte bzw. Messbecher) wird durch einen Motor angetrieben.

Es handelt sich bei dem Rheometer CV 100 um ein scherratenkontrolliertes Gerät, bei dem eine feste Scherrate $\dot{\gamma}$ vorgegeben wird. Diese ist proportional zur Drehzahl. Aus dem am Stator gemessenen Drehmoment M wird die Schubspannung τ berechnet, wobei ein von der Messgeometrie abhängiger Gerätefaktor berücksichtigt werden muss. Es gilt:

$$\tau \sim M \quad (108)$$

Mit der folgenden Beziehung kann durch Auftragung der Schubspannung gegen die Scherrate $\dot{\gamma}$ die Viskosität η berechnet werden:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (109)$$

Gleichung 109 beschreibt das Fließverhalten von Flüssigkeiten, die sich newtonisch verhalten, d.h., die Schubspannung ist direkt proportional zur Scherrate. Die Scherviskosität η ist eine nur von Temperatur und Druck abhängige stoffspezifische Konstante¹⁴⁵.

Es stehen für das Rheometer CV 100 unterschiedliche Messgeometrien (Kegel-Platte bzw. Mooney-Ewart) zur Verfügung, mit denen unterschiedliche Messbereiche für Schubspannung und Scherrate abgedeckt werden können¹⁴⁶. Das Gerät ist bereits ausführlich beschrieben, es kann zur Untersuchung elektrorheologischer Eigenschaften durch Anlegen eines elektrischen Feldes zusätzlich mit speziellen angefertigten Messgeometrien und Hochspannungsquellen ausgestattet werden^{147,148}. Eine Mooney-Ewart-Geometrie ist eine Kombination zwischen konzentrischen Zylindern und Kegel-Platte-Geometrie. Der innere der koaxialen Zylinder ist mit dem Drehmomentsensor verbunden, der äußere Zylinder dient als Rotor. Die eingesetzten Messgeometrien Mooney-Ewart ME 15 und Kegel-Platte PK 20/4° bestehen aus Edelstahl, das Füllvolumen beträgt für beide Geometrien 0.5 cm³. Die Geometrien sind in den Abbildungen 20 und 21 schematisch gezeigt, die Ausmaße der Geometrien sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

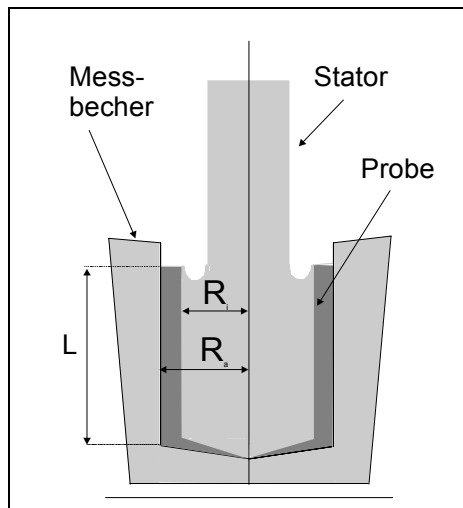


Abb. 20. Schematische Darstellung der Mooney-Ewart-Messgeometrie für das Rotationsviskosimeter CV 100.

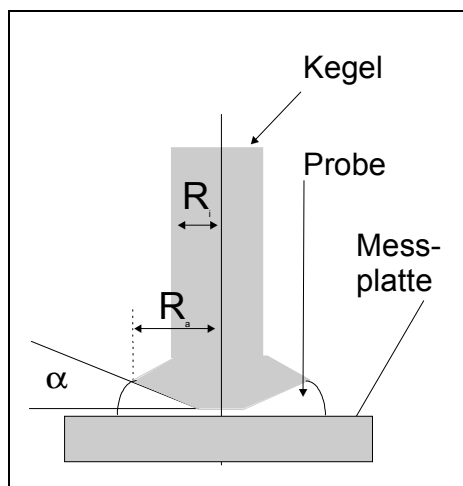


Abb. 21. Schematische Darstellung der Kegel-Platte-Messgeometrie für das Rotationsviskosimeter CV 100.

Tab. 6. Ausmaße der Messgeometrien für das Rotationsviskosimeter CV 100, ME 15 und PK 20/4.

Messgeometrie	R_a (mm)	R_i (mm)	L (mm)	Winkel α
Mooney-Ewart ME 15	7.5	6.955	12	-
Kegel-Platte PK 20/4	9.785	1.25	-	4°

Die Temperaturregelung der Messgeometrien des Rheometers CV 100 erfolgt über ein Thermostatbad, welches über die Messbecheraufnahme den Messbecher temperiert. Der Stator kann nicht thermostatisiert werden. Insbesondere bei höheren Messtemperaturen kann die tatsächliche Temperatur in der Probe daher um mehrere Grad Celsius von der Temperatur des Thermostatbades abweichen.

Begrenzt wird der experimentell zugängliche Temperaturbereich durch die Wahl der Badflüssigkeit. Wird, wie bei dem verwendeten Messaufbau, Wasser als Thermostatisierflüssigkeit eingesetzt, liegt die obere Temperaturgrenze bei etwa 85 °C.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Kapitel 6.4 dargestellt. Gemessen wurden die Nullscherviskositäten des Diblockcopolymeres S_9EO_{22} zwischen 25°C und 85°C um zu überprüfen, ob Anhaltspunkte dafür vorliegen, dass bei dem Copolymer eine Mikrophasenseparation auftritt.

Für die in Kapitel 7.6 beschriebenen Modellrechnungen werden die Nullscherviskositäten der Homopolymere PEO 10 und PPO 4 benötigt¹³⁰, die für den Temperaturbereich von 65 bis 80°C angegeben werden.

6 Ergebnisse

6.1 Phasendiagramme

Zum Verständnis der Wirkungsweise von Additiven ist es hilfreich, das Phasenverhalten der untersuchten Systeme zu kennen. Bei der Frage, in welcher Weise die Eigenschaften von Copolymeren, wie z.B. die Blockanordnung, das Molekulargewicht oder die Zusammensetzung des Additivs, die Grenzflächenspannung beeinflussen, ist es von Interesse, ob Copolymere, die vergleichbare Phasendiagramme aber unterschiedliche Struktur aufweisen, sich bezüglich ihrer Fähigkeit, die Grenzflächenspannung zu reduzieren, unterscheiden.

Die Aufnahme der ternären Phasendiagramme der Systeme PEO10 / PPO4 / EO₅PO₂₆EO₅, PEO10 / PPO4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀, PEO10 / PPO4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆ und PEO10 / PPO4 / PO₈EO₂₀PO₈ sowie PEO10 / PPO4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄, erfolgte wie in Kapitel 5.2 beschrieben isotherm bei 100°C durch Trübungstiteration.

Die folgende Abbildung 22 zeigt das Phasendiagramm des Systems PEO10 / PPO4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀.

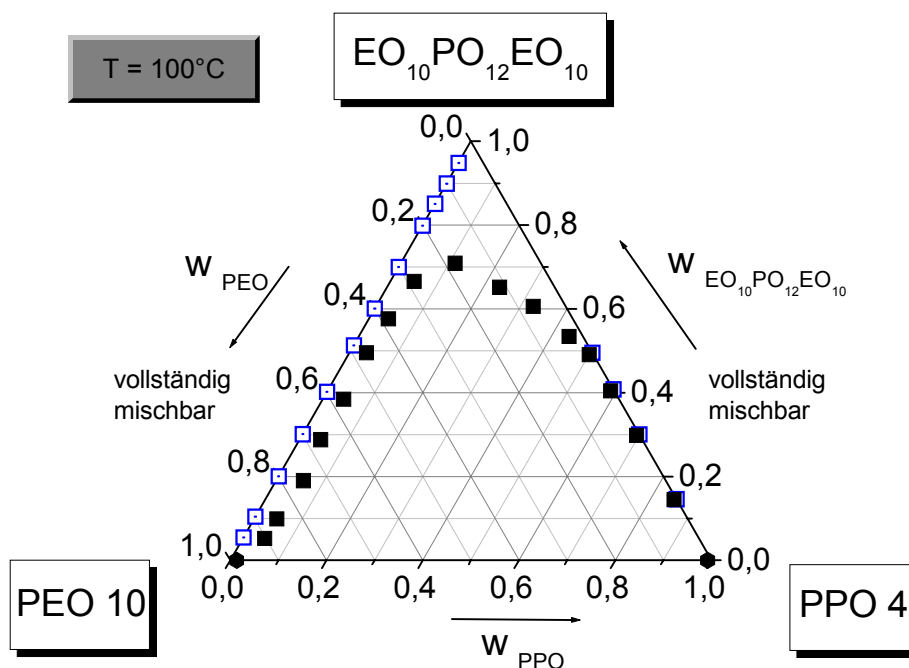


Abb. 22. Phasendiagramm des Systems PEO10/PPO4/EO₁₀PO₁₂EO₁₀, bei 100°C, die offenen Symbole geben die homogenen Ausgangszusammensetzungen an, die geschlossenen Symbole repräsentieren die Trübungspunkte. Das Copolymer ist mit beiden Homopolymeren vollständig mischbar.

Das Phasendiagramm für das System PEO10/PPO4/ $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ ist in Abbildung 23 gezeigt. Das Copolymer $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ hat eine dem $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ vergleichbare Zusammensetzung, die Blockanordnung ist jedoch genau komplementär (B-block-A-block-B)

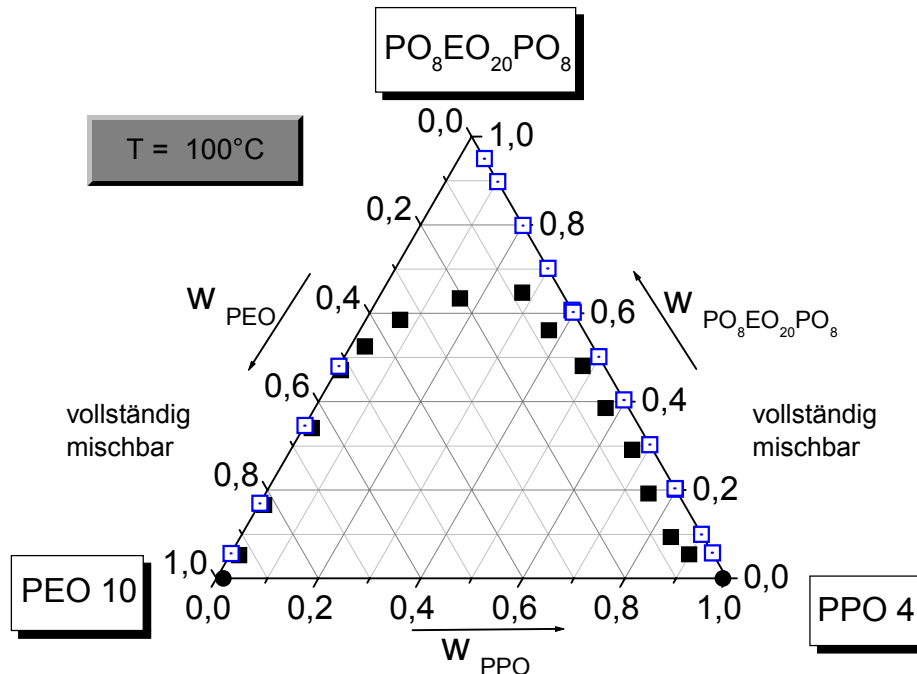


Abb. 23. Phasendiagramm des Systems PEO10/PPO4/ $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ die offenen Symbole geben die homogenen Ausgangszusammensetzungen an, die geschlossenen Symbole repräsentieren die Trübungspunkte. Das Copolymer ist mit beiden Homopolymeren vollständig mischbar.

Die Phasendiagramme der Systeme PEO10/PPO4/ $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ und PEO10/PPO4/ $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ weisen große Ähnlichkeit auf. Die Copolymere, die knapp 60 wt% Ethylenoxid enthalten, sind mit beiden Homopolymeren, PEO 10 und PPO 4, vollständig mischbar. Die Phasendiagramme weisen eine große, nahezu symmetrische Mischungslücke auf. Die Blockanordnung A-block-B-block-A bzw. B-block-A-block-B beeinflusst bei vergleichbarem Monomerverhältnis das Phasenverhalten kaum. Die Trübungspunkte liegen jedoch jeweils etwas näher an der binären Kante mit dem Homopolymer, dessen Bausteine den mittleren Block des Triblockcopolymer bilden. Im Bereich hoher Copolymerkonzentrationen existiert ein homogenes Gebiet im Phasendiagramm. Die Triblockcopolymere $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ und $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ sind folglich in der Lage, die Verträglichkeit der nahezu unmischbaren Homopolymere so weit zu erhöhen, dass copolymerreiche ternäre Blends dieser Systeme thermodynamisch stabil, d.h. homogen sind.

Der Einfluss der Zusammensetzung auf das Phasenverhalten kann anhand des Vergleichs der Abbildungen 22 und 23 mit den Phasendiagrammen der ternären Systeme untersucht werden, bei denen die eingesetzten Triblockcopolymeren lediglich einen Ethylenoxidanteil von ca. 20% aufweisen. Die Additive mit geringerem Ethylenoxidanteil, $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$, haben wiederum ein vergleichbares Monomerverhältnis und eine komplementäre Blockanordnung A-block-B-block-A bzw. B-block-A-block-B. Die Phasendiagramme der ternären Systeme $\text{PEO}_{10} / \text{PPO}_4 / \text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ sowie $\text{PEO}_{10} / \text{PPO}_4 / \text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ sind in den folgenden Abbildung 24 und Abbildung 25 gezeigt.

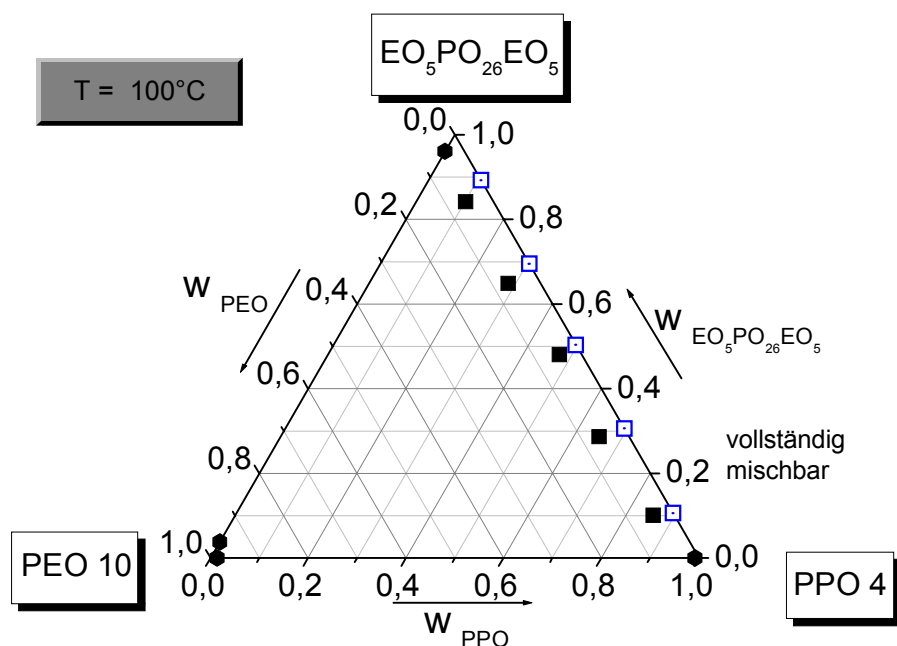


Abb. 24. Phasendiagramm des Systems $\text{PEO}_{10} / \text{PPO}_4 / \text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$. Die offenen Symbole geben die homogenen Ausgangszusammensetzungen an, die geschlossenen Symbole zeigen die Trübungspunkte. Das Copolymer ist mit Polypropylenoxid vollständig mischbar, das binäre Subsystem mit Polyethylenoxid weist eine große Mischungslücke auf.

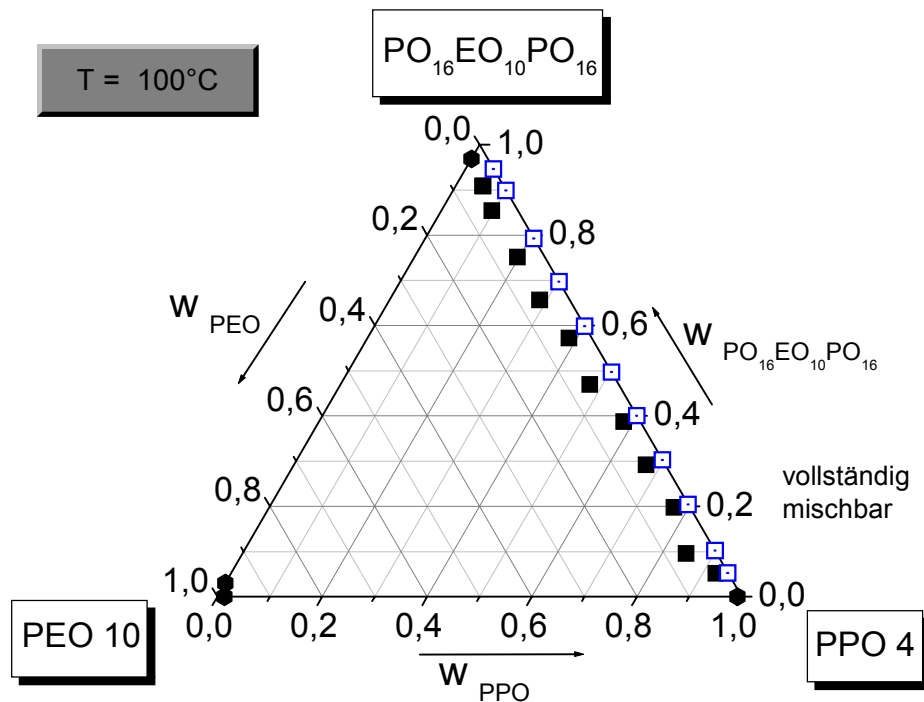


Abb. 25. Phasendiagramm des ternären Systems PEO10 / PPO4 / $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$. Die offenen Symbole zeigen die homogenen Ausgangszusammensetzungen an, die geschlossenen Symbole die Trübungspunkte. Das Copolymer ist mit Polypropylenoxid vollständig mischbar, mit Polyethylenoxid ist $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ nahezu unmischbar.

Auch die Systeme PEO10 / PPO4 / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und PEO10 / PPO4 / $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ haben ein sehr ähnliches Phasenverhalten. Im Gegensatz zu $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ und $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ sind die Triblockcopolymeren mit geringem Ethylenoxidgehalt, $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$, nur mit Polypropylenoxid vollständig mischbar. Die binären Systeme PEO / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und PEO / $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ weisen eine große Mischungslücke auf und sind nur im Bereich von ca. 3 wt% Copolymer bzw. PEO homogen. Die ternären Phasendiagramme zeigen lediglich einen kleinen homogenen Streifen parallel zum binären System Copolymer / PPO, für PEO-Anteile oberhalb von 3-5 wt% sind die Systeme inhomogen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen: Die Phasendiagramme mit Triblockcopolymeren komplementärer Architektur bei vergleichbaren Monomerverhältnissen (PEO_{10} / PPO4 / $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ und PEO_{10} / PPO4 / $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ bzw. PEO_{10} / PPO4 / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und PEO_{10} / PPO4 / $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$), zeigen keine wesentlichen Unterschiede im Phasenverhalten aufgrund der Blockanordnung. Auf das Phasenverhalten ternärer Polymerblends hat demzufolge die Architektur der untersuchten Triblockcopolymeren gegenüber ihrer chemischen Zusammensetzung nur untergeordneten Einfluss.

Weiterhin wurde das ternäre Phasendiagramm eines Systems mit einem statistischem Copolymer aufgenommen. In Abbildung 26 ist das Phasendiagramm des Systems PEO10 / PPO4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ bei 100°C gezeigt.

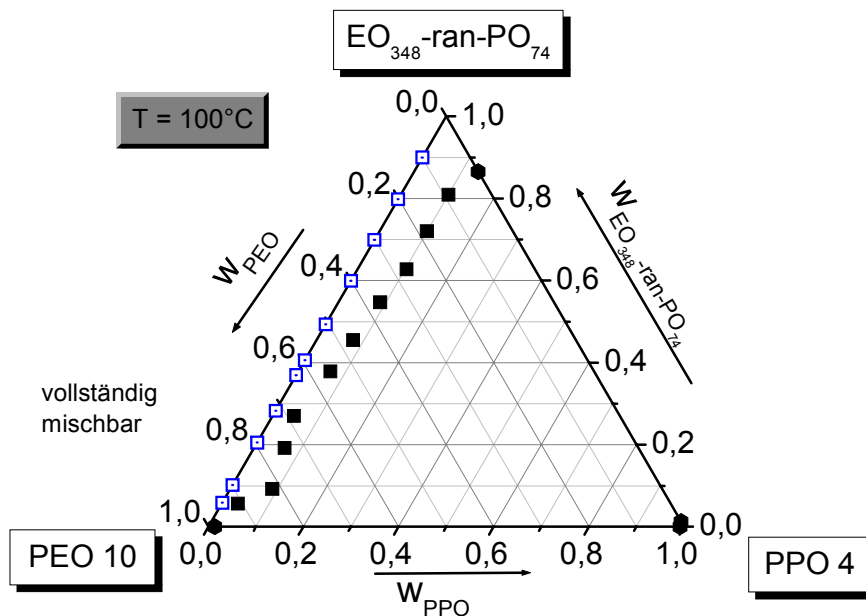


Abb. 26. Phasendiagramm des Systems PEO10 / PPO4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄. Die offenen Symbole zeigen die homogenen Ausgangszusammensetzungen an, die geschlossenen Symbole die Trübungspunkte.

Das statistische Copolymer EO₃₄₈-ran-PO₇₄ ist aufgrund seines hohen Ethylenoxidanteils mit Polyethylenoxid über den gesamten Konzentrationsbereich mischbar. Das binäre Subsystem PPO / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ weist eine Mischungslücke zwischen 1.2wt% und 86.5wt% Copolymer auf.

Die experimentellen Daten der Phasendiagramme sind im Anhang 9.2 zusammengestellt.

6.2 Grenzflächenspannungen

6.2.1 Binäre Systeme

Die Grenzflächenspannung des binären Systems PPO 4 / S₉EO₂₂ wurde im Temperaturbereich zwischen 70 °C und 100 °C experimentell bestimmt. Der σ -Wert liegt für T = 100 °C mit 0.52 mN m⁻¹ am unteren Limit des mit der Pendant-Drop Apparatur zugänglichen Messbereiches. Für Temperaturen oberhalb 100 °C konnte die Grenzflächenspannung dieses Systems nicht ermittelt werden. Experimentell bestimmt werden konnte σ in Abhängigkeit von der Temperatur weiterhin für das binäre System PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄. In den Homopolymer-Copolymer Systemen bildet das Copolymer die Tropfenphase, Polypropylenoxid, als die Substanz mit der geringeren Dichte, die Matrixphase.

Für das Systems der Homopolymere PEO 10 / PPO 4 sowie für das binäre System PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ waren die Grenzflächenspannungen im Temperaturintervall von 70 °C bis 120 °C bereits bekannt. Die Werte sind im Rahmen der Messgenauigkeit gut reproduzierbar¹³⁰.

Die σ -Werte der binären Subsysteme PEO 10 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ sowie PEO 10 / S₉-EO₂₂ sind so gering, dass sie außerhalb des mit der Pendant-Drop-Apparatur zugänglichen Messbereiches liegen. Die untere experimentell zugängliche Grenze für die Bestimmung der Grenzflächenspannung mit Hilfe der Pendant-Drop-Methode liegt bei etwa 0.5 mN m⁻¹ und wird systemspezifisch durch mehrere Faktoren bestimmt. Neben dem Absolutwert der Grenzflächenspannung sind dies die Dichtedifferenz zwischen Tropfen- und Matrixphase sowie die Viskositäten beider Phasen. In dem System EO₉₂PO₅₆EO₉₂ tritt das zusätzliche Problem auf, dass sich der Brechungsindex des Copolymers aufgrund seines hohen Ethylenoxidanteils nur geringfügig von dem des PEO unterscheidet, wodurch die Ausleuchtung des Tropfens extrem schwierig wird. Auch unter Verwendung der dünnsten Kanüle mit einem Durchmesser von 0.6 mm konnten diese Systeme nicht vermessen werden. Es läßt sich kein Tropfen formen, statt dessen läuft die in der Spritze befindliche Tropfenphase in einem Strang aus der Kanüle.

Abbildung 27 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung des binären Systems der Homopolymere PEO 10 / PPO 4 im Vergleich zu der des Systems PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, Abbildung 28 die analoge Auftragung für PEO 10 / PPO 4 und PPO 4 / S₉-EO₂₂. Das statistische Copolymer EO₃₄₈-ran-PO₇₄ wurde gegen PPO 4 ebenfalls in Abhängigkeit von der Temperatur vermessen, die Ergebnisse für dieses System sind in Abbildung 29 dargestellt. Die eingezeichneten Fehler betragen im Fall des Systems PEO 10 / PPO 4 $\pm 5\%$ des Absolutwertes der Grenzflächenspannung, für die Systeme PPO 4 / Copolymer wurden $\pm 10\%$ abgeschätzt.

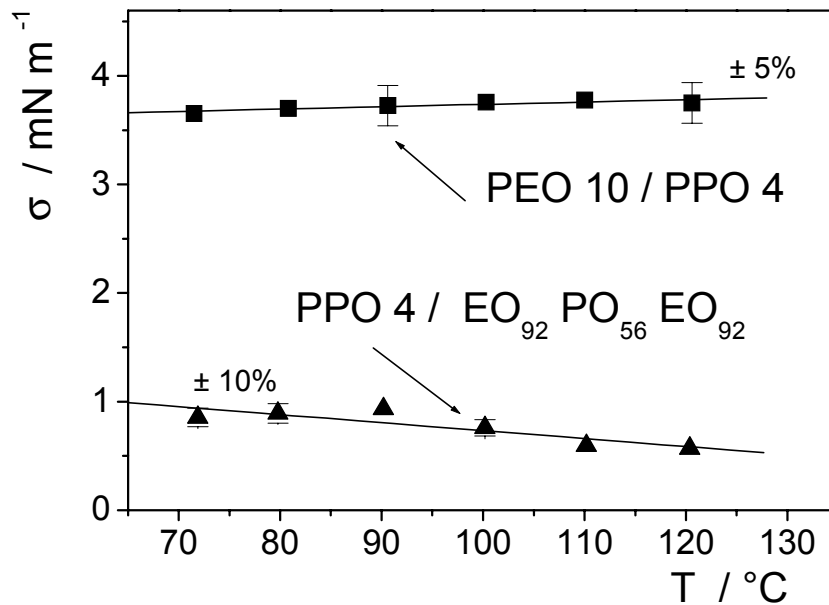


Abb. 27. Vergleich der Grenzflächenspannungen der binären Systeme PEO 10 / PPO 4 und PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂. Die eingezeichneten Fehler betragen im Fall des Systems PEO 10 / PPO 4 $\pm 5\%$, für das System PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ entspricht der eingezeichnete Fehler $\pm 10\%$.

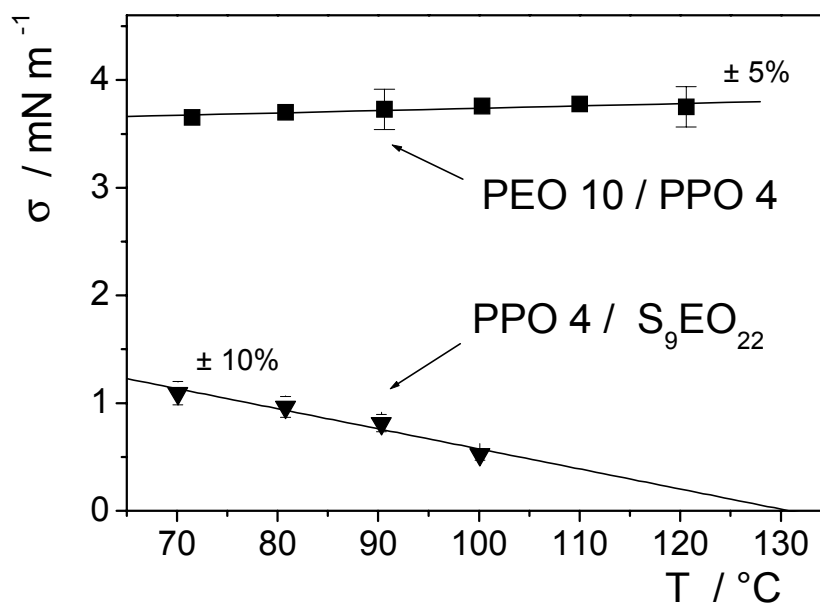


Abb. 28. Vergleich der Grenzflächenspannungen der binären Systeme PEO 10 / PPO 4 und PPO 4 / S₉EO₂₂. Die eingezeichneten Fehler betragen im Fall des Systems PEO 10 / PPO 4 $\pm 5\%$, für das System PPO 4 / S₉-EO₂₂ entspricht der eingezeichnete Fehler $\pm 10\%$.

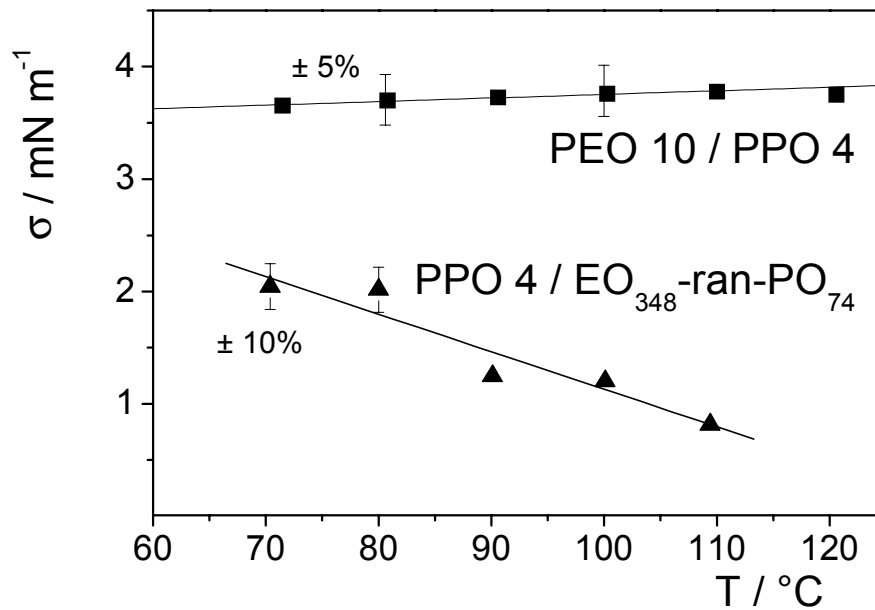


Abb. 29. Vergleich der Grenzflächenspannungen der binären Systeme PEO 10 / PPO 4 und PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄

Die experimentellen Werte der Grenzflächenspannung der binären Systeme bei 100 °C sind in der folgenden Tabelle gezeigt. Für die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung ergeben sich durch lineare Regression die ebenfalls in Tabelle 7 zusammengestellten Beziehungen.

Tab. 7. Grenzflächenspannung der binären Subsysteme bei T = 100 °C und Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung

System	σ bei 100 °C	Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung
PEO 10 / PPO 4	3.75 mN m ⁻¹	$\sigma(\vartheta) = 3.52 + 0.00217 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
PPO 4 / EO ₉₂ PO ₅₆ EO ₉₂	0.76 mN m ⁻¹	$\sigma(\vartheta) = 1.47 - 0.00733 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
PPO 4 / S ₉ EO ₂₂	0.52 mN m ⁻¹	$\sigma(\vartheta) = 2.43 - 0.01863 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$
PPO 4 / EO ₃₄₈ -ran-PO ₇₄	1.20 mN m ⁻¹	$\sigma(\vartheta) = 4.47 - 0.03338 \cdot \vartheta / ^\circ\text{C}$

Der hohe Wert der Grenzflächenspannung zwischen PEO und PPO korreliert mit der großen Unverträglichkeit zwischen beiden Polymeren. Die Grenzflächenspannung des binären Systems der Homopolymere ist nahezu temperaturunabhängig.

Die PPO - Copolymer - Systeme weisen eine wesentlich niedrigere Grenzflächenspannung auf, das System PPO 4 / S₉EO₂₂ zeigt bei 100 °C den geringsten σ -Wert von 0.52 mN m⁻¹, der Wert des Systems PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ liegt geringfügig höher, mit einer Grenzflächenspannung von 1.2 mN m⁻¹ sind PPO und das statistische Copolymer EO₃₄₈-ran-PO₇₄ relativ unverträglich. Mit steigender Temperatur ist für alle Systeme, bei denen eine der Komponenten ein Copolymer ist, eine deutliche Abnahme der Grenzflächenspannung zu beobachten, wobei die Temperaturabhängigkeit des Systems PPO 4/ EO₃₄₈-ran-PO₇₄ am stärksten ausgeprägt ist.

6.2.2 Ternäre Systeme: Zeitabhängigkeit und Konzentrationsabhängigkeit

Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannung ternärer Polymerblends ist im Allgemeinen zeitabhängig. Die Zeitabhängigkeit resultiert aus der Bildung der Gleichgewichtsform des Tropfens und der Anreicherung des Additivs an der Grenzfläche, bis ein stationärer Zustand bzw. das globale Gleichgewicht erreicht wird. In Kapitel 7.3 wird ein Modell¹⁴⁹ zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit näher erläutert.

Üblicherweise sinkt die Grenzflächenspannung mit der Zeit und zeigt dabei einen exponentiellen Abfall¹⁴. Im Fall des Systems Polymethylphenylsiloxan / Polydimethylsiloxan + 0.9 wt% Polyethylmethylsiloxan wurde jedoch eine Zunahme der Grenzflächenspannung mit der Zeit beobachtet¹²⁹. Dieser Effekt ist vermutlich auf eine Fraktionierung an der Grenzfläche zurückzuführen.

Auch polydisperse binäre Systeme können eine Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung aufweisen, die auf eine Fraktionierung an der Grenzfläche zurückzuführen ist¹⁵⁰.

Alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden zeitabhängig durchgeführt, bis ein konstanter Wert der Grenzflächenspannung erreicht wurde. Üblicherweise lagen die Messzeiten bei 12 bis 24 Stunden. Aus den Werten der Grenzflächenspannung im stationären Bereich wurde jeweils der Mittelwert gebildet. Durch Langzeitmessungen über mehrere Tage wurde sichergestellt, dass die Grenzflächenspannung tatsächlich einen stationären Zustand erreicht hat und nicht weiter absinkt.

Abbildung 30 zeigt den charakteristischen Verlauf der Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂. Dem PPO wurden 1.61 wt% EO₉₂PO₅₆EO₉₂ zugefügt.

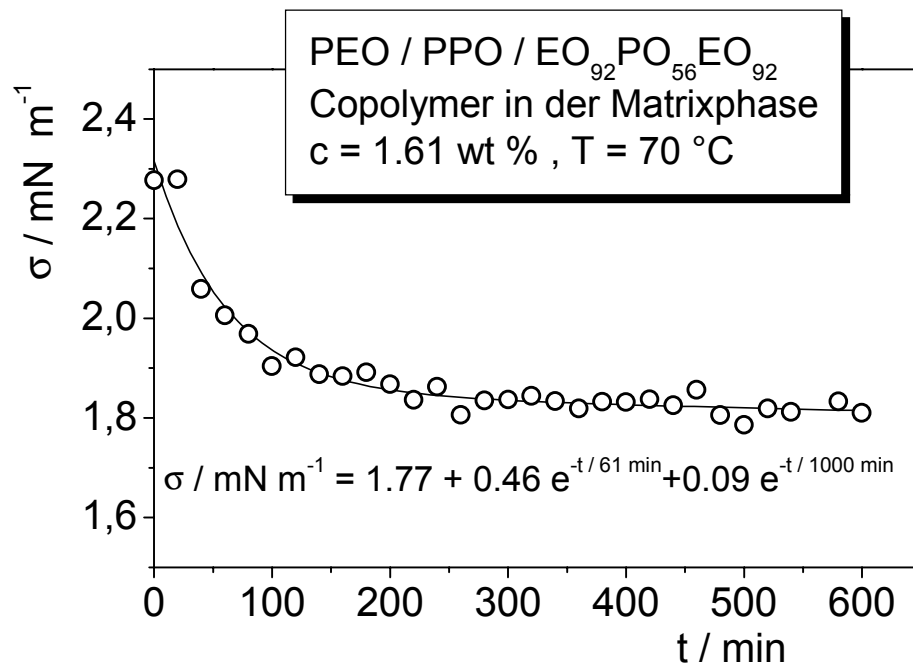


Abb. 30. Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ bei 70°C. Der Matrixphase wurden 1.61 wt% EO₉₂PO₅₆EO₉₂ zugefügt.

Die Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung kann durch die folgende Beziehung beschrieben werden¹⁴:

$$\sigma(t) = \sigma_{\text{stationär}} + a \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} \cdot \frac{mN}{m} + b \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \cdot \frac{mN}{m} \quad (110)$$

Hierbei sind a und b Konstanten, τ_1 und τ_2 sind charakteristische Zeiten, die systemspezifisch sind und von der Temperatur sowie der Additivkonzentration abhängen. Für die in Abbildung 30 gezeigten Messwerte wurden der stationäre Wert der Grenzflächenspannung $\sigma_{\text{stationär}}$ sowie a , b und τ_1 nach Gleichung 110 angepaßt. Der Wert für τ_2 von 1000 min wurde festgesetzt, da beim Fitten kein konstanter Wert für τ_2 erhalten wurde. Mit $\tau_2 = 1000$ min können die experimentellen Daten gut beschrieben werden.

Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung

Der Einfluss von Copolymeren auf die Grenzflächenspannung von Polymerblends war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit wird die Grenzflächenspannung des ternären Systems gegen die Additivkonzentration aufgetragen. Die experimentelle Beobachtung zeigt für zahlreiche untersuchte Polymerblends, dass bereits sehr kleine Mengen an zugesetztem Additiv einen zunächst steilen Abfall der Grenzflächenspannung bewirken und sich σ bei weiterer Copolymerzugabe einem Sättigungswert annähert^{77-79,151}. Dieses Verhalten entspricht dem Kurvenverlauf der Oberflächenspannung im Fall niedermolekularer Systeme, beispielweise dem tensidhaltiger Lösungen¹⁶, aber auch dem wässriger Lösungen von Copolymeren, z.B. des Diblockcopolymer Ethylenoxid-block-Butylenoxid¹⁵².

Zur mathematischen Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung infolge von Additivzusatz stehen zwei Modelle zur Verfügung: Die Methode von **Tang und Huang**¹⁵³ sowie der **Langmuir-analoge** Ansatz¹⁵⁴. Beide Modelle wurden zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung bei kleinen Additivkonzentrationen entwickelt. Bei beiden Methoden werden zwei adjustierbare Parameter zur Kurvenanpassung verwendet. Beide Ansätze werden im folgenden vorgestellt, in Abbildung 31 werden die Anpassungsmethoden verglichen.

Modell von Tang und Huang

Im Modell der Kurvenanpassung nach Tang und Huang wird die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\sigma = (\sigma_0 - \sigma_{sat}) \cdot e^{-(w_{add}/w_{char})} + \sigma_{sat} \quad (111)$$

σ_0 ist die Grenzflächenspannung des binären Systems ohne Copolymerzugabe, σ_{sat} ist der Sättigungswert der Grenzflächenspannung. Mit w_{add} wird die Konzentration des Additivs bezeichnet (in Gewichtsprozent), w_{char} ist die charakteristische Additivkonzentration. Im Ansatz von Tang und Huang sind σ_{sat} und w_{char} die systemspezifischen adjustierbaren Parameter. Für σ_{sat} gilt:

$$\begin{aligned} \lim_{w_{add} \rightarrow 100} \sigma &= \lim_{w_{add} \rightarrow 100} \left((\sigma_0 - \sigma_{sat}) \cdot e^{-(w_{add}/w_{char})} + \sigma_{sat} \right) \\ &= \sigma_{sat} \end{aligned} \quad (112)$$

Der Schnittpunkt der Tangente an den Punkt $(0, \sigma_0)$ mit σ_{sat} ist definiert als die charakteristische Additivkonzentration. Die charakteristische Additivkonzentration

bezeichnet diejenige Konzentration die benötigt wird, um den Wert $1/e$ der maximalen Reduktion $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_{\text{sat}}$ zu erreichen. Für die Ableitung der Grenzflächenspannung nach der Additivkonzentration wird der Grenzwert w_{add} gegen 0 betrachtet. Es gilt:

$$\begin{aligned} \lim_{w_{\text{add}} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial w_{\text{add}}} \right) &= \lim_{w_{\text{add}} \rightarrow 0} \left(-\frac{1}{w_{\text{char}}} (\sigma_0 - \sigma_{\text{sat}}) \cdot e^{-(w_{\text{add}} / w_{\text{sat}})} \right) \\ &= -\frac{1}{w_{\text{char}}} (\sigma_0 - \sigma_{\text{sat}}) \end{aligned} \quad (113)$$

Für die Tangentengleichung gilt damit Gleichung 114:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{1}{w_{\text{char}}} \cdot (\sigma_0 - \sigma_{\text{sat}}) \cdot w_{\text{add}} \quad (114)$$

Diese Tangente hat für die charakteristische Additivkonzentration den Wert σ_{sat} .

Langmuir-analoges Modell

Dem Langmuir-analogen Ansatz liegt in Anlehnung an die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme folgende Gleichung zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung zugrunde:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{F_1 \cdot w_{\text{add}}}{1 + F_2 \cdot w_{\text{add}}} \quad (115)$$

Die anpassbaren Parameter sind F_1 und F_2 . Für den Sättigungswert der Grenzflächenspannung σ_{sat} gilt bei $w_{\text{add}} = 1$:

$$\sigma_{\text{sat}} = \sigma_0 - \frac{F_1}{1 + F_2} \quad (116)$$

Wird die Ableitung der Grenzflächenspannung nach der Additivkonzentration so läßt sich der Grenzwert für w_{add} gegen 0 mit Hilfe von Gleichung 117 beschreiben:

$$\lim_{w_{\text{add}} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial w_{\text{add}}} \right) = \lim_{w_{\text{add}} \rightarrow 0} \left(\frac{-F_1}{(1 + F_2 \cdot w_{\text{add}})^2} \right) = -F_1 \quad (117)$$

Mit der Tangentengleichung

$$\sigma = \sigma_0 - F_1 \cdot w_{\text{add}} \quad (118)$$

ergibt sich für die charakteristische Additivkonzentration w_{char} am Schnittpunkt der Tangente mit dem Sättigungswert der Grenzflächenspannung σ_{sat} :

$$w_{char} = \frac{1}{1 + F_2} \quad (119)$$

Vergleich der Anpassungsmethoden

Abbildung 31 zeigt den Vergleich der Modelle von Tang und Huang sowie der Anpassung nach dem Langmuir-analogen Ansatz am Beispiel des Systems PEO10/PPO4/S₉EO₂₂ bei einer Temperatur von 100 °C. Das Copolymer wurde hierbei der Tropfenphase zugefügt.

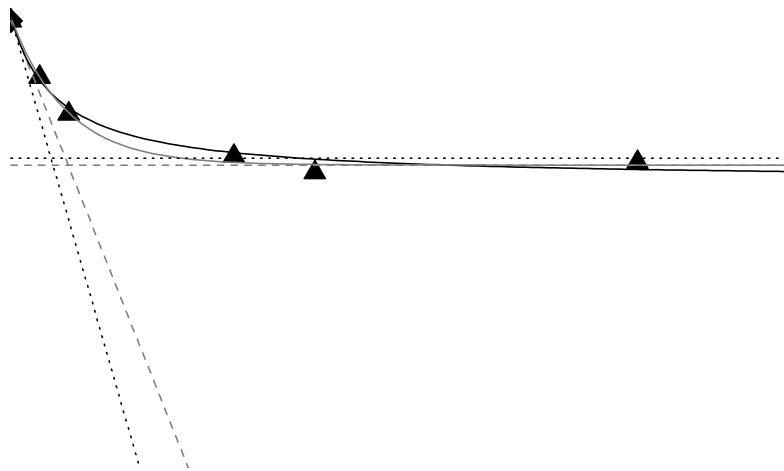


Abb. 31. Vergleich der Methoden: Kurvenanpassung zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung nach Tang und Huang bzw. Langmuir-analog. Im vorliegenden Beispiel wurde das Additiv S₉EO₂₂ der Tropfenphase zugefügt. Die Temperatur betrug 100 °C

Beide Methoden beschreiben die experimentellen Werte im Rahmen des Messfehlers sehr gut und liefern vergleichbare Ergebnisse für den Sättigungswert der Grenzflächenspannung und die charakteristische Additivkonzentration. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abbildung 31 nur der Fall gezeigt, in dem das Copolymer der Tropfenphase zugefügt wurde.

Beide Anpassungsmethoden erfordern, dass im Bereich kleiner Copolymerkonzentrationen genügend experimentelle Daten der Grenzflächenspannung vorliegen. Sind die σ -Werte nur für wenige Konzentrationen bekannt, ist eine Anpassung nach den Modellen nicht möglich, da die Messwerte nicht angefüttet werden können.

Mit dem Langmuir-analogen Ansatz ergibt sich eine steilere Tangente für die Anfangssteigung als nach der Methode von Tang und Huang. Daher erhält man beim Fitten nach Langmuir stets etwas kleinere Werte für die charakteristische Additivkonzentration, während der Wert für σ_{sat} geringfügig höher liegt.

Eine Anpassung der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration nach den Ansätzen von Tang und Huang bzw. Langmuir war nicht für alle untersuchten ternären Systeme möglich, da für einige Systeme nicht ausreichend viele Copolymerkonzentrationen vermessen wurden bzw. die Grenzflächenspannung mit steigender Additivkonzentration nur langsam abnimmt und erst bei Werten oberhalb von etwa 10 – 20 wt% Copolymer ein deutlicher Abfall von σ auftritt.

In der folgenden Tabelle 8 sind die charakteristischen Additivkonzentrationen sowie die Sättigungswerte der Grenzflächenspannung für das System PEO10 / PPO4 / S₉EO₂₂, die sich nach der Methode von Tang und Huang bzw. der Langmuir-analogen ergeben, zusammengestellt. Die charakteristischen Größen für die Temperatur von 100°C sind sowohl für den Fall, in dem das Additiv in der Tropfenphase vorliegt, wie auch für den Fall, in dem es der Matrixphase zugefügt wurde, angegeben.

Tab. 8. Charakteristische Parameter der Methoden zur Kurvenanpassung nach Tang und Huang bzw. Langmuir für das System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂ bei Zugabe zur Tropfen- bzw. Matrixphase für T = 100 °C.

Additivzugabe		Tang-Huang	Langmuir-analog
Tropfen (PEO)	σ_{sat}	2.52 mN m ⁻¹	2.58 mN m ⁻¹
	w_{char}	0.19 wt%	0.14 wt%
Matrix (PPO)	σ_{sat}	1.18 mN m ⁻¹	1.29 mN m ⁻¹
	w_{char}	0.27 wt%	0.20 wt%

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Grenzflächenspannungsmessungen der ternären Systeme dargestellt. Die Meßwerte sind nach der Architektur der eingesetzten Additive angeordnet. Die Daten für Additive gleicher Blockanordnung und unterschiedlicher Zusammensetzung werden mit zunehmendem Ethylenoxidanteil und steigender Kettenlänge gezeigt.

6.2.3 Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO-block-PO-block-EO

Untersucht wurde die Grenzflächenspannung für drei Copolymere mit der Architektur EO-block-PO-block-EO (A-block-B-block-A): $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$, $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ und $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$. Die Messungen erfolgten temperaturabhängig für unterschiedliche Additivkonzentrationen. Das Additiv wurde entweder der Tropfen- oder der Matrixphase zugesetzt.

System PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$

$\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ wurde als Triblockcopolymer der Architektur EO-block-PO-block-EO mit dem geringsten Ethylenoxidanteil verwendet. Abbildung 32 zeigt die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur bei Zugabe des Copolymers zur Tropfenphase. Abbildung 33 stellt die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das gleiche System dar, $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ wurde jedoch in diesem Fall der Matrixphase zugefügt. Die in Abbildung 32 eingezeichneten Geraden zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung resultieren aus linearen Regressionen.

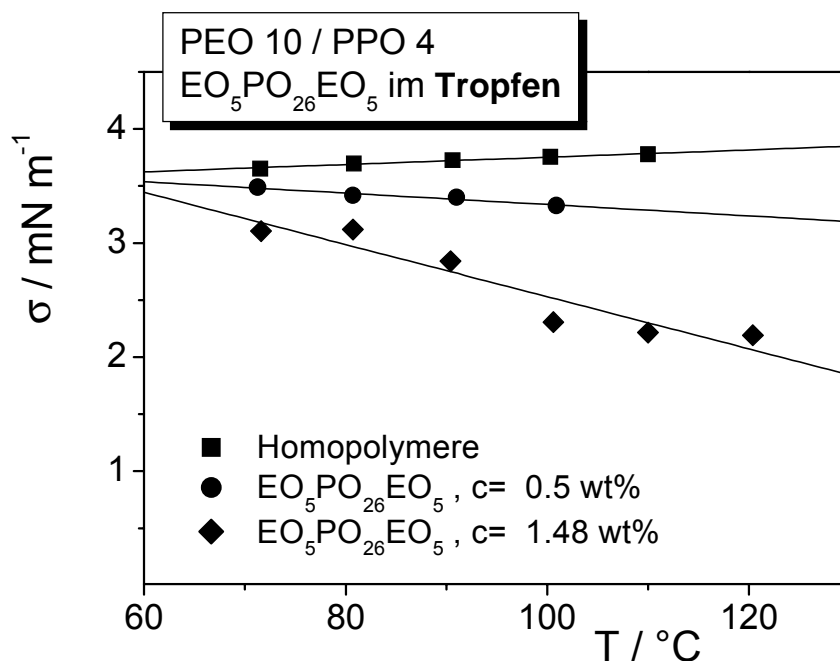


Abb. 32. Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$. Das Copolymer wurde der Tropfenphase (PEO) zugegeben.

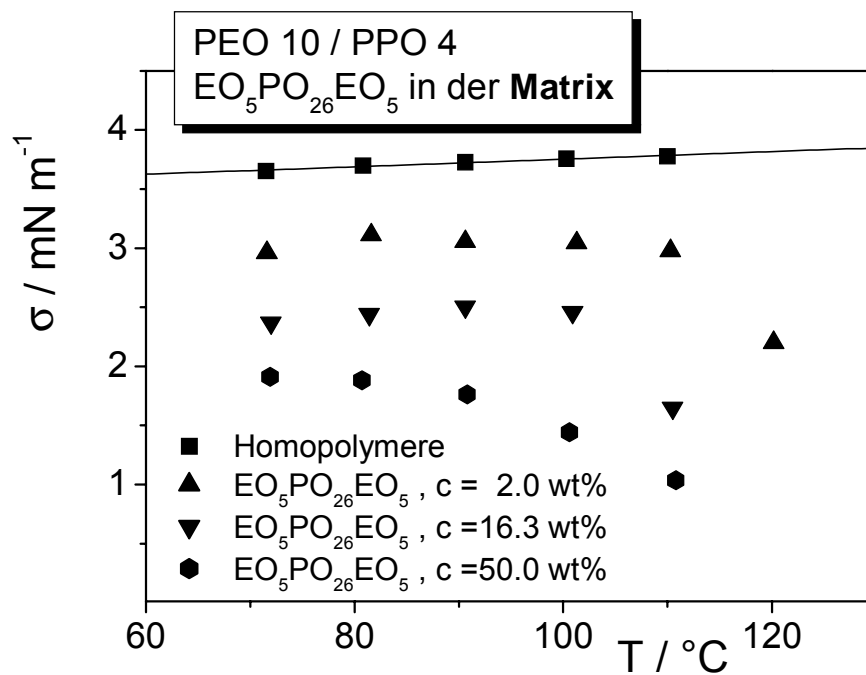


Abb. 33. Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅ bei Zugabe des Additivs zur Matrixphase (PPO).

Die Abbildungen zeigen, dass die Grenzflächenspannung des ternären Systems sowohl für den Fall der Zugabe zum PEO (Tropfenphase) als auch zum PPO (Matrixphase) mit zunehmender Temperatur abnimmt. Auffällig ist für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅, dass hier die Grenzflächenspannung offenbar stärker reduziert wird, wenn das Copolymer der Tropfenphase zugesetzt wird als wenn es in die Matrixphase gegeben wird. Im Fall der Zugabe zur Tropfenphase wird σ schon bei geringen Konzentrationen erniedrigt. Im Gegensatz dazu sind bei Zugabe zur Matrixphase höhere Additivkonzentrationen nötig. Mit zunehmender Additivkonzentration sinkt der Wert der Grenzflächenspannung in beiden Fällen. Die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅ bei Zugabe des Copolymers zur Matrix- bzw. Tropfenphase zeigt Abbildung 34.

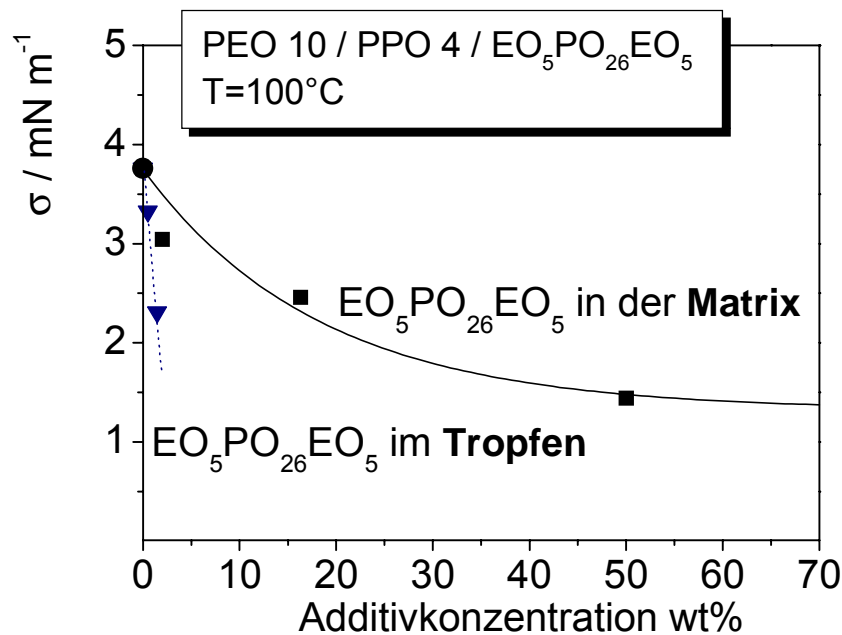


Abb. 34. Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung bei 100 °C für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅. Die Messwerte für die Zugabe des Copolymers zur Matrixphase (PPO) sind durch Quadrate dargestellt, die Daten für den Zusatz zu der Tropfenphase (PEO) durch Dreiecke. Die Grenzflächenspannung des binären Systems der Homopolymere, PEO / PPO, ist durch einen Kreis symbolisiert.

Eine Anpassung der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung nach Tang und Huang war aufgrund der geringen Zahl der untersuchten Konzentrationen nur für den Fall der Zugabe des EO₅PO₂₆EO₅ zur Matrixphase möglich. Die Grenzflächenspannung zeigt in diesem Fall einen flachen Abfall mit zunehmender Additivkonzentration. Im Fall der Zugabe zur Tropfenphase dient die eingezeichnete Kurve lediglich der Blickführung. In Tabelle 9 sind die Werte für die charakteristische Additivkonzentration und den Sättigungswert der Grenzflächenspannung angegeben.

Tab. 9. Charakteristische Parameter der Kurvenanpassung nach dem Modell von Tang und Huang für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅ bei einer Temperatur von 100 °C. Im Fall der Zugabe zur Tropfenphase lagen zu wenige Messdaten vor, um eine Anpassung durchzuführen.

Additivzugabe	Tang-Huang	
Matrix (PPO)	σ_{sat}	1.32 mN m ⁻¹
	w_{char}	18.30 wt%

Die charakteristischen Parameter der Kurvenanpassung zeigen, dass $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ bei Zugabe zum Polypropylenoxid nur bedingt als Compatibilizer geeignet ist. Die charakteristische Additivkonzentration liegt bei 18.3 wt%, der Sättigungswert der Grenzflächenspannung bei 1.32 mN m^{-1} , d.h., es müssen große Copolymerkonzentrationen eingesetzt werden, um die Grenzflächenspannung merklich herabzusetzen. Dies deutet auf einen Wirkungsmechanismus hin, bei dem das Copolymer als „Verträglichkeitsmacher“ fungiert, d.h., das Copolymer setzt bei Zugabe zum PPO (Matrixphase) die Grenzflächenspannung herab, indem es die Phasen „ähnlicher“ macht. Im Gegensatz dazu setzen bereits kleine Konzentrationen des $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ im PEO die σ -Werte stark herab.

Das Copolymer $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ ist mit dem Polypropylenoxid komplett mischbar, mit Polyethylenoxid (Tropfenphase) aufgrund seiner Zusammensetzung nur in geringen Konzentrationen. Dies geht aus den Daten des ternären Phasendiagramms hervor (vgl. Abbildung 24). Die Verträglichkeit zwischen dem Copolymer und dem Homopolymer der Phase, zu der es zugefügt wird, scheint demnach eine maßgebliche Rolle für die Fähigkeit eines Additivs zu spielen, die Grenzflächenspannung wirkungsvoll zu reduzieren.

Die Tatsache, dass die Grenzflächenspannung bei Zugabe des Additivs $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$, zur Tropfenphase stärker reduziert wird als bei Zugabe zur Matrixphase, stellt ein genau komplementäres Verhalten dar zu demjenigen der Systeme, die Copolymere mit hohem Ethylenoxidanteil aufweisen. Dort ist erfolgt eine stärkere Reduktion der Grenzflächenspannung, sofern das Copolymer in der Matrixphase vorliegt. Eine ausführliche Diskussion der Frage, warum der Wert der Grenzflächenspannung entscheidend davon abhängt, welcher Phase das Copolymer zugegeben wurde, erfolgt im Kapitel 7.4.

System PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀

Das Copolymer EO₁₀PO₁₂EO₁₀ ist im Gegensatz zu EO₅PO₂₆EO₅ aufgrund seiner Zusammensetzung sowohl mit Polyethylenoxid als auch mit Polypropylenoxid vollständig mischbar. Dies geht aus dem Phasendiagramm des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ hervor, welches in Abbildung 22 gezeigt ist.

Abbildung 35 zeigt den Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Copolymerkonzentrationen in der Tropfenphase.

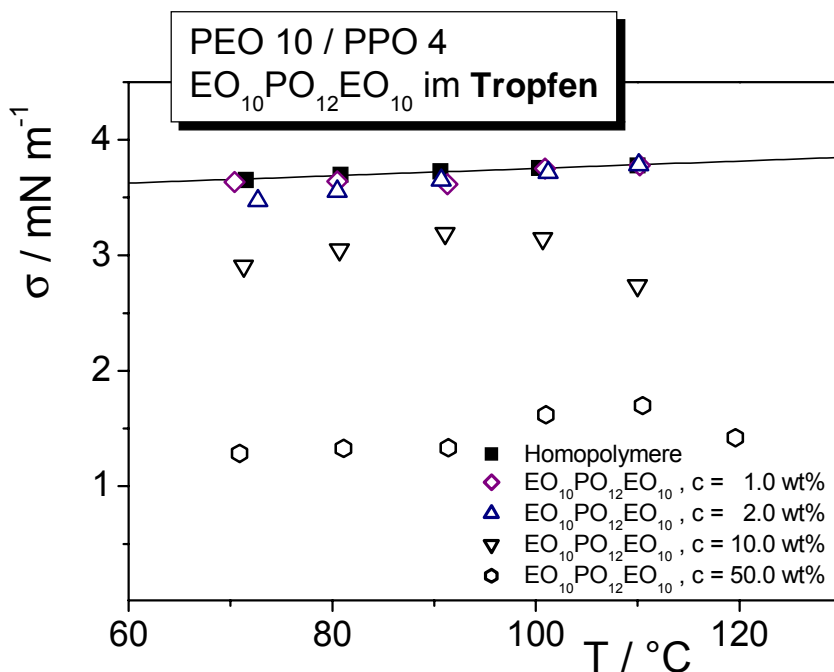


Abb. 35. Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ bei verschiedenen Copolymerkonzentrationen. Das Copolymer wurde der Tropfenphase zugegeben.

Kleine Konzentrationen des Additivs EO₁₀PO₁₂EO₁₀ im Polyethylenoxid beeinflussen die Grenzflächenspannung im Rahmen des Messfehlers kaum. Die in Abbildung 35 durch offene Symbole dargestellten σ -Werte für Copolymerkonzentrationen von 1% bzw. 2% liegen im Wertebereich der Grenzflächenspannung des binären Systems der Homopolymere PEO und PPO. Erst eine Additivkonzentration von 10% in der Tropfenphase setzt σ signifikant herab. Dieser Befund deutet darauf hin, dass sich EO₁₀PO₁₂EO₁₀ bei Zugabe zum PEO (Tropfenphase) nicht bevorzugt an der Grenzfläche anreichert und vermutlich nach dem Mechanismus eines „Verträglichkeitsmachers“ wirkt. Das folgende Diagramm zeigt die Grenzflächenspannung des Systems diesmal für den Fall, dass das Additiv in der Matrixphase vorlag.

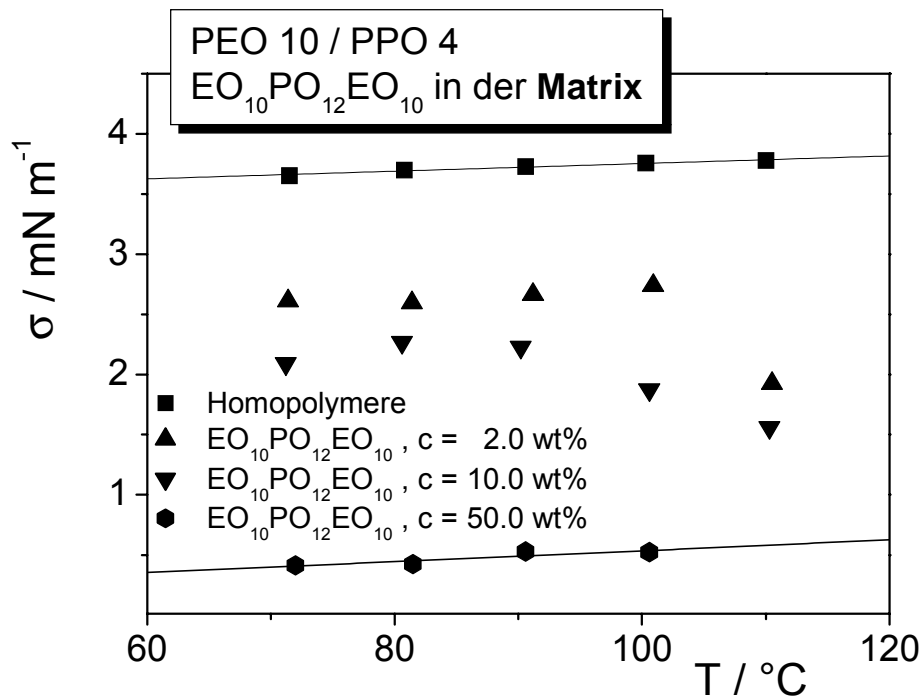


Abb. 36. Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ bei verschiedenen Copolymerkonzentrationen, das Copolymer wurde der Matrixphase zugegeben.

Eine Konzentration des EO₁₀PO₁₂EO₁₀ von 2 wt% ruft im Fall der Zugabe zur Tropfenphase PEO keine Reduktion der Grenzflächenspannung hervor. Wird die gleiche Copolymerkonzentration in der Matrixphase (Polypropylenoxid) vorgelegt, so sinkt die Grenzflächenspannung beispielsweise bei 100 °C von 3.75 mN m⁻¹ auf 2.74 mN m⁻¹. Dies entspricht einer Reduktion um 27% gegenüber dem Wert der Grenzflächenspannung des binären Systems der Homopolymere.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ bei 100 °C und Zugabe des Additivs zur Tropfen- bzw. Matrixphase zeigt Abbildung 37. Die Kurvenanpassung erfolgte nach dem Modell von Tang und Huang.

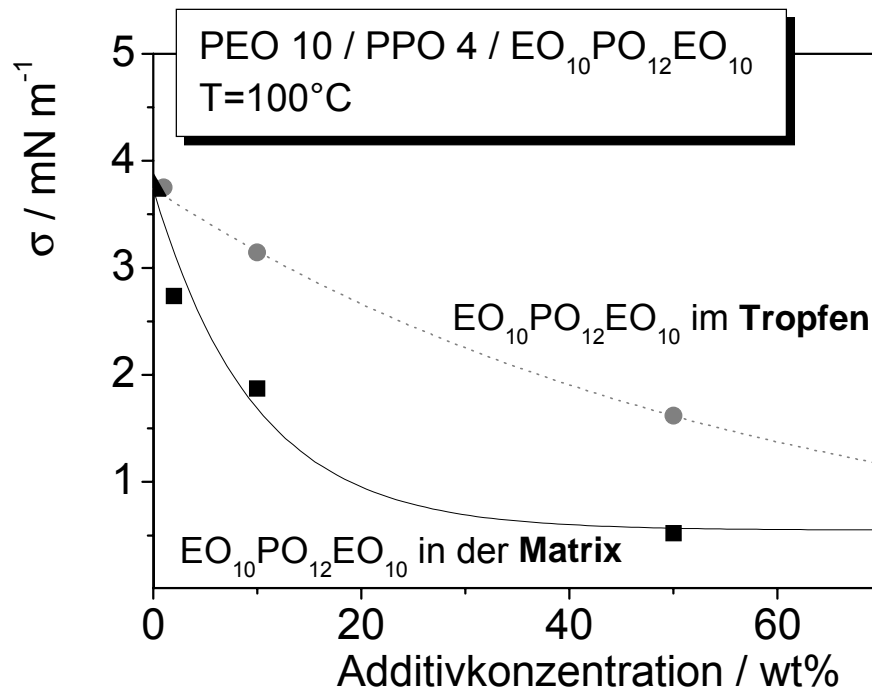


Abb. 37. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ bei 100 °C in Abhängigkeit von der Copolymerkonzentration. Die Grenzflächenspannung bei Zugabe des Copolymers zur Tropfenphase ist durch Kreise, die Additivzugabe zur Matrixphase durch Quadrate, der σ -Wert des binären Systems PEO / PPO ist durch das Dreieck dargestellt. Die Kurvenanpassung der Konzentrationsabhängigkeit bei Zugabe des Copolymers zur Matrixphase erfolgte nach dem Modell von Tang und Huang. Im Fall der Additivzugabe zur Tropfenphase war eine Kurvenanpassung nicht möglich. Die eingezeichnete Kurve dient lediglich der Blickführung.

Das Verhalten des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ unterscheidet sich grundlegend von dem des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅. Mit zunehmender Additivkonzentration nimmt die Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ sowohl im Fall der Zugabe zur Tropfenphase als auch bei Zugabe zur Matrixphase ab. Allerdings ist die Reduktion der Grenzflächenspannung bei vergleichbarer Copolymerkonzentration deutlich größer, wenn das Additiv der Matrixphase zugefügt wurde. Bei Zugabe des EO₁₀PO₁₂EO₁₀ zur Tropfenphase fällt die Grenzflächenspannung mit zunehmender Additivkonzentration nur sehr flach ab. Die Gleichungen von Tang und Huang bzw. des Langmuir-analogen Modells sind nicht geeignet, dieses Verhalten zu beschreiben. Die charakteristischen Parameter können wiederum nur für einen Fall angegeben werden.

Tab. 10. Charakteristische Parameter der Kurvenanpassung nach dem Modell von Tang und Huang für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ bei einer Temperatur von 100 °C. Im Fall der Zugabe zur Tropfenphase ist der Abfall der Grenzflächenspannung mit zunehmender Copolymerkonzentration zu flach, um eine Anpassung mit der Beziehung von Tang Huang bzw. der Langmuir-analogen durchzuführen.

Additivzugabe	Tang-Huang	
Matrix (PPO)	σ_{sat}	0.55 mN m ⁻¹
	W_{char}	9.68 wt%

Die Ergebnisse zeigen, dass auch EO₁₀PO₁₂EO₁₀ nur bedingt geeignet ist, die Grenzflächenspannung zwischen den unverträglichen Homopolymeren PEO und PPO signifikant herabzusetzen. Es muss dazu in Konzentrationen über 10 wt% der Matrixphase Polypropylenoxid zugegeben werden. Die σ -Werte liegen bei geringeren Additivkonzentrationen im Fehlerbereich der Werte des Homopolymersystems (vgl. Abbildung 35).

System PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂

Das dritte Copolymer mit der Blockanordnung A-block-B-block-A ist EO₉₂PO₅₆EO₉₂. Es unterscheidet sich von EO₅PO₂₆EO₅ und EO₁₀PO₁₂EO₁₀ vor allem durch sein deutlich höheres Molekulargewicht.

Falls die theoretischen Vorstellungen zutreffen, sollte EO₉₂PO₅₆EO₉₂ aufgrund seiner Kettenlänge als Additiv zur effektiven Reduzierung der Grenzflächenspannung wesentlich besser als die kurzkettigen Triblockcopolymeren mit dem Aufbau A-block-B-block-A geeignet sein.

Das System PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ wurde zum Teil bereits im Rahmen der Diplomarbeit untersucht¹³⁰. Da die Daten der Messungen jedoch für die Diskussion benötigt werden und weitere Untersuchungen an diesem System durchgeführt wurden, sollen alle wesentlichen Ergebnisse hier zusammengestellt werden.

Die folgende Abbildung 38 zeigt die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Copolymerkonzentrationen in der Tropfenphase:

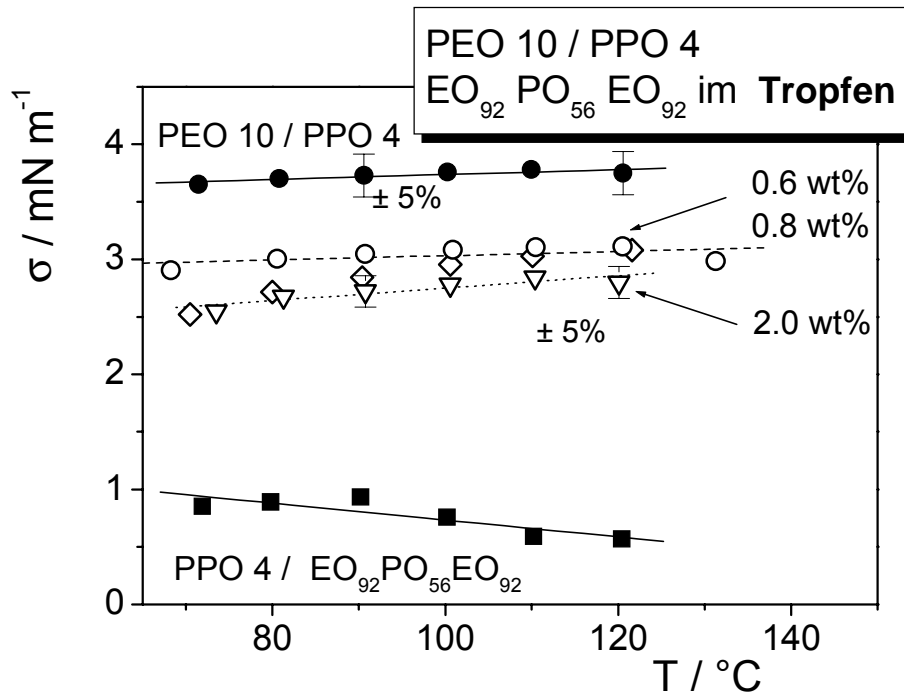


Abb. 38. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ bei Zugabe des Copolymers zur Tropfenphase. Die gefüllten Symbole repräsentieren die Daten der binären Subsysteme, die offenen Symbole zeigen die Grenzflächenspannungen für unterschiedliche Copolymerkonzentrationen im Polyethylenoxid.

Die Messungen bestätigen die theoretischen Vorhersagen. EO₉₂PO₅₆EO₉₂ ist als Additiv zur Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Polyethylenoxid und Polypropylenoxid sehr gut geeignet. Schon 0.8 wt% des Additivs reduzieren bei Zugabe zur Tropfenphase die Grenzflächenspannung bei einer Temperatur von 100 °C gegenüber dem Wert des binären Systems der Homopolymere von 3.75 mN m⁻¹ auf 2.96 mN m⁻¹. Abbildung 39 zeigt die experimentellen Daten für den Fall, dass das Copolymer der Matrixphase zugegeben wurde.

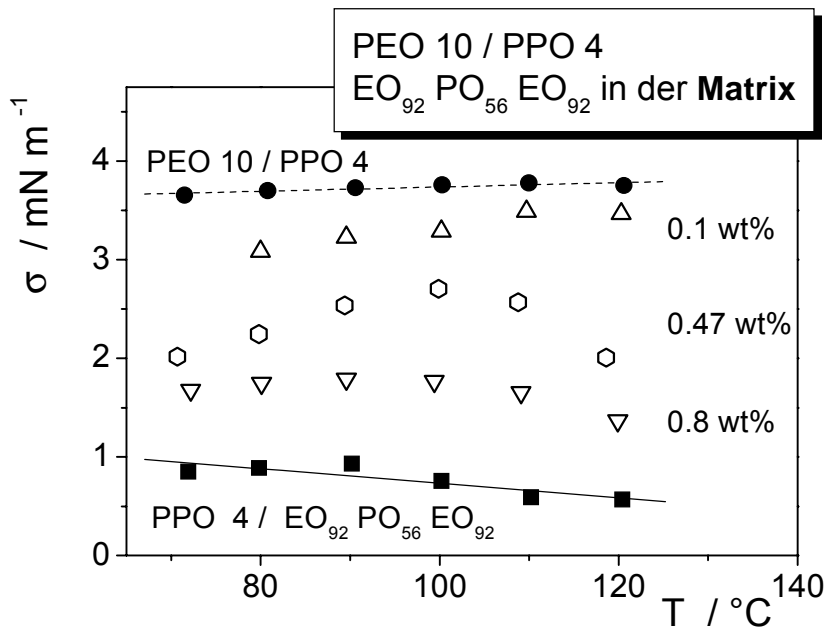


Abb. 39. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ bei Zugabe des Copolymers zur Matrixphase. Die gefüllten Symbole repräsentieren die Daten der binären Subsysteme, die offenen Symbole zeigen die Grenzflächenspannungen für unterschiedliche Copolymerkonzentrationen im Polypropylenoxid.

Die Wirkung des Additivs in Bezug auf die Reduktion der Grenzflächenspannung ist stärker, wenn das EO₉₂PO₅₆EO₉₂ der Matrixphase PPO zugesetzt wird. Eine Additivkonzentration von 0.8 wt% bewirkt dann eine Absenkung auf 1.76 mN m⁻¹. Eine weitere Additivzugabe beeinflusst die Grenzflächenspannung nur geringfügig, da die charakteristische Additivkonzentration bereits erreicht ist und die Grenzfläche mit Copolymermolekülen belegt ist.

Von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Copolymeren des Typs EO-block-PO-block-EO ist das Triblockcopolymer EO₉₂PO₅₆EO₉₂ das am besten geeignete Additiv zur Beeinflussung der Grenzflächenspannung zwischen PEO und PPO. Bereits in Konzentrationen unter 2 wt% ruft es die stärkste Reduzierung der Grenzflächenspannung hervor. Die Grenzflächenspannung wird für vergleichbare Copolymerkonzentrationen in der jeweiligen Phase wesentlich stärker abgesenkt, wenn das Additiv der Matrixphase zugegeben wird. Die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ verläuft in beiden Fällen mit einem starken exponentiellen Abfall, der sich gut mit den Modellen von Tang und Huang bzw. Langmuir-analog beschreiben lässt. Für die Zugabe zur Tropfenphase bzw. zur Matrixphase ist dies in Abbildung 40 dargestellt.

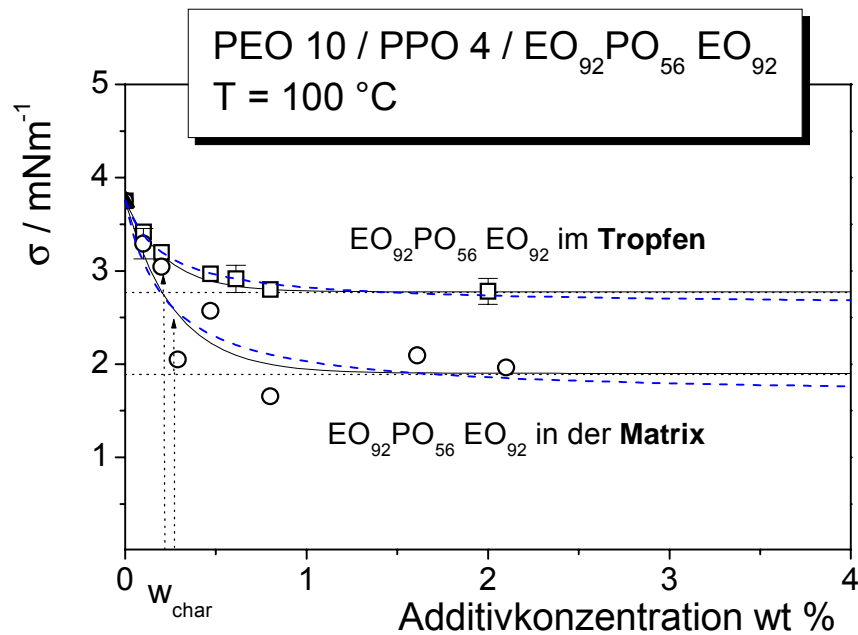


Abb. 40. Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ bei Zugabe des Copolymers zur Tropfenphase PEO (Quadrate) bzw. zur Matrixphase PPO (Kreise) bei 100 °C. Die Kurvenanpassung erfolgte nach dem Modell von Tang und Huang (durchgezogene Kurve) bzw. Langmuir-analog (gestrichelte Kurve). Die eingezeichneten Werte für die Sättigungswerte der Grenzflächenspannung und die charakteristische Additivkonzentration resultieren aus der Anpassung nach Tang und Huang.

Die charakteristischen Parameter der Kurvenanpassung für eine Temperatur von 100 °C sind in Tabelle 11 zusammengestellt:

Tab. 11. Charakteristische Parameter der Kurvenanpassung nach dem Modell von Tang und Huang bzw. nach Langmuir für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ bei Zugabe des Copolymers zur Tropfen- bzw. Matrixphase für T = 100 °C.

Additivzugabe		Tang-Huang	Langmuir-analog
Tropfen (PEO)	σ_{sat}	2.79 mN m ⁻¹	2.82 mN m ⁻¹
	w_{char}	0.25 wt%	0.17 wt%
Matrix (PPO)	σ_{sat}	1.92 mN m ⁻¹	2.03 mN m ⁻¹
	w_{char}	0.26 wt%	0.18 wt%

Beide Modelle liefern vergleichbare Werte für die charakteristische Additivkonzentration und den Sättigungswert der Grenzflächenspannung. σ_{sat} liegt bei der Anpassung nach Langmuir wie erwartet etwas höher, w_{char} geringfügig niedriger als bei der Methode von Tang und Huang.

Es stellt sich die Frage, ob in der Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Parameter der Kurvenanpassung eine Systematik zu erkennen ist. Abbildung 41 zeigt die Sättigungswerte der Grenzflächenspannung bei verschiedenen Temperaturen, Abbildung 42 stellt die charakteristischen Additivkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Im Anhang sind in Tabelle 98 die Zahlenwerte der charakteristischen Parameter, die bei der Anpassung nach Tang und Huang für verschiedene Temperaturen gewonnen wurden, zusammengestellt.

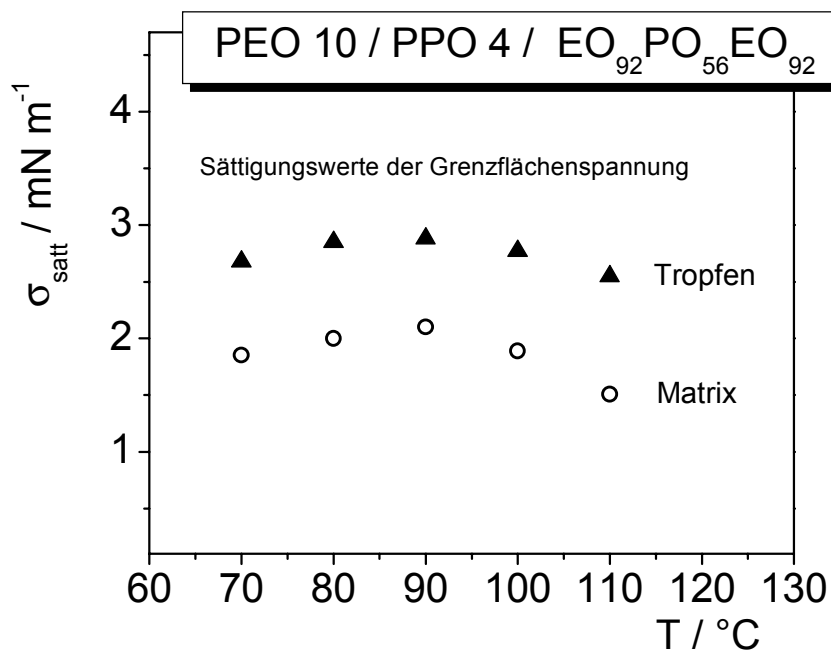


Abb. 41. Sättigungswerte der Grenzflächenspannung aus der Anpassung nach Tang und Huang in Abhängigkeit von der Temperatur für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂.

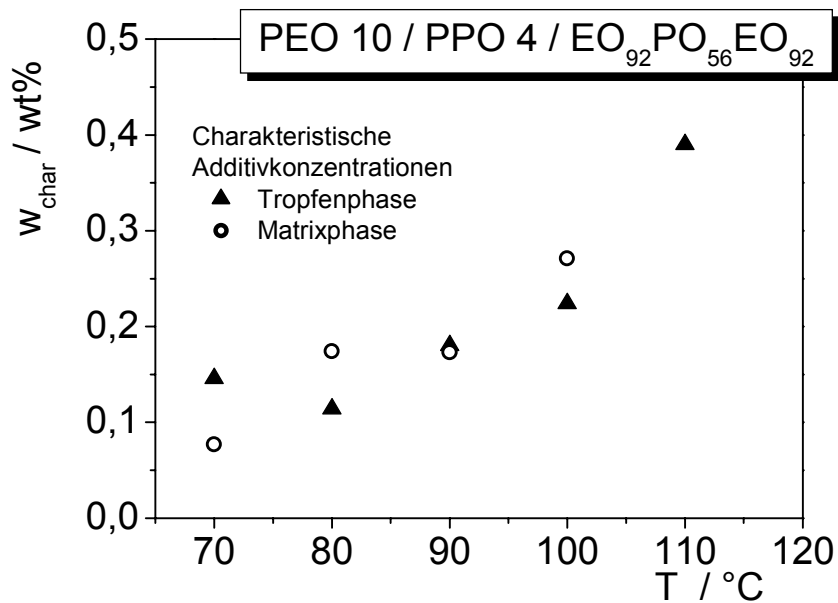


Abb. 42. Charakteristische Additivkonzentration $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ aus der Anpassung nach Tang und Huang in Abhängigkeit von der Temperatur für das System $\text{PEO 10 / PPO 4 / EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$.

Die charakteristischen Additivkonzentrationen w_{char} sind bei allen Temperaturen sehr klein und liegen sowohl für die Additivzugabe zur Tropfenphase als auch für den Fall, in dem das Copolymer der Matrixphase zugefügt wurde, zwischen 0,1 und 0,4 wt%. Tendenziell nimmt die charakteristische Additivkonzentration mit zunehmender Temperatur zu. Die Sättigungswerte der Grenzflächenspannung zeigen keine systematische Temperaturabhängigkeit.

Ein Experiment, das zur weiteren Klärung des beobachteten Phänomens, wonach der Wert der Grenzflächenspannung vom Ort der Additivzugabe abhängt, beitragen sollte, besteht darin zu untersuchen, ob die Grenzflächenspannung gegenüber dem Wert bei Zugabe zur Matrixphase weiter abgesenkt wird, wenn das Copolymer in gleicher Konzentration *beiden* Phasen zugefügt wird. Daher wurde in einer weiteren Messung sowohl dem Polyethylenoxid als auch dem Polypropylenoxid jeweils 0,8 wt% $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ zugegeben und die Grenzflächenspannung gemessen. Abbildung 43 zeigt die Resultate:

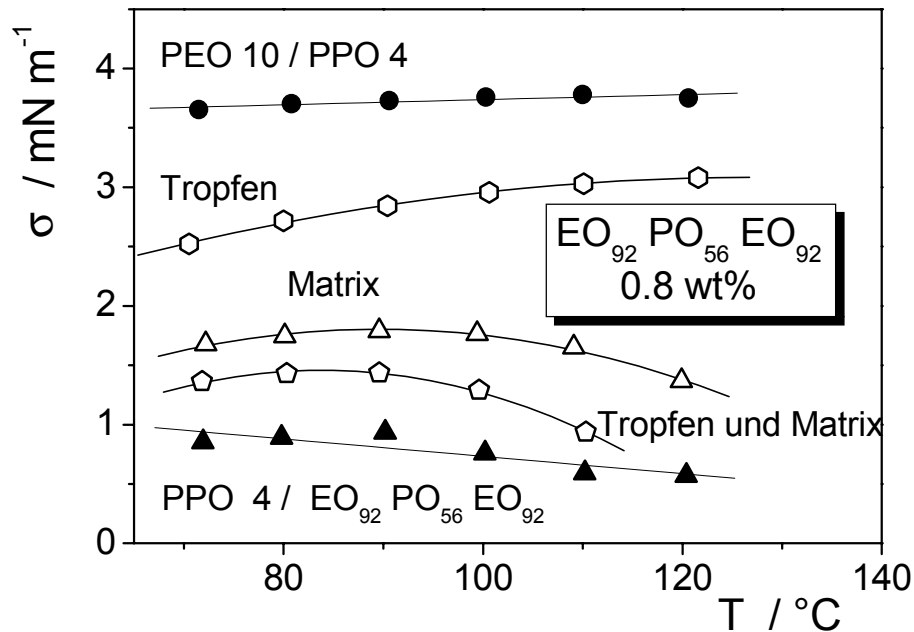


Abb. 43. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$. Die Copolymerkonzentration im ternären Fall beträgt 0.8 wt%. Dabei wurde das Additiv entweder der Tropfenphase (offene Sechsecke) bzw. der Matrixphase (offene Dreiecke) oder beiden Phasen (offene Fünfecke) zugegeben. Die gefüllten Symbole repräsentieren die experimentellen Daten der beiden binären Subsysteme PEO 10 / PPO 4 und PPO 4 / $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$. Die eingezeichneten Kurven dienen der Blickführung.

Die Messergebnisse zeigen, dass die Grenzflächenspannung gegenüber dem Wert bei Zugabe zur Matrixphase weiter abgesenkt wird, wenn das Copolymer in gleicher Konzentration sowohl der Tropfen- als auch der Matrixphase zugefügt wird. Die Grenzflächenspannung liegt jedoch auch in diesem Fall geringfügig oberhalb der des binären Subsystems PPO 4 / $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$. Die Werte der Grenzflächenspannung bei 100 °C sind für alle 5 in Abbildung 43 gezeigten Fälle in Tabelle 12 zusammengefasst. Eine ausführliche Diskussion des beobachteten Phänomens sowie Modellrechnungen finden sich in Kapitel 7.4.

Tab. 12. Grenzflächenspannung der binären Systeme PEO 10 / PPO 4 und PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ sowie des ternären Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ bei Zugabe von 0.8 Gewichtsprozent des Copolymers zur Tropfen- bzw. Matrixphase oder zu beiden Phasen für T = 100°C.

System	Copolymerzugabe	σ (mN m ⁻¹)
PEO 10 / PPO 4		3.75
PEO 10 / PPO 4/ EO ₉₂ PO ₅₆ EO ₉₂	0.8 wt% in der Tropfen- phase	2.96
PEO 10 / PPO 4/ EO ₉₂ PO ₅₆ EO ₉₂	0.8 wt% in der Matrix- phase	1.76
PEO 10 / PPO 4/ EO ₉₂ PO ₅₆ EO ₉₂	0.8 wt% in Tropfen- und Matrixphase	1.29
PPO 4 / EO ₉₂ PO ₅₆ EO ₉₂		0.76

6.2.4 Systeme PEO 10 / PPO 4 / PO-block-EO-block-PO

Es standen zwei Copolymere mit der Architektur PO-block-EO-block-PO (B-block-A-block-B) zur Verfügung, die sich bezüglich ihrer Monomerverhältnisse unterscheiden: PO₁₆EO₁₀PO₁₆ und PO₈EO₂₀PO₈.

System PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆

Das Copolymer PO₁₆EO₁₀PO₁₆ ist mit Polypropylenoxid über den gesamten Konzentrationsbereich mischbar. Aufgrund seines geringen Polyethylenoxidanteils können mit Polyethylenoxid jedoch nur für Konzentrationen unterhalb 3 wt% PO₁₆EO₁₀PO₁₆ homogene Blends erzeugt werden. Dies geht aus dem Phasendiagramm des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆ (Abbildung 25) hervor. Die Messungen der Grenzflächenspannung wurden für drei Konzentrationen zwischen 2 wt% und 50 wt% bei Zusatz des PO₁₆EO₁₀PO₁₆ zur Matrixphase und für die Konzentration von 0.5 wt% im PEO (Tropfenphase) in Abhängigkeit von der Temperatur vorgenommen. Abbildung 44 zeigt die Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆ in Abhängigkeit von der Temperatur bei Zugabe des Additivs zur Matrixphase für unterschiedliche Copolymerkonzentrationen.

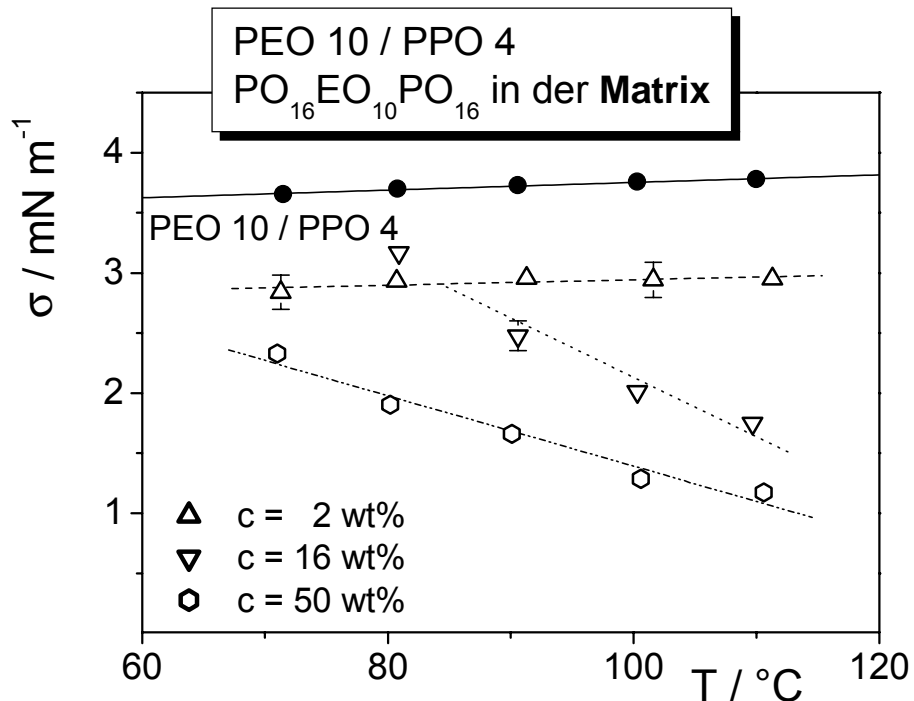


Abb. 44. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆ in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Copolymerkonzentrationen bei Zugabe zur Matrixphase (offene Symbole). Die geschlossenen Symbole zeigen die Grenzflächenspannung des binären Systems PEO 10 / PPO 4.

Die Messungen zeigen, dass PO₁₆EO₁₀PO₁₆ in der Lage ist, die Grenzflächenspannung zwischen Polyethylenoxid und Polypropylenoxid herabzusetzen. Allerdings müssen bei Zugabe zum Polypropylenoxid hohe Additivkonzentrationen eingesetzt werden, um eine signifikante Erniedrigung von σ zu erzielen. Der Zusatz von 2 wt% Additiv erniedrigt σ von 3.75 mN m⁻¹ auf 2.94 mN m⁻¹ bei 100 °C, das entspricht einer Reduktion auf 78% des σ -Wertes der Homopolymere. Auffällig ist die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung. Für 2 wt% ist σ im Rahmen des Messfehlers temperaturunabhängig, bei größeren Copolymerkonzentrationen ist die Abnahme der Grenzflächenspannung mit zunehmender Temperatur deutlich ausgeprägt. Die folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration des zugesetzten Copolymers PO₁₆EO₁₀PO₁₆ bei 100°C. Die Kurvenanpassung erfolgte nach dem Modell von Tang und Huang.

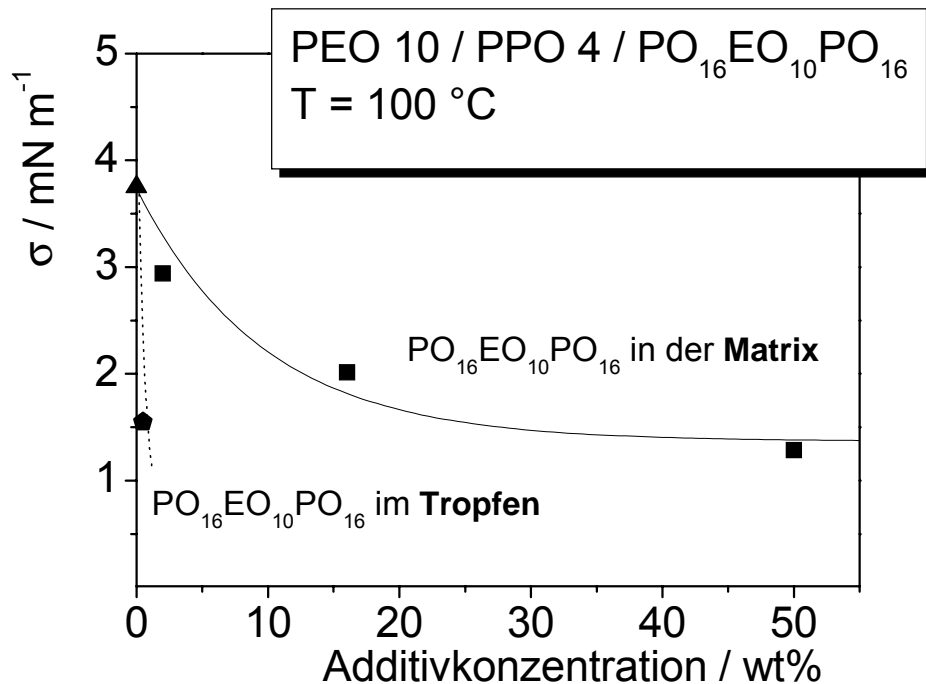


Abb. 45. Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten Copolymers $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ bei 100 °C . Die Grenzflächenspannung bei Zugabe des Additivs zur Matrixphase ist durch Quadrate, diejenige bei Zugabe zur Tropfenphase durch das Fünfeck dargestellt.

Bei Zusatz des $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ zur Matrixphase fällt σ mit zunehmender Additivkonzentration vergleichsweise flach ab. Es sind hohe Copolymerkonzentrationen nötig, um die Grenzflächenspannung signifikant herabzusetzen. Der Sättigungswert der Grenzflächenspannung beträgt 1.37 mN m^{-1} für den Zusatz des Copolymers zur Matrixphase. Die charakteristischen Parameter der Kurvenanpassung nach Tang und Huang für die Zugabe des $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ zur Matrixphase bei 100 °C sind in Tabelle 13 angegeben.

Tab. 13. Charakteristische Parameter der Kurvenanpassung nach dem Modell von Tang und Huang für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ bei Zugabe des Copolymers zur Matrixphase für $T = 100\text{ °C}$.

Additivzugabe		Tang-Huang
Matrix	σ_{sat}	1.37 mN m^{-1}
	w_{char}	9.46 wt\%

Aus den charakteristischen Parametern geht hervor, dass bei Zugabe des Copolymers zur Matrixphase erst bei Konzentrationen im Bereich von 10 wt% $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ die charakteristische Additivkonzentration erreicht wird.

Dem gegenüber steht die Messung, bei der das $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ dem Polyethylenoxid (*Tropfenphase*) in einer Konzentration von 0.5 wt% zugefügt wurde. Hier bewirkt bereits die geringe Additivkonzentration von 0.5 wt% eine Reduktion von σ auf 1.55 mN m^{-1} bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$. In Abbildung 45 ist zum Vergleich auch die Grenzflächenspannung für diesen Fall eingezeichnet. Die Grenzflächenspannung des Systems bei Zugabe des Additivs zur Tropfenphase wurde nur für eine Copolymerkonzentration bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung in dieser Messreihe ist in Abbildung 77 zu sehen.

Die Messwerte der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von Additivkonzentration und Zugabeort für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ sind –analog zu den Ergebnissen des Systems PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ – ein Indiz dafür, dass bei Copolymeren mit geringem Ethylenoxidanteil und damit geringer Verträglichkeit mit Polyethylenoxid die Grenzflächenspannung stärker reduziert wird, wenn das Copolymer in der Tropfenphase (PEO) vorliegt.

System PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$

Das zweite eingesetzte Copolymer des Typs PO-block-EO-block-PO weist im Unterschied zu $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ einen deutlich höheren Ethylenoxidanteil (58%) auf. Dadurch ist es mit Polyethylenoxid über den gesamten Konzentrationsbereich mischbar, wie aus dem Phasendiagramm, Abbildung 23, hervorgeht.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ für den Fall der Zugabe des $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ zum Polyethylenoxid (*Tropfenphase*, Abbildung 46) bzw. zum Polypropylenoxid (*Matrixphase*, Abbildung 47):

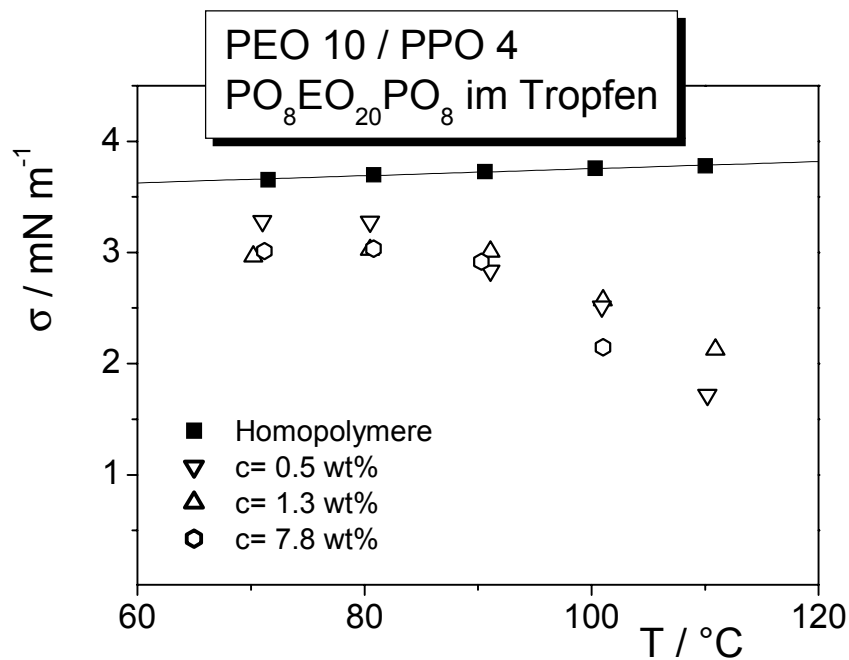


Abb. 46. Grenzflächenspannung des System PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈ bei Zugabe des Copolymers zur Tropfenphase PEO für verschiedene Copolymerkonzentrationen (offene Symbole). Die Grenzflächenspannung des binären Systems PEO / PPO ist durch die geschlossenen Quadrate dargestellt.

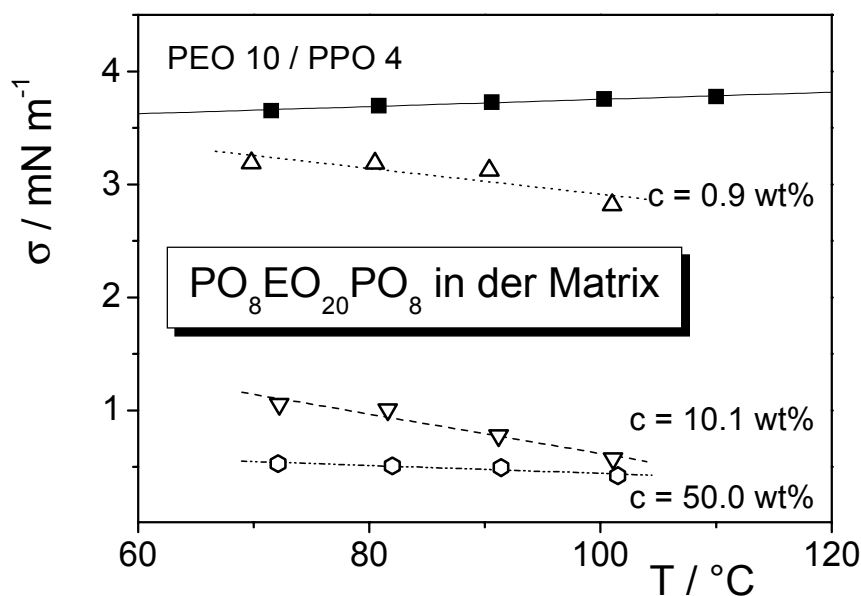


Abb. 47. Grenzflächenspannung des System PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈ bei Zugabe des Copolymers zur Matrixphase PPO für unterschiedliche Copolymerkonzentrationen (offene Symbole). Die Grenzflächenspannung des binären Systems PEO / PPO ist durch die geschlossenen Quadrate dargestellt.

Die Grenzflächenspannung wird bei Zugabe des Additivs zur Tropfenphase PEO bereits durch geringe Mengen des Copolymer reduziert. Die Grenzflächenspannung sinkt durch Zugabe von 0.5 wt% $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ zum Polyethylenoxid von 3.75 mN m^{-1} auf 2.51 mN m^{-1} bei 100°C . Dies entspricht einer Abnahme der Grenzflächenspannung um rund 33% gegenüber dem Wert der Grenzflächenspannung der Homopolymere. Eine weitere Erhöhung der Additivkonzentration hat jedoch nur eine geringfügige weitere Absenkung der Grenzflächenspannung zur Folge.

Wird das Copolymer hingegen zur Matrixphase gegeben, so kann die Grenzflächenspannung durch die Zugabe des Additivs noch wesentlich stärker reduziert werden. Dazu sind jedoch vergleichsweise große Copolymerkonzentrationen von mindestens 10 wt% notwendig. Der Sättigungswert der Grenzflächenspannung liegt in diesem Fall bei 0.53 mN m^{-1} . Abbildung 48 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ bei 100°C , wobei die Kurvenanpassung nach Tang und Huang erfolgte.

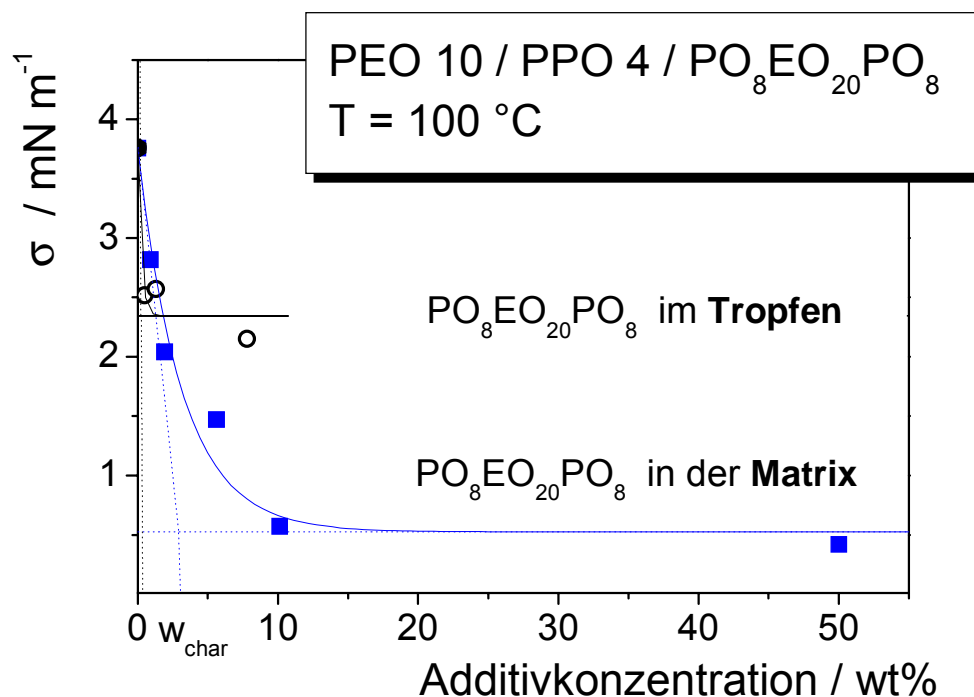


Abb. 48. Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ bei 100°C .

Bei der Zugabe des Copolymers zur Matrixphase wird die Grenzflächenspannung wesentlich stärker reduziert, als dies durch Zugabe zur Tropfenphase erfolgt. Der Sättigungswert der Grenzflächenspannung beträgt im Fall der Zugabe zur Tropfenphase 2.35 mN m^{-1} , im Fall der Zugabe zur Matrixphase 0.53 mN m^{-1} . Die charakteristischen Parameter des Systems PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tab. 14. Charakteristische Parameter der Kurveanpassung nach Tang und Huang für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ bei 100°C

Additivzugabe		Tang-Huang
Tropfen	σ_{sat}	2.35 mN m^{-1}
	w_{char}	0.25 wt%
Matrix	σ_{sat}	0.53 mN m^{-1}
	w_{char}	3.17 wt%

6.2.5 Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO-ran-PO

Als statistische Copolymere kamen $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$ sowie $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$ zum Einsatz. Die statistischen Copolymere zeigen ein vergleichbares Monomerverhältnis, unterscheiden sich jedoch bezüglich ihrer Kettenlänge.

System PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$

Für das kurzkettige statistische Copolymer $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$ wurde die Grenzflächenspannung für zwei Konzentrationen bei Zugabe zur Tropfenphase und für 1 wt% Copolymer bei Zugabe zur Matrixphase bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 49 wiedergegeben.

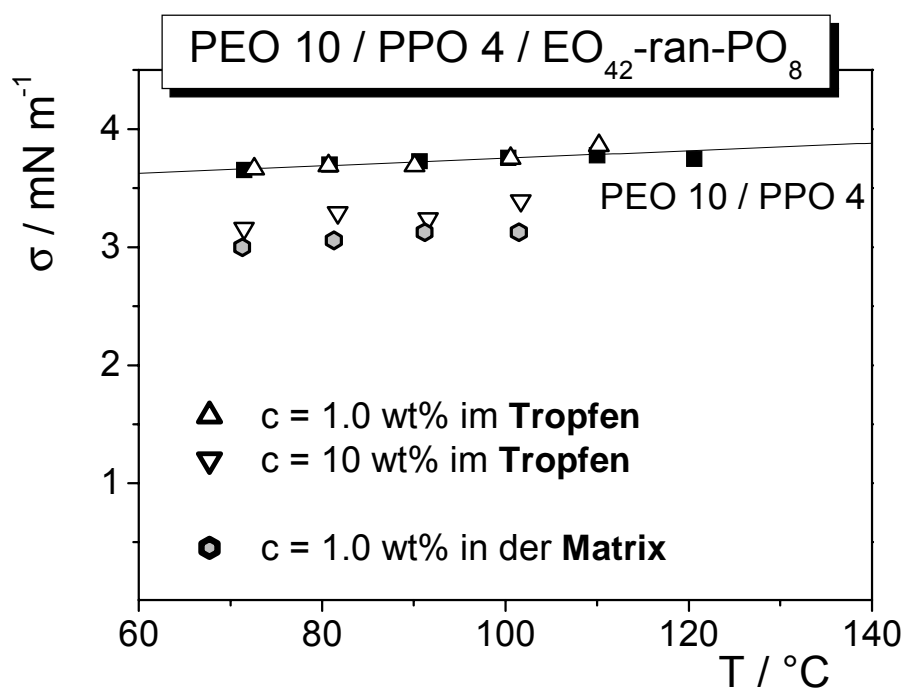


Abb. 49. Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$. Das statistische Copolymer wurde entweder der Tropfenphase (offene Dreiecke) oder der Matrixphase (Sechsecke) zugegeben. Das System der Homopolymere ist durch die gefüllten Quadrate dargestellt.

Die Daten zeigen, dass die Zugabe von einem Prozent $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$ zur Tropfenphase die Grenzflächenspannung im Rahmen des Messfehlers nicht beeinflusst. Erst eine Copolymerkonzentration von 10 wt% zum Polyethylenoxid erniedrigt σ gegenüber dem Wert der Homopolymere um 9,5% auf $3,4 \text{ mN m}^{-1}$.

Im Fall der Zugabe des Additivs $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$ zur Matrixphase reicht bereits eine Copolymerkonzentration von einem Prozent aus, um eine vergleichbare Absenkung der Grenzflächenspannung zu erhalten.

System PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄

In Abbildung 50 ist die Temperaturabhängigkeit des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ für den Fall gezeigt, dass das längerkettige der beiden im Rahmen dieser Arbeit untersuchten statistischen Copolymere in verschiedenen Konzentrationen der Tropfenphase zugegeben wurde.

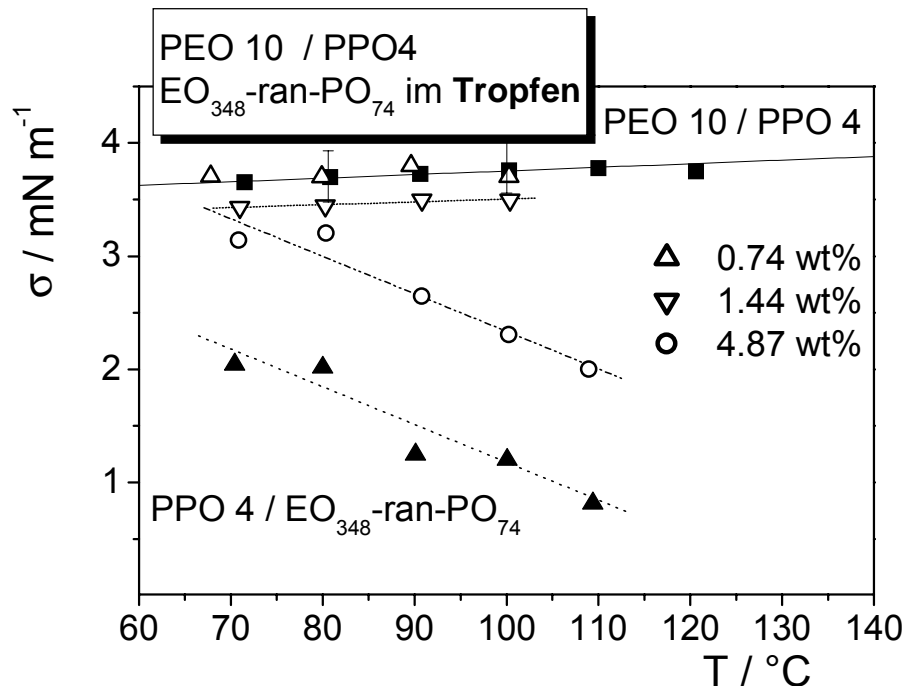


Abb. 50. Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄. Das statistische Copolymer wurde der Tropfenphase in verschiedenen Konzentrationen zugegeben (offene Symbole). Die Grenzflächenspannungen der binären Subsysteme PEO 10 / PPO 4 bzw. PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ sind durch geschlossene Symbole gekennzeichnet. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen $\pm 5\%$ des Messwertes.

Die Auftragung zeigt, dass eine Copolymerkonzentration von 0.74 wt% in der Tropfenphase im Rahmen des Messfehlers keine Änderung der Grenzflächenspannung gegenüber dem Wert des binären Systems PEO / PPO der Homopolymere bewirkt. Erst durch höhere Konzentrationen des statistischen Copolymers EO₃₄₈-ran-PO₇₄ kann die Grenzflächenspannung deutlich gesenkt werden. So reduzieren 4.87 wt% Additiv im Polyethylenoxid bei 100 °C die Grenzflächenspannung von 3.75 mN m⁻¹ auf 2.3 mN m⁻¹, das entspricht einer Absenkung um rund 39% gegenüber dem Wert der Homopolymere.

Während für eine Additivzugabe von 0.74 bzw. 1.44 wt% keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung zu beobachten ist, wird die Abnahme von σ mit zunehmender Temperatur bei höherer Copolymerkonzentration (4.87 wt%) stärker.

Homogene Blends von Polypropylenoxid und EO₃₄₈-ran-PO₇₄ können nur in Copolymerkonzentrationen bis zu 0.28 wt% präpariert werden. Bei höheren EO₃₄₈-ran-PO₇₄ - Konzentrationen ist das System nicht mehr homogen, der Blend wird trüb. Ein Blend mit 0.28 wt% EO₃₄₈-ran-PO₇₄ in der Matrixphase wurde ebenfalls gegen Polyethylenoxid vermessen. Bereits diese geringe Additivkonzentration in der Matrixphase bewirkt eine Absenkung von σ um rund 17%, von 3.75 mN m⁻¹ auf 3.13 mN m⁻¹ bei 100 °C. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 51 wiedergegeben:

Der Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung der Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ und PEO 10 / PPO 4 / EO₄₂-ran-PO₈ ist in Abbildung 52 dargestellt. In diesem Diagramm sind auch die Daten für die Copolymerzugabe zur Matrixphase eingezeichnet.

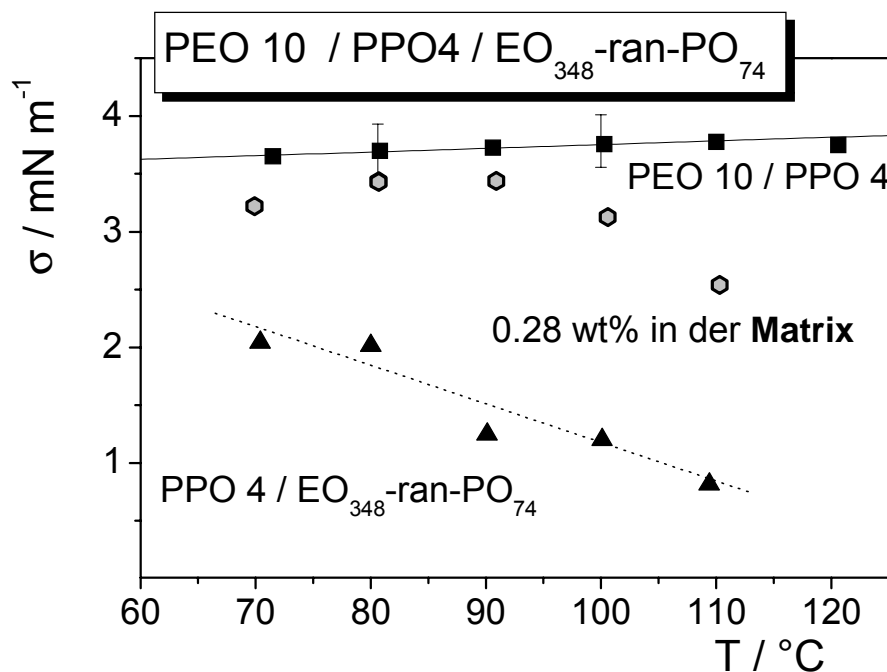


Abb. 51. Grenzflächenspannung für das Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Zugabe von 0.28 wt% Additiv zur Matrixphase (Sechsecke). Die Grenzflächenspannungen der binären Subsysteme PEO 10 / PPO 4 und PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ sind durch geschlossene Symbole gekennzeichnet.

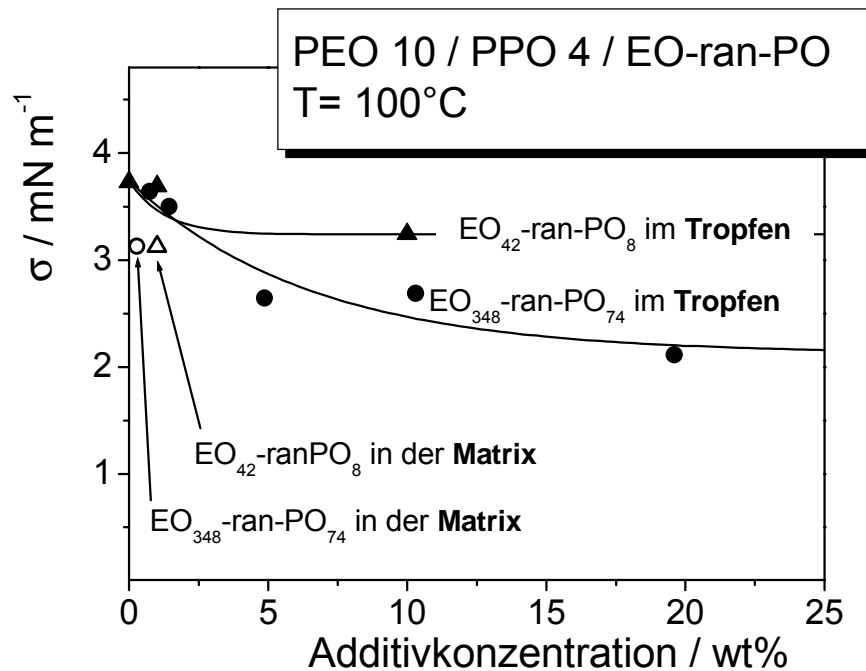


Abb. 52. Grenzflächenspannung als Funktion der Additivkonzentration bei 100 °C für die statistischen Copolymere EO₃₄₈-ran-PO₇₄ (Kreise) bzw. EO₄₂-ran-PO₈ (Dreiecke). Die Zugabe zur Tropfenphase wird durch geschlossene Symbole, die Zugabe des Copolymers zur Matrixphase durch offene Symbole gekennzeichnet.

Tabelle 15 stellt die charakteristischen Parameter für die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung der beiden ternären Systeme mit statistischen Copolymeren bei 100 °C zusammen.

Tab. 15. Charakteristische Parameter der Anpassung nach Tang und Huang für die Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₄₂-ran-PO₈ und PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ bei T = 100 °C für die Zugabe des Copolymers zur Tropfen- bzw. Matrixphase.

Additivzugabe		Tang-Huang
EO₄₂-ran-PO₈ im Tropfen	σ _{sat}	3.24 mN m ⁻¹
	W _{char}	1.26 wt%
EO₃₄₈-ran-PO₇₄ im Tropfen	σ _{sat}	2.12 mN m ⁻¹
	W _{char}	6.45 wt%

Die statistischen Copolymere $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$ und $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$ eignen sich nur bedingt als Compatibilizer. Das längerkettige Copolymer reduziert σ zwar bei Zugabe zum PEO stärker als $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$, es muss jedoch in vergleichsweise großen Konzentrationen zugefügt werden, um die Grenzflächenspannung zu erniedrigen. Mit PEO ist das Copolymer über den ganzen Konzentrationsbereich mischbar, die Triebkraft des Copolymers, sich das an der Grenzfläche anzureichern, ist daher wenig ausgeprägt.

Es ist zu vermuten, dass die beobachtete Abnahme von σ durch Zusatz größerer Additivkonzentrationen darauf beruht, dass sich die Phasen, wie z.B. bei der Zugabe niedermolekularer Substanzen wie Lösemittel, „ähnlicher“ werden. Durch Zugabe des Copolymers zur Matrixphase wird die Grenzflächenspannung durch geringe Additivkonzentrationen zwar stärker herabgesetzt, aufgrund der begrenzten Löslichkeit der statistischen Copolymere im PPO kann jedoch auch in diesem Fall keine effektive Herabsetzung der Grenzflächenspannung erzielt werden.

Ein Vergleich zwischen der Wirkung des statistischen Copolymers $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$ und der des Triblockcopolymers $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ wird in Kapitel 7.4 diskutiert, der Einfluss der Kettenlänge statistischer Copolymere in Kapitel 7.5.

6.2.6 Systeme PEO 10 / PPO 4 / S-block-EO

Die Untersuchungen an Additiven des Typs A-block-C erfolgten ausführlich am System PEO 10 / PPO 4 / S_9EO_{22} . Zur Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge wurde weiterhin die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Konzentration des Copolymers S_9EO_{68} in der Tropfenphase PEO gemessen.

System PEO 10 / PPO 4 / S_9EO_{22}

Abbildung 53 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / S_9EO_{22} bei Zugabe des Additivs zur Tropfenphase.

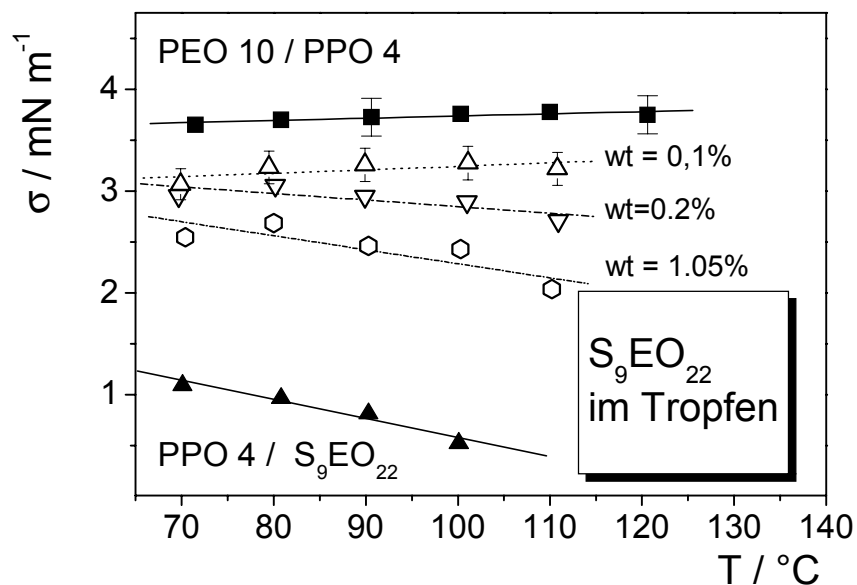


Abb. 53. Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S_9EO_{22} bei Zugabe des Additivs zur Tropfenphase für verschiedene Copolymerkonzentrationen (offene Symbole). Zum Vergleich sind die σ -Werte der binären Systeme PEO 10 / PPO 4 und PPO 4 / S_9EO_{22} ebenfalls eingezeichnet (geschlossene Symbole).

Die Grenzflächenspannung der Homopolymere wird bereits durch geringe Konzentrationen des Copolymers S_9EO_{22} stark herabgesetzt. Mit zunehmender Copolymerkonzentration sinkt σ . Schon der Zusatz von 0,2 Gewichtsprozent Copolymer zum PEO erniedrigt σ von $3,75 \text{ mN m}^{-1}$ auf $2,9 \text{ mN m}^{-1}$ bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Das entspricht einer Reduktion der Grenzflächenspannung um ca. 23%. Mit steigender Temperatur nimmt σ für Additivkonzentrationen größer als 0,2 wt% ab, für kleinere Additivkonzentrationen ist σ im Rahmen des Messfehlers temperaturunabhängig. Die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung nimmt mit steigendem Additivgehalt zu. In Abbildung 54 ist der Verlauf der Grenzflächenspannung für den Fall dargestellt, in dem das Copolymer in die Matrixphase gegeben wurde.

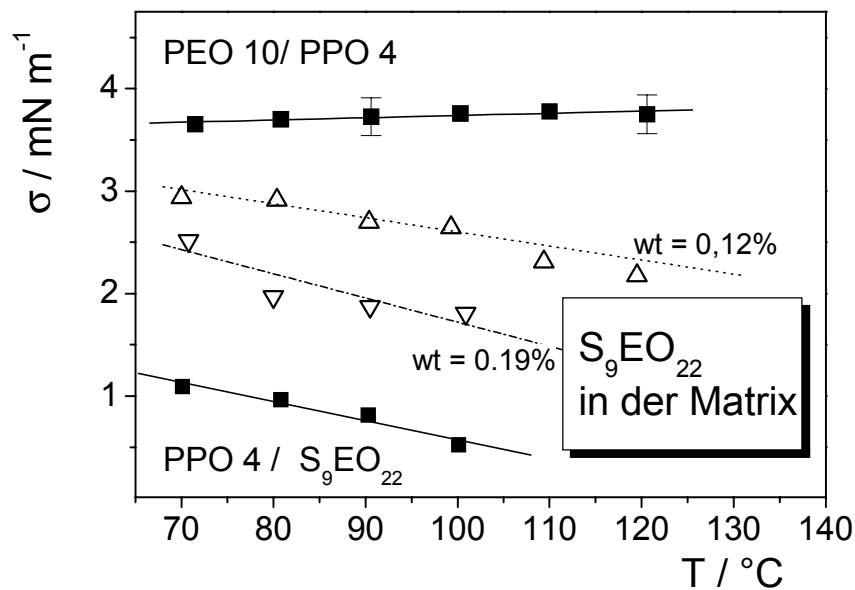


Abb. 54. Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Systems PEO10/PPO4/S₉EO₂₂ bei Zugabe des Additivs zur Matrixphase für verschiedene Copolymerkonzentrationen (offene Symbole). Zum Vergleich sind die σ -Werte der binären Systeme PEO10/PPO4 und PPO4/S₉EO₂₂ ebenfalls eingezeichnet (geschlossene Symbole).

Im Fall der Zugabe des S₉EO₂₂ zur Matrixphase PPO wird σ noch stärker herabgesetzt als bei Zugabe zum PEO. σ sinkt durch Zusatz von 0.2 Gewichtsprozent S₉EO₂₂ von 3.75 mN m⁻¹ auf 1.8 mN m⁻¹ bei T = 100 °C. Das entspricht einer Reduktion der Grenzflächenspannung um 52%. Die Grenzflächenspannung nimmt mit steigender Temperatur ab. Abbildung 55 zeigt die Grenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für das System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂. Das Copolymer wurde entweder der Tropfen- oder der Matrixphase mit einer Konzentration von 0.8 wt% zugefügt.

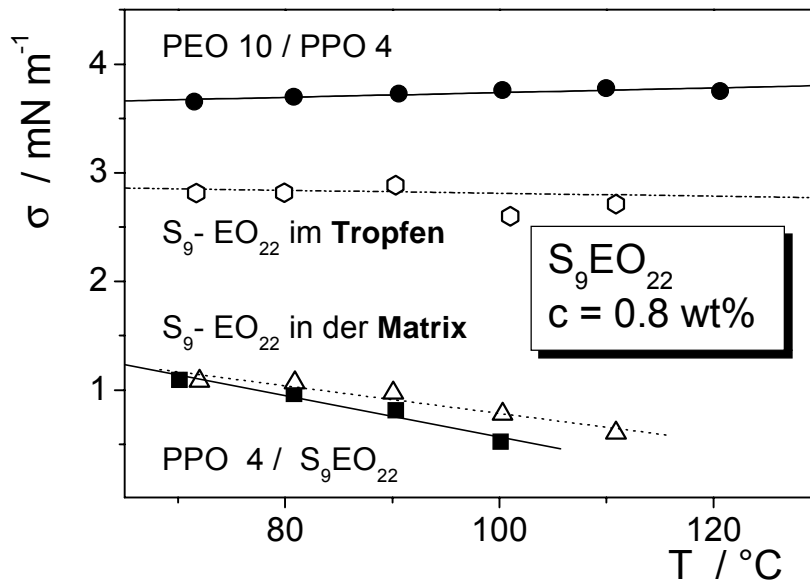


Abb. 55. Grenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für das System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂. Die gefüllten Symbole zeigen die Daten der binären Subsysteme, die offenen Sechsecke stellen die Werte bei Zugabe zur Tropfenphase, die offenen Dreiecke die Grenzflächenspannung bei Zugabe zur Matrixphase dar. Dabei betrug die Copolymerkonzentration jeweils 0.8 wt%.

Analog der Ergebnisse des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ liegt auch für das Diblockcopolymer S₉EO₂₂ der Wert der Grenzflächenspannung bei Zugabe zur Tropfenphase über dem Wert für den Fall, dass das Copolymer der Matrixphase zugefügt wurde. Der Wert der Grenzflächenspannung bei Zugabe von 0.8% S₉EO₂₂ zur Matrixphase ist nur geringfügig höher als der des binären Subsystems PPO 4 / S₉EO₂₂. S₉EO₂₂ ist ein sehr effektiver Compatibilizer, der bereits in sehr geringen Konzentrationen die Grenzflächenspannung drastisch herabsetzt. Dies deutet darauf hin, dass der Effekt auf der Anlagerung des Copolymers an der Grenzfläche beruht. Die Werte der Grenzflächenspannung bei 100 °C sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tab. 16. Grenzflächenspannung der binären Systeme PEO 10 / PPO 4 und PPO 4 / S₉EO₂₂ sowie des ternären Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂ bei Zugabe von 0.8 Gewichtsprozent des Copolymers zur Tropfen- bzw. Matrixphase für T = 100 °C.

System	Copolymerzugabe	σ	Reduktion gegenüber σ ₀
PEO 10 / PPO 4		3.75 mN m ⁻¹	
PEO 10 / PPO 4 / S ₉ EO ₂₂	0.8 wt% (Tropfen)	2.6 mN m ⁻¹	31%
PEO 10 / PPO 4 / S ₉ EO ₂₂	0.8 wt% (Matrix)	0.78 mN m ⁻¹	79%
PPO 4 / S ₉ EO ₂₂		0.52 mN m ⁻¹	86%

Die folgende Abbildung 56 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung für das System PEO10/PPO4/S₉EO₂₂. Zur besseren Übersicht ist Tabelle 8, in der die charakteristischen Parameter der Kurvenanpassung zusammengestellt sind, hier noch einmal abgedruckt.

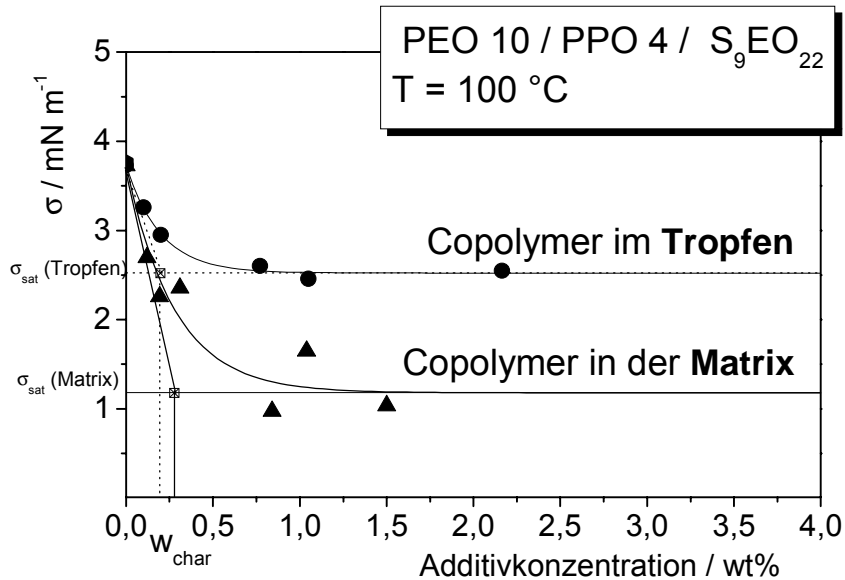


Abb. 56. Grenzflächenspannung zwischen PEO 10 und PPO 4 als Funktion der Konzentration von S₉EO₂₂ bei 100°C. Das Copolymer wurde entweder der Tropfenphase (Kreise) oder der Matrixphase (Dreiecke) zugegeben, die Parameter wurden nach Tang und Huang angepasst.

Tab. 8. Charakteristische Parameter der Methoden zur Kurvenanpassung nach Tang und Huang bzw. Langmuir für das System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂ bei Zugabe zur Tropfen- bzw. Matrixphase für T = 100 °C.

Additivzugabe		Tang-Huang	Langmuir-analog
Tropfen (PEO)	σ_{sat}	2.52 mN m ⁻¹	2.58 mN m ⁻¹
	w_{char}	0.19 wt%	0.14 wt%
Matrix (PPO)	σ_{sat}	1.18 mN m ⁻¹	1.29 mN m ⁻¹
	w_{char}	0.27 wt%	0.20 wt%

In Abbildung 57 ist die Temperaturabhängigkeit der durch Anpassung nach Tang und Huang erhaltenen Sättigungswerte der Grenzflächenspannung gezeigt. Abbildung 58 stellt die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Additivkonzentrationen dar.

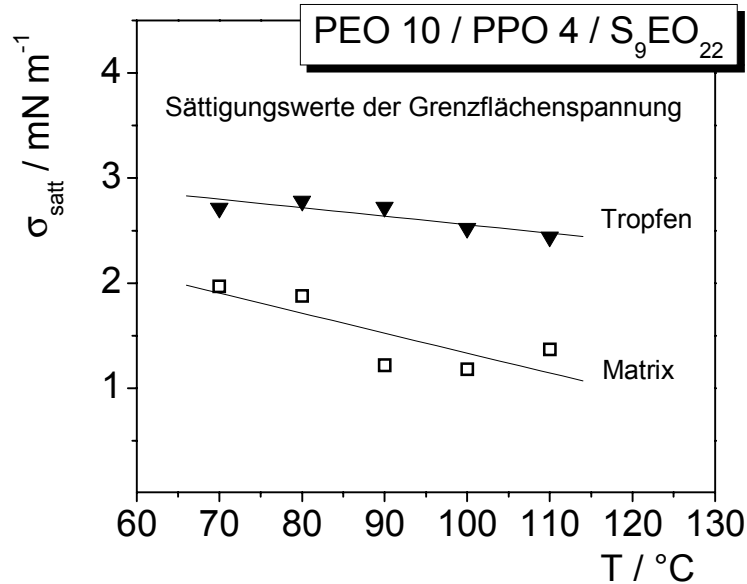


Abb. 57. Sättigungswerte der Grenzflächenspannung aus der Anpassung nach Tang und Huang in Abhängigkeit von der Temperatur für das System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂.

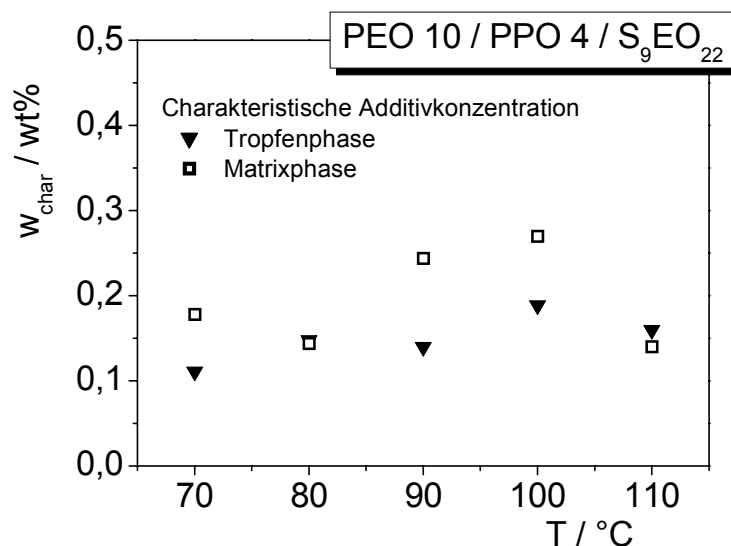


Abb. 58. Charakteristische Additivkonzentration aus der Anpassung nach Tang und Huang in Abhängigkeit von der Temperatur für das System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂.

Die Zahlenwerte der charakteristischen Parameter der Kurvenanpassung nach dem Modell von Tang und Huang bei verschiedenen Temperaturen sind im Anhang in Tabelle 99 zusammengestellt:

Die charakteristischen Additivkonzentrationen weisen für das System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂ keine Systematik hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit auf. w_{char} liegt bei allen Temperaturen sowohl für die Additivzugabe zur Tropfenphase als auch für den Fall, in dem das Copolymer der Matrixphase zugefügt wurde, unterhalb von 0.3 wt%.

σ_{satt} nimmt mit zunehmender Temperatur ab, im Fall der Additivzugabe zur Matrixphase streuen die Werte von σ_{satt} relativ stark.. Durch lineare Regression der Sättigungswerte der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur ergeben sich die in der folgenden Tabelle dargestellten Geradengleichungen.

Tab. 17. Temperaturabhängigkeit des Sättigungswertes der Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂ bei Zugabe des Copolymers zur Tropfen- bzw. Matrixphase

Ort der Zugabe des S ₉ EO ₂₂	Temperaturabhängigkeit der Sättigungswerte der Grenzflächenspannung
Tropfen	$\sigma_{\text{satt}}(\vartheta) = 3.36 - 0.0081 \cdot \frac{\vartheta}{(^{\circ}\text{C})}$
Matrix	$\sigma_{\text{satt}}(\vartheta) = 3.23 - 0.019 \cdot \frac{\vartheta}{(^{\circ}\text{C})}$

Im Fall der Zugabe des Additivs zur Matrixphase nimmt σ_{satt} mit steigender Temperatur stärker ab als bei Zugabe zur Tropfenphase. Dies steht in Übereinstimmung mit der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung für eine einzelne Konzentration, wie z.B. in Abbildung 55 bei Zugabe von 0.8 wt% zur Tropfen- bzw. Matrixphase gezeigt. Auch dort ist die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung stärker, wenn das Copolymer in der Matrixphase vorliegt. Nach Gleichung 41 kann die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung als Grenzflächenentropie interpretiert werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass im Fall der Zugabe zur Matrixphase ein größerer entropischer Effekt auftritt als bei Zugabe zur Tropfenphase.

System PEO10/PPO4/S₉EO₆₈

Zur Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge auf die Fähigkeit eines Diblockcopolymer des Typs A-C, die Grenzflächenspannung zu reduzieren, wurde eine orientierende Messung mit dem Copolymer S₉EO₆₈ durchgeführt. Das S₉EO₆₈ wurde hierbei in einer Konzentration von 0.8 wt% der Tropfenphase zugefügt.

Abbildung 59 zeigt die experimentellen Ergebnisse der Messung der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur:

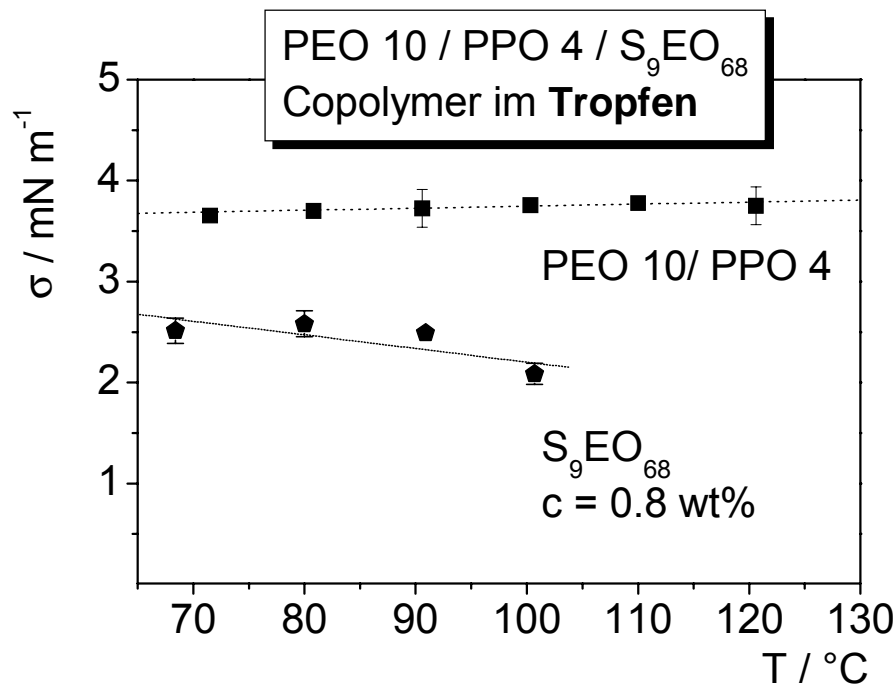


Abb. 59. Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen PEO 10 und PPO 4 bei Zugabe von 0.8 wt% S₉EO₆₈ (Fünfecke) zur Tropfenphase. Das binäre System PEO / PPO ist durch quadratische Symbole dargestellt. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen ±5%.

Das Diblockcopolymer S₉EO₆₈ ist in der Lage, σ sehr wirkungsvoll herabzusetzen. Durch den Zusatz von 0.8 wt% zur Tropfenphase PEO wird die Grenzflächenspannung bei 100 °C von 3.75 mN m⁻¹ auf 2.09 mN m⁻¹ herabgesetzt. Dies entspricht einer Reduktion um 44.3% gegenüber dem Wert der Grenzflächenspannung der Homopolymere PEO 10 / PPO 4. Die Messung deutet darauf hin, dass für Additive des Typs A-C die Kettenlänge die Fähigkeit, σ wirkungsvoll zu reduzieren, beeinflusst. Das Copolymer mit dem längeren Ethylenoxidblock, S₉EO₆₈, reduziert die Grenzflächenspannung für höhere Temperaturen bei gleicher Additivkonzentration stärker als S₉EO₂₂. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen.

Um zuverlässige Aussagen über den Einfluss der Kettenlänge auf die Reduktion der Grenzflächenspannung bei Additiven des Typs A-C zu erhalten, müssten umfangreichere und systematische Untersuchungen mit unterschiedlichen Additivkonzentrationen gemacht werden.

6.3 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von S_9EO_{22} zwischen PEO 10 und PPO 4

Die bisher dargestellten Ergebnisse sprechen dafür, dass die Verträglichkeit zwischen dem Additiv und der Homopolymerphase, der es zugefügt wurde, einen entscheidenden Einfluss auf die Triebkraft des Copolymers ausübt, sich an der Grenzfläche anzulagern und in die zweite Phase zu diffundieren. Die experimentellen Befunde für die Systeme PEO / PPO / $EO_5PO_{26}EO_5$ (vgl. Abbildung 34) bzw. PEO / PPO / $PO_{16}EO_{10}PO_{16}$ (vgl. Abbildung 45), bei denen die Reduktion der Grenzflächenspannung durch Zusatz zur Tropfenphase effektiver reduziert wird als bei Zugabe zur Matrixphase, sprechen dafür, dass es sich nicht um einen reinen Konzentrationseffekt aufgrund der unterschiedlichen Volumina von Tropfen- bzw. Matrixphase handelt.

Die Ergebnisse zeigen, dass ein Additiv, welches mit dem Homopolymer, dem es zugefügt wurde, nur schlecht verträglich ist, sich jedoch gut in der anderen Phase löst, als Compatibilizer besonders geeignet ist. Beispielsweise ruft das Additiv S_9EO_{22} in Polypropylenoxid eine besonders wirkungsvolle Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen PEO 10 und PPO 4 hervor. Eine zentrale Größe, die den Wert der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Phase, zu der das Additiv zugegeben wurde, beeinflusst, ist daher der Verteilungskoeffizient des Copolymers zwischen den Homopolymeren. w_i^e ist der Gewichtsbruch des Copolymers im thermodynamischen Gleichgewicht (durch ein hochgestelltes e gekennzeichnet) in der Phase i. Der Verteilungskoeffizient K des Additivs zwischen PEO und PPO bezogen auf die Gleichgewichtskonzentrationen des Copolymers ist damit wie folgt definiert:

$$K = \frac{w_{PEO}^e}{w_{PPO}^e} \quad (120)$$

Der Verteilungskoeffizient ist ein Maß dafür, in welchem der beiden Homopolymere das Copolymer besser löslich ist. Die Verträglichkeit zwischen Homopolymer und Additiv beeinflusst wiederum die Triebkraft des Copolymers, sich an der Grenzfläche anzulagern und damit die Grenzflächenspannung zu reduzieren. Betrachtet man den Fall, in dem das Copolymer nur einer der Phasen zugegeben wurde und die andere Phase aus reinem Homopolymer besteht, so wird die Tendenz des Copolymers, sich an der Grenzfläche anzulagern und in die zweite Phase zu diffundieren, wesentlich davon abhängen, in welcher Phase das Copolymer besser löslich ist. Ein Copolymer, welches mit dem Homopolymer, in dem es gelöst wurde, nur schlecht verträglich ist, während es sich bevorzugt in der anderen Homopolymerphase anreichert (die zum Zeitpunkt $t=0$ kein Copolymer enthält), hat eine größere Triebkraft, sich an der Grenzfläche anzulagern und in die zweite Homopolymerphase zu diffundieren, als es bei umgekehrter Konstellation der Fall ist.

An dem Copolymer $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ wurde das Phänomen, dass der Wert der Grenzflächenspannung davon abhängt, welcher der Phasen das Copolymer zugegeben wurde, im Rahmen dieser Arbeit zunächst ausführlich untersucht. $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ ist aufgrund seiner Zusammensetzung und seiner Struktur besser in PEO löslich als in PPO. Aufgrund der Vermutung, der Verteilungskoeffizient des Copolymers zwischen den Homopolymeren sei eine der maßgeblichen Ursachen für das beobachtete Verhalten, wurde versucht, den Verteilungskoeffizienten des Additivs zwischen PEO und PPO experimentell zu bestimmen. Notwendig hierzu ist eine möglichst exakte Methode zur quantitativen Analyse des Copolymers in den Homopolymeren. Das Copolymer $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ besteht aus den Blöcken der Homopolymerkomponenten und ist den Homopolymeren daher in seinem physikalisch-chemischen Verhalten sehr ähnlich. Zum quantitativen Nachweis des $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ wurden verschiedene Methoden angewandt, die jedoch sämtlich nicht zum gewünschten Ergebnis führten. Die Homopolymere und das Blockcopolymer bestehen aus den gleichen Monomeren und sind sich chemisch zu ähnlich, um NMR-Spektroskopie zur quantitative Analytik einzusetzen. Die Signale der Komponenten überlagern sich teilweise. Die Gelpermeationschromatographie, GPC, ist zur quantitativen Analytik im zu untersuchenden Konzentrationsbereichs (zwischen 1% und 10% Copolymer) nicht exakt genug. Auch mittels präparativer GPC konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse, insbesondere keine selektive Auftrennung, erreicht werden, die eine Bestimmung des Verteilungskoeffizienten erlaubt hätte. Bei dem Versuch, den Verteilungskoeffizienten durch HPLC-Chromatographie zu bestimmen, trat das Problem auf, dass die Retentionszeiten bei allen drei Komponenten fast identisch sind. Außerdem sind die Polymere uneinheitlich, die Polydispersität führt dazu, dass die Polymerpeaks sehr verschmiert sind. Eine quantitative Auswertung war somit nicht möglich. Auch MALDI-TOF-Massenspektroskopie schied als analytische Methode aus, da die Molekulargewichte von PEO 10 und $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ zu nahe beieinander liegen, um eine scharfe Auftrennung zu erzielen. Andere spektroskopische Techniken wie UV-VIS-Spektroskopie bzw. IR-Spektroskopie stellen ebenfalls keine geeignete analytische Methode dar, um $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ quantitativ in PEO bzw. PPO nachzuweisen.

Als Resultat bleibt festzuhalten, dass der Verteilungskoeffizient von $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ zwischen Polyethylenoxid und Polypropylenoxid experimentell nicht bestimmt werden konnte.

Die weiteren Bemühungen richteten sich nun darauf, ein Copolymer zu finden, welches zwei Bedingungen erfüllt: Erstens soll es den zu untersuchenden Effekt auf die Grenzflächenspannung aufweisen und σ unterschiedlich stark reduzieren in Abhängigkeit davon, welcher der Phasen es zugefügt wurde, zweitens muss es sich in seiner chemischen Struktur so deutlich von den Homopolymeren unterscheiden, dass eine quantitative Analyse und damit die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten

möglich ist. Ein solches Additiv stand mit S_9EO_{22} zur Verfügung. S_9EO_{22} ist stark grenzflächenaktiv und reduziert σ stärker, wenn es der Matrixphase Polypropylenoxid zugefügt wird, als wenn es zur Tropfenphase Polyethylenoxid gegeben wird. Aufgrund des Ethylenoxidblocks ist das Additiv in Polyethylenoxid und in Polypropylenoxid in kleinen Konzentrationen löslich. Der Styrolblock ist sowohl mit PEO als auch mit PPO sehr unverträglich. Das Additiv S_9EO_{22} , so war zu vermuten, sollte aufgrund einer gemeinsamen Komponente, dem Ethylenoxidblock, in PEO besser löslich sein als in PPO und damit bezüglich des Verteilungskoeffizienten ein dem Additiv $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$ analoges Verhalten aufweisen. Der Styrolblock des S_9EO_{22} , der sich in seiner chemischen Struktur und damit in seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften selektiv von Polyethylenoxid und Polypropylenoxid unterscheidet, eröffnet die Möglichkeit zur quantitativen Analytik.

UV-VIS-Spektroskopie

Der Verteilungskoeffizient des Systems PEO10/PPO4/ S_9EO_{22} wurde, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, experimentell durch UV-VIS-Spektroskopie bestimmt.

Eichmessungen

Zunächst wurden Eichkurven für die binären Systeme PEO/ S_9EO_{22} bzw. PPO/ S_9EO_{22} mit bekanntem Copolymergehalt zwischen 1% und 10% aufgenommen und durch Auftragung von $\log \varepsilon$ gegen die Konzentration des Copolymers eine lineare Beziehung zwischen der Signalintensität bei der Wellenlänge 259 nm und der Additivkonzentration in jedem der Homopolymere aufgestellt.

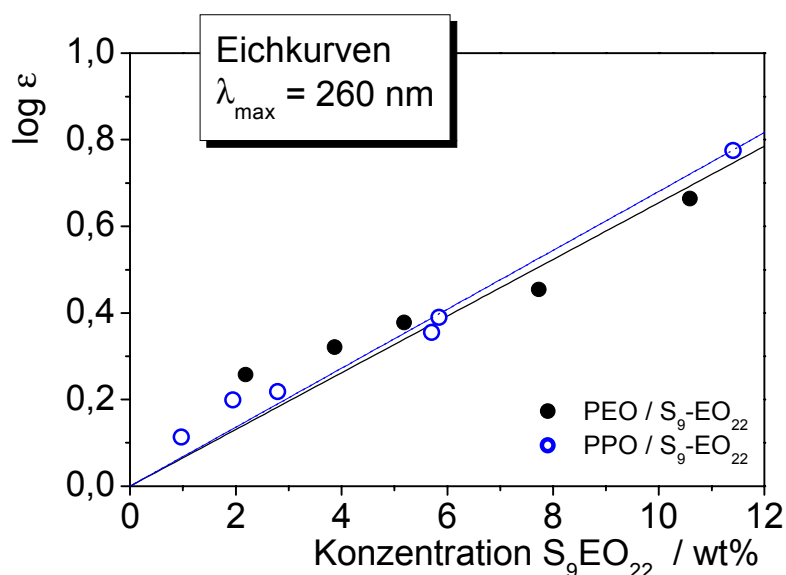


Abb. 60. Logarithmus des Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 260 \text{ nm}$ gegen die Konzentration des S_9EO_{22} in PEO 10 bzw. PPO 4 zur Erstellung der zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten verwendeten Eichbeziehungen.

Durch lineare Regression ergeben sich folgende Eichbeziehungen:

Tab. 18. Eichbeziehung zwischen dem Logarithmus des Extinktionskoeffizienten und der Konzentration des S_9EO_{22} in PEO bzw. PPO.

	PEO/ S_9EO_{22}	PPO/ S_9EO_{22}
Konzentration in wt%	$\log \varepsilon (c) = 0.0655 \cdot c$	$\log \varepsilon (c) = 0.0681 \cdot c$
Konzentration in mol/ $10^{-4}L$	$\log \varepsilon (c) = 0.164 \cdot c$	$\log \varepsilon (c) = 0.169 \cdot c$

Die in Tabelle 18 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Signalintensität des Styrolblocks im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der zweiten Komponente, dem Homopolymer PEO bzw. PPO, ist.

Messungen zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten

Abbildung 61 zeigt die UV-VIS-Spektren am Beispiel von drei im Anschluss an die Durchmischung phasenseparierter Blends mit unterschiedlicher Copolymer-Gesamtkonzentration. Aufgetragen ist jeweils die Peakintensität der PEO-reichen sowie der dazugehörigen PPO-reichen Phase.

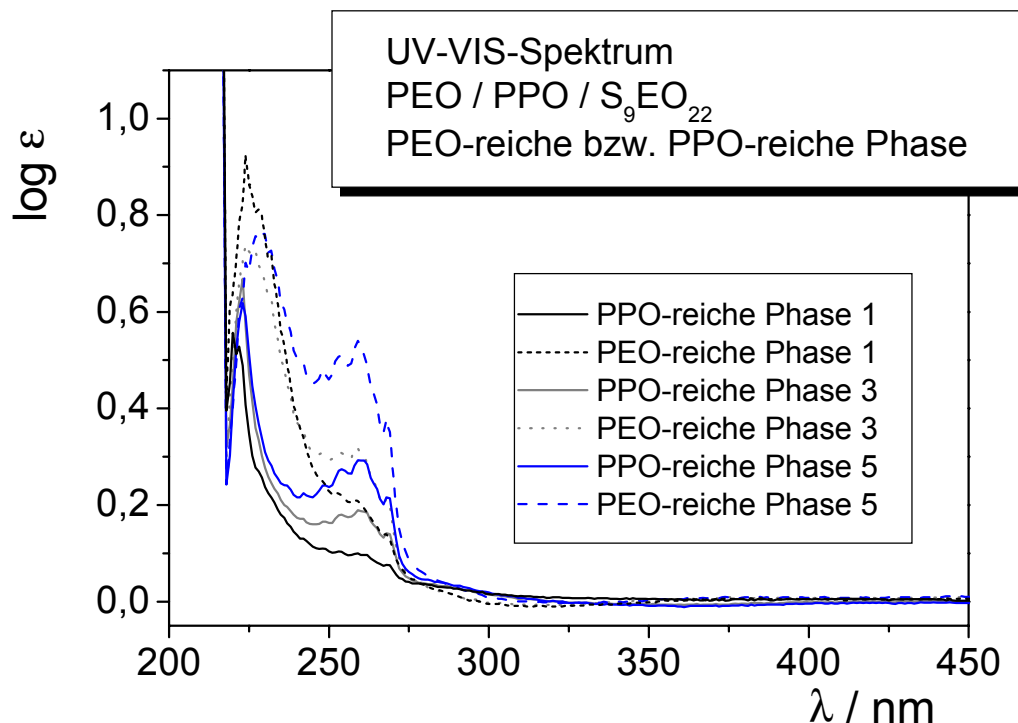


Abb. 61. UV-VIS-Spektren für das System PEO₁₀/PPO₄/ S_9EO_{22} , dabei betragen die Ausgangskonzentrationen des Additivs in den Blends 1.0 wt% (Blend 1), 3.84 wt% (Blend 3) sowie 5.13 wt% (Blend 5).

Alle Spektren zeigen eine deutlich höhere Peakintensität in den PEO-reichen Phasen als in den entsprechenden PPO-reichen, d.h. das Additiv S_9EO_{22} liegt nach erfolgter Phasenseparation im PEO in höherer Konzentration vor als im PPO. Zur quantitativen Auswertung wurde das Signal bei $\lambda=259$ nm herangezogen. In der folgenden Abbildung ist die Konzentration des S_9EO_{22} in der PEO-reichen Phase gegen die S_9EO_{22} -Konzentration in der PPO-reichen Phase aufgetragen.

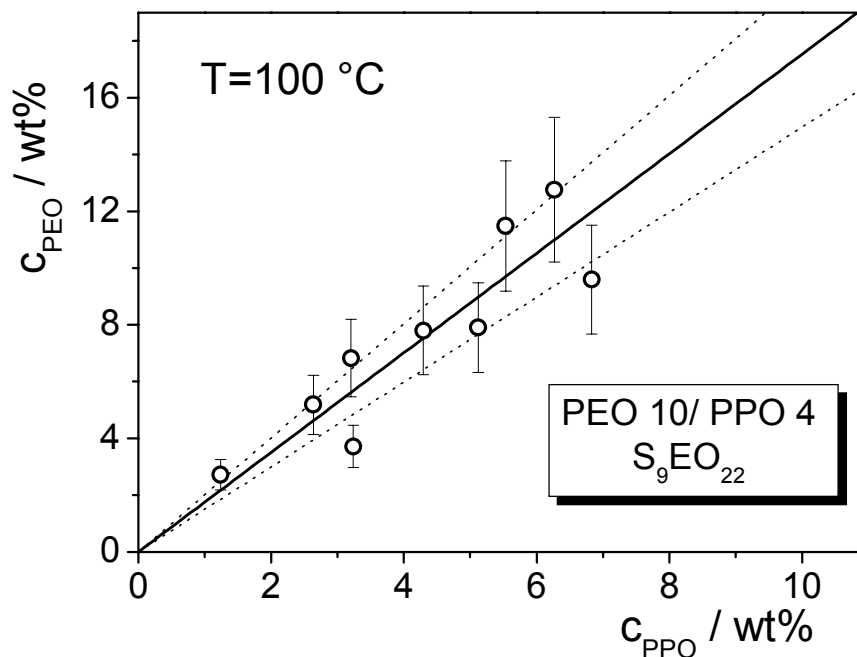


Abb. 62. Konzentration des Copolymers in der PEO-reichen Phase als Funktion der Copolymerkonzentration in der PPO-reichen Phase bei $T= 100^\circ\text{C}$. Der experimentelle Fehler wurde auf 20% geschätzt, die gestrichelten Linien geben das obere bzw. untere Confidence-Intervall von 95% an.

Mit den in Abbildung 62 gezeigten Messwerten ergibt sich der Verteilungskoeffizient für S_9EO_{22} von $K = 1.82$.

6.4 Rheologische Eigenschaften

Das für die viskosimetrischen Messungen verwendete Rotationsviskosimeter CV 100 ist in Kapitel 5.4 beschrieben.

Homopolymere

Die Nullscherviskositäten der Homopolymere PEO 10 und PPO 4 wurden im Temperaturintervall von 65 °C bis 80 °C mit der Mooney-Ewart-Messgeometrie ME 15 gemessen. Die Polymerschmelzen verhalten sich newtonisch¹³⁰.

Die Messungen wurden bei jeder Temperatur für zunehmende sowie für abfallende Scherraten durchgeführt. Die Ergebnisse unterscheiden sich nicht, es ist keine Hysterese zu erkennen.

In Abbildung 63 ist die Bestimmung der Nullscherviskositäten der Homopolymerschmelzen durch Auftragung der Schubspannung gegen die Scherrate und Auswertung gemäß Gleichung 109 dargestellt.

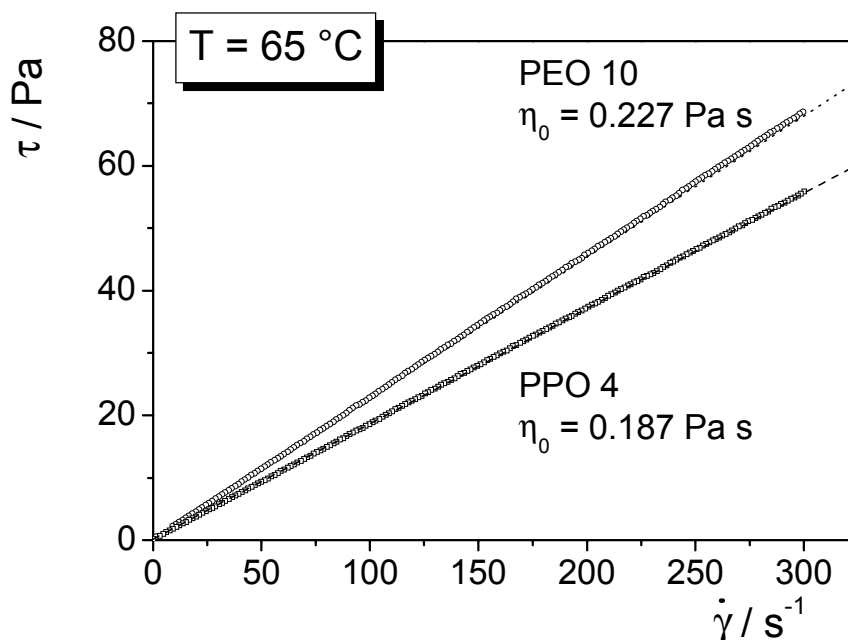


Abb. 63. Auftragung der Schubspannung gegen die Scherrate für die Homopolymerschmelzen PEO 10 und PPO 4 zur Bestimmung der Nullscherviskosität bei 65 °C.

Für die in Kapitel 7.6 erläuterten Modellrechnungen wird das Verhältnis der Nullscherviskositäten bei der Temperatur von 100°C benötigt. Diese Temperatur liegt außerhalb des experimentell zugänglichen Temperaturintervalls. Daher müssen die Nullscherviskositäten für T=100°C aus den experimentellen Daten, die zwischen 65°C und 80°C gemessen wurden, extrapoliert werden. Die folgende Tabelle 19 stellt diese Ergebnisse zusammen¹³⁰.

Tab. 19. Nullscherviskositäten in Abhängigkeit von der Temperatur für Polyethylenoxid und Polypropylenoxid

Temperatur (°C)	$\eta_{0, \text{PEO } 10}$ (Pa s)	$\eta_{0, \text{PPO } 4}$ (Pa s)
65	0.227	0.187
70	0.207	0.156
75	0.178	0.136
80	0.153	0.120

Die Nullscherviskosität als Funktion der Temperatur kann gut mit einem Ansatz nach Arrhenius (Gleichung 121) beschrieben werden:

$$\eta_0 = A \cdot e^{\frac{E^\#}{RT}} \quad (121)$$

Dazu wird nach Arrhenius der Logarithmus der Nullscherviskosität der Homopolymerschmelzen gegen die inverse Temperatur aufgetragen und eine Extrapolation auf 373 K vorgenommen.

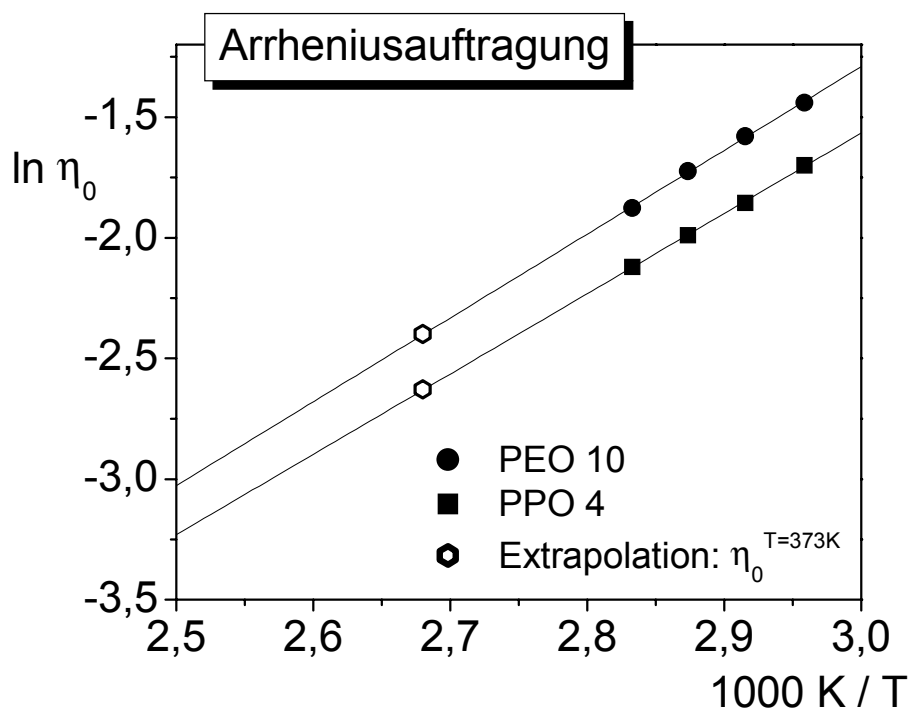


Abb. 64. Arrheniusauftragung zur Extrapolation der Nullscherviskositäten von PEO 10 und PPO 4 auf $T = 373 \text{ K}$.

Lineare Regression ergibt folgende Gradengleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Nullscherviskositäten:

$$\text{PEO 10} : \ln \eta_0 = -11.71 + \frac{3473.16 \text{ K}}{T [\text{K}]}$$

$$\text{PPO 4} : \ln \eta_0 = -11.55 + \frac{3327.86 \text{ K}}{T [\text{K}]}$$

Durch Extrapolation ergibt sich das folgende Verhältnis der Nullscherviskositäten:

$$\lambda = \frac{\eta_{0, \text{PEO 10}}}{\eta_{0, \text{PPO 4}}} = \frac{0.0908 [\text{Pa s}]}{0.0722 [\text{Pa s}]} = 1.257 \quad \text{für } T = 373 \text{ K}$$

Diblockcopolymer S₉-EO₂₂

Bei Blockcopolymeren kann eine Mikrophasenseparation auftreten. Dies bedeutet, dass sich die Blöcke der Copolymermoleküle aneinander lagern und geordnete räumliche Strukturen bilden, die im Bereich molekularer Dimensionen liegen. A-block-B-Copolymere können lamellare, zylindrische und sphärische Strukturen bilden. Sowohl die gebildete Struktur als auch die Dimension der Domänen hängt vom Molekulargewicht und dem Verhältnis der Blocklängen ab¹⁵⁵⁻¹⁵⁸. Für ein Diblockcopolymer können in Abhängigkeit von der Temperatur auch zwei oder mehr verschiedene geordnete räumliche Strukturen auftreten. Eine charakteristische Größe für den Phasenübergang stellt in diesen Fällen die Phasenübergangstemperatur, order-to-order Temperatur, dar. Analog dazu wird im Fall des Phasenüberganges zwischen einer geordneten und einer ungeordneten Struktur die order-to-disorder Temperatur angegeben.

Geeignete Methoden, um das Vorliegen einer Mikrophasenseparation zu detektieren, stellen neben Streumethoden (SANS bzw. SAXS) Elektronenmikroskopie und rheologische Messungen, insbesondere Oszillationsmessungen, dar^{156,158-160}. Aus dem Verlauf des Elastizitätsmoduls G' in Abhängigkeit von der Temperatur kann die Phasenumwandlungstemperatur bestimmt werden. Mikrophasenseparation wurde an unterschiedlichen Diblockcopolymeren experimentell untersucht, zum Beispiel für Styrol-block-Isopren¹⁶¹, Isopren-block-Ethylenoxid¹⁶² und Ethylen-propylen-block-ethylethylen¹⁶³.

Um zu überprüfen, ob es Hinweise dafür gibt, dass im Fall des Diblockcopolymeres S₉EO₂₂ eine Mikrophasenseparation auftritt, und die Eigenschaften der Grenzfläche dadurch beeinflusst werden, wurden orientierende Messungen an der reinen Copolymerschmelze vorgenommen. Die Messungen wurden am Rotationsviskosimeter CV 100 vorgenommen, verwendet wurde die Kegel-Platte-Geometrie PK 20/4. Für jede

Temperatur wurden je zwei Messreihen mit aufsteigender und zwei Messreihen mit absteigender Scherrate durchgeführt. Die Daten mit aufsteigender bzw. abfallendem $\dot{\gamma}$ sind jeweils identisch. In Abbildung 65 ist die Auftragung der Schubspannung gegen die Scherrate für verschiedene Temperaturen gezeigt. Eingetragen sind jeweils die Messdaten einer Messung mit aufsteigender und einer Messung mit abfallender Scherrate.

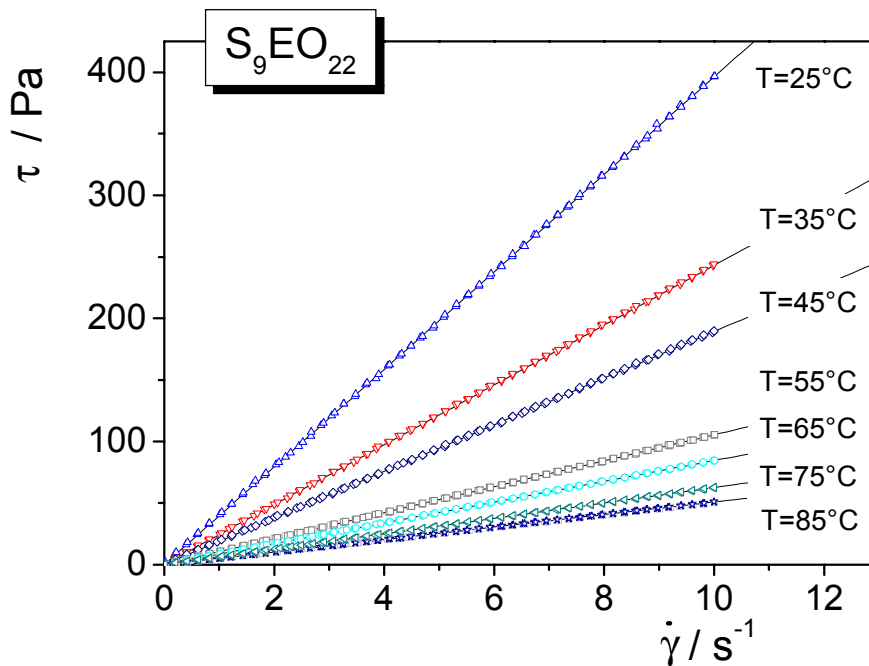


Abb. 65. Auftragung der Schubspannung gegen die Scherrate für S₉EO₂₂ im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 85 °C.

Die Polymerschmelze zeigt im untersuchten Temperaturbereich newtonisches Verhalten. Messdaten, die isotherm bei einer Messung mit aufsteigendem $\dot{\gamma}$ bzw. absteigendem $\dot{\gamma}$ gemessen sind, fallen zusammen. In Tabelle 20 sind die Nullscherviskositäten in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben, die durch lineare Regression der in Abbildung 65 dargestellten Messwerte berechnet wurden.

Tab. 20. Nullscherviskositäten der Schmelze des S_9EO_{22} in Abhängigkeit von der Temperatur.

T (°C)	η_0 (Pa s)
25	39.63
35	24.32
45	18.94
55	10.55
65	8.46
75	6.26
85	5.09

In der folgenden Abbildung ist die Arrheniusauftragung der in Tabelle 20 zusammengestellten Daten mit einer Extrapolation auf $T = 373$ K gezeigt: Lineare Regression ergibt:

$$S_9EO_{22} : \ln \eta_0 = -8.8 + \frac{3705.2 \text{ K}}{T [K]}$$

Damit ist der extrapolierte Wert $\eta_0 = 3.11$ Pa s für $T = 373$ K.

Bereits kleine Abweichungen der Temperatur in der Probe von der des Thermostatisierbades haben erhebliche Änderungen der Viskosität zur Folge. Insbesondere bei höheren Messtemperaturen treten diese Temperaturdifferenzen auf. Ein Temperaturfehler von zwei Kelvin bei $T = 298$ K verursacht eine Änderung der Nullscherviskosität von 3.06 Pa s. Der dieser Abweichung entsprechende Fehlerbalken ist in Abbildung 66 eingezeichnet.

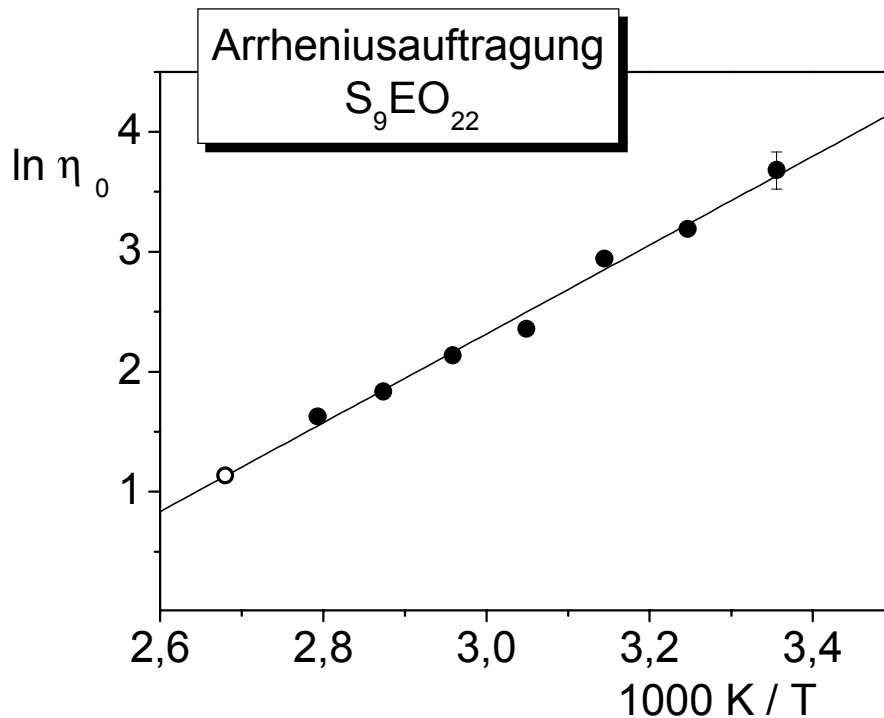


Abb. 66. Arrheniusauftragung für S_9EO_{22} . Die aus den Messdaten erhaltenen Werte sind durch geschlossene Symbole dargestellt, der extrapolierte Wert für die Temperatur von 373 K ist durch den offenen Kreis gekennzeichnet. Der eingezeichnete Fehlerbalken entspricht der Änderung des Logarithmus der Nullscherviskosität bei Abweichung der Temperatur im Inneren der Probe von der des Thermostatisierbades um 2 Kelvin.

Die durchgeführten Messungen liefern keine Indizien dafür, dass S_9EO_{22} ein außergewöhnliches rheologisches Verhalten zeigt, welches auf eine Mikrophasenseparation hinweist. Um vollständig ausschließen zu können, dass S_9EO_{22} ein solches Phänomen zeigt, müssten jedoch Oszillationsmessungen an der Reinsubstanz und an Blends von S_9EO_{22} mit PEO bzw. PPO durchgeführt werden, da sich aus Rotationsmessungen keine Aussage über das elastische Verhalten der Probe treffen lässt. Die in der Literatur beschriebenen rheologischen Messungen zur Untersuchung von Mikrophasenseparation wurden zumeist als Oszillationsmessungen durchgeführt.

7 Diskussion

7.1 Grenzflächenspannung binärer Systeme

In Kapitel 3.2 wurden theoretische Grundlagen zur Beschreibung der Grenzflächenspannung binärer Systeme dargestellt.

Um einen Vergleich zwischen den theoretischen Ansätzen von Roe⁴⁶ bzw. Helfand und Tagami⁴⁸ und experimentellen Daten für die Grenzflächenspannung des binären Systems PEO 10 / PPO 4 vornehmen zu können, müssen die Parameter des Gitters sowie der Wechselwirkungsparameterparameter χ vorliegen. Diese Daten müssen abgeschätzt werden, da sie für das System Polyethylenoxid / Polypropylenoxid nicht aus experimentellen Untersuchungen bekannt sind. Im folgenden werden alle Werte auf die Monomereinheit Ethylenoxid als Referenz zur Berechnung der segmentspezifischen Größen bezogen. Die Kuhn'sche Segmentlänge ist nicht bekannt, zudem muß berücksichtigt werden, dass zwei Polymere in der Regel unterschiedliche Kuhn'sche Segmentlängen aufweisen und die Experimente zu deren Ermittlung (z.B. Lichtstreuung, vgl. Gleichung 60) bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als die Messung der Grenzflächenspannung von Polymerschmelzen vorgenommen wird. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit der Wert für b (Segmentlänge) über das Referenzvolumen definiert, welches auch zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters herangezogen wird.

Bestimmung des Segmentvolumens V_{seg} und Berechnung von b , der effektiven Länge pro Monomereinheit (Segmentlänge).

Nach Helfand und Tagami⁴⁸ liegen typische Werte für die effektive Länge pro Monomereinheit, b , bei 6 bis 7 Angström. Zur Berechnung der effektiven Länge pro Monomereinheit (Segmentlänge) b wird folgende Gleichung herangezogen:

$$b = \left(\frac{V_{seg}}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (122)$$

wobei

$$V_{seg} = \frac{M_0}{\rho} \quad \text{Segmentvolumen}$$

mit M_0 : Molekulargewicht einer Monomereinheit (123)

Wird in Gleichung 123 das Molekulargewicht des Monomeren von 44 g mol^{-1} und die Dichte des verwendeten Polyethylenoxids (vgl. Tabelle 5) eingesetzt, ergibt sich für Ethylenoxid ein molares Segmentvolumen von $40.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Dies entspricht

einem Volumen von 67.8 \AA^3 für ein einzelnes Segment. Dieser Wert wird in den folgenden Berechnungen als Referenzvolumen verwendet. Mit Gleichung 122 kann die Segmentlänge b und die Fläche eines Gitterplatzes a errechnet werden. Es ergibt sich $b = 4.08 \text{ \AA}$. Die für die Berechnung verwendeten Daten und die errechneten Parameter sind in Tabelle 21 zusammengestellt. Die zur Berechnung der Segmentzahlen der Polymere notwendigen Molvolumina der Polymere wurden aus den Molekulargewichten und den Dichten der Substanzen bestimmt.

Tab. 21. Verwendete Daten und daraus errechnete Parameter

Größe	Symbol	Wert für PEO 10
Molares Segmentvolumen	\bar{V}_{seg}	$40.7 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
Volumen eines einzelnen Segmentes, Referenzvolumen	V_{Ref}	67.8 \AA^3
Segmentlänge (Gitterseite)	b	4.08 \AA
Gitterfläche	a	$16.6 \text{ \AA}^2 = 0.166 \text{ nm}^2$
Molekulargewicht pro Mol Segmente	M_{seg}	$0.044 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$
Dichte bei 373 K	ρ	$1079.3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Segmentzahl PEO	N_{PEO}	234
Segmentzahl PPO	N_{PPO}	108
Segmentzahl $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$	$N_{\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}}$	272
Segmentzahl S_9EO_{22}	$N_{\text{S}_9\text{EO}_{22}}$	45

Die errechneten Daten stimmen auch quantitativ gut mit Literaturwerten überein. Für das Volumen einer Ethylenoxideinheit (Monomervolumen) wird in der Literatur der Wert von 69 \AA^3 angegeben¹³. Daraus ergibt sich unter der Annahme $b = \sqrt[3]{V_{\text{Monomer}}}$ für die Gitterseite b der Wert von 4.1 Angström.

Es fällt auf, dass dieser Wert bei Polyethylenoxid verglichen mit den Segmentlängen anderer Polymere sehr niedrig liegt. Die geringe Segmentlänge des Polyethylenoxides hat zur Folge, dass daraus berechnete Werte, beispielsweise die Grenzflächendicke zwischen PEO und PPO, von den typischen Werten anderer Polymerblends abweichen. Helfand und Tagami geben einen typischen Wert von 6 bis 7 Angström für die Segmentlänge an⁴⁸. In Tabelle 22 sind zum Vergleich b-Werte aus der Literatur für verschiedene Polymere bei 140 °C zusammengestellt⁴⁷. Zu beachten ist jedoch, dass es sich bei den von Helfand und Tagami angegebenen Daten um *Kuhn'sche Segmentlängen* handelt. Um daraus Größen binärer Systeme zu berechnen, verwenden Helfand und Tagami Mittelwerte der Kuhn'schen Segmentlängen beider Polymere.

Tab. 22. Literaturwerte⁴⁷ für die Segmentlänge b (hier: *Kuhn'sche Segmentlänge*) verschiedener Polymere bei 140 °C

	Segmentlänge b
PS	6.6 Å
PE	5.0 Å
PMMA	6.4 Å
PnBMA	6.1 Å
PVA	6.5 Å
PDMS	5.8 Å

Abschätzung des Wechselwirkungsparameters χ

Eine Möglichkeit, Wechselwirkungsparameter abzuschätzen, wenn keine experimentellen Werte vorhanden sind, besteht in der Berechnung aus Löslichkeitsparametern. Der Löslichkeitsparameter δ stellt ein Maß für die Kohäsionsenergiedichte der Substanz dar. Für viele Polymerlösungen bzw. Blends liefert der Ansatz Wechselwirkungsparameter, die das System qualitativ gut beschreiben. Im Fall systemspezifischer spezieller Wechselwirkungen ist die Methode jedoch nicht geeignet. Für das Polymerpaar PEO / PPO ist das Auftreten solcher Wechselwirkungen allerdings nicht zu erwarten.

Löslichkeitsparameter können nach Gleichung 124 aus Inkrementen F_i für die Gruppen, aus denen ein Monomermolekül besteht, berechnet werden:

$$\delta = \sum_i F_i \cdot \frac{\rho}{M} \quad (124)$$

Sind die Dichte ρ und das Molekulargewicht M eines Polymers bekannt, können so mit Hilfe der Gruppenbeiträge Löslichkeitsparameter ohne weitere experimentelle Daten berechnet werden. Die Gruppenbeiträge F_i stellen Konstanten für die molare Anziehungskraft dar und sind definiert durch Gleichung 125, mit der Kohäsionsenergie E_i und dem molaren Volumen der entsprechenden chemischen Gruppe, V_i .

$$F_i = (E_i \cdot V_i)^{\frac{1}{2}} \quad (125)$$

Sowohl die Werte der Gruppenbeiträge F_i für die einzelnen chemischen Gruppen als auch die δ -Werte zahlreicher Polymere für unterschiedliche Temperaturen sind tabelliert^{13,133,164}.

Die Gruppenbeiträge F_i werden in den Einheiten $\left[\text{cal}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{cm}^{\frac{3}{2}} \right]$ bzw. $\left[(\text{MPa})^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$ angegeben, die Einheiten der Löslichkeitsparameter δ sind

$$\left[\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[4.187 \frac{\text{J}}{10^{-6} \text{m}^3} \right]^{\frac{1}{2}} = 2.046 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]^{\frac{1}{2}} = 2.046 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}.$$

Zur Berechnung des Wechselwirkungsparameters $\chi_{\text{PEO/PPO}}$ wurden folgende Literaturwerte verwendet¹³³:

$$\delta_{\text{PEO}} = 19.9 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}} = 19.9 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]^{\frac{1}{2}} = 9.73 \left[\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_{\text{PPO}} = 16.2 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}} = 16.2 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]^{\frac{1}{2}} = 7.92 \left[\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Der Wechselwirkungsparameter χ steht mit den Löslichkeitsparametern δ_i in der in Gleichung 126 angegebenen Beziehung:

$$\chi_{12} = \frac{V_R}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (126)$$

Als Referenzvolumen V_R wird das molare Segmentvolumen des Ethylenoxids eingesetzt. Für die Temperatur von 373K errechnet sich damit ein Wechselwirkungsparameter von

$$\chi = 0.179 \approx 0.18$$

Der für Polymerblends vergleichsweise hohe χ -Wert korreliert mit der großen Unverträglichkeit und der daraus resultierenden hohen Grenzflächenspannung zwischen PEO und PPO. Zur Berechnung der Grenzflächenspannung nach den theoretischen Ansätzen von Roe bzw. Helfand und Tagami wird χ nach Gleichung 126 verwendet, wobei die Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung berücksichtigt wird.

Es wurde angenommen, dass der Abstand zwischen benachbarten Gitterschichten der Segmentlänge b entspricht und die Fläche eines Gitterplatzes mit b^2 beschrieben werden kann. Als Gitterkonstante wurde der Wert für kubische Gitter von $m=1/6$ benutzt. Als Segmentlänge wurde diejenige von Ethylenoxid (4.1 Å) verwendet und daraus auch die Größe des Gitterplatzes berechnet (vgl. Tabelle 21).

Mit der Gleichung 57 für den Ansatz nach Roe bzw. für die Berechnung nach dem Modell von Helfand und Tagami (Gleichung 59 im Fall unendlichen Molekulargewichts bzw. Gleichung 64 im Fall endlichen Molekulargewichts) ergibt sich der in Abbildung 67 dargestellte Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich sind die experimentellen Grenzflächenspannung des binären Systems eingezeichnet.

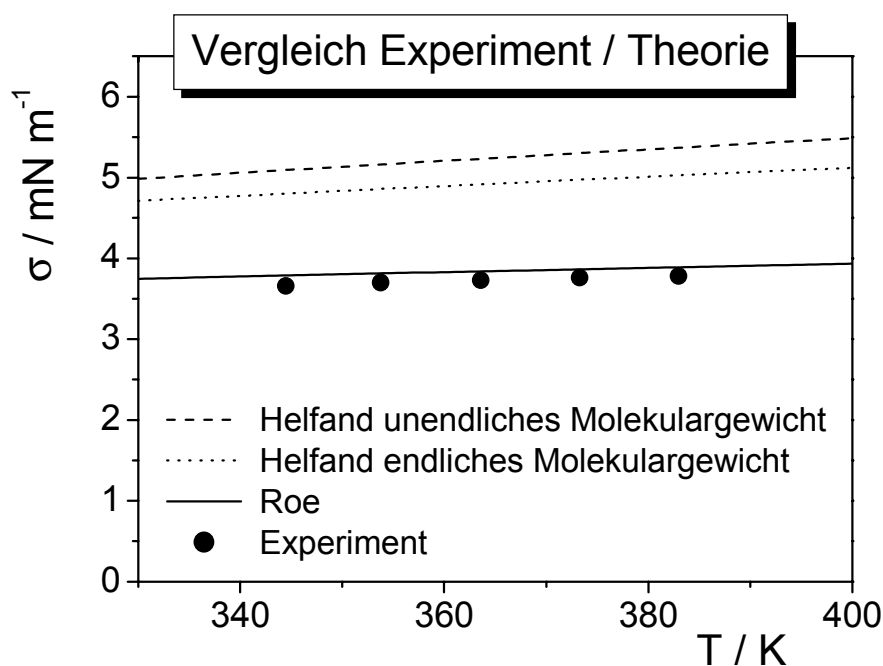


Abb. 67. Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Daten für die Grenzflächenspannung des Systems PEO / PPO.

Obwohl ein lediglich aus Löslichkeitsparametern abgeschätzter χ -Wert verwendet wurde, liefern alle drei Ansätze Werte für die Grenzflächenspannung, die in der Größenordnung der experimentellen Daten liegen. Alle theoretischen Beschreibungen ergeben jedoch eine Zunahme der Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur, was für Systeme mit Tieftemperaturmischung im Widerspruch zum Experiment steht. Dies wurde beispielsweise am System PDMS/PMPS gezeigt¹²⁹.

Der Ansatz von Roe stimmt mit den experimentellen Daten der Grenzflächenspannung überraschend gut überein. Die Gleichungen von Helfand und Tagami liefern hingegen zu hohe Werte, wobei die Korrektur für endliche Molekulargewichte den Wert für σ um etwa 0.3 mN m^{-1} gegenüber dem für unendliches Molekulargewicht absenkt. Da die

Molekulargewichte der im Experiment verwendeten Substanzen für Polymerblends vergleichsweise niedrig sind und die Unverträglichkeit zwischen Polymeren und damit der Wert der Grenzflächenspannung mit zunehmendem Molekulargewicht steigt, ist diese Abweichung einsichtig. In der folgenden Tabelle sind die Werte der berechneten sowie der experimentellen Grenzflächenspannung bei einer Temperatur von 373 K zusammengestellt:

Tab. 23. Zusammenstellung der aus den theoretischen Modellen erhaltenen Grenzflächenspannung sowie der experimentell ermittelten für das System PEO / PPO bei T=373K

	σ (mN m ⁻¹)
Experiment	3.75
Roe für unendliches Molekulargewicht	3.86
Helfand für unendliches Molekulargewicht	5.29
Helfand mit Korrektur für endliche Molekulargewichte	4.99

Weiterhin können die Dicke der Grenzfläche und deren Dichteprofil nach Roe bzw. Helfand und Tagami abgeschätzt werden (s. Abbildung 68). Die Ergebnisse für eine Temperatur von 373 K sind in Tabelle 24 gezeigt.

Tab. 24. Grenzflächendicke bei unendlichem Molekulargewicht nach den Modellen von Roe (gemäß Gleichung 58) bzw. Helfand und Tagami (gemäß Gleichung 61) bei einer Temperatur von 373 K.

	Grenzflächendicke
Helfand, Tagami	7.9 Angström
Roe	8.6 Angström

Mit dem Modell von Helfand und Tagami (Gleichung 61) ergibt sich ein Wert von 7.9 Angström für die Grenzflächendicke bei unendlichem Molekulargewicht, das Modell von Roe (Gleichung 58) liefert einen geringfügig höheren Wert von 8.6 Angström. Der verglichen mit Literaturdaten sehr kleine Wert der Grenzflächendicke resultiert aus der geringen Segmentlänge von Polyethylenoxid von lediglich 4.1 Angström, der nach beiden Modellen linear in die Berechnung der Grenzflächendicke eingeht. Helfand und Tagami⁴⁸ nennen einen typischen Wert von 33 Å für die Grenzflächendicke, berechnet für $b = 7$ Å und $\chi = 0.03$.

Zum Vergleich sind in Tabelle 25 die Literaturwerte für Grenzflächenspannungen und Grenzflächendicken einiger Polymerblends angegeben, die Werte für die Grenzflächendicke liegen zwischen 8 und 160 Angström⁴⁷.

Tab. 25. Literaturwerte der Grenzflächendicke sowie der experimentellen Grenzflächenspannung⁴⁷

	Grenzflächendicke	$\sigma_{\text{experimentell}}$
PE/PVA	11 Å	11.3 mN m ⁻¹
PE/PS	15 Å	5.9 mN m ⁻¹
PE/PMMA	14 Å	9.7 mN m ⁻¹
PS/PVA	31 Å	3.7 mN m ⁻¹
PS/PMMA	160 Å	1.7 mN m ⁻¹
PDMS/PVA	8 Å	7.4 mN m ⁻¹
PDMS/PnBMA	13 Å	3.8 mN m ⁻¹
PMMA/PnBMA	29 Å	1.9 mN m ⁻¹

In Abbildung 68 sind das Dichteprofil in der Grenzfläche und die Grenzflächendicke nach dem Modell von Helfand und Tagami gezeigt. Das Dichteprofil wurde gemäß Gleichung 62 berechnet, ihm liegt die Annahme eines symmetrischen A-B Polymerblends zugrunde, bei dem die Eigenschaften der beiden Polymere (z.B. Dichte, Segmentlänge, Kompressibilität) identisch sind. Da sich die Dichten sowie die Segmentlängen von Polyethylenoxid und Polypropylenoxid unterscheiden, die Gitterkonstante und der Wechselwirkungsparameter abgeschätzt werden müssen, stellt dieses Dichteprofil jedoch wie auch die nach den Theorien berechneten Grenzflächenspannungen und Grenzflächendicken lediglich eine Näherung dar. Zur Berechnung des Dichteprofiles wurden die Dichte sowie die Segmentlänge von Polyethylenoxid verwendet.

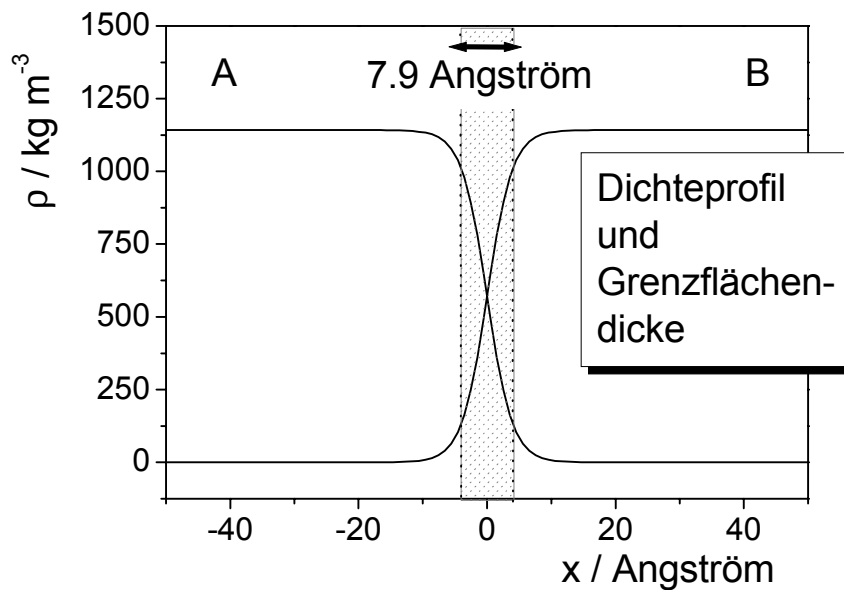


Abb. 68. Grenzflächendicke und Dichteprofil nach dem Modell von Helfand und Tagami (berechnet nach den Gleichung 61 bzw. Gleichung 62) für einen symmetrischen A-B Polymerblend. Zur Berechnung wurde die Dichte und die Segmentlänge von Polyethylenoxid, $b = 4.1$ Angström, sowie der aus Löslichkeitsparametern abgeschätzte Wechselwirkungsparameter $\chi = 0.18$ verwendet.

7.2 Grenzflächenüberschußkonzentration und Platzbedarf

Die Anreicherung eines grenzflächenaktiven Additivs an der Grenzfläche kann mit Hilfe der Grenzflächenüberschußkonzentration Γ beschrieben werden.

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (127)$$

Für die Additive $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ bzw. S_9EO_{22} soll im folgenden Unterkapitel die Grenzflächenüberschusskonzentration sowie der Platz, der einem Copolymermolekül an der Grenzfläche zur Verfügung steht, berechnet werden. Gleichung 128 beschreibt den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenüberschußkonzentration und der Änderung der Grenzflächenspannung bei einer bestimmten Additivkonzentration.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c} \quad (128)$$

Aus der Steigung der Auftragung der Grenzflächenspannung gegen den Logarithmus der Additivkonzentration kann die Grenzflächenüberschußkonzentration berechnet werden. Ein positives Γ entspricht einer Anlagerung des Additivs an der Grenzfläche. Die Grenzflächenspannung nimmt mit zunehmender Additivkonzentration linear ab und

knickt an der kritischen Mizellenkonzentration (cmc) ab. Oberhalb der cmc bleibt die Konzentration an freien Additivmolekülen konstant, die Grenzfläche ist mit Additivmolekülen vollständig belegt, und die Grenzflächenspannung kann nicht weiter reduziert werden.

Der Begriff „kritische Mizellenkonzentration“ hat sich auch für Polymerblends durchgesetzt, obwohl allein anhand von Messungen der Grenzflächenspannung nicht entschieden werden kann, ob die Additivkonzentration, bei der der Sättigungswert der Grenzflächenspannung erreicht wird, für ein System beispielsweise aus zwei Homopolymeren und einem Copolymer, tatsächlich identisch mit der Bildung von Mizellen ist und oberhalb der cmc Mizellen gebildet werden oder ob die Copolymerketten einzeln bzw. in Aggregaten vorliegen. Entscheidend ist, dass oberhalb der cmc die Grenzfläche mit Copolymermolekülen gesättigt ist und σ bei weiterer Additivzugabe nicht gesenkt wird. Für Polystyrol und das Additiv Styrol-block-Dimethylsiloxan-block-Styrol haben Owen und Kendrick die Oberflächenspannung binärer Blends untersucht¹²². Die Oberflächenspannung nimmt für steigende Copolymerkonzentration ab und erreicht einen Plateauwert. Durch Lichtstremessungen konnten für dieses System allerdings weder bei der cmc noch bei höheren Konzentrationen Mizellen nachgewiesen werden.

Im Fall stark grenzflächenaktiver Stoffe kann die Grenzflächenkonzentration für kleine Konzentrationen aufgrund der starken Anreicherung des Additivs an der Grenzfläche durch die *Grenzflächenüberschußkonzentration* beschrieben werden. Die Grenzfläche ist dann vollständig mit Additivmolekülen belegt und im Fall von Diblockcopolymeren mit einer monomolekularen Schicht des Additivs bedeckt. Innerhalb der Raumphase liegt ein Gleichgewicht zwischen freien Copolymermolekülen und Aggregaten bzw. Mizellen vor. Eine schematische Darstellung zur Grenzflächenüberschußkonzentration und der Berechnung der kritischen Mizellenkonzentration ist in Abbildung 69 gezeigt. Dabei wurde angenommen, dass oberhalb der cmc ein Teil der Copolymermoleküle Mizellen bildet.

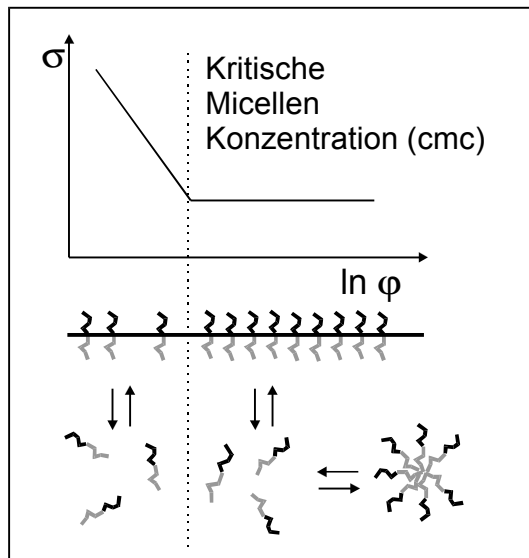


Abb. 69. Schema zur Grenzflächenüberschußkonzentration und der Berechnung der kritischen Mizellenkonzentration

Aus der Grenzflächenüberschußkonzentration kann mit Gleichung 129 a_s berechnet werden, die mittlere Fläche, die ein Molekül an der Grenzfläche belegt:

$$\Gamma = \frac{1}{N_A a_s} \quad (129)$$

In Abbildung 70 ist die Grenzflächenspannung bei 373 K gegen den Logarithmus des Volumenbruches des Additivs für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ aufgetragen. Das EO₉₂PO₅₆EO₉₂ wurde der Tropfenphase zugefügt. Die analoge Auftragung für das System PEO10 / PPO4 / S₉EO₂₂ findet sich in Abbildung 71.

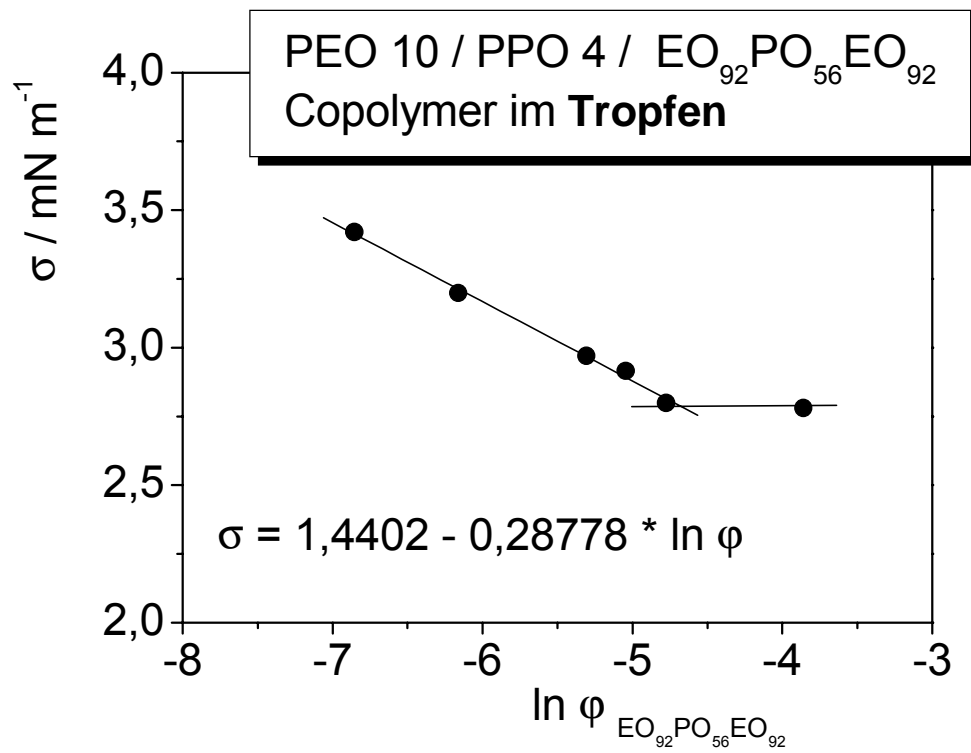


Abb. 70. Bestimmung der Grenzflächenüberschußkonzentration für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ bei 373 K.

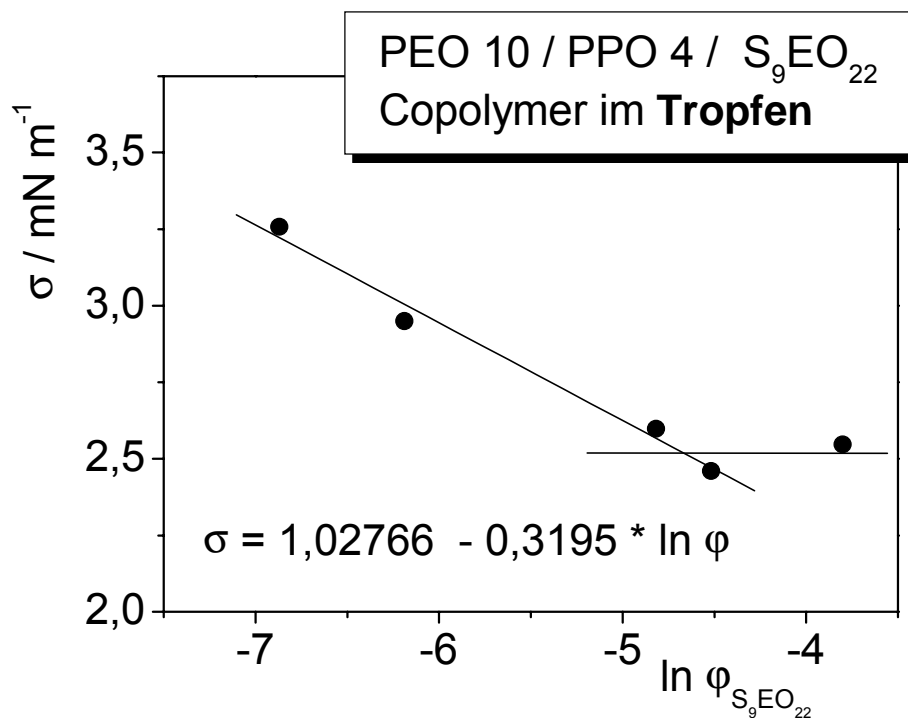


Abb. 71. Bestimmung der Grenzflächenüberschußkonzentration für das System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂ bei 373 K.

Durch analoge Auftragungen kann die Grenzflächenüberschußkonzentration für den Fall bestimmt werden, dass das Copolymer EO₂₂PO₅₆EO₉₂ bzw. S₉EO₂₂ der Matrixphase zugefügt wurde. Durch lineare Regression des linear abfallenden Bereiches der Auftragung resultieren die in Tabelle 26 zusammengestellten Geradengleichungen.

Tab. 26. Geradengleichungen zur Beschreibung des linear abfallenden Bereichs der Auftragung der Grenzflächenspannung gegen den Logarithmus des Volumenbruches φ des Copolymers ($\varphi \geq 9 \cdot 10^{-4}$). Die Geradengleichungen dienen der Berechnung der Grenzflächenüberschußkonzentration Γ .

EO ₂₂ PO ₅₆ EO ₉₂	Tropfen	$\sigma = 1.44 - 0.2878 \cdot \ln \varphi$
	Matrix	$\sigma = -1.8748 - 0.7387 \cdot \ln \varphi$
S ₉ EO ₂₂	Tropfen	$\sigma = 1.0277 - 0.3195 \cdot \ln \varphi$
	Matrix	$\sigma = -3.088 - 0.8577 \cdot \ln \varphi$

Die kritische Mizellenkonzentration liegt am Schnittpunkt des linear abfallenden Bereichs mit der Parallele zur x-Achse. Bei der Auswertung der Auftragungen der Grenzflächenspannung gegen den Logarithmus der Volumenbrüche des Copolymers wurde hierzu der jeweilige Sättigungswert der Grenzflächenspannung, der aus der Kurvenanpassung nach Tang und Huang bzw. Langmuir erhalten wurde, eingesetzt. Daraus ergeben sich die in Tabelle 27 zusammengestellten Werte für die Grenzflächenüberschußkonzentration (Gleichung 128), die kritische Mizellenkonzentration des Copolymers sowie für den Platz, der einem Additiv-Molekül (gemäß Gleichung 129) an der Grenzfläche zur Verfügung steht.

Tab. 27. Grenzflächenüberschußkonzentration Γ , Platz, der einem Additivmolekül zur Verfügung steht, a_s , und kritische Mizellenkonzentration cmc für die Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₂₉PO₅₆EO₉₂ bzw. PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂ bei Zugabe des Copolymers zur Tropfenphase oder zur Matrixphase.

EO ₂₂ PO ₅₆ EO ₉₂	Tropfen	Γ	0.0928 $\mu\text{mol m}^{-2}$
		a_s	17.89 nm^2
		cmc	$\varphi = 9.47 \cdot 10^{-3}$
	Matrix	Γ	0.4365 $\mu\text{mol m}^{-2}$
		a_s	3.81 nm^2
		cmc	$\varphi = 5.92 \cdot 10^{-3}$
S ₉ EO ₂₂	Tropfen	Γ	0.10298 $\mu\text{mol m}^{-2}$
		a_s	16.13 nm^2
		cmc	$\varphi = 9.56 \cdot 10^{-3}$
	Matrix	Γ	0.2766 $\mu\text{mol m}^{-2}$
		a_s	6.00 nm^2
		cmc	$\varphi = 6.94 \cdot 10^{-3}$

Die resultierenden unterschiedlichen Werte für die Grenzflächenüberschußkonzentration und den Platzbedarf, der einem Additivmolekül zur Verfügung steht, je nachdem, ob dieses der Tropfen- oder der Matrixphase zugefügt wurde, belegen, dass es sich um Nicht-Gleichgewichtszustände handelt. Bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts müssten sich in beiden Fällen die gleichen Werte

ergeben. Die Werte für die Grenzflächenüberschußkonzentration liegen für beide Copolymere im Fall der Zugabe zur Matrixphase deutlich höher als bei Zugabe des Additivs zur Tropfenphase. Dies korrespondiert mit dem Befund, dass der Wert der Grenzflächenspannung für beide Copolymere bei Zugabe des Additivs zur Matrixphase niedriger ist als bei Zugabe zur Tropfenphase. Die Anreicherung des Additivs an der Grenzfläche ist im ersten Fall größer, daher sinkt σ stärker ab.

Je höher die Additivkonzentration in der Grenzfläche, desto weniger Platz kann ein einzelnes Additivmolekül einnehmen. Gemäß Gleichung 129 ist der Platz, der einem einzelnen Copolymermolekül an der Grenzfläche zur Verfügung steht, umgekehrt proportional zu Γ . Daher liegen die Werte für a_s im Fall der Zugabe zur Matrixphase deutlich unter denen für die Zugabe zur Tropfenphase.

Es gibt eine weitere Möglichkeit, den maximalen Platzbedarf eines Polymermoleküls (das Copolymermolekül liegt vollständig in der Grenzfläche) zu bestimmen. Die Fläche, die ein einzelnes Copolymermolekül einnimmt, kann mit Hilfe von Gleichung 130 abgeschätzt werden.

$$a_{\text{Copolymer}} = b^2 \cdot N_{\text{Additiv}} \quad (130)$$

Wählt man für die Länge eines Gitterplatzes b den Wert der Segmentlänge von Polyethylenoxid, 4.1 Angström, und setzt die Segmentzahl N_{Additiv} des S_9EO_{22} von 45 ein, so ergibt sich ein maximaler Platzbedarf von 7.56 nm^2 für ein S_9EO_{22} -Molekül. Die Segmentzahl von 45 für S_9EO_{22} bedeutet, dass die 9 Styroleinheiten 23 Ethylenoxideinheiten entsprechen.

Für $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$ liegen die Werte aufgrund der größeren Segmentzahl höher: N_{Additiv} beträgt 272 für $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$. Damit ergibt sich ein maximaler Platzbedarf von 45.7 nm^2 .

Werden die so abgeschätzten Flächen, die ein Copolymermolekül benötigt, der einem Additivmolekül an der Grenzfläche zur Verfügung stehenden Fläche (Tabelle 27) gegenübergestellt, so zeigt sich, dass einem $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$ -Molekül an der Grenzfläche weniger Platz zur Verfügung steht, als es maximal einnehmen kann. Die Triblockcopolymere müssen sich folglich sowohl bei der Zugabe zur Tropfen- als auch bei der Zugabe zur Matrixphase so anordnen, dass ihre Ketten die Grenzschicht kreuzen und in die Homopolymerphasen hineinragen.

Dem kurzkettenige Diblockcopolymer S_9EO_{22} steht an der Grenzfläche vergleichsweise viel Platz zur Verfügung. Im Fall der Zugabe zur Tropfenphase steht einer Kette etwa die doppelte Grenzfläche, die ein Molekül einnimmt, zur Verfügung. Die Grenzschicht ist in diesem Fall nicht vollständig mit Additivmolekülen belegt.

Vergleich mit Literaturwerten:

Die Größenordnung der erhaltenen Γ -Werte stimmt mit Literaturwerten für andere Homopolymer-Blockcopolymer-Systeme recht gut überein. In der folgenden Tabelle 28 sind die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Werte für die Systeme PEO / PPO / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ bzw. PEO / PPO / S₉EO₂₂ Literaturwerten für die Grenzflächenüberschußkonzentration gegenübergestellt:

Tab. 28. Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Werte für die Grenzflächenüberschußkonzentration für die Systeme PEO / PPO / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ bzw. PEO / PPO / S₉EO₂₂ mit Literaturwerten. Die Werte für das System Polybutadien / PS / S-Butadien (Anastasiadis et al.) wurden aus den Abbildungen abgelesen.

System	$\sigma_{\text{Homopolymere}}$	Reduktion durch das Copolymer um	Γ ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	Referenz
PEO / PPO / EO ₉₂ PO ₅₆ EO ₉₂	3.75 mN m ⁻¹	26% (Tr)	0.0928 (Tr)	
		49% (M)	0.4365 (M)	
PEO / PPO / S ₉ EO ₂₂	3.75 mN m ⁻¹	33% (Tr)	0.10298 (Tr)	
		69% (M)	0.2766 (M)	
PEO / PDMS /-DMS-EO-DMS	10.6 mN m ⁻¹	93%	1.87	Wagner ¹⁵⁴
Polybutadien / PS / S-Butadien	0.6 mN m ⁻¹	40%	0.052	Anastasiadis et al. ¹⁶⁵

Die Reduktion der Grenzflächenspannung ist korreliert mit dem Wert der Grenzflächenüberschußkonzentration. Je stärker das eingesetzte Additiv die Grenzflächenspannung herabsetzt, desto größer ist Γ .

7.3 Einfluss der Zusammensetzung des Copolymers auf σ

Um die Auswirkung unterschiedlicher Copolymerzusammensetzung auf die Fähigkeit des Additivs zur Reduktion der Grenzflächenspannung zu diskutieren, sollen drei Additivpaare miteinander verglichen werden. Aus den zur Verfügung stehenden Additiven wurden diese Paare so gewählt, daß sich je zwei Additive bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden, in ihren anderen Eigenschaften (Architektur, Kettenlänge) jedoch möglichst ähnlich sind.

- $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ und S_9EO_{22}
- $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$
- $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ und $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$

Das Additiv S_9EO_{22} fällt gegenüber den anderen untersuchten Additiven aus dem Rahmen, da es mit seinem Styrolblock eine dritte Monomerkomponente aufweist. Die in dieser Arbeit am intensivsten untersuchten Additive, $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ und S_9EO_{22} , sind gleichzeitig diejenigen, die sich am stärksten voneinander unterscheiden, und zwar bezüglich ihrer Zusammensetzung (sie bestehen aus den Monomereinheiten A und B bzw. A und C), ihrer Kettenlänge und ihrer Blockarchitektur (Triblock- bzw. Diblock-Copolymer), so dass bei diesem Copolymerpaar mehrere Parameter differieren. Der Vergleich ihrer Wirksamkeit erlaubt es daher nur begrenzt, Rückschlüsse auf den Einfluss der Zusammensetzung zu ziehen. Sie sollen jedoch trotz dieser Einschränkung gegenübergestellt werden, da sie besonders wirkungsvoll sind und σ bereits in geringen Konzentrationen stark reduzieren.

Die beiden anderen Additivpaare $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ sowie $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$, und $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ unterscheiden sich ausschließlich bezüglich ihrer Zusammensetzung; die Monomere, aus denen sie aufgebaut sind, ihre Kettenlänge und Blockanordnung sind identisch. Anhand dieser Copolymerpaare kann der Einfluss, den allein die Zusammensetzung und damit die Verträglichkeit mit den Homopolymeren ausübt, untersucht werden.

- *Vergleich der Additive $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ und S_9EO_{22}*

Zunächst soll ein Vergleich der Additive $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ und S_9EO_{22} bezüglich ihrer Fähigkeit, die Grenzflächenspannung zu reduzieren, vorgenommen werden. Beide Additive weisen mit den Homopolymeren, insbesondere mit Polypropylenoxid, nur eine begrenzte Verträglichkeit auf. Nach dem Konzept von Leibler¹¹⁹ zählt S_9EO_{22} zu der Gruppe der dry brushes, $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ zu der der wet brushes (vgl. Kapitel 3.3). In Abbildung 72 ist die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung beider Systeme im Vergleich dargestellt, die Additivkonzentration beträgt in jedem Fall 0.8 wt%.

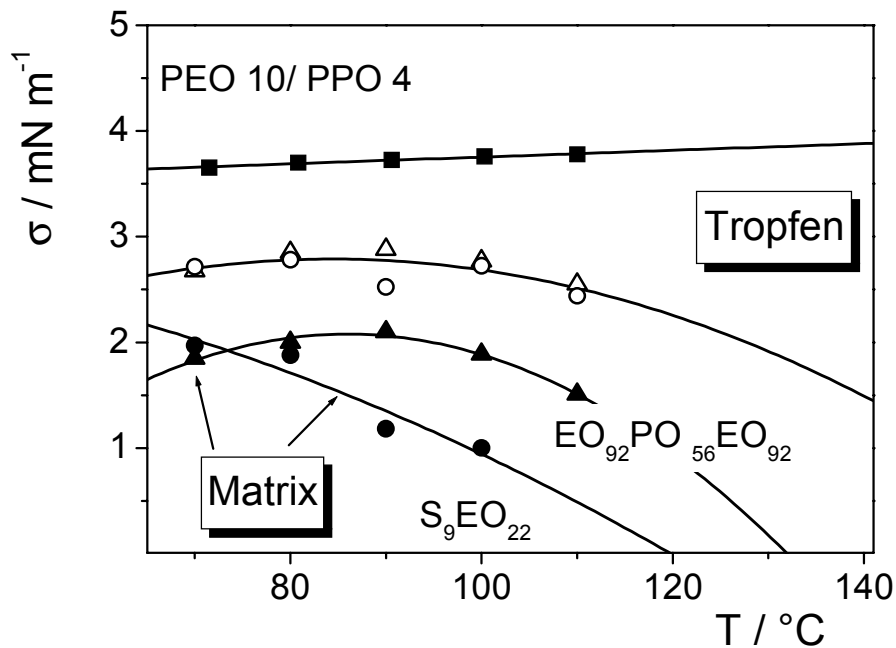


Abb. 72. Vergleich der Additive $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ (Dreiecke) und S_9EO_{22} (Kreise) bezüglich ihrer Wirksamkeit zur Reduktion der Grenzflächenspannung bei Zugabe entweder zur Tropfenphase (offene Symbole) oder zur Matrixphase (geschlossene Symbole). Die Additivkonzentration beträgt stets 0.8 wt%.

Die Additivkonzentration von 0.8 wt% liegt für beide Copolymere sowohl für den Fall der Zugabe zur Tropfenphase als auch für den Fall der Zugabe zur Matrixphase oberhalb der charakteristischen Additivkonzentration (vgl. Abbildung 40 und Tabelle 11 für $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ sowie Abbildung 56 und Tabelle 8 für S_9EO_{22}). Die Wirksamkeit der Additive $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ und S_9EO_{22} ist im Fall der Zugabe zur Tropfenphase vergleichbar, während S_9EO_{22} im Fall der Zugabe zur Matrixphase oberhalb von 80 °C eine noch stärkere Herabsetzung von σ hervorruft als $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$.

Werden diese Daten mit den Werten der Grenzflächenspannung für die binären Systeme PPO 4 / S_9EO_{22} und PPO 4 / $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ sowie mit denen für den Fall, dass $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ *beiden* Phasen in der Konzentration von 0.8 wt% zugefügt wurde, verglichen (vgl. Abbildung 43 und Abbildung 55), so zeigt sich, dass für das $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ die Grenzflächenspannung bei Zugabe zur Matrixphase deutlich oberhalb des Werte für die Zugabe zu beiden Phasen liegt. Diese Werte liegen ihrerseits oberhalb der Werte für das binäre System PPO 4 / $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$. Für S_9EO_{22} hingegen fallen die Werte im Fall der Zugabe zur Matrixphase schon fast auf diejenigen der Grenzflächenspannung des binären Systems PPO 4 / S_9EO_{22} ab. Daraus lässt sich schließen, dass für S_9EO_{22} die Grenzfläche bereits bei einer Additivkonzentration von nur 0.8 wt% in der Matrixphase nahezu vollständig gesättigt ist.

In der folgenden Tabelle 29 sind die charakteristischen Parameter der Kurvenanpassung nach Tang und Huang für beide Systeme bei $T = 100^\circ\text{C}$ zusammengestellt. Sie korrespondieren zu den in den Abbildungen 40 und 56 gezeigten Daten.

Tab. 29. Vergleich der charakteristischen Parameter der Kurvenanpassung nach Tang und Huang für die Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ bzw. PEO10 / PPO4 / S₉EO₂₂ bei 100°C bei Zugabe des Additivs entweder zur Tropfenphase oder zur Matrixphase.

	PEO 10 / PPO 4 / EO ₉₂ PO ₅₆ EO ₉₂	PEO10 / PPO4 / S ₉ EO ₂₂
Zugabe zur Tropfenphase	$\sigma_{sat} = 2.79 \text{ mN m}^{-1}$	$\sigma_{sat} = 2.52 \text{ mN m}^{-1}$
	$w_{char} = 0.25 \text{ wt}\%$	$w_{char} = 0.19 \text{ wt}\%$
Zugabe zur Matrixphase	$\sigma_{sat} = 1.92 \text{ mN m}^{-1}$	$\sigma_{sat} = 1.18 \text{ mN m}^{-1}$
	$w_{char} = 0.26 \text{ wt}\%$	$w_{char} = 0.27 \text{ wt}\%$

Liegt das Copolymer in der Tropfenphase vor, so sind sowohl die Sättigungswerte der Grenzflächenspannung als auch die charakteristischen Additivkonzentrationen für beide Additive vergleichbar.

Wie die σ -Werte für eine Additivkonzentration von 0.8 wt%, so unterscheiden sich auch die in Tabelle 29 zusammengestellten systemspezifischen Parameter im Fall der Zugabe des Additivs zur Matrixphase. Der Sättigungswert der Grenzflächenspannung liegt für S₉EO₂₂ mit 1.18 mN m^{-1} (das entspricht einer Absenkung von 68.4 % gegenüber dem binären System PEO / PPO) deutlich unter dem Wert von 1.92 mN m^{-1} (dies entspricht einer Reduktion um 48.8 % gegenüber dem Wert der Grenzflächenspannung zwischen den Homopolymeren) für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂.

Alle experimentellen Daten zeigen übereinstimmend, dass die Zugabe von S₉EO₂₂ zur Matrixphase Polypropylenoxid bereits in sehr geringen Konzentrationen die Grenzfläche mit Additivmolekülen sättigt und die Grenzflächenspannung drastisch reduziert.

- Vergleich der Additive $EO_5PO_{26}EO_5$ und $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$

Anhand des Vergleichs der Copolymere $EO_5PO_{26}EO_5$ und $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ soll der Einfluss des Verhältnisses der Monomere auf die Wirksamkeit eines Additivs zur Reduktion der Grenzflächenspannung bei identischer Blockarchitektur und vergleichbarer Kettenlänge diskutiert werden.

$EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ ist sowohl mit PEO als auch mit PPO bei 100 °C vollständig mischbar, $EO_5PO_{26}EO_5$ ist hingegen nur mit PPO vollständig mischbar, Mischungen mit PEO sind nur in Konzentrationen unterhalb von etwa 3 wt% homogen. Aufgrund des höheren Ethylenoxidanteils des $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ liegt die Trübungskurve für ternäre Systeme bei diesem Additiv für Polypropylenoxidkonzentrationen oberhalb eines Gewichtsbruches von $w_{PPO} = 0.5$ ganz dicht an der Achse des binären Subsystems PPO 4 / $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$, während im Fall des $EO_5PO_{26}EO_5$ ein schmaler homogener Bereich, parallel zur Achse des binären Systems PPO 4 / $EO_5PO_{26}EO_5$, im ternären Phasendiagramm existiert (vgl. Phasendiagramme Abbildung 22 und Abbildung 24).

Abbildung 73 zeigt die Grenzflächenspannung für verschiedene Konzentrationen beider Copolymere bei Zugabe zur Tropfenphase (PEO):

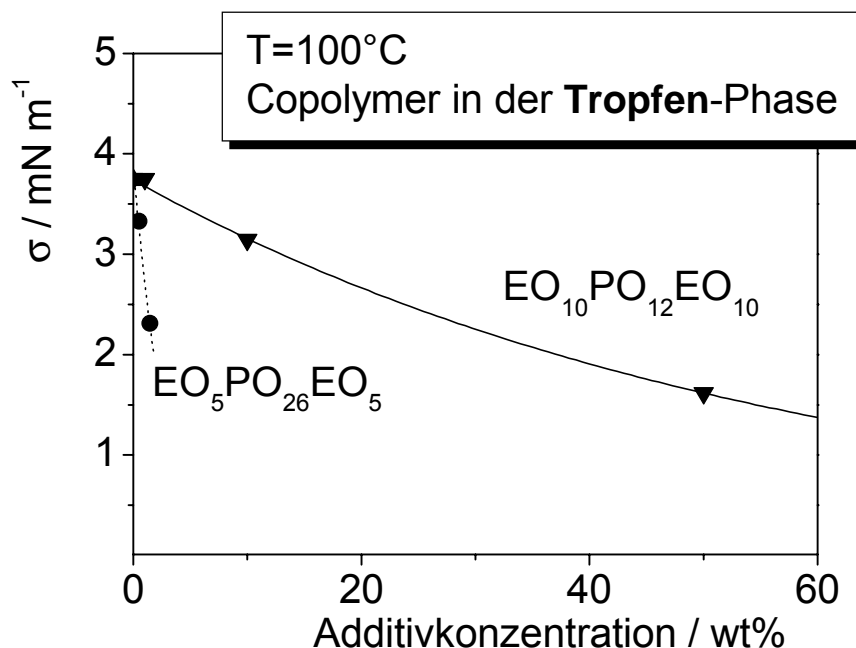


Abb. 73. Vergleich der Grenzflächenspannung der Systeme PEO 10 / PPO 4 / $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ (Dreiecke) und PEO 10 / PPO 4 / $EO_5PO_{26}EO_5$ (Kreise) bei Zugabe des Additivs zur Tropfenphase (PEO). Die eingezeichneten Graphen dienen lediglich der Blickführung. Eine Kurvenanpassung nach Tang-Huang war aufgrund der geringen Zahl der Messwerte sowie des flachen Abfalls der Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ nicht möglich.

Qualitativ lässt sich sagen, dass bei der Zugabe des Additivs zur Tropfenphase das Copolymer mit dem geringeren Ethylenoxidanteil, $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$, die Grenzflächenspannung stärker reduziert als $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$. Eine Kurvenanpassung nach Tang und Huang ist hier nicht möglich, da zu wenige Messpunkte vorliegen und im Fall des $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ der Kurvenverlauf zu flach ist. Um quantitative Aussagen zur Wirksamkeit der Additive machen zu können – beispielsweise anhand der charakteristischen Additivkonzentration und des Sättigungswertes der Grenzflächenspannung - müsste die Grenzflächenspannung für weitere Copolymerkonzentrationen experimentell ermittelt werden.

Eine analoge Auftragung für die Zugabe des Additivs zur Matrixphase (PPO) ist in Abbildung 74 dargestellt:

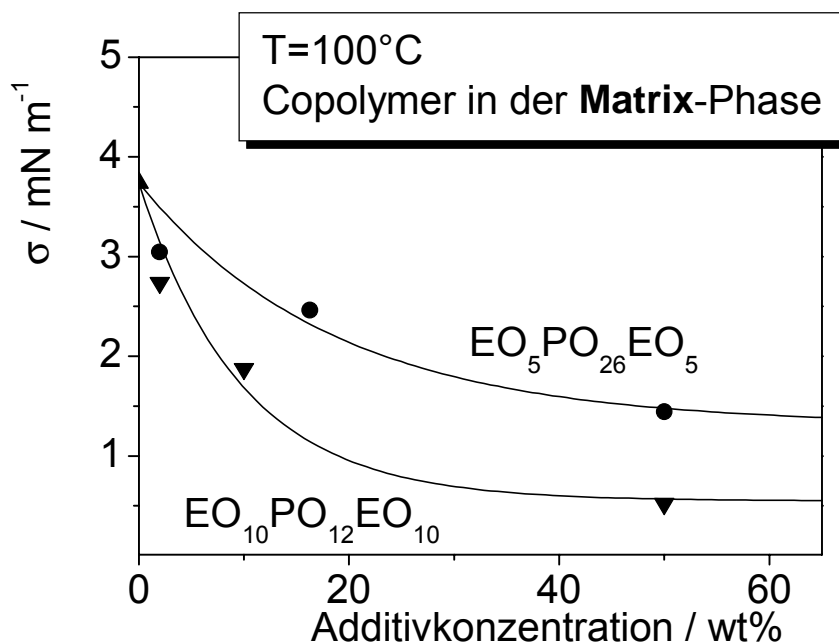


Abb. 74. Vergleich der Grenzflächenspannung der Systeme PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ (Dreiecke) und PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ (Kreise) bei Zugabe des Additivs zur Matrixphase (PPO). Die Kurvenanpassung erfolgte nach Tang-Huang.

Im Fall der Zugabe der A-B-A Copolymere (A steht für EO - Monomereinheiten, B kennzeichnet PO - Monomereinheiten) zur Matrixphase, ist die Wirksamkeit der Additive genau umgekehrt. Das Copolymer mit dem höheren Ethylenoxidanteil, $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$, setzt σ stärker herab als $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$.

Der Sättigungswert der Grenzflächenspannung σ_{sat} liegt hierbei für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ bei 0.55 mN m^{-1} und für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ bei 1.32 mN m^{-1} . Die charakteristischen Parameter der Systeme PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengestellt.

Das Additiv $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ ist mit PPO besser verträglich und hat folglich eine weniger starke Triebkraft, sich an die Grenzfläche anzulagern. Die Grenzflächenspannung ist daher im Fall der Zugabe des $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ zur Matrixphase höher als bei Zusatz der gleichen Konzentration des Additivs $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$, welches aufgrund seiner geringeren Verträglichkeit mit PPO eher bestrebt ist, an die Grenzfläche zu wandern.

Der Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ zeigt, dass σ durch kleine Additivkonzentrationen am stärksten reduziert wird, wenn $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ dem Polyethylenoxid zugefügt wird. Mit PEO ist $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ nur in kleinen Konzentrationen mischbar. $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ hat daher eine ausgeprägte Tendenz zur Grenzfläche zu wandern und reduziert folglich σ in stärkerem Maße als ein entsprechender Zusatz des Additivs $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$.

Offenbar ist ein Additiv immer dann gut dazu geeignet, die Grenzflächenspannung herabzusetzen, wenn es mit dem Homopolymer, dem es zugesetzt wurde, nur begrenzt mischbar ist.

- *Vergleich der Additive $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ und $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$*

Ein Vergleich des Einflusses von zwei B-A-B Blockcopolymeren mit unterschiedlichem Ethylenoxidanteil, $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ und $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$, auf die Grenzflächenspannung läßt ebenfalls Rückschlüsse auf die Bedeutung des Monomerverhältnisses für die Fähigkeit eines Additivs, die Grenzflächenspannung zu reduzieren, zu.

Die Messungen der Grenzflächenspannung wurden wiederum für verschiedene Copolymerkonzentrationen durchgeführt, wobei jeweils eines der Copolymere entweder der Tropfenphase oder der Matrixphase zugefügt wurde. Abbildung 75 zeigt die Grenzflächenspannung bei 100 °C bei Zugabe des Additivs zur Tropfenphase (PEO).

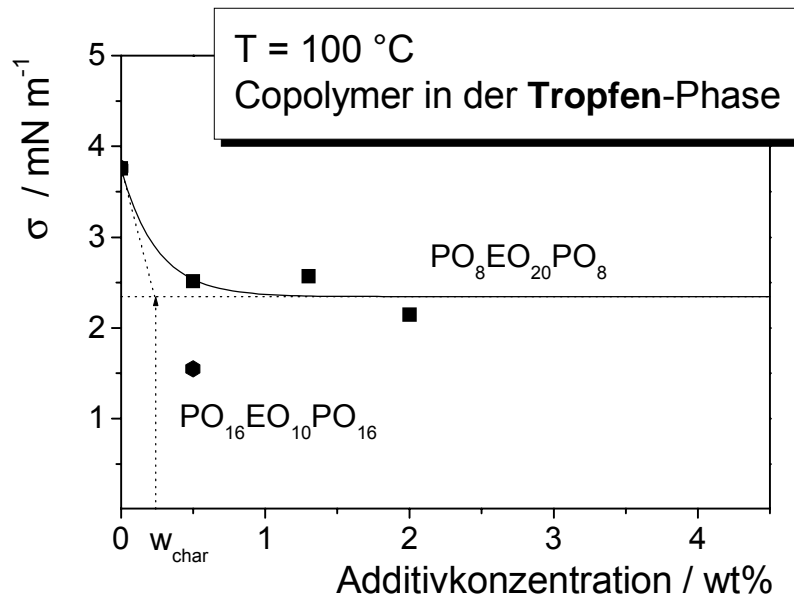


Abb. 75. Grenzflächenspannung für $T = 100^\circ\text{C}$ bei Zugabe des Additivs $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ (Sechseck) bzw. $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ (Quadrate) zur Tropfenphase (PEO).

Beide Copolymere des Typs PO-block-EO-block-PO setzen die Grenzflächenspannung bei Zugabe zum Polyethylenoxid schon in kleinen Additivkonzentrationen deutlich herab. Um gesicherte Angaben über die Wirksamkeit der B-A-B Copolymere bei Zugabe zur Tropfenphase machen zu können, müssten weitere Messungen mit unterschiedlichen $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ -Konzentrationen in der Polyethylenoxidphase durchgeführt werden. Für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ kann die Konzentrationsabhängigkeit mit dem Modell von Tang und Huang angefüttet werden. Die charakteristischen Parameter für den Zusatz von $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ zum PEO finden sich in Tabelle 14 .

Die in Abbildung 75 gezeigten Ergebnisse lassen jedoch zumindest die Vermutung zu, dass $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ bei Zugabe zur Tropfenphase die Grenzflächenspannung stärker herabsetzt als dies durch $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ bei vergleichbarer Additivkonzentration bewirkt wird. Der Vergleich der Messwerte für den Zusatz von 0.5 wt% des jeweiligen Additivs zeigt, dass $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ in kleinen Konzentrationen die Grenzflächenspannung wirkungsvoller reduziert als $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$. Bei einer Copolymerkonzentration von 0.5 wt% beträgt die Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ bei 2.51 mN m^{-1} , das entspricht einer Reduktion der Grenzflächenspannung gegenüber dem System der Homopolymere um 33%. Der entsprechende Wert für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ liegt hingegen bei nur 1.55 mN m^{-1} . Dies bedeutet eine Herabsetzung von σ um 58.6% gegenüber dem Wert des Systems PEO / PPO.

Das B-A-B Copolymer mit dem niedrigeren Ethylenoxidanteil, $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$, welches die Grenzflächenspannung stärker herabsetzt, ist aufgrund seines geringen Ethylenoxidanteils mit der Tropfenphase (Polyethylenoxid) weniger verträglich als $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ (vgl. Phasendiagramme Abbildung 23 und Abbildung 25). Da sich $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ nur in geringen Konzentrationen in PEO löst, ist die Triebkraft zur Anlagerung an der Grenzfläche bei Zugabe dieses Additivs ausgeprägter als bei einer vergleichbaren Konzentration von $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$. Der Zusatz von $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ zum PEO führt daher zu einer stärkeren Reduzierung von σ .

Abbildung 76 stellt σ in Abhängigkeit von der Konzentration dar, wobei diesmal das Copolymer in der Matrixphase vorliegt.

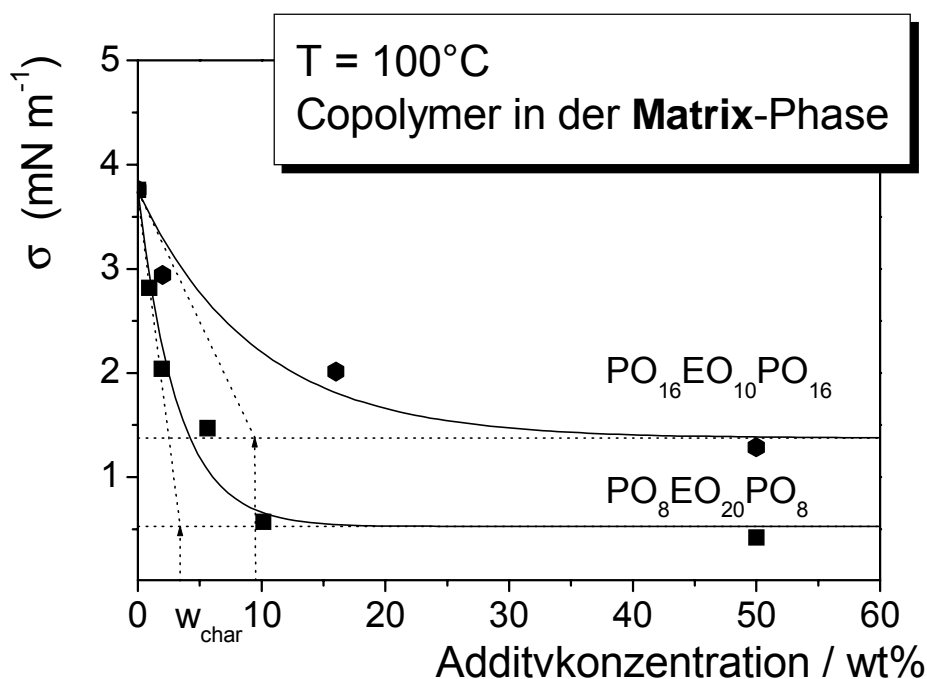


Abb. 76. Grenzflächenspannung für $T = 100^\circ\text{C}$ bei Zugabe des Additivs $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$, bzw. $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ zur Matrixphase (PPO).

Bei Zugabe dieser Additive zur Matrixphase (Abbildung 76) verhält es sich genau umgekehrt als im Fall der Additivzugabe zur Tropfenphase: $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ reduziert die Grenzflächenspannung stärker als eine vergleichbare $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ -Konzentration. Das ethylenoxidreichere $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ ist mit der Matrixphase Polypropylenoxid weniger gut mischbar als $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ (vgl. Phasendiagramme Abbildung 23 und Abbildung 25). Daher wandert $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ bevorzugt zur Grenzfläche und führt so zur stärkeren Herabsetzung von σ .

Wird das Verhalten der beiden Copolymere bei Zugabe zu der Phase, in der sie sich jeweils besser lösen (d.h., $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ in PPO bzw. $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ in PEO), verglichen, so fällt auf, dass die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Additivkonzentration bei Zugabe des $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ zum Polypropylenoxid einen sehr flachen Abfall zeigt. Der charakteristische Wert der Additivkonzentration, w_{char} , liegt für dieses System bei 9.46 wt%. Vergleicht man diesen Wert mit dem für $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ in Polyethylenoxid, so zeigt sich, dass die charakteristische Additivkonzentration für $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ bei einem deutlich höheren Wert liegt ($w_{\text{char}} = 9.46$ wt% für $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ in PPO gegenüber $w_{\text{char}} = 0.25$ wt% bei $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ in PEO), währenddessen der Sättigungswert der Grenzflächenspannung, σ_{sat} , für das Additiv $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ mit 2.35 mN m^{-1} deutlich über dem für das Copolymer $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ in PPO liegt. Dieser Wert beträgt $\sigma_{\text{sat}} = 1.37 \text{ mN m}^{-1}$. Dieser experimentelle Befund ist überraschend. Vermutlich liegen folgende Ursachen zugrunde. Zunächst ist festzustellen, dass beim Vergleich der Messungen der Grenzflächenspannung für die beiden Systeme ($\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ in PEO gegen reines PPO bzw. reines PEO gegen $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ in PPO) stationäre Zustände vorliegen und dass völlig unterschiedliche Konzentrationsbereiche untersucht wurden. $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ ist in PEO nur begrenzt löslich und setzt σ in kleinen Konzentrationen (bis zu 2 wt%) merklich herab, während $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ mit PPO vollständig mischbar ist und erst in hohen Konzentrationen die Grenzflächenspannung deutlich erniedrigt. Der Zusatz großer Konzentrationen $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ zu PPO (bis zu 50 wt%) beeinflusst einerseits die Viskosität der Matrixphase und damit die Einstellung des stationären Zustands stark, andererseits setzt eine hohe Additivkonzentration aufgrund der Copolymerzusammensetzung die Differenz der Brechungsindices zwischen Tropfen- und Matrixphase stark herab. Dadurch wird es schwieriger, den Tropfen bei der Messung auszuleuchten, und der experimentelle Fehler nimmt zu.

In der folgenden Tabelle sind die charakteristischen Größen für $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ bzw. $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ als Additiv sowie die Reduktion der Grenzflächenspannung gegenüber dem binären System der Homopolymere bei Additivzugabe entweder zur Tropfen- oder zur Matrixphase zusammengestellt.

Tab. 30. Vergleich der charakteristischen Parameter der Kurvenanpassung nach Tang und Huang für die Systeme PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆ bzw. PEO₁₀ / PPO₄ / PO₈EO₂₀PO₈ bei Zugabe des Additivs entweder zur Tropfenphase oder zur Matrixphase bei T = 100 °C. Weiterhin ist die prozentuale Reduktion der Grenzflächenspannung bei σ_{sat} angegeben, bezogen auf den Wert des binären Systems PEO 10 / PPO 4.

	PEO 10 / PPO 4 / PO ₁₆ EO ₁₀ PO ₁₆	PEO ₁₀ / PPO ₄ / PO ₈ EO ₂₀ PO ₈
Zugabe zur Tropfenphase (PEO)	-	$\sigma_{sat} = 2.35 \text{ mN m}^{-1}$ Reduktion um 37.3%
	-	$w_{char} = 0.25 \text{ wt}\%$
Zugabe zur Matrixphase (PPO)	$\sigma_{sat} = 1.37 \text{ mN m}^{-1}$ Reduktion um 63.4%	$\sigma_{sat} = 0.53 \text{ mN m}^{-1}$ Reduktion um 86%
	$w_{char} = 9.46 \text{ wt}\%$	$w_{char} = 3.17 \text{ wt}\%$

Sowohl bei Zugabe zur Tropfenphase als auch bei Addition zur Matrixphase ist das jeweils mit diesem Homopolymer unverträglichere Copolymer wirksamer und setzt σ stärker herab, als es das Copolymer mit dem höheren Monomeranteil der Homopolymerkomponente vermag. Dieses Verhalten deutet wiederum darauf hin, dass die Unverträglichkeit eines Additivs mit der Homopolymerkomponente, zu der es zugefügt wurde, eine wesentliche Triebkraft für die Anlagerung des Copolymers an der Grenzfläche und damit der Reduktion der Grenzflächenspannung darstellt.

Für eine möglichst weitreichende Reduktion der Grenzflächenspannung erweist es sich offenbar als besonders günstig, ein Additiv auszuwählen, welches nur einen geringen Monomeranteil der Komponente aufweist, aus der das Homopolymer besteht, dem es zugesetzt werden soll. Ein solches Additiv weist aufgrund seiner relativen Unverträglichkeit mit dem Homopolymer eine große Triebkraft aus, an die Grenzfläche zu wandern und sich dort anzulagern, wodurch eine Herabsetzung von σ hervorgerufen wird.

7.4 Einfluss der Copolymerarchitektur (Anordnung der Monomere) auf σ

In diesem Kapitel soll die Bedeutung der Copolymerarchitektur von Compatibilizern untersucht werden, indem der Einfluss von Copolymeren auf die Grenzflächenspannung verglichen wird, die sich bei ähnlicher Zusammensetzung (Monomerverhältnis) und Kettenlänge durch die Anordnung der Monomere unterscheiden. Diskutiert werden folgende Systeme:

- PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅ und PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆
- PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ und PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈
- PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ und PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄

In diesem Unterkapitel geht es also um die Frage, ob ein Triblockcopolymer des Typs A-B-A eine grundsätzlich andere Wirkung entfaltet als eines mit dem molekularen Aufbau B-A-B bzw. ein statistisches Copolymer A-ran-B. Gegenübergestellt werden hierzu die Paare der kurz-kettigen Additive sowie das langkettige Triblockcopolymer EO₉₂PO₅₆EO₉₂ mit dem statistischen Copolymer EO₃₄₈-ran-PO₇₄.

- *Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅ und PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆*

Zunächst sollen die Blockcopolymeren mit dem niedrigeren Ethylenoxidanteil, EO₅PO₂₆EO₅ und PO₁₆EO₁₀PO₁₆, bezüglich ihrer Wirksamkeit bei der Reduktion der Grenzflächenspannung untersucht werden. Für diese Copolymeren wurde σ nur exemplarisch für einige Konzentrationen bestimmt, so dass eine Anpassung nach Tang und Huang bzw. Langmuir-analog nicht möglich war. Bei den in Abbildung 77 gezeigten Messungen der Grenzflächenspannung betrug die Copolymerkonzentration jeweils 0.5 wt% in der Tropfenphase. Aufgetragen wird die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung, wobei je eines der Copolymeren der Tropfenphase zugefügt wurde.

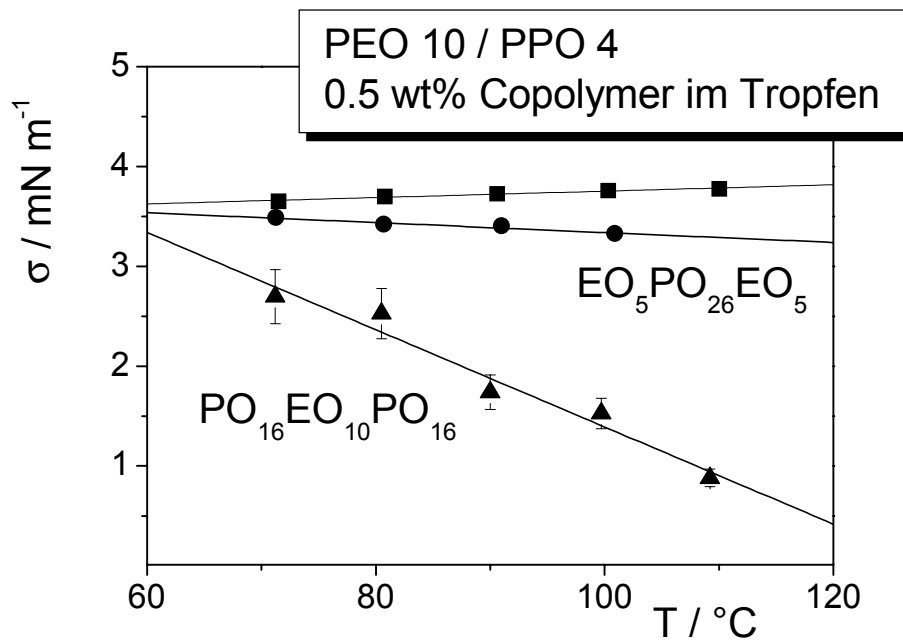


Abb. 77. Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅ (Kreise) und PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆ (Dreiecke) bei Zugabe von jeweils 0.5 wt% Additiv zur Tropfenphase in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abbildung 77 zeigt, dass die Grenzflächenspannung bei einer geringen Konzentrationen von 0.5 wt% Additiv durch den Zusatz des B-A-B-Blockcopolymeres PO₁₆EO₁₀PO₁₆ zum Polyethylenoxid (Tropfenphase) stärker herabgesetzt wird, als dies durch den analogen Zusatz von EO₅PO₂₆EO₅, dem entsprechenden Additiv, das ein vergleichbares Monomerverhältnis jedoch A-B-A-Architektur aufweist, der Fall ist. PO₁₆EO₁₀PO₁₆ hat einen Ethylenoxidanteil von 20%, zudem befindet sich der Ethylenoxidblock in der Mitte, so dass die Wechselwirkungen zwischen dem Additiv PO₁₆EO₁₀PO₁₆ und dem Homopolymer PEO sehr ungünstig sind. Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆ (Abbildung 25). PO₁₆EO₁₀PO₁₆ ist nur bis zu einem Anteil von maximal 3 wt% mit Polyethylenoxid homogen mischbar. Daraus resultiert eine große Triebkraft für das PO₁₆EO₁₀PO₁₆, aus der Raumphase an die Grenzfläche zu wandern und sich dort anzulagern. Die Migration des PO₁₆EO₁₀PO₁₆ zur Grenzfläche hat die Herabsetzung der Grenzflächenspannung zur Folge.

Zur weiteren Überprüfung dieser Vermutung wären Experimente mit zwei Additiven, die mit Polypropylenoxid ein gerade komplementäres System bilden, d.h. ein Monomerverhältnis von ca. 80% Ethylenoxid und ca. 20% Propylenoxid sowie die Architektur A-B-A bzw. B-A-B besitzen, wegweisend. Die Hypothese, dass die Verträglichkeit des Additivs mit der Bulkphase ausschlaggebend für seine Anlagerungsbereitschaft an der Grenzfläche ist, würde erhärtet durch Ergebnisse, die

eine stärkere Herabsetzung der Grenzflächenspannung bei Zusatz des A-B-A-Blockcopolymer mit 80% Ethylenoxidanteil zur Matrixphase Polypropylenoxid zeigen, als bei Verwendung des B-A-B-Blockcopolymer (ebenfalls 80% Ethylenoxidanteil). In diesem Fall wäre das A-B-A-Blockcopolymer aufgrund seiner Zusammensetzung und den Ethylenoxidblöcken an den Kettenenden extrem unverträglich mit dem die Matrixphase bildenden Polypropylenoxid und würde sich daher bevorzugt an der Grenzfläche anreichern.

In der folgenden Auftragung ist der Vergleich der Grenzflächenspannung für die Copolymere $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die Additivkonzentrationen 0.5 wt% und 50 wt% bei Zusatz eines der Copolymere zur Matrixphase Polypropylenoxid dargestellt.

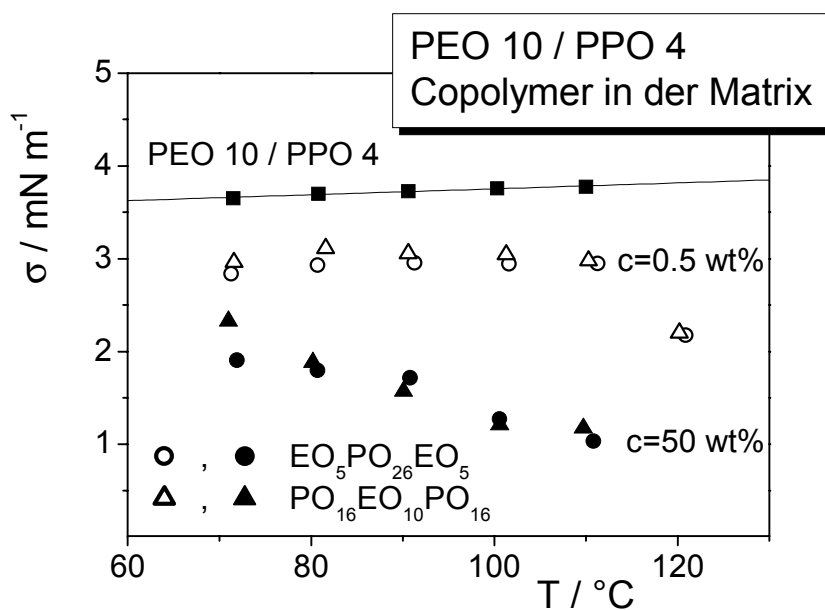


Abb. 78. Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ (Kreise) und PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ (Dreiecke) bei der Zugabe des Additiv zur Matrixphase (PPO). Die Additivkonzentration betrug 0.5 wt% (offene Symbole) bzw. 50 wt% (geschlossene Symbole).

Abbildung 78 zeigt, dass für Additive mit hohem Propylenoxidanteil, $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$, bei Zusatz zur Matrixphase PPO keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Herabsetzung der Grenzflächenspannung zu beobachten sind. Im Rahmen des Fehlers liegen die Grenzflächenspannungen bei konstanten Additivkonzentrationen unabhängig von der Blockanordnung des Additivs bei vergleichbaren Werten. Wie aus den Phasendiagrammen der Systeme PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ (Abbildung 24) und PEO 10 / PPO 4 / $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ (Abbildung 25) hervorgeht, sind beide Additive aufgrund ihres Monomerverhältnisses komplett mit dem Polypropylenoxid mischbar, mit Polyethylenoxid hingegen nur bei sehr niedrigen Copolymerkonzentrationen.

Die Architektur des Additivs hat im Fall der unsymmetrischen Zusammensetzung des Copolymers bei Zugabe zu dem Homopolymer, dessen Monomer es im Überschuß enthält, gegenüber der Zusammensetzung nur einen untergeordneten Einfluss. Die in Abbildung 77 und Abbildung 78 gezeigten Ergebnisse lassen vermuten, dass der Einfluss der Architektur von Copolymeren gerade dann groß ist, wenn das Additiv stark unterschiedliche Anteile der Monomerkomponenten aufweist und das Additiv dem Homopolymer zugesetzt wird, dessen Monomere es im Unterschluß enthält. Im Fall der Zugabe des Copolymers zum Homopolymer, dessen Monomere es im Überschuß enthält, ist die Verträglichkeit zwischen Homopolymer und Additiv aufgrund der Copolymerzusammensetzung so groß, dass die Copolymerarchitektur die Anlagerungstendenz an der Grenzfläche und damit die Reduktion der Grenzflächenspannung nicht wesentlich beeinflusst.

- *Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ und PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈*

Verglichen werden nun die kurzkettigen Triblockcopolymeren mit dem höheren Ethylenoxidanteil EO₁₀PO₁₂EO₁₀ und PO₈EO₂₀PO₈, wobei jeweils eines der Additive entweder der Tropfenphase oder der Matrixphase zugefügt wurde. Abbildung 79 zeigt die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Additivkonzentration bei Zugabe des Copolymers zu der Tropfenphase. Die analoge Auftragung für die Additivzugabe zur Matrixphase ist in Abbildung 80 dargestellt.

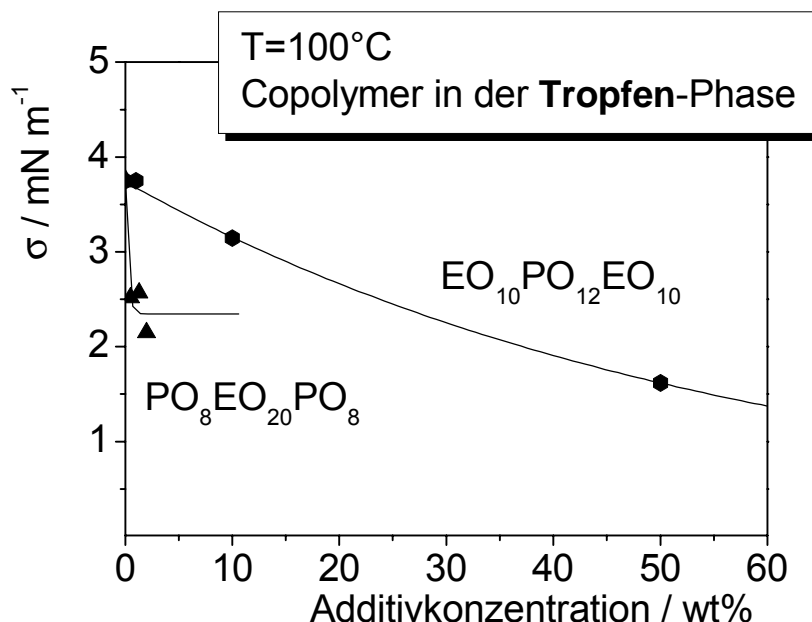


Abb. 79. Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ (Sechsecke) und PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈ (Dreiecke) bei Zugabe des Copolymers zur Tropfenphase Polyethylenoxid bei T = 100 °C.

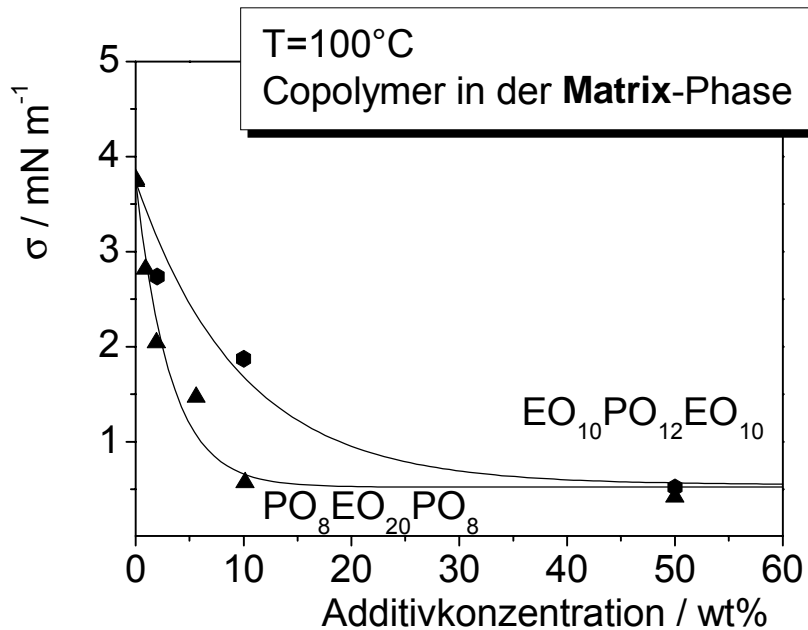


Abb. 80. Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀ (Sechsecke) und PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈ (Dreiecke) bei Zugabe des Copolymers zur Matrixphase Polypropylenoxid bei T = 100 °C.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass beim Vergleich der Wirksamkeit der Copolymere EO₁₀PO₁₂EO₁₀ und PO₈EO₂₀PO₈ sowohl für die Zugabe zur Tropfenphase als auch für die Zugabe zur Matrixphase das Triblockcopolymer mit der Blockanordnung B-A-B zumindest für geringe Additivkonzentrationen die Grenzflächenspannung stärker reduziert als das komplementär aufgebaute A-B-A Copolymer. Dieser Effekt ist bei Zugabe zum Polyethylenoxid deutlich stärker ausgeprägt. Für den Fall, dass das Additiv der Matrixphase PPO zugefügt wurde, ist der Unterschied in der Reduktion der Grenzflächenspannung für Additivkonzentrationen unterhalb von etwa 10 wt% ersichtlich. PO₈EO₂₀PO₈ setzt σ dann stärker herab als EO₁₀PO₁₂EO₁₀. Die Werte für σ_{satt} sind im Rahmen des Fehlers identisch.

Beide Copolymere enthalten die Monomerkomponenten zu annähernd gleichen Anteilen (knapp 60 wt% Ethylenoxid) und die binären Systeme Copolymer / Homopolymer sind sowohl mit PEO als auch mit PPO über den gesamten Konzentrationsbereich homogen mischbar. (vgl. die Phasendiagramme der Systeme PEO / PPO / EO₁₀PO₁₂EO₁₀, Abbildung 22, bzw. PEO / PPO / PO₈EO₂₀PO₈, Abbildung 23). Unter diesen Bedingungen könnte die Copolymerarchitektur einen Einfluss auf die Fähigkeit eines Copolymers ausüben, σ wirkungsvoll zu reduzieren. Aus Messungen der Grenzflächenspannung am System PEO/PDMS ist bekannt, dass die Blockanordnung eines Copolymers einen Einfluss darauf hat, wie stark σ bei Zusatz einer bestimmten Konzentration des Additivs zu einem der Homopolymere reduziert wird¹⁵⁴. Zur Tropfenphase PEO wurden jeweils 2 wt% Copolymer zugesetzt. Im Fall des

B-A-B- Triblockcopolymer $\text{DMS}_{32}\text{EO}_{77}\text{DMS}_{32}$ wurde σ von 10.5 mN m^{-1} (Wert der Homopolymere) auf 1 mN m^{-1} herabgesetzt. Die gleiche Konzentration des Additivs $\text{EO}_{52}\text{DMS}_{70}\text{EO}_{52}$ (A-B-A) senkte den Wert der Grenzflächenspannung lediglich auf 2.5 mN m^{-1} herab. Zur Erklärung des Befundes wurde angeführt, die im Fall des $\text{EO}_{52}\text{DMS}_{70}\text{EO}_{52}$ „außen“ liegenden Ethylenoxidblöcke verursachten eine geringere Triebkraft des Additivs, sich an der Grenzfläche anzulagern, so dass der Einsatz der gleichen Konzentration des B-A-B Copolymers einen größeren Effekt auf σ hat.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse überraschen jedoch insofern, als bei dem Vergleich zweier Copolymere A-B-A und B-A-B mit einer Zusammensetzung von annähernd 50 wt% jeder Monomerkomponente zu erwarten wäre, dass sich im Fall der Zugabe zur Homopolymerkomponente A (hier PEO) das Copolymer mit dem Aufbau B-A-B aufgrund der ungünstigen Wechselwirkungen der endständigen B-Blöcke zum Homopolymer A als besonders wirkungsvoll erweist, während im Fall der Zugabe zum Homopolymer B (hier PPO) das Additiv mit der Anordnung A-B-A günstiger ist. Dieses Verhalten wird jedoch durch die bisherigen Messungen nicht bestätigt. Vielmehr setzt das Additiv $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ σ auch bei der Zugabe zum PPO bei gleicher Konzentration stärker herab als $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$. Auch wenn der Unterschied zwischen den Additiven bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung in diesem Fall weniger stark ausgeprägt ist als bei der Zugabe zum PEO, erweist sich $\text{PO}_8\text{EO}_{20}\text{PO}_8$ auch hier als das σ stärker herabsetzende Additiv. Bei der Interpretation dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass jeweils nur vergleichsweise wenige Additivkonzentrationen untersucht wurden und zudem das Copolymer bis zu hohen Konzentrationen zugefügt wurde. Die dadurch verursachte Änderung der Viskosität der Matrixphase beeinflusst die Einstellung des stationären Zustandes. Weiterhin nimmt die Differenz der Brechungsindices zwischen Tropfen- und Matrixphase aufgrund der Zusammensetzung der Additive bei hohen Copolymerkonzentrationen ab, so dass die Ausleuchtung des Tropfens schwieriger wird und der experimentelle Fehler zunimmt.

- *Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ und PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$*

Im letzten Abschnitt dieses Unterkapitels soll der Einfluss zweier Additive auf die Grenzflächenspannung untersucht werden, die sich in ihrer Struktur grundlegend voneinander unterscheiden. Verglichen werden die Wirkung eines Triblockcopolymer, $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$, und die des statistischen Copolymer, $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$, auf die Grenzflächenspannung. Die Copolymere sind bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihrer Kettenlänge ähnlich, jedoch nicht identisch. Das statistische Copolymer weist ein höheres Molekulargewicht und einen höheren Ethylenoxidanteil als das Triblockcopolymer auf. Betrachtet man die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung in der Anpassung nach Tang und Huang, so ergibt sich die folgende Darstellung bei Zugabe je eines Additivs zur Tropfenphase PEO:

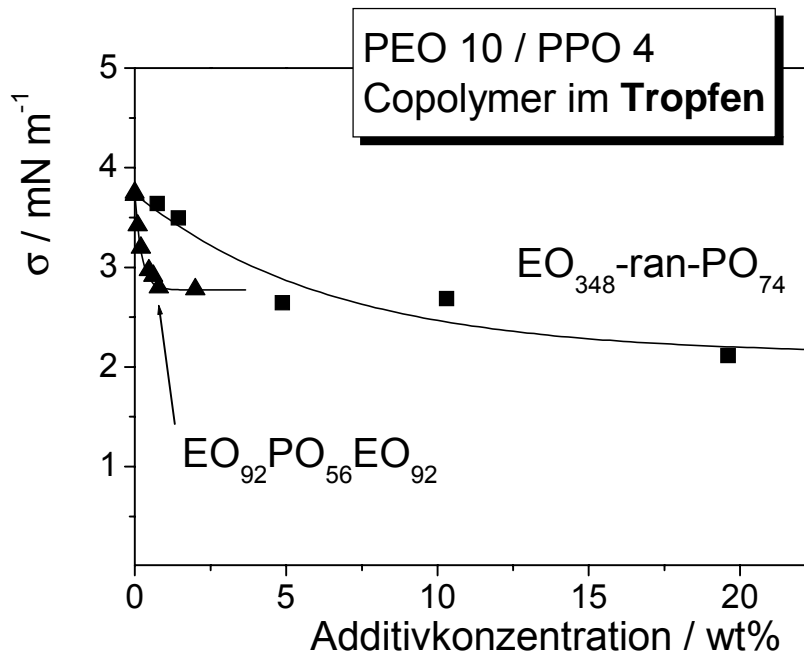


Abb. 81. Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung der Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ und PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ bei Zugabe des Copolymer zur Tropfenphase bei einer Temperatur von 100 °C. Die Kurvenanpassung erfolgte nach Tang-Huang.

Abbildung 81 zeigt, dass EO₉₂PO₅₆EO₉₂ bereits im Bereich sehr geringer Konzentrationen von weniger als 2 wt% in der Lage ist, die Grenzflächenspannung deutlich stärker zu reduzieren, als es eine analoge Konzentration des statistischen Copolymers EO₃₄₈-ran-PO₇₄ vermag. Der Abfall der Kurve ist für das Triblockcopolymer deutlich steiler, der Sättigungswert der Grenzflächenspannung für EO₉₂PO₅₆EO₉₂ von 2.77 mN m⁻¹ wird bei EO₃₄₈-ran-PO₇₄ erst bei einer Konzentration von etwa 6 wt% erreicht. Für Additivkonzentrationen zwischen 10 und 20 Gewichtsprozent sinkt der Wert der Grenzflächenspannung für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ langsam weiter bis auf etwa 2 mN m⁻¹ bei 20 wt% Copolymer ab. In diesem Konzentrationsbereich wurden keine Messungen mit EO₉₂PO₅₆EO₉₂ ausgeführt, da σ_{satt} bereits bei sehr geringen Copolymerkonzentrationen erreicht wird.

Durch die Kurvenanpassung nach Tang und Huang ergibt sich für das System PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ bei Zugabe des Copolymer zum Tropfen ein Sättigungswert der Grenzflächenspannung von 2.12 mN m⁻¹ und eine charakteristische Additivkonzentration von 6.45 wt%. Wie aus den Messdaten und den charakteristischen Parametern aus der Anpassung der Konzentrationsabhängigkeit übereinstimmend hervorgeht, ist das Triblockcopolymer EO₉₂PO₅₆EO₉₂ insbesondere im Bereich kleiner Konzentrationen wesentlich effizienter als das statistische Copolymer EO₃₄₈-ran-PO₇₄. Um eine der Wirkung des Additivs EO₉₂PO₅₆EO₉₂ vergleichbare Reduktion von σ durch EO₃₄₈-ran-PO₇₄ herbeizuführen, muss das statistische Copolymer dem PEO in einer

wesentlich größeren Menge zugefügt werden. Dies läßt darauf schließen, dass die Wirkungsmechanismen beider Additive unterschiedlich sind. Während das Blockcopolymer σ durch Anlagerung an der Grenzfläche herabsetzt, wirkt das statistische Copolymer als Verträglichkeitsmacher, indem es die Phasen „ähnlicher“ macht. Da sich das statistische Copolymer in PPO nur in Konzentrationen unterhalb von 0.28 wt% löst, kann eine entsprechende Auftragung zum Vergleich der Wirksamkeit von $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ und $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$ für den Zusatz zur Matrixphase nicht gemacht werden.

Der Vergleich der Copolymerpaare mit komplementärer Blockanordnung und vergleichbarer Zusammensetzung und Kettenlänge zeigt, dass für Triblockcopolymer die Blockanordnung (A-B-A bzw. B-A-B) gegenüber der Zusammensetzung einen untergeordneten Einfluss hat.

Auffallend ist, dass das Triblockcopolymer $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ gegenüber dem statistischen Copolymer $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$ deutlich effektiver ist. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Literaturdaten, wonach Blockcopolymer besser geeignet sind, die Grenzflächenspannung zu reduzieren, als statistische Copolymer⁸⁶.

Am Beispiel des Systems Polyethylen / Polyethylenterephthalat wurde der Einfluss von 12 verschiedenen Additiven, darunter Blockcopolymer und statistische Copolymer, untersucht⁸⁶. Blockcopolymer reduzieren die Grenzflächenspannung gegenüber der des binären Systems deutlich stärker als die gleiche Konzentration statistischer Copolymer. Durch Zusatz von 5 wt% Polyethylen-ran-Polypropylen wird σ beispielsweise von 9.7 mN m^{-1} lediglich um ca. 20% auf 7.8 mN m^{-1} herabgesetzt.

Statistische Copolymer können jedoch prinzipiell auch in geringen Mengen als grenzflächenaktive Additive σ stark reduzieren, wenn sie nur begrenzt in den Homopolymeren löslich sind und ihre Wirksamkeit vorrangig auf einer Anlagerung an der Grenzfläche beruht. Anhand des Systems Polymethylphenylsiloxan (4 kg/mol)/ Polydimethylsiloxan (24 kg/mol) wurde der Einfluss des statistischen Copolymers Poly(dimethylsiloxan-ran-methylphenylsiloxan) mit einem Anteil an Methylphenyl-Wiederholungseinheiten von 0.11 und einem Molekulargewicht von 28 kg/mol untersucht¹⁴. Das Copolymer ist nur mit PDMS, dem Homopolymer, welches die Matrix bildet, mischbar. Bereits 1.2 wt% Additiv setzen die Grenzflächenspannung des binären Systems PDMS 24/PMPS 4 von ca. 2.15 mN m^{-1} auf 1.45 mN m^{-1} um ca. 33% herab. Dies deutet auf eine hohe Grenzflächenaktivität des Copolymers hin. Der Wert von 1.45 mN m^{-1} liegt jedoch bereits im Bereich des Sättigungswertes der Grenzflächenspannung. Weitere Additivzugabe bewirkt keine weitere Absenkung von σ . Weiterhin klärungsbedürftig bleibt die Frage nach dem Wirkungsmechanismus statistischer Copolymer. Die Untersuchungen an deutlich höhermolekularen Polysiloxansystemen^{129,166} zeigen, dass nur geringe Additivkonzentration notwendig sind, um σ signifikant zu senken. Dies spricht für eine Wirkung aufgrund eines

Entropieeffektes¹⁰⁶. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse für Polyethylenoxid / Polypropylenoxid / EO-ran-PO sprechen eher für eine Wirkung des statistischen Copolymers als „Verträglichkeitsmacher“, ähnlich wie sie ein gemeinsames Lösemittel hervorruft, da große Mengen Copolymer zugesetzt werden müssen, um einen Einfluss auf die Grenzflächenspannung zu bewirken.

7.5 Einfluss der Blocklänge des Copolymers auf σ

Drei Paare der im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Copolymere können zur Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge des Additivs auf die Reduktion der Grenzflächenspannung herangezogen werden:

- Die Triblockcopolymere mit der Blockanordnung A-B-A, $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ bzw. $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$
- Die statistischen Copolymere A-ran-B, EO_{42} -ran- PO_8 bzw. EO_{348} -ran- PO_{74}
- Die Diblockcopolymere vom Typ A-C, S_9EO_{22} bzw. S_9EO_{68}

Diese Additivpaare wurden so ausgewählt, dass sie sich bei vergleichbarer Zusammensetzung und molekularer Architektur bezüglich des Molekulargewichtes unterscheiden. Anhand dieser Vergleiche soll überprüft werden, ob die in der Literatur theoretisch vorhergesagten und experimentell belegten Angaben, wonach Additive mit hohem Molekulargewicht prinzipiell besser geeignet sind als kurzgekettete, auch für diese Systeme bestätigt werden können.

- *Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ und PEO 10 / PPO 4 / $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$*

Die Additive $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ und $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$ können hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Reduktion der Grenzflächenspannung aufgrund unterschiedlicher Kettenlänge mit Einschränkungen herangezogen werden. $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$ weist gegenüber $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ bei identischer Blockanordnung A-B-A und deutlich höherem Molekulargewicht auch einen höheren Ethylenoxidanteil auf. Damit unterscheiden sich die beiden Additive in zwei Parametern, die zwei gegenläufige Effekte hervorrufen sollten: Da $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ einen geringeren Ethylenoxidanteil als $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$ besitzt, sollte seine Tendenz an die Grenzfläche zu wandern ausgeprägter sein die des $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$. Dieser Effekt sollte –für den fiktiven Fall gleicher Kettenlänge- dazu führen, dass der Zusatz von $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ zur Tropfenphase PEO zu einer stärkeren Herabsetzung von σ führt, als dies durch die entsprechende Konzentration $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$ erreicht werden könnte. Der entgegengesetzte Effekt besteht darin, dass das Molekulargewicht des $EO_{10}PO_{12}EO_{10}$ deutlich unter dem des $EO_{92}PO_{56}EO_{92}$ liegt. Für den fiktiven Fall identischer Zusammensetzung würde dies erwarten lassen, dass

$\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ gegenüber $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ mit dem Homopolymer eine größere Fähigkeit zur Reduktion der Grenzflächenspannung besitzt.

Die folgende Auftragung zeigt den Verlauf in Abhängigkeit von der Copolymerkonzentration für die beiden Triblockcopolymeren bei Zugabe zur Tropfenphase:

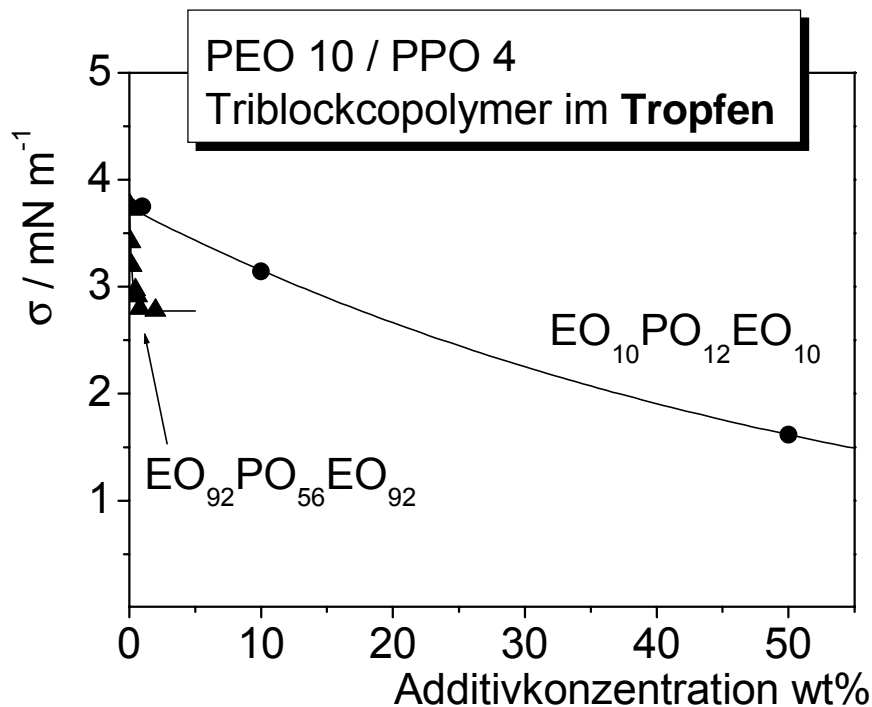


Abb. 82. Einfluss der Kettenlänge auf die Fähigkeit zur Reduktion der Grenzflächenspannung durch Triblockcopolymeren. Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ (Kreise) und PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ (Dreiecke) bei Zugabe des Additivs zur Tropfenphase (PEO).

Abbildung 82 zeigt, dass das Triblockcopolymer mit der größeren Kettenlänge, $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$, wenn es in geringen Konzentrationen (unter 2 wt%) zur Tropfenphase Polyethylenoxid gegeben wird, die Grenzflächenspannung in wesentlich stärkeren Maße herabsetzt als eine analoge Konzentration $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$. Diese Darstellung zeigt einen wesentlich größeren Konzentrationsbereich, als er für PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ untersucht wurde. Für das langkettige Triblockcopolymer $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ ist der Sättigungswert der Grenzflächenspannung bereits bei Konzentrationen unter 2 wt% erreicht. Der Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ für kleine Copolymerkonzentrationen ist in Abbildung 40 zu sehen. Verglichen mit diesem Additiv ist $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ weniger effektiv bei der Reduktion von σ . Damit der Sättigungswert der Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ bei Zusatz zur Tropfenphase von 2.77 mN m^{-1} durch Zusatz des kurzkettenigen Triblockcopolymeren

erreicht wird, müssen etwa 18 wt% $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ eingesetzt werden. Erst für Konzentrationen oberhalb dieses Wertes sinkt σ auf niedrigere Werte. Üblicherweise liegen die Konzentrationen bei der Anwendung grenzflächenaktiver Additive deutlich niedriger. In diesem Konzentrationsbereich wurden keine Messungen mit $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ durchgeführt, da der Sättigungswert der Grenzflächenspannung bereits bei wesentlich geringeren Additivkonzentrationen erreicht wird.

Der Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration läßt darauf schließen, dass die Wirkung der beiden Additive auf grundsätzlich unterschiedlichen Mechanismen beruht. Während $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ den klassischen Verlauf eines raschen exponentiellen Abfalls der Grenzflächenspannung auf einen Sättigungswert zeigt, sinkt σ in Abhängigkeit von der Konzentration für das System PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ nur langsam ab. Dies legt nahe, dass $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ σ herabsetzt, indem es sich an der Grenzfläche anlagert, während $\text{EO}_{10}\text{PO}_{12}\text{EO}_{10}$ die Grenzflächenspannung erniedrigt, weil sich die Phasen aufgrund der Konzentrationsänderung mit zunehmendem Additivgehalt ähnlicher werden.

Der Einfluss der Kettenlänge, der erwarten läßt, dass $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$ das effektivere Copolymer ist, überwiegt hier bei weitem gegenüber dem entgegengesetzten Einfluss, der durch die Zusammensetzung (höherer Ethylenoxidanteil im $\text{EO}_{92}\text{PO}_{56}\text{EO}_{92}$) hervorgerufen wird.

- *Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$ und PEO 10 / PPO 4 / $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$.*

Verglichen werden soll nun der Einfluss der Kettenlänge auf die Wirksamkeit von statistischen Copolymeren anhand der Additive $\text{EO}_{42}\text{-ran-PO}_8$ und $\text{EO}_{348}\text{-ran-PO}_{74}$. Die Additive unterscheiden sich lediglich bezüglich ihrer Kettenlänge bei identischer Architektur und vergleichbarer Zusammensetzung.

Zur besseren Übersicht ist hier noch einmal Abbildung 52 abgedruckt. Die Auftragung zeigt die Grenzflächenspannung der ternären Systeme, wobei das statistische Copolymer der Tropfenphase zugegeben wurde. Die Ergebnisse bei Zugabe zur Matrixphase sind ebenfalls eingezeichnet.

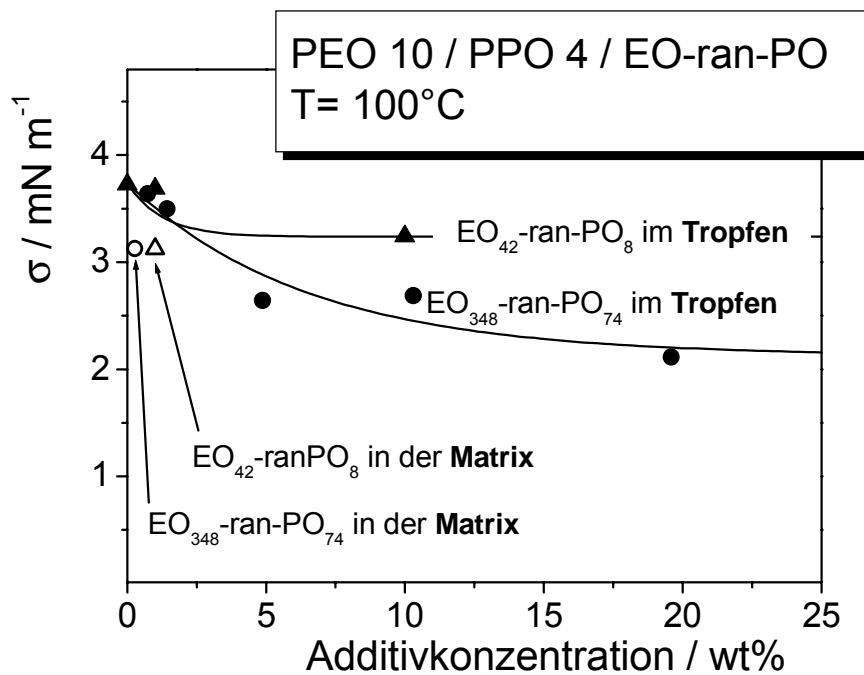


Abb.52. Einfluss der Kettenlänge auf die Fähigkeit zur Reduktion der Grenzflächenspannung durch statistische Copolymere. Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₄₂-ran-PO₈ (Dreiecke) und PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄ (Kreise) bei Zugabe des Additivs zur Tropfenphase PEO (geschlossene Symbole) bzw. zur Matrixphase PPO (offene Symbole).

Erwartungsgemäß reduziert das längere statistische Copolymer, EO₃₄₈-ran-PO₇₄, σ im Fall der Zugabe zum Polyethylenoxid bei gleicher Konzentration stärker. Im Fall der Zugabe zur Matrixphase, ist das statistische Copolymer EO₃₄₈-ran-PO₇₄ nur in Konzentrationen bis zu 0.28 wt% in Polypropylenoxid löslich. Bei höheren Konzentrationen ist der Blend inhomogen. Der mit EO₃₄₈-ran-PO₇₄ erhaltene Wert der Grenzflächenspannung von 3.13 mN m⁻¹ wird bei Zugabe von EO₄₂-ran-PO₈ zum Polypropylenoxid erst bei einer Konzentration von 1 wt% erreicht. Das langkettige statistische Copolymer EO₃₄₈-ran-PO₇₄ ist gegenüber EO₄₂-ran-PO₈ sowohl bei Zugabe zur Tropfenphase als auch bei Zusatz zur Matrixphase wirkungsvoller. Auch für statistische Copolymere bestätigt sich die Erwartung, dass sich ihre Effektivität bezüglich der Herabsetzung der Grenzflächenspannung mit zunehmendem Molekulargewicht steigert, auch wenn sie σ prinzipiell weniger stark reduzieren als ein vergleichbares Blockcopolymer.

Die Arbeiten von Stammer^{14,129} belegen den Einfluss der Kettenlänge auf die Fähigkeit statistischer Copolymere, σ herabzusetzen. Die Grenzflächenspannung zwischen PDMS und PMPS wird durch den Zusatz geringer Konzentrationen des statistischen Copolymers Poly(dimethylsiloxan-ran-methylphenylsiloxan) mit einem Anteil an Methylphenyl-Wiederholungseinheiten von 0.11 und einem Molekulargewicht von 28 kg/mol stark herabgesetzt (vgl. Kapitel 7.4) Ein statistisches Copolymer

Poly(dimethylsiloxan-ran-methylphenylsiloxan) mit einem Molekulargewicht von lediglich 6 kg/mol und vergleichbarer Zusammensetzung beeinflusst die Grenzflächenspannung gegenüber dem binären System PMPS/PDMS hingegen nicht.

- *Vergleich der Systeme PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂ und PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₆₈*

Als drittes Paar von Additiven, die bezüglich der Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge auf die Effektivität zur Herabsetzung der Grenzflächenspannung herangezogen werden können, dienen die Diblockcopolymere vom Typ A-C, S₉EO₂₂ und S₉EO₆₈.

Abbildung 83 stellt die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für die Systeme PEO 10 / PPO / S₉EO₂₂ bzw. PEO 10 / PPO / S₉EO₆₈ dar, wobei jeweils 0.8 wt% des Additivs in die Tropfenphase gegeben wurden.

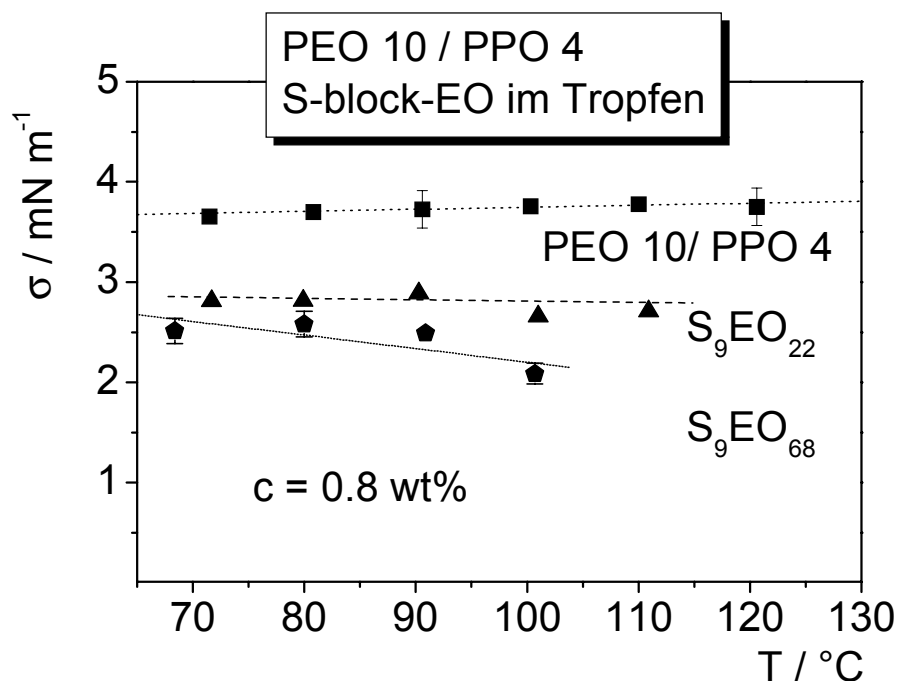


Abb. 83. Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge des Copolymers auf die Grenzflächenspannung zwischen PEO 10 und PPO 4 durch Zugabe von 0.8 wt% S₉EO₂₂ (Dreiecke) bzw. S₉EO₆₈ (Fünfecke) zur Tropfenphase Polyethylenoxid. Das binäre System PEO 10 / PPO 4 ist durch quadratische Symbole dargestellt. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen ±5%.

Additive der Architektur EO-block-S sind bereits aufgrund ihrer Zusammensetzung sehr unverträglich mit den Homopolymeren PEO und PPO und reduzieren σ folglich bereits in geringen Konzentrationen stark. Daher ist zu erwarten, dass die Kettenlänge des eingesetzten Copolymers A-block-C eine eher untergeordnete Rolle spielt.

Die Messungen deuten jedoch darauf hin, dass auch für Additive des Typs A-C die Kettenlänge die Fähigkeit, σ wirkungsvoll zu reduzieren, beeinflusst. Das Diblockcopolymer mit dem längeren Ethylenoxidblock, S_9EO_{68} , reduziert die Grenzflächenspannung für höhere Temperaturen bei gleicher Additivkonzentration noch stärker als S_9EO_{22} . Bei einer Temperatur von 100 °C wird die Grenzflächenspannung durch den Zusatz von 0.8 wt% S_9EO_{22} um 30.7 % auf 2.6 mN m^{-1} herabgesetzt, die gleiche Konzentration an S_9EO_{68} reduziert σ um 44 % auf $2,09 \text{ mN m}^{-1}$. In Tabelle 31 sind die Werte zum Vergleich gegenübergestellt.

Tab. 31. Grenzflächenspannung bei 100 °C durch Zusatz von 0.8 wt% S_9EO_{22} bzw. S_9EO_{68} zur Tropfenphase PEO 10.

System	$\sigma \text{ (mN m}^{-1}\text{)}$	Reduktion gegenüber dem Wert der Grenzflächenspannung des binären Systems PEO / PPO um
PEO 10 / PPO / 4	3.75	
0.8 wt% S_9EO_{22} im PEO	2.6	30.7 %
0.8 wt% S_9EO_{68} im PEO	2.1	44 %

Um zuverlässige Aussagen über den Einfluss der Kettenlänge auf die Reduktion der Grenzflächenspannung bei Additiven des Typs A-C zu erhalten, müssten umfangreichere und systematische Untersuchungen mit unterschiedlichen Additivkonzentrationen an Copolymeren des Typs A-C vorgenommen werden. Interessant wäre es insbesondere, die Experimente auf ein Additiv des Typs S-block-EO mit deutlich längerem Ethylenoxidblock zu erweitern, da die beiden untersuchten Additive dieses Typs, S_9EO_{22} und S_9EO_{68} , ein vergleichsweise geringes Molekulargewicht aufweisen. Es ist allerdings zu erwarten, dass ein langkettiges Styrol-EO Diblockcopolymer mit PPO völlig unverträglich ist und daher keine homogenen Blends mit dem die Matrixphase bildenden Homopolymer hergestellt werden können.

Der Vergleich der drei Copolymerpaare mit je gleicher molekularer Struktur und Zusammensetzung bei unterschiedlicher Kettenlänge zeigt, dass für alle drei Paare die Grenzflächenspannung bei gleicher Copolymerkonzentration durch ein Additiv mit höherem Molekulargewicht stärker reduziert wird. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Literatur, wonach Copolymere mit höheren Kettenlängen die Grenzflächenspannung wirksamer herabsetzen.

7.6 Vergleich der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit davon, zu welcher der Phasen das Copolymer gegeben wurde.

Eigene Ergebnisse

Die Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung für die Zugabe verschiedener Copolymere zum Homopolymersystem PEO/PPO zeigen, dass es von entscheidender Bedeutung ist, welcher der Phasen ein grundsätzlich als Compatibilizer geeignetes Copolymer zugesetzt wird. In Tabelle 32 sind die charakteristischen Parameter für alle im Rahmen der Arbeit untersuchten Copolymere zusammengestellt. Für einige Systeme konnte die Konzentrationsabhängigkeit nicht nach den Modellen von Tang und Huang bzw. Langmuir angepaßt werden, weil zu wenige Messwerte zur Verfügung standen bzw. die Grenzflächenspannung mit zunehmender Additivkonzentration so flach absinkt, dass eine Kurvenanpassung mit diesen Modellen nicht sinnvoll ist.

Der Einfluss, den der Ort der Zugabe spielt, ist insbesondere dann stark, wenn das Copolymer aufgrund der Komponenten, aus denen es aufgebaut ist, und aufgrund seiner Kettenlänge mit den Homopolymeren nur begrenzt verträglich ist und einem der Homopolymere aufgrund seiner Zusammensetzung „ähnlicher“ ist als dem anderen. Das zeigen die Messungen der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von Konzentration und Zugabeort für die Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ und PEO 10 / PPO 4 / S₉-EO₂₂. Die Grenzflächenspannung wird bei diesen Copolymeren wesentlich stärker herabgesetzt, wenn sie dem Polypropylenoxid, mit dem sie schlechter verträglich sind als mit PEO, zugesetzt werden.

Genau komplementär verhalten sich die Additive EO₅PO₂₆EO₅ und PO₁₆EO₁₀PO₁₆, die aufgrund ihrer Zusammensetzung besser mit PPO als mit PEO mischbar sind. Sie führen zu einer stärkeren Herabsetzung von σ , wenn sie in kleinen Konzentrationen der –unverträglicheren– Tropfenphase zugefügt werden, als ein vergleichbarer Additivzusatz zur Matrixphase bewirkt.

Die Verträglichkeit des Additivs mit den Homopolymerkomponenten hat offenbar einen entscheidenden Einfluss darauf, dass die Grenzflächenspannung davon abhängt, welcher der Phasen das Copolymer zugefügt wird. Es geht nun um die Frage, wie dieser Effekt erklärt werden kann.

Tab. 32. Übersicht über die charakteristischen Parameter der Kurvenanpassung nach Tang und Huang. In der mittleren Spalte ist angegeben, für welchen Zugabeort die Grenzflächenspannung für kleine Additivkonzentrationen stärker herabgesetzt wird. Bei den statistischen Copolymeren EO₄₂-ran-PO₈ und EO₃₄₈-ran-PO₇₄ muss berücksichtigt werden, dass diese nur sehr begrenzt in der Matrixphase PPO löslich sind. Die Angabe steht daher in Klammern.

Copolymer	Zugabe	Stärkere Reduktion	σ_{satt} (mN m ⁻¹)	w _{char} (wt%)
EO ₅ PO ₂₆ EO ₅	Tropfen	T	-	-
	Matrix		1.32	18.3
EO ₁₀ PO ₁₂ EO ₁₀	Tropfen		-	-
	Matrix	M	0.55	9.68
EO ₉₂ PO ₅₆ EO ₉₂	Tropfen		2.79	0.25
	Matrix	M	1.92	0.26
PO ₁₆ EO ₁₀ PO ₁₆	Tropfen	T	-	-
	Matrix		1.37	9.46
PO ₈ EO ₂₀ PO ₈	Tropfen		2.35	0.25
	Matrix	M	0.53	3.17
EO ₄₂ -ran-PO ₈	Tropfen		3.24	1.26
	Matrix	(M)	(3.13)	-
EO ₃₄₈ -ran-PO ₇₄	Tropfen		2.12	6.45
	Matrix	(M)	(3.13)	-
S ₉ EO ₂₂ .	Tropfen		2.52	0.19
	Matrix	M	1.18	0.27

Diskussion der Literatur

Die Frage, ob die Grenzflächenspannung eines ternären Systems davon abhängt, zu welcher der Phasen das Additiv hinzugefügt wurde, ist erstmals in der Arbeitsgruppe Koberstein am System PS / PDMS / S-block-DMS untersucht worden¹⁶⁷. Polystyrol weist gegenüber PDMS eine höhere Dichte auf und bildet daher die Tropfenphase. Das verwendete PS besitzt ein Molekulargewicht von $M_n = 4 \text{ kg mol}^{-1}$, Polydimethylsiloxan wurde mit zwei unterschiedlichen Molekulargewichten von 1.6 kg mol^{-1} bzw. 4.5 kg mol^{-1} eingesetzt. Das Diblockcopolymer setzt sich zu jeweils 50% aus Styrol- bzw. Dimethylsiloxanmonomereinheiten zusammen und hat ein Molekulargewicht von 13 kg mol^{-1} . Die Kettenlänge des Additivs wurde gezielt ausgewählt, damit das Molekulargewicht des Blockcopolymer deutlich die der Homopolymere übersteigt und sich daher gemäß den theoretischen Vorstellungen von Hong und Noolandi⁹⁸ bevorzugt an der Grenzfläche anlagert. Nach Leibler¹¹⁹ sollte die Löslichkeit des Copolymer in den Homopolymeren unter diesen Bedingungen sehr gering sein.

Koberstein et al. stellten mit Hilfe eines Mikroextruders einen Blend der Tropfenphase (PS) bzw. der Matrixphase (PDMS) mit dem Additiv S-block-DMS her und bestimmten die Grenzflächenspannung jeweils gegen das andere reine Homopolymer mit Hilfe der Pendant-Drop Methode bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Sie fanden heraus, dass die Grenzflächenspannung wesentlich stärker herabgesetzt wird, wenn das Copolymer der Matrixphase zugefügt worden war. In Tabelle 33 sind die Ergebnisse zusammengestellt:

Tab. 33. Ergebnisse der Arbeitsgruppe Koberstein¹⁶⁷ zur Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen PS (Tropfenphase) und PDMS (Matrixphase) durch Zugabe eines Diblockcopolymer S-block-DMS zur Tropfen- bzw. Matrixphase verglichen mit dem binären System der Homopolymere. Angegeben sind weiterhin die kritischen Konzentrationen, die aus der Auftragung der experimentellen Grenzflächenspannung gegen $\ln\phi$ des Copolymer ermittelt wurden.

System	Zugabe zur Tropfenphase (PS)		Zugabe zur Matrixphase (PDMS)	
	Reduktion von σ um	krit. Konz.	Reduktion von σ um	krit. Konz.
PS 4 / PDMS 4.5 / S-block-DMS	29%	1 %	82%	0.002 %
PS 4 / PDMS 1.6 / S-block-DMS	20%	-	76%	0.03 %

Koberstein et al. deuten ihre experimentellen Ergebnisse dahingehend, dass sich vermutlich lediglich lokale Gleichgewichte bei den Messungen der Grenzflächenspannung einstellen, während das „wahre“ globale Gleichgewicht für die ternären Blends nicht erreicht wird. Mehrere Faktoren behindern das Erreichen des globalen Gleichgewichts:

- Kinetische Fallen („kinetic traps“) verhindern aufgrund einer hohen Aktivierungsenergie die Diffusion des Copolymers von der Grenzfläche in die beim Start des Experimentes copolymerfreie Homopolymerphase.
- Die Viskosität der Tropfenphase PS ist deutlich größer als die der Matrixphase PDMS. Dadurch wird die Diffusion des Copolymers beeinflusst.
- Die Löslichkeit des Copolymers in der Tropfenphase ist größer als in der Matrixphase.
- Das Volumen der Matrixphase ist aufgrund der Versuchsanordnung wesentlich größer als das der Tropfenphase. Damit existiert ein größeres „Reservoir“ des Copolymers zur Sättigung der Tropfenphase, wenn es der Matrixphase zugegeben wird, als im umgekehrten Fall.

Für ein anderes System aus zwei Homopolymeren und einem Diblockcopolymer wurde allerdings kein Unterschied im Wert der Grenzflächenspannung gefunden, je nachdem, welcher Phase das Copolymer zugefügt worden war. Retsos, Anastasiadis et al.¹²¹ untersuchten am System Polystyrol/Polyisopren/Styrol-block-Isopren, inwiefern das Molekulargewicht des eingesetzten Copolymers bei Zugabe zur Tropfenphase PS einen Einfluss auf seine Fähigkeit zur Reduktion der Grenzflächenspannung hat. Das σ am wirkungsvollsten herabsetzende Copolymer fügten sie in einem weiteren Experiment der Matrixphase Polyisopren zu und maßen die Grenzflächenspannung gegen reines Polystyrol. Die Messungen ergaben, dass die experimentell ermittelte Grenzflächenspannung bei gleicher Additivkonzentration (2wt%) den gleichen Wert annimmt, unabhängig davon, welcher der Phasen das Copolymer zugefügt wurde. Die Autoren führen dies darauf zurück, dass das eingesetzte Diblockcopolymer symmetrisch ist und bei der Messung der Gleichgewichtszustand erreicht wird, wenn sich σ mit der Zeit nicht mehr ändert. Eine mögliche Ursache für das von Retsos, Anastasiadis et al. beobachtete Verhalten wird am Ende dieses Kapitels diskutiert. Zunächst soll anhand von Modellvorstellungen eine mögliche Erklärung für das von der Gruppe Koberstein und ebenso im Rahmen dieser Arbeit gefundene Phänomen, wonach der Ort der Additivzugabe den Wert der Grenzflächenspannung wesentlich beeinflusst, gegeben werden.

Gleichgewicht oder stationäre Zustände? Modellvorstellungen

Für die weitere Diskussion wird der Verteilungskoeffizient K des S_9EO_{22} zwischen den Homopolymeren PEO und PPO benötigt, dessen Bestimmung in Kapitel 6.3 erläutert ist. Mit dem experimentell bestimmten Wert von $K = 1.82$ kann das Konzentrationsprofil des Additivs zum Zeitpunkt $t = 0$ schematisch dargestellt werden. Dabei wurde vorausgesetzt, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ das Copolymer entweder der Matrixphase oder der Tropfenphase zugefügt wurde, während die andere Homopolymerphase copolymerfrei ist, und dass die gewählte Copolymerkonzentration größer ist als die charakteristische Additivkonzentration, d.h. $w \gg w_{char}$. Abbildung 84 zeigt einen schematischen Querschnitt durch die Grenzfläche, wobei auf der linken Seite der Fall beschrieben ist, in dem das Copolymer zur Tropfenphase gegeben wurde, rechts ist der Fall der Zugabe zur Matrixphase gezeigt. Die Copolymerkonzentration in der Tropfen- bzw. Matrixphase ist hierbei identisch, die jeweils andere Homopolymerphase ist zum Zeitpunkt $t = 0$ copolymerfrei. Die Grenzschicht zwischen den Bulkphasen ist mit τ gekennzeichnet. Die durchgezogenen Linien stellen die stationären Zustände dar, die gestrichelten Linien zeigen die Gleichgewichtssituation für den Fall, dass die copolymerhaltige Phase („Feed“-Phase) gegenüber der ursprünglich copolymerfreien Homopolymerphase in unendlichem Überschuß vorliegt.

Bei der vorliegenden Modellrechnung¹⁶⁸ wurde $w_d/w_m = 2$ und $w_\tau/w_m = 3.15$ gesetzt. Die Konzentrationsverhältnisse zwischen Bulkphasen und Grenzschicht sind gegeben durch Gleichung 131, wobei w_τ die Additivkonzentration in der Grenzschicht darstellt:

$$K = \frac{w_\tau w_d}{w_m w_\tau} \quad (131)$$

Für eine gegebene Ausgangskonzentration ist die Copolymerkonzentration an der Grenzfläche im Fall, dass das Additiv ursprünglich in der Matrixphase vorliegt, aufgrund der Einstellung des Verteilungskoeffizienten sowohl im Fall stationärer Zustände als auch im Gleichgewichtsfall wesentlich höher, als wenn das Additiv der Tropfenphase zugegeben worden war. Die Anreicherung des Copolymers an der Grenzfläche wurde vereinfachend durch Stufenfunktionen beschrieben. Im Fall eines realen Systems muss berücksichtigt werden, dass die zum Zeitpunkt $t=0$ copolymerfreie Raumphase in makroskopischem Maße Additiv aufnimmt. d.h., das Copolymer muss aus dem –in Mizellen vorliegenden- Reservoir der copolymerhaltigen Homopolymerphase in das Innere der aufnehmenden Phase transportiert werden. Das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes erscheint daher sehr unwahrscheinlich. Die Tatsache, dass die Werte der Grenzflächenspannung nach 12-24 Stunden zeitunabhängig werden und danach keine Änderung der Grenzflächenspannung mehr festgestellt wurde, gibt Anlass zu der Vermutung, dass sich stationäre Zustände einstellen.

In Abbildung 84 sind mögliche Konzentrationsprofile des Additivs im Fall stationärer Zustände mit durchgezogenen Linien dargestellt, wobei angenommen wurde, dass sich sehr rasch lokale Gleichgewichte einstellen¹⁶⁹. Die Sprünge in der Copolymerkonzentration an der Phasengrenze wurden wiederum gemäß dem Verteilungskoeffizienten gezeichnet. In der Grenzschicht und im Inneren der Copolymer aufnehmenden Phase wurde ein exponentieller Verlauf angenommen. Die zentralen Aussagen, die für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts diskutiert wurden, können auf das Vorliegen stationärer Zustände übertragen werden. Die im Schema grau unterlegten Flächen stellen die mittlere Konzentration des Additivs in der Grenzschicht dar. Diese ist auch beim Vorliegen stationärer Zustände für den Fall, dass das Copolymer ursprünglich der Matrixphase zugegeben wurde, deutlich größer als bei Zugabe zur Tropfenphase.

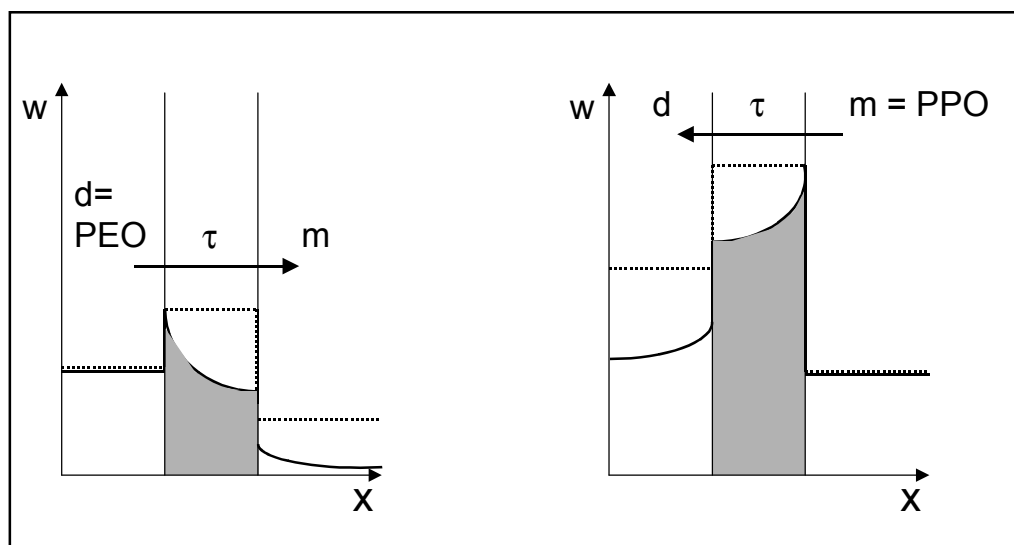


Abb. 84. Schematische Darstellung des Konzentrationsprofils des Copolymers an der Grenzfläche zwischen zwei Homopolymeren. Der Schnitt durch die Grenzfläche ist für Gleichgewichtsbedingungen (gepunktete Linien) und für den Fall stationärer Zustände (durchgezogene Linien) gezeigt. Die Tropfenphase ist mit d bezeichnet, die Grenzfläche mit τ , die Matrixphase mit m . In beiden Skizzen wird der stationäre Zustand und der Gleichgewichtszustand beschrieben, der sich einstellt, wenn das Copolymer zuvor genau einer der Phasen in jeweils gleicher Ausgangskonzentration zugefügt wurde. Die linke Abbildung zeigt den Fall, dass zum Zeitpunkt $t=0$ das Copolymer der Tropfenphase zugegeben wurde, im Fall des rechten Schemas lag das Additiv für $t=0$ in gleicher Konzentration in der Matrixphase vor. Die jeweils andere Homopolymerphase war ursprünglich copolymerfrei. Unter Gleichgewichtsbedingungen verteilt sich das Copolymer zwischen den Bulkphasen gemäß dem Verteilungskoeffizienten K . Im gezeigten Schema wurde $w_d/w_m = 2$ und $w_\tau/w_m = 3.15$ gesetzt. Die Anreicherung des Copolymers an der Grenzfläche wurde vereinfachend durch Stufenfunktionen beschrieben.

Für eine vollständige Beschreibung der stationären Anreicherung des Copolymers an der Grenzfläche und der Diffusion aus der bei $t = 0$ copolymerhaltigen in die zunächst copolymerfreie Bulkphase müssten die Flüsse des Additivs aus der Bulkphase in die Grenzfläche sowie aus der Grenzschicht in die zweite Bulkphase für beide Fälle exakt bekannt sein. Weiterhin benötigt wird das Gleichgewicht zwischen in Mizellen vorliegenden Copolymermolekülen und in der Bulkphase frei gelösten Copolymermolekülen. Diese Größen sind nicht bekannt und experimentell nicht einfach zugänglich.

In der Gruppe von Koberstein wurde –wiederum am Beispiel der von den Autoren bereits ausführlich untersuchten Polymere PS / PDMS / S-block-DMS- die Segregationsdynamik des Blockcopolymers an der Grenzschicht zwischen den unmischbaren Homopolymeren untersucht¹⁴⁹. Die Autoren unterteilen den Abfall der Grenzflächenspannung durch Additivzugabe in Abhängigkeit von der Zeit in drei Phasen:

- I. In der ersten Phase wird bei Anwendung der Pendant-Drop Methode der Tropfen in der Matrixphase geformt und muss die Form des mechanischen Gleichgewichtes erreichen. Entscheidend sind für diesen Prozeß die Viskositäten der beiden Phasen. Es handelt sich hierbei um den Zeitraum, den das copolymerfreie System der Homopolymere benötigt, um die Gleichgewichtsform des Tropfens auszubilden.
- II. Durch die Diffusion des Copolymers an die Grenzfläche sinkt σ in der zweiten Phase als Funktion der Zeit ab. Diese Phase wird bei sehr hohen Copolymerkonzentrationen nicht beobachtet, weil die Diffusion des Additivs an die Grenzfläche bereits während der Ausbildung des mechanischen Gleichgewichtes (Bildung des Tropfenprofils) stattfindet.
- III. In der dritten Phase wird ein konstanter Wert der Grenzflächenspannung erreicht. Dieser konstante σ -Wert zeigt an, dass sich ein lokales bzw. das globale Gleichgewicht eingestellt hat. Beim System der Autoren Koberstein et al. liegt der Zeitraum, der benötigt wird, um den konstanten Wert in Phase III zu erreichen, bei etwa 4 Stunden.

Der Zeitraum von etwa 4 Stunden, der zum Erreichen eines konstanten σ -Wertes für das ternäre System PS / PDMS / S-block-DMS benötigt wird, und der im Rahmen dieser Arbeit gefundene von etwa 12-24 Stunden, stimmen qualitativ gut überein.

Es soll nun versucht werden, die Einstellung unterschiedlicher stationärer Zustände in Anhängigkeit vom Ort der Additivzugabe zu beschreiben.

Für die Modellrechnung werden weiterhin die folgenden Annahmen gemacht: Für einen Konzentrationsbereich des Additivs, der zwischen der kritischen Mizellenkonzentration und der Copolymerkonzentration liegt, bei der σ unabhängig von w_i wird, wird angenommen, dass die mittlere stationäre Konzentration in der Grenzschicht, $\langle w_{\tau,s} \rangle_i$, direkt proportional ist zur korrespondierenden Gleichgewichtskonzentration w_j^e in der aufnehmenden Phase j und umgekehrt proportional ist zu deren Viskosität, η_j . Mit diesen Annahmen ergibt sich

$$\langle w_{\tau,s} \rangle_i \sim \frac{w_j^e}{\eta_j} \quad (132)$$

Ferner wird für die Grenzflächenspannung unter stationären Bedingungen folgende Beziehung angenommen:

$$\sigma_s \sim \frac{1}{\langle w_{\tau,s} \rangle} \quad (133)$$

Damit ergibt sich für das Verhältnis der Sättigungswerte der Grenzflächenspannung bei Zugabe des Copolymers entweder zur Tropfen- oder zur Matrixphase unter stationären Bedingungen Gleichung 134 unter der Annahme, dass die Proportionalitätskoeffizienten für beide Fälle gleich sind.

$$\frac{(\sigma_s)_d}{(\sigma_s)_m} = \frac{\langle w_{\tau,s} \rangle_m}{\langle w_{\tau,s} \rangle_d} = \frac{w_d^e \eta_d}{w_m^e \eta_m} = K\lambda \quad (134)$$

Hierbei ist K der Verteilungskoeffizient und λ das Verhältnis der Nullscherviskositäten der koexistierenden Phasen.

Um zu überprüfen, inwieweit sich Gleichung 134 zur Beschreibung experimenteller Ergebnisse als gültig erweist, wurden die in Abbildung 56 gezeigten experimentellen Daten für das System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂ verwendet. Der experimentelle Sättigungswert der Grenzflächenspannung für den Fall der Copolymerzugabe zur Matrixphase, $(\sigma_s)_m$, wurde vorgegeben und der Wert für $(\sigma_s)_d$ mit Hilfe der experimentellen Werte des Verteilungskoeffizienten und des Viskositätsverhältnisses berechnet. Durch Einsetzen des mit Gleichung 134 berechneten Sättigungswertes $(\sigma_s)_d$ in Gleichung 111 ergibt sich die Voraussage der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung nach dem Modell von Tang und Huang für den Fall, dass das S₉EO₂₂ zu Beginn der Messung in der Tropfenphase vorlag. Die Ergebnisse sind in Abbildung 85 gezeigt:

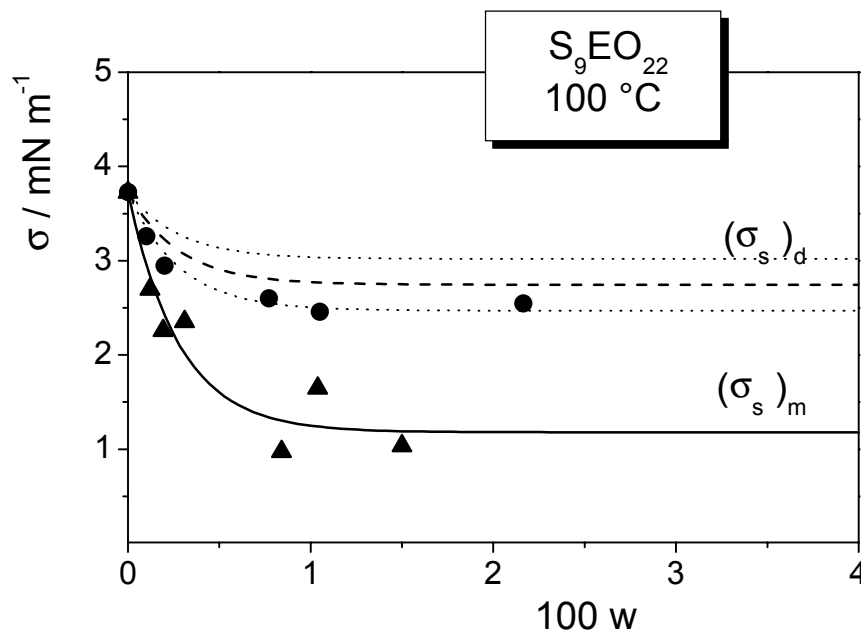


Abb. 85. Vorhersage der Grenzflächenspannung zwischen PEO 10 und PPO 4 als Funktion der Copolymerkonzentration in der Tropfenphase aus den experimentellen Daten des inversen Falles (das Copolymer lag zum Zeitpunkt $t=0$ ausschließlich in der Matrixphase vor) unter Verwendung von Gleichung 134 und der experimentellen Werte für den Verteilungskoeffizienten K sowie des Verhältnisses der Nullscherviskositäten λ . Die „vorhergesagten“ Kurven wurden nach dem Modell von Tang und Huang gemäß Gleichung 111 bestimmt. Die beiden dünnen Linien zeigen die Ergebnisse für eine Variation des Wertes von $K\lambda$ von $\pm 10\%$.

Abbildung 85 zeigt, dass unter Verwendung der experimentellen Daten für den Sättigungswert der Grenzflächenspannung bei Zugabe des Copolymers zur Matrixphase, den Verteilungskoeffizienten und des Verhältnisses der Nullscherviskositäten die Grenzflächenspannung für den Fall der Zugabe des Additivs zur Tropfenphase mit Hilfe von Gleichung 134 überraschend gut vorhergesagt werden kann. Der vorhergesagte Wert liegt etwas zu hoch, jedoch muss berücksichtigt werden, dass dem Modell starke theoretische Vereinfachungen zugrunde liegen und die experimentellen Werte von K und λ fehlerbehaftet sind.

Es soll nun noch einmal das bereits oben erwähnte von Retsos, Anastasiadis et al.¹²¹ untersuchte System Polystyrol/Polyisopren/Styrol-block-Isopren diskutiert werden, bei dem der gleiche Wert für σ gefunden wurde, unabhängig davon, welcher der Phasen das Additiv zugefügt wurde. In diesem System hat PS die höhere Dichte und bildet die Tropfenphase. Die Schmelzviskositäten der eingesetzten Homopolymere werden nicht angegeben. Das eingesetzte PS weist ein Molekulargewicht von 9 kg mol^{-1} auf, Polyisopren 4 kg mol^{-1} , das Diblockcopolymer hat eine wesentlich größere Kettenlänge (96 kg mol^{-1}).

Für Schmelzen engverteilter Homopolymere nimmt die Nullscherviskosität unterhalb des kritischen Verhängungsmolekulargewichts proportional zu M zu. Oberhalb des Verhängungsmolekulargewichts gilt die folgende Abhängigkeit der Nullscherviskosität vom gewichtsmittleren Molekulargewicht:

$$\eta_0 = K \cdot M_w^{3.4} \quad (135)$$

Für Polystyrol liegt das kritische Molekulargewicht¹⁴⁵ bei etwa 30 kg mol^{-1} . Beide Homopolymere weisen somit Kettenlängen unterhalb des kritischen Molekulargewichts auf. Die Viskosität der Tropfenphase ist aufgrund des etwa doppelten Molekulargewichts des PS gegenüber dem Polyisopren vermutlich höher als die der Matrixphase. Über die Löslichkeit des Additivs in beiden Copolymeren ist nichts bekannt. Auch die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung wurde nicht für den Fall ermittelt, dass das Copolymer dem Polyisopren zugesetzt wurde. Die charakteristische Additivkonzentration ist somit nicht bekannt. Diese Größen müssten für eine genauere Diskussion vorliegen.

Falls Anastasiadis et al. nicht - wie von ihnen angenommen - tatsächlich den Gleichgewichtszustand erreichen sollten, sondern ebenfalls stationäre Zustände messen, ist folgende Überlegung möglich. Es könnte aufgrund der unterschiedlichen Molekulargewichte der Homopolymere bei diesem System möglich sein, dass -wie im von Koberstein untersuchten System PS/PDMS/S-block-DMS- die Viskosität der Tropfenphase höher ist, jedoch im Unterschied zu diesem System die Löslichkeit des Copolymers in der Matrixphase, die ein niedrigeres Molekulargewicht aufweist, größer ist, so dass sich zwei gegenläufige Effekte gerade kompensieren könnten.

7.7 Welche Eigenschaften sollte ein „ideales“ Additiv aufweisen?

Ein Copolymer, welches als Additiv einem Homopolymerblend zugesetzt wird, beeinflusst neben der Grenzflächenspannung und dem Phasenverhalten auch stets die Morphologie sowie die mechanischen Eigenschaften des Materials. Da diese Eigenschaften im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht wurden, bezieht sich der Begriff „ideal“ hier lediglich auf die Fähigkeit des Additivs, σ wirkungsvoll herabzusetzen. Der Vergleich der durch den Einsatz unterschiedlicher Copolymere erzielten Wirkung bezüglich der Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen den Homopolymeren PEO und PPO führt zu folgendem Fazit:

- Als besonders effektiv erweisen sich Copolymere, die mit den Homopolymeren nur begrenzt mischbar sind, wenn sie der Homopolymerphase zugefügt werden, mit der sie weniger verträglich sind. In diesem Fall ist die Triebkraft ausgeprägt, dass die Copolymerketten aus der Bulkphase an die Grenzfläche wandern, sich dort anreichern und σ reduzieren. Die Zahl der ungünstigen Segmentkontakte mit dem schlecht verträglichen Homopolymer wird dadurch herabgesetzt.
- Der Vergleich unterschiedlicher Blockcopolymere zeigt, dass sowohl Triblockcopolymere aus den Monomereinheiten A und B als auch Diblockcopolymere von Typ A-C als Compatibilizer gut geeignet sind. Copolymere mit mehr als 50% einer Monomersorte, d.h. „unsymmetrisch“ zusammengesetzte Additive, sind dann besonders wirkungsvoll, wenn sie der Homopolymerphase zugefügt werden, deren Monomerkomponente sie im Überschuss enthalten. „Symmetrisch“ zusammengesetzte Copolymere, die zu je 50% aus jeder Monomersorte bestehen, wirken in größeren Konzentrationen als „Verträglichkeitsmacher“, in dem sie analog zur Wirkungsweise niedermolekularer Lösungsmittel die Phasen „ähnlicher“ machen. Die Blockanordnung spielt im Fall der Triblockcopolymere gegenüber der Zusammensetzung eine untergeordnete Rolle.
- Blockcopolymere reduzieren σ wirkungsvoller als statistische Copolymere, diese wirken eher nach dem Prinzip des „Verträglichkeitsmachers“ denn durch Anlagerung an die Grenzfläche und sind erst in größeren Konzentrationen wirksam.
- Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Fähigkeit eines Copolymers zur Reduktion der Grenzflächenspannung zu. Im Fall von Blockcopolymeren korreliert die Kettenlänge jedoch mit der kritischen Mizellenkonzentration. Ein zu hohes Molekulargewicht führt zu einer sehr geringen cmc und damit zu einer Bevorzugung der Mizellenbildung gegenüber der Anlagerung der Copolymerketten an der Grenzfläche, wodurch die Effektivität des Additivs beschränkt wird.

8 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit haben sich einige Aspekte ergeben, die für weitere Forschungsarbeiten von Interesse sind.

- Um die Frage, warum der Ort der Copolymerzugabe den Wert der Grenzflächenspannung beeinflusst, genauer zu klären, sollte den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Hinweisen nachgegangen werden, wonach ein Additiv, welches in der Matrixphase besser löslich ist als in der Tropfenphase, σ stärker herabsetzt, wenn es der *Tropfenphase* zugesetzt wird. Dazu könnte neben den hier eingesetzten Additiven mit geringem Ethylenoxidanteil, die diesen Effekt zeigen, $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$, ein in der Matrixphase (PPO) gut lösliches Copolymer verwendet werden, welches mit der Tropfenphase (PEO) nur begrenzt mischbar ist und welches aufgrund seiner Zusammensetzung die analytische Bestimmung des Verteilungskoeffizienten erlaubt, beispielsweise ein Diblockcopolymer Styrol-block-Propylenoxid.
- Zur Untersuchung des Einflusses der Copolymerzusammensetzung und -architektur, könnten Additive vom Typ EO-block-PO-block-EO und PO-block-EO-block-PO mit einem Ethylenoxidanteil von etwa 80% verwendet werden, die genau komplementäre Zusammensetzung zu $\text{EO}_5\text{PO}_{26}\text{EO}_5$ und $\text{PO}_{16}\text{EO}_{10}\text{PO}_{16}$ aufweisen.
- Ein dritter interessanter Aspekt wäre die systematische Untersuchung des Einflusses statistischer Copolymere auf die Grenzflächenspannung. Dazu müssten statistische Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung und Kettenlänge zur Verfügung stehen.
- Das beobachtete Phänomen, wonach der stationäre Zustand der Grenzflächenspannung davon abhängig ist, welcher der Phasen das Copolymer zugefügt wurde, sollte mit Hilfe einer dynamischen Methode zur Bestimmung der Grenzflächenspannung untersucht werden. Hierzu müsste σ für ternäre Systeme in Abhängigkeit von der Zeit, der Additivkonzentration und dem Ort der Zugabe vermessen werden. Eine experimentelle Methode, die gleichzeitig die Grenzflächenspannung und die Morphologie des untersuchten Systems zugänglich macht, liegt in der Verwendung einer Scherzelle, durch deren Glasfenster die Probe während der Scherung mit einem Mikroskop beobachtet werden kann¹⁷⁰ (LINKAM-Gerät). Aus der Tropfenrelaxation nach Abschalten der Scherung kann die Grenzflächenspannung ermittelt werden. Die auf diese Weise gleichzeitig erhaltenen Informationen über die Morphologie und σ wären sowohl für die Grundlagenforschung als auch für anwendungsorientierte Untersuchungen wertvoll.

9 Anhang

9.1 Verwendete Abkürzungen und Symbole

Molare Größen sind mit einem einfachen Strich, segmentmolare Größen mit einem Doppelstrich über dem Symbol gekennzeichnet.

Abkürzungen:

alt	alternierendes Copolymer
block	Blockcopolymer
cmc	kritische Mizellenkonzentration
Copo	Copolymer
Homo	Homopolymer
ran	random / statistisches Copolymer
DMS	Dimethylsiloxaneinheit
E	Ethyleneinheit
EO	Ethylenoxideinheit
MMA	Methylmetacrylateinheit
MPS	Methylphenylsiloxaneinheit
PAN	Polyacrylnitril
PnBMA	Poly-n-butyl-metacrylat
PBD	Polybutadien
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PEMS	Polyethylmethylsiloxan
PET	Polyethylenterephthalat
PHMS	Polyhexylmethylsiloxan
PIB	Polyisobutylen
PMMA	Polymethylmetacrylat
PMPS	Polymethylphenylsiloxan
PEO	Polyethylenoxid
PO	Propylenoxideinheit
PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
PVME	Polyvinylmethylether
PVP	Polyvinylpyridin
S	Styroleinheit
SAN	Styrolacrylnitril-Copolymer

Symbole:

A	Fläche, Polymerkomponente A
a	Fläche eines Gitterplatzes, Kuhn-Mark-Houwink-Koeffizient,
a_s	mittlere Fläche eines Copolymermoleküls an der Grenzfläche
B	Polymerkomponente B, Formparameter der Bashforth-Adams-Beziehung
b	Segmentlänge
c	Konzentration
d	Dicke einer Grenzfläche, Abstand, Durchmesser
D	Polydispersität
E_i	Kohäsionsenergie zur Berechnung des Löslichkeitsparameters
F	Kraft, anpassbarer Parameter
F_i	Gruppenbeitrag zur Berechnung des Löslichkeitsparameters
f	lokale freie Energie pro Molekül, Anteil einer Monomersorte im Copolymer
Δf	Exzess Freie Energiedichte
G	Gibbs'sche Energie
g	integraler Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter, Erdbeschleunigung
H	Enthalpie
h	Höhe
I	Intensität
K	Verteilungskoeffizient, Koeffizient der Kuhn-Mark-Houwink-Beziehung
k	Boltzmannkonstante
l	Länge
M	Molekulargewicht, Drehmoment
m	Masse, Gitterkonstante
N	Segmentzahl
N_A	Avogadrokonstante
n	Molzahl, Zahl
n_D	Brechungsindex
P	Polymerisationsgrad
p	Druck
R	universelle Gaskonstante, Radius
$\langle R \rangle^2$	mittlerer quadratischer Kettenendenabstand
r	Radius, Polymerisationsgrad
S	Entropie
T	Temperatur
t	Zeit
U	Uneinheitlichkeit
V	Volumen
v	Geschwindigkeit
w	Gewichtsbruch, Arbeit
x	Molenbruch, Ortskoordinate
χ	differentieller Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter
Δ	Differenz
δ	Löslichkeitsparameter
ε	Hump Energie, Extinktionskoeffizient
η	Viskosität
η_0	Nullscherviskosität
$[\eta]$	Staudingerindex

φ	Volumenbruch
ϕ	Good Girifalco Wechselwirkungsparameter, Winkel
Γ	Grenzflächenüberschußkonzentration
$\dot{\gamma}$	Scherrate
λ	Wellenlänge, Viskositätsverhältnis
κ	Konzentrationsgradient
μ	Chemisches Potential
ρ	Dichte
σ	Grenzflächenspannung, Oberflächenspannung
σ_0	Grenzflächenspannung der Homopolymere
τ	reduzierte Temperatur, Schubspannung, Grenzschicht
ϑ	Temperatur
ξ	differentieller Wechselwirkungsparameter
∇	Nabla-Operator

Indices:

a	Adhäsion
add	Additiv
c	kritisch
char	charakteristisch
comb	kombinatorisch
d	droplet / Tropfen, dispers
e	equilibrium / Gleichgewicht
endl.	endlich
extrapol	extrapoliert
H	enthalpisch
h	hydrodynamisch
i	Komponente i, Phase i
ideal	ideal
j	Komponente j, Phase j
m	Matrix
n	Zahlenmittel
p	polar
R	Referenz
Rest	Restanteil
S	entropisch
s	stationär
σ	Größe, die die Grenzfläche beschreibt
sat	saturation / Sättigung
w	Gewichtsmittel
τ	Grenzschicht
$\mu, \varphi, \beta,$ bzw. ⁱⁱ	kritische Exponenten Phase, auf die sich eine Größe (z.B. chemisches Potential) bezieht

9.2 Trübungspunkte der ternären Systeme

Tab. 34. Trübungspunkte des Systems PEO 10/PPO 4/EO₅PO₂₆EO₅

W PEO	W PPO	W EO ₅ -PO ₂₆ -EO ₅
0,043	0,856	0,101
0,061	0,652	0,287
0,045	0,474	0,481
0,066	0,285	0,649
0,057	0,101	0,842
0,039	0	0,961
0,962	0	0,038
0,0082	0,9918	0
0,9864	0,0136	0

Tab. 35. Trübungspunkte des Systems PEO 10/PPO 4/EO₁₀PO₁₂EO₁₀

W PEO	W PPO	W EO ₁₀ -PO ₁₂ -EO ₁₀
0,902	0,045	0,052
0,854	0,047	0,099
0,753	0,057	0,190
0,669	0,044	0,288
0,572	0,043	0,384
0,470	0,035	0,495
0,383	0,040	0,577
0,285	0,049	0,666
0,178	0,113	0,709
0,068	0,326	0,606
0,029	0,437	0,535
0,464	0,141	0,395
0,0082	0,9918	0
0,9864	0,0136	0

Tab. 36. Trübungspunkte des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆

W PEO	W PPO	W PO ₁₆ EO ₁₀ PO ₁₆
0,058	0,846	0,096
0,029	0,772	0,198
0,036	0,672	0,292
0,031	0,581	0,388
0,054	0,475	0,470
0,043	0,384	0,573
0,057	0,286	0,657
0,052	0,196	0,752
0,050	0,096	0,854
0,041	0,051	0,909
0,022	0,925	0,052
0,031	0	0,969
0,97	0	0,03
0,0082	0,9918	0
0,9864	0,0136	0

Tab. 37. Trübungspunkte des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈

W PEO	W PPO	W PO ₈ EO ₂₀ PO ₈
0,047	0,898	0,055
0,063	0,843	0,094
0,077	0,736	0,187
0,040	0,669	0,291
0,045	0,569	0,386
0,042	0,477	0,481
0,125	0,344	0,530
0,078	0,275	0,647
0,206	0,160	0,635
0,348	0,067	0,585
0,447	0,028	0,526
0,057	0,750	0,192
0,068	0,370	0,562
0,0082	0,9918	0
0,9864	0,0136	0

Tab. 38. Trübungspunkte des Systems PEO10/PPO4/EO₃₄₈-ran-PO₇₄

W PEO	W PPO	W EO ₃₄₈ -ran-PO ₇₄
0,9096	0,034	0,0564
0,81912	0,08828	0,0926
0,7435	0,0642	0,1923
0,6848	0,0449	0,2703
0,4681	0,0769	0,455
0,3655	0,0873	0,5472
0,5538	0,0677	0,3785
0,27	0,1027	0,6273
0,1808	0,0993	0,7199
0,0904	0,1001	0,8095
0	0,9879	0,0121
0	0,1348	0,8652
0,0082	0,9918	0
0,9864	0,0136	0

9.3 Grenzflächenspannungen der binären Systeme

Tab. 39. Grenzflächenspannung des binären Systems PEO 10 / PPO 4

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,5	3,65
80,8	3,70
90,6	3,73
100,3	3,75
110,0	3,78
120,6	3,75

Tab. 40. Grenzflächenspannung des binären Systems PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,9	0,85
79,8	0,89
90,2	0,93
100,2	0,76
110,2	0,59
120,4	0,57

Tab. 41. Grenzflächenspannung des binären Systems PPO 4 / S₉EO₂₂

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,1	1,09
80,8	0,96
90,3	0,81
100,1	0,52

Tab. 42. Grenzflächenspannung des binären Systems PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,4	2,04
80,0	2,02
90,1	1,25
100,1	1,20
109,4	0,82

9.4 Grenzflächenspannungen der ternären Systeme

- Grenzflächenspannungen der Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO-block-PO-block-EO
- System PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅

Tab. 43. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅, c=0.51 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,3	3,49
80,7	3,42
91	3,40
100,9	3,33

Tab. 44. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅, c=1.48 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,6	3,11
80,7	3,12
90,4	2,84
100,6	2,31
110	2,22
120,4	2,19

Tab. 45. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅, c=2.0 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,6	2,96
81,6	3,11
90,6	3,06
101,3	3,04
110,3	2,98
120,2	2,20

Tab. 46. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅, c=16.3 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
72	2,37
81,4	2,44
90,6	2,50
100,9	2,46
110,5	1,65

Tab. 47. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₅PO₂₆EO₅, c=50.0 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,9	1,91
80,7	1,88
90,8	1,76
100,6	1,44
110,8	1,04

- System PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀

Tab. 48. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀, c=1.0 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,4	3,64
80,5	3,64
91,3	3,61
100,9	3,75
110,2	3,78

Tab. 49. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀, c=2.0 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
72,7	3,47
80,5	3,55
90,7	3,65
101,2	3,72
110,1	3,79

Tab. 50. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀, c=10.0 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,3	2,91
80,7	3,05
91,1	3,19
100,7	3,15
110	2,74

Tab. 51. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀, c=50.0 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,9	1,29
81,1	1,33
91,4	1,33
101	1,62
110,5	1,69
119,6	1,42

Tab. 52. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀, c=2.0 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,4	2,62
81,4	2,59
91,2	2,67
100,9	2,74
110,5	1,92

Tab. 53. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀, c=10.0 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,2	2,09
80,6	2,27
90,2	2,23
100,6	1,88
110,3	1,56

Tab. 54. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₁₀PO₁₂EO₁₀, c=50.0 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
72	0,41
81,5	0,42
90,6	0,53
100,6	0,52

- System PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂

Tab. 55. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=0.1 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,0	3,26
81,0	3,11
90,5	3,15
100,4	3,21
111,1	3,24
121,0	3,26
131,6	3,24

Tab. 56. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=0.2 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
68,4	2,79
80,9	3,08
90,2	3,25
100,1	3,38
109,4	3,47
120,6	3,56

Tab. 57. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=0.47 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,0	2,02
79,8	2,24
89,4	2,54
99,9	2,70
108,8	2,57
118,6	2,01

Tab. 58. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=0.61 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
68,3	2,90
80,6	3,00
90,8	3,05
100,9	3,08
110,5	3,10
120,5	3,11
131,3	2,98

Tab. 59. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=0.8 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,5	2,52
80	2,72
90,4	2,84
100,6	2,96
110,1	3,03
121,6	3,08

Tab. 60. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=2.0 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
73,5	2,54883
81,3	2,67626
90,8	2,72361
100,6	2,77921
110,4	2,84306
120,1	2,80016

Tab. 61. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=0.1 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,1	2,34
80	3,08
89,6	3,23
100,2	3,29
109,7	3,49
120,3	3,46

Tab. 62. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=0.2 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,4	2,55
79,4	2,70
90,2	2,90
99,9	3,04
109,6	2,97

Tab. 63. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=0.29 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
68,6	1,94
78,1	2,19
88,5	2,05
98,7	2,25
108,7	1,98

Tab. 64. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=0.47 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,7	2,02
79,8	2,24
89,4	2,53
99,9	2,57
108,8	2,57
118,6	2,00

Tab. 65. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=0.8 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
72,2	1,68
80,1	1,75
89,6	1,79
99,4	1,77
109,1	1,65
119,9	1,37

Tab. 66. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=1.61 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,3	1,82
79,8	2,33
89,5	2,32
99,9	2,09

Tab. 67. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂, c=2.1 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,1	1,83
80,2	1,93
90,0	1,97
100,1	1,96
109,0	1,45

- Grenzflächenspannungen der Systeme PEO 10 / PPO 4 / PO-block-EO-block-PO
- System PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆

Tab. 68. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆, c=0.5 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,2	2,70
80,5	2,53
90	2,17
99,7	1,55
109,2	1,01

Tab. 69. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆, c=2.0 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,3	2,84
80,7	2,93
91,3	2,96
101,6	2,94
111,3	2,95

Tab. 70. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆, c=16.2 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
80,9	3,17
90,6	2,48
100,3	2,01
109,7	1,75

Tab. 71. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₁₆EO₁₀PO₁₆, c=50.0 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,0	2,33
80,2	1,90
90,1	1,66
100,6	1,29
110,6	1,17

- System PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈

Tab. 72. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈, c=0.5 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,0	3,28
80,5	3,28
91,1	2,84
100,9	2,51
110,2	1,72

Tab. 73. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈, c=1.3 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,2	2,97
80,5	3,02
91,1	3,00
101	2,57
110,9	2,13

Tab. 74. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈, c=7.8 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,2	3,01
80,8	3,03
90,3	2,92
101	2,15

Tab. 75. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈, c=0.9 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
69,8	3,19
80,5	3,19
90,4	3,12
101	2,82

Tab. 76. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈, c=10.1 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
72,2	1,05
81,6	1,01
91,2	0,78
101,1	0,57

Tab. 77. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / PO₈EO₂₀PO₈, c=50.0 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
72,1	0,53
82	0,51
91,4	0,49
101,5	0,42

- Grenzflächenspannungen der Systeme PEO 10 / PPO 4 / EO-ran-PO
- System PEO 10 / PPO 4 / EO₄₂-ran-PO₈

Tab. 78. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₄₂-ran-PO₈, c=1.0 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
72,6	3,66
80,7	3,69
90,1	3,69
100,6	3,75
110,2	3,86

Tab. 79. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₄₂-ran-PO₈, c=10.0 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,5	3,16
81,7	3,29
91,6	3,24
101,7	3,40
111,7	2,73

Tab. 80. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₄₂-ran-PO₈, c=1.0 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,3	3,00
81,3	3,06
91,2	3,13
101,5	3,13

- System PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄

Tab. 81. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄, c=0.74 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
67,8	3,70
79,9	3,70
89,6	3,80
100,3	3,70

Tab. 82. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄, c=1.44 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71	3,43
80,3	3,45
90,8	3,50
100,4	3,50
101,1	2,57

Tab. 83. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄, c=4.87 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,9	3,14
80,4	3,20
90,8	2,64
100,3	2,30
109	2,00

Tab. 84. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄, c=10.3 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,7	2,97
81,6	3,03
90,9	2,69
100,4	1,57
110,1	1,49

Tab. 85. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₃₄₈-ran-PO₇₄, c=0.28 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
69,9	3,22
80,7	3,43
80,7	3,43
90,9	3,44
100,6	3,13
110,3	2,54

- Grenzflächenspannungen der Systeme PEO 10 / PPO 4 / S-block-EO
- System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂

Tab. 86. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=0.1 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
69,9	3,07
79,5	3,23
89,9	3,26
101,1	3,28
110,8	3,22

Tab. 87. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=0.2 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
69,7	2,96
80,2	3,06
89,9	2,95
101,0	2,89
110,9	2,71

Tab. 88. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=0.8 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,7	2,81
79,9	2,82
90,3	2,88
101,0	2,6
110,9	2,71

Tab. 89. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=1.05 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,4	2,55
80,0	2,69
90,3	2,46
100,3	2,43
110,2	2,04

Tab. 90. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=2.15 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,1	2,76
79,0	2,85
90,1	2,88
99,4	2,87
110,5	2,62
110,5	2,62
120,1	2,39

Tab. 91. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=0.12 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,0	2,94
80,4	2,91
90,4	2,70
99,3	2,64
109,4	2,31
119,5	2,17

Tab. 92. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=0.19 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
70,8	2,52
80	1,97
90,5	1,87
100,9	1,80

Tab. 93. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=0.31 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,2	2,34
79,9	2,37
89,9	2,35
100,5	2,31
109,9	2,02

Tab. 94. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=0.8 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
72	1,08
80,9	1,07
90,1	0,97
100,3	0,78
110,9	0,60

Tab. 95. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=1.04 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,4	2,52
80,3	2,38
90	1,74
99,7	1,22

Tab. 96. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=1.5 wt% Copolymer in der Matrixphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
71,5	1,25
80,7	1,12
89,6	1,12
100,7	1,04
110,6	1,06

- System PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₆₈

Tab. 97. Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂, c=0.8 wt% Copolymer in der Tropfenphase

T (°C)	σ (mN m ⁻¹)
68,4	2,51
80	2,58
90,9	2,49
100,7	2,09

- Charakteristische Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur aus der Kurvenanpassung nach Tang und Huang

Tab. 98. Charakteristische Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur für die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / EO₉₂PO₅₆EO₉₂ in der Anpassung nach Tang und Huang

Temperatur		σ_{satt} (mN m ⁻¹)	w _{char} (wt%)
70 °C	Tropfen	2.68	0.15
	Matrix	1.85	0.08
80 °C	Tropfen	2.85	0.11
	Matrix	2.00	0.17
90 °C	Tropfen	2.88	0.18
	Matrix	2.11	0.17
100 °C	Tropfen	2.77	0.22
	Matrix	1.89	0.27
110 °C	Tropfen	2.88	0.39
	Matrix	1.51	0.39

Tab. 99. Charakteristische Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur für die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Systems PEO 10 / PPO 4 / S₉EO₂₂ in der Anpassung nach Tang und Huang.

Temperatur		σ_{satt} (mN m ⁻¹)	w _{char} (wt%)
70 °C	Tropfen	2.72	0.11
	Matrix	1.97	0.18
80 °C	Tropfen	2.78	0.15
	Matrix	1.88	0.14
90 °C	Tropfen	2.75	0.14
	Matrix	1.22	0.24
100 °C	Tropfen	2.52	0.2
	Matrix	1.18	0.27
110 °C	Tropfen	2.44	0.16
	Matrix	1.37	0.14

10 Literaturverzeichnis

1. P.J. Flory "Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions" *J. Chem. Phys.* **12** (1944) 425
2. M.L. Huggins "Some properties of solutions of long chain compounds" *J. Phys. Chem.* **46** (1942) 151
3. R. Horst, Stammer A. "Thermodynamik von Polymerlösungen" *Praktikumsscript zum Praktikum „Chemie und Physik der Makromoleküle“, Universität Mainz* (1996)
4. R. Schnell, M. Stamm "The self-organization of diblock copolymers at polymer blend interfaces" *PHYSICA-B* **234** (1997) 247-249
5. D.W. Schubert, V. Abetz, M. Stamm, T. Hack, W. Siol "Composition and temperature dependence of the segmental interaction parameter in statistical copolymer homopolymer blends" *Macromolecules* **28** (1995) 2519-2525
6. D.W. Schubert, M. Stamm "Neutron reflectometry and small-angle neutron scattering - Two complementary techniques for polymer blend investigations" *PHYSICA-B* **234** (1997) 286-288
7. H.M. Petri, R. Horst, B.A. Wolf "Determination of Interaction Parameters for Highly Incompatible Polymers" *Polymer* **37** (1996) 2709-2713.
8. N. Schuld, B.A. Wolf "Polymer-Solvent Interaction Parameters" in: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke (Eds.) *Polymer Handbook* (4th) John Wiley & Sons, New York (1999)
9. S. Saeki, S. Kuwahara, S. Konno, M. Kaneko "Upper and lower critical solution temperatures in polystyrene solutions" *Macromolecules* **6** (1973) 246-250
10. F. Quirion, J. Pageau, C. Bernier "Critical behaviour and interfacial tension of mixtures of propylene glycol and ethylene glycol oligomers" *Colloid Polym. Sci.* **273** (1995) 1179-1185
11. M. Kapnistos, A. Hinrichs, D. Vlassopoulos, S.H. Anastasiadis, A. Stammer, B.A. Wolf "Rheology of a lower critical solution temperature binary polymer blend in the homogeneous, phase-separated, and transitional regimes" *Macromolecules* **29** (1996) 7155-7163
12. S. Krause "Polymer-Polymer Compatibility" D.R. Paul, S. Neumann (Editor) *Polymer Blends* Vol.1, New York (1978) 15-113
13. J.E. Mark "Physical properties of polymers handbook" American Institute of Physics, (1996)
14. A. Stammer, B.A. Wolf "Effect of random copolymer additives on the interfacial tension between incompatible polymers" *Macromol. Rapid Commun.* **19** (1998) 123-126
15. R. Koningsveld, W.H. Stockmayer, E. Nies "Polymer Phase Diagrams" Oxford, Oxford (2001)

16. M.J. Schwuger "Lehrbuch der Grenzflächenchemie" Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, New York (1996)
17. E.A. Guggenheim "The principle of corresponding states" *J. Chem. Phys.* **13** (1945) 253
18. T. Nose "Interfacial Tension of Oligostyrene/Oligo(Dimethylsiloxane) near the Critical Point" *Macromolecules* **28** (1995) 3702-3706
19. D.G. LeGrand, G.L.Jr. Gaines "Surface tension of homologous series of liquids" *J. Coll. Interf. Sci.* **42** (1973) 181-184
20. D.G. LeGrand, G.L.Jr. Gaines "Surface tension of mixtures of oligomers" *J. Polymer Science, Part C* **34** (1971) 45-51
21. D.G. LeGrand, G.L.Jr. Gaines "The molecular weight dependence of polymer surface tension" *J. Coll. Interf. Sci.* **31** (1969) 162-167
22. C.I. Poser, I.C. Sanchez "Surface tension theory of pure liquids and polymer melts" *J. Coll. Interf. Sci.* **69** (1979) 539-548
23. C.I. Poser, I.C. Sanchez "Interfacial tension theory of low and high molecular weight liquid mixtures" *Macromolecules* **14** (1981) 361-370
24. G.T. Dee, B.B. Sauer "Molecular weight and temperature dependence of polymer surface tension: Comparison between experiment with theory" *Macromolecules* **24** (1991) 2124-2126
25. G.T. Dee, B.B. Sauer "Molecular weight and Temperature dependence of polymer surface tension: Comparison of experiment with interface gradient theory" *J. Coll. Interf. Sci.* **152** (1992) 85-103
26. G.T. Dee, B.B. Sauer "The principle of corresponding states for polymer liquid surface tension" *Polymer* **36** (1995) 1673-1681
27. G.T. Dee, B.B. Sauer "The surface tension of polymer blends: theory and experiment" *Macromolecules* **26** (1993) 2771-2778
28. A.K. Rastogi, L.E.St. Pierre "Interfacial phenomena in macromolecular systems. V. The surface free energies and surface entropies of polyethylene glycols and polypropylene glycols" *J. of Colloid and Interface Science* **35** (1971) 16-22
29. G.W. Bender, D.G. LeGrand, G.L.Jr. Gaines "Molecular weight Dependence of Surface tension and refractive index for some Poly(ethylene oxide) derivatives" *Macromolecules* **2** (1969) 681-682
30. D.G. LeGrand, G.L.Jr. Gaines "Immiscibility and interfacial tension between polymer liquids: Dependence on molecular weight" *J. Coll. Interf. Sci.* **50** (1975) 272-279
31. P.C. Ellingson, D.A. Strand, A. Cohen, R.L. Sammler, C.J. Carriere "Molecular Weight Dependence of Polystyrene/Poly(methyl methacrylate) Interfacial tension by Imbedded Fiber Retraction" *Macromolecules* **27** (1994) 1643-1647

32. C.A. Fleischer, J.T. Koberstein, V. Krukonis, P.A. Wetmore "The effect of end groups on thermodynamics of immiscible polymer blends: 1. Interfacial tension" *Macromolecules* **26** (1993) 4172-4178
33. S.H. Anastasiadis, I. Gancarz, J.T. Koberstein "Interfacial tension of immiscible polymer blends: Temperature and molecular weight dependence" *Macromolecules* **21** (1988) 2980-2987
34. D. Broseta, G.H. Fredrickson, E. Helfand, L. Leibler "Molecular weight and polydispersity effects at polymer-polymer interfaces" *Macromolecules* **23** (1990) 132-139
35. K.H. Nam, W.H. Jo "The effect of molecular weight and polydispersity of polystyrene on the interfacial tension between polystyrene and polybutadiene" *Polymer* **36** (1995) 3727-3731
36. J.W. Cahn, J.E. Hilliard "Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid" *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 688-699
37. J.W. Cahn "Free Energy of a Nonuniform System. II, Thermodynamics Basis" *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 1121-1124
38. J.W. Cahn "Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems" *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 93-99
39. J.W. Cahn, J.E. Hilliard "Free Energy of a Nonuniform System I. Interfacial Free Energy" *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 258-267
40. R.J. Good, L.A. Girifalco "A theory for the estimation of surface and interfacial energies" *J. Chem Phys.* **61** (1957) 904-909
41. R.J. Good, E. Elbing "Generalization of theory for estimation of interfacial energies" *Ind. Eng. Chem.* **62** (1970) 54-78
42. S. Wu "Polymer Interface and Adhesion" Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (1982)
43. S. Wu "Surface and Interfacial Tension of Polymer Melts. I. Polyethylene, Polyisobutylene, Polyvinyl Acetate" *J. Colloid Interface Science* **31** (1969) 153-161
44. S. Wu "Calculation of interfacial tension in polymer systems" *J. Polymer Science, Part C* **34** (1971) 19-30
45. S. Wu "Surface and Interfacial Tension of Polymer Melts. II. Poly(methyl methacrylate), Poly(n-butyl methacrylate), and Polystyrene" *J. Phys. Chem.* **74** (1970) 632-639
46. R.-J. Roe "Theory of the interface between polymers or polymer solutions. I. Two components system" *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 490-499
47. E. Helfand, A.M. Sapse "Theory of unsymmetric polymer-polymer interfaces" *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 1327-1331

48. E. Helfand, Y. Tagami "Theory of the interface between immiscible polymers II." *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3592-3601
49. E. Helfand "Polymer interfaces" in K. Solc *Polymer compatibility and incompatibility - principles and practices* MMI Press, New York (1982) 143-163
50. E. Helfand "Theory of inhomogenous polymers: Lattice model for polymer-polymer interfaces" *J. Chemical Physics* **63** (1975) 2192-2198
51. E. Helfand "Theory of the Homopolymer/Binary-Polymer-Mixture Interface" *Macromolecules* **25** (1992) 1676-1685
52. K. Binder "Nucleation barriers, spinodals, and the Ginzburg criterion" *Phys. Rev. A* **29** (1984) 341-349
53. I.C. Sanchez "Critical Amplitude Scaling Laws for Polymer Solutions" *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 6983-6991
54. S. Enders, A. Huber, B.A. Wolf "Interfacial tension and interaction parameters" *Polymer* **35** (1994) 5743-5747
55. K. Binder, S. Enders, B.A. Wolf "Interfacial tension of phase-separated polymer solutions and relation to their equation of state" *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 3809
56. E. Ising *Z. Physik* **31** (1925) 253
57. Z. Tong, K. Meißner, B.A. Wolf "Phase equilibria and interfacial tension between coexisting phases for the system water/2-propanol/poly(acrylic acid)" *Macromol. Chem. Phys.* **196** (1995) 521-527
58. M. Wünsch, B.A. Wolf "Interfacial Tension Between Coexisting Polymer Solutions in Mixed Solvents and Its Correlation With Bulk Thermodynamics: Phase Equilibria (Liquid/Gas and Liquid/Liquid) for the System Toluene/Ethanol/PDMS" *Polymer* **43** (2002) 5027-5034
59. A. Schneider, B.A. Wolf "Specific Features of the Interfacial Tension in the Case of Phase Separated Solutions of Random Copolymers" *Polymer* **41** (2000) 4089-4097
60. T. Nose "Interfacial tension of oligostyrene/oligo(dimethylsiloxane) near the critical point" *Macromolecules* **28** (1995) 3702-3706
61. T. Nose "Coexistence Curves of Polystyrene Poly(Dimethylsiloxane) Blends" *Polymer* **36** (1995) 2243-2248.
62. F. Quirion, J. Pageau, C. Bernier "Critical Behavior and Interfacial Tension of Mixtures of Propylene Glycol and Ethylene Glycol Oligomers" *Colloid Polym. Sci.* **273** (1995) 1179-1185.
63. D. Schwahn, K. Hahn, J. Streib, T. Springer "Critical fluctuations and relaxation phenomena in the isotopic blend polystyrene / deuteropolystyrene investigated by small angle neutron scattering" *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 8383-8391

64. D. Schwahn, K. Mortenden, H. Yee-Madeira "Mean-Field and Ising critical behavior of a polymer blend" *Physical Review Letters* **58** (1987) 1544-1546
65. A. Stammer, B.A. Wolf "Phase behaviour and interfacial tension of polysiloxane blends" *Polymer* **39** (1998) 2065-2067
66. K. Binder, H.P. Deutsch, U. Micka, M. Muller "Phase transitions in polymeric systems: A challenge for Monte Carlo simulation" *Nuclear Physics B : Suppl.* **42** (1995) 27-41
67. M. Hasenbusch, K. Pinn "The interface tension of the three-dimensional Ising model in the scaling region" *Physica A* **245** (1997) 366-378
68. L. Wilhelmy *Ann. Physik Chem.* **29** (1863) 177
69. L. du Nouy "A new apparatus for measuring the surface tension" *J. Gen. Physiol.* **1** (1919) 521
70. T. Tate "On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances" *Phil. Mag.* **27** (1864) 176
71. W.D. Harkins, F.E. Brown "The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: The surface tension of water and benzene by the capillary height method" *Journal American Chem. Soc.* **41** (1919) 499
72. K.H. Cuny, K.L. Wolf "Präzisierung der Blasendruckmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten" *Ann. Phys.* **17** (1956) 57
73. U. Jorzik "Untersuchungen zur Beeinflussbarkeit der Grenzflächenspannung zwischen Homopolymeren durch Copolymere" *Dissertation, Universität Mainz* (1995)
74. A. Schneider, B.A. Wolf "Interfacial tension of demixed polymer solutions: augmentation by polymer additives" *Macromol. Rapid Commun.* **18** (1997) 561-567
75. H.R. Brown, K. Char, V.R. Deline, P.F. Green "Effects of a diblock copolymer on adhesion between immiscible polymers 1. PS-PMMA copolymers between PS and PMMA" *Macromolecules* **26** (1993) 4155
76. K. Char, H.R. Brown, V.R. Deline "Effects of a diblock copolymer on adhesion between immiscible polymers. 2. PS-PMMA copolymers between PPO and PMMA" *Macromolecules* **26** (1993) 4164-4171
77. U. Jorzik, B.A. Wolf "Reduction of the interfacial tension between poly(dimethylsiloxane) and poly(ethylene oxide) by block copolymers: effect of molecular architecture and chemical composition" *Macromolecules* **30** (1997) 4713-4718
78. U. Jorzik, M. Wagner, Wolf.B. A. "Effect of block copolymer architecture on the interfacial tension between immiscible polymers" *Prog. Colloid Polym. Sci.* **101** (1996) 170-171

79. M. Wagner, B.A. Wolf "Effect of block copolymers on the interfacial tension between two "immiscible" homopolymers" *Polymer* **34** (1993) 1460-1465
80. H.R. Brown "Relation between the width of an interface between two polymers and its toughness" *Macromolecules* **34** (2001) 3720-3724
81. H.R. Brown, K. Char, V.R. Deline, P.F. Green "Effects of a diblock copolymer on adhesion between immiscible polymers. 1. PS-PMMA copolymers between PS and PMMA" *Macromolecules* **26** (1993) 4155-4163
82. S.P. Lyu, T.D. Jones, F.S. Bates, C.W. Macosko "Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence" *Macromolecules* **35** (2002) 7845-7855
83. C.A. Dai, K.D. Jandt, D.R. Iyengar, N.L. Slacket al. "Strengthening polymer interfaces with triblock copolymers" *Macromolecules* **30** (1997) 549-560
84. A.J. Ramic, J.C. Stehlin, S.D. Hudson, A.M. Jamieson, I. Manas Zloczower "Influence of block copolymer on droplet breakup and coalescence in model immiscible polymer blends" *Macromolecules* **33** (2000) 371-374
85. N. Chappleau, B.D. Favis, P.J. Carreau "Measuring the interfacial tension of polymers in the presence of an interfacial modifier: Migrating the modifier to the interface" *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **36** (1998) 1947-1958
86. D.J. Ihm, J.L. White "Interfacial tension of Polyethylene/Polyethyleneterephthalate with various compatibilizing agents" *J. Applied Polymer Science* **60** (1996) 1-7
87. R. Kulasekere, H. Kaiser, J.F. Anker, T.P. Russel et al. "Homopolymer interfaces reinforced with random copolymers" *Macromolecules* **29** (1996) 5493-5496
88. P. Sakellariou "Effect of polymer compatibility on surface enrichment in polymer blends" *Polymer* **34** (1993) 3408-3415
89. M.S. Lee, T.P. Lodge, C.W. Macosko "Can random copolymers serve as effective polymeric compatibilizers?" *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **35** (1997) 2835-2842
90. M. Sikka, N.N. Pellegrini, E.A. Schmitt, K.I. Winey "Modifying a Polystyrene/Poly(methyl methacrylate) interface with poly(styrene-co-methyl methacrylate) random copolymers" *Macromolecules* **30** (1997) 445-455
91. K. Winey, M.L. Berba, M.E. Galvin "Ternary phase diagrams of poly(styrene-co-methyl methacrylate), poly(methylmethacrylate) and Polystyrene: monomer sequence distribution effect and encapsulation" *Macromolecules* **29** (1996) 2868-2877
92. N.N. Pellegrini, M. Sikka, S.K. Satija, K.I. Winey "Segregation of a random copolymer from miscible blends" *Macromolecules* **30** (1997) 6640-6644
93. G.P. Hellmann, M. Dietz "Random and block copolymers as compatibilizers, directly compared" *Macromol. Symp.* **170** (2001) 1-8

94. P. Marie, J. Selb, A. Rameau, R. Duplessix, Y. Gallot "Study of copolymer-Homopolymer Blends" in D.J. Walsh, J.S. Higgins, A. Maconnachie *Polymer Blends and Mixtures NATO ASI Series, Series E: Applied Science - No. 89* (1985)
95. K.R. Shull, E.J. Kramer, G. Hadziioannou, W.T. Tang "Segregation of Block Copolymers to interfaces between Immiscible Homopolymers" *Macromolecules* **23** (1990) 4780-4787
96. K.M. Hong, J. Noolandi "Theory of Interfacial Tension in Ternary Homopolymer-Solvent Systems" *Macromolecules* **14** (1981) 736-742
97. J. Noolandi, K.M. Hong "Effect of block copolymers at demixed homopolymer interface" *Macromolecules* **17** (1984) 1531-1537
98. J. Noolandi, K.M. Hong "Interfacial properties of immiscible homopolymer blends in the presence of block copolymers" *Macromolecules* **15** (1982) 482-492
99. T.A. Vilgis, J. Noolandi "On the compatibilization of polymer blends" *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **16** (1988) 225-234
100. T.A. Vilgis, J. Noolandi "Theory of homopolymer-block copolymer blends. The search for a universal compatibilizer" *Macromolecules* **23** (1990) 2941-2947
101. J. Noolandi "Interfacial tension in incompatible homopolymer blends with added block copolymers" *Makromol. Chem, Rapid Commun.* **12** (1991) 517-521
102. J. Noolandi "Multiblock copolymers as polymeric surfactants: are "pancakes" better than "dumbbells"?" *Makromol. Chem., Theory Simul.* **1** (1992) 295-298
103. K.R. Shull, E.J. Kramer "Mean-Field theory of polymer interfaces in the presence of block copolymers" *Macromolecules* **23** (1990) 4769-4779
104. T.P. Russell, A.M. Mayes, V.R. Deline, T.C. Chung "Hairpin Configuration of Triblock Copolymers at Homopolymer Interfaces" *Macromolecules* **25** (1992) 5783-5789
105. E. Leclerc, M. Daoud "Multiblock Copolymers at Interfaces: Concentration and Selectivity Effects" *Macromolecules* **30** (1997) 293-300
106. C.-A. Dai, B.J. Dair, K.H. Dai, C.K. Ober et al. "Reinforcement of polymer interfaces with random copolymers" **73** (1994) 2472-2475
107. S.T. Milner, G.H. Fredrickson "Reconsidering Random Copolymers at Interfaces" *Macromolecules* **28** (1995) 7953-7956
108. J. Noolandi, A.-C. Shi "Reinforcement of Polymer Interfaces with Random Copolymers: An Example of Interfacial Self-Stitching" *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 2836
109. Y. Lyatskaya, D. Gersappe, A.C. Balazs "Effect of copolymer architecture on the efficiency of compatibilizers" *Macromolecules* **28** (1995) 6278-6283

110. Y. Lyatskaya, D. Gersappe, N.A. Gross, A.C. Balazs "Designing compatibilizers to reduce interfacial tension in polymer blends" *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 1449-1458
111. R. Israels, D. Jasnow, A.C. Balazs, L. Guo et al. "Compatibilizing A/B blends with AB diblock copolymers: Effect of copolymer molecular weight" *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 8149-8157
112. K. Binder "Surface effects on polymer blends and copolymer melts: theoretical concepts of surface enrichment, surface induced phase separation and ordering" *Acta Polymer* **46** (1995) 204-225
113. A. Werner, F. Schmid, K. Binder, M. Müller "Diblock copolymers at homopolymer-homopolymer interface: a Monte Carlo simulation" *Macromolecules* **29** (1996) 8241-8248
114. Y. Rouault, B. Dünweg, J. Baschnagel, K. Binder "Concentration profile near the surface of polymer mixtures: a Monte Carlo study" *Polymer* **37** (1996) 297-304
115. A. Hoffmann, J.U. Sommer, A. Blumen "Computer simulations of asymmetric block copolymers" *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 7559-7570
116. J.U. Sommer, G.W. Peng, A. Blumen "Copolymers in asymmetric interface potentials: A Monte Carlo study" *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 8376-8384
117. G.W. Peng, J.U. Sommer, A. Blumen "Monte Carlo simulations of random copolymers at a selective interface" *PHYSICAL-REVIEW-E. MAY 1996; 53 (5) Part B : 5509-5512* (1996)
118. J.U. Sommer, G.W. Peng, A. Blumen "Copolymers at interfaces: Scaling and Monte Carlo studies" *JOURNAL-DE-PHYSIQUE-II* **6** (1996) 1061-1066
119. L. Leibler "Emulsifying effects of block copolymers in incompatible polymer blends" *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **16** (1988) 1-17
120. H. Braun, B. Rudolf, H.-J. Cantow "Enthalpic interaction of diblock copolymers with immiscible polymer blend components" *Polymer Bulletin* **32** (1994) 241-248
121. H. Retsos, I. Margiolaki, A. Messaritaki, S.H. Anastasiadis "Interfacial tension in binary polymer blends in the presence of block copolymers: effects of additive MW" *Macromolecules* **34** (2001) 5295-5305
122. M.J. Owen, T.C. Kendrick "Surface Activity of Polystyrene-Polysiloxane-Polystyrene ABA Block Copolymers" *Macromolecules* **3** (1970) 458-461
123. P. Gaillard, M. Ossenbach-Sauer, G. Riess "Tensions interfaciales de systèmes polymères biphasiques en présence de copolymères séquencés" *Macromol. Chem., Rapid Communication* **1** (1980) 771-774
124. G. Riess "Etude des propriétés surfactives des copolymères séquencés" *Makromol. Chem. Suppl.* **13** (1985) 157-170

125. D.J. Wilson, G. Hurtrez, G. Riess "Colloidal behavior and surface activity of block copolymers" D.J. Walsh, J.S. Higgins, A. Maconnachie *Polymer Blends and Mixtures NATO ASI Series, Series E: Applied Science - No. 89* (1985)
126. H.F. Guo, S. Packirisamy, R.S. Mani, C.L. Aronson, N.V. Gvozdic, D.J. Meier "Compatibilizing effects of block copolymers in low-density polyethylen/polystyrene blends" *Polymer* **39** (1998) 2495-2505
127. N.N. Pellegrini, M. Sikka, S.K. Satija, K.I. Winey "Random copolymer/homopolymer interfacial widths as a function of copolymer composition" *Polymer* **41** (2000) 2701-2704
128. J. Noolandi "Homopolymer surfactant for immiscible homopolymer blends" *Makromol. Chem., Theory and Simul.* **3** (1994) 91-93
129. A. Stammer "Phasenverhalten und Grenzflächenspannung von Polysiloxanmischungen" *Dissertation* (1997)
130. I. Welge "Untersuchungen zur Beeinflußbarkeit der Grenzflächenspannung zwischen Homopolymeren durch Additivzugabe" *Diplomarbeit, Universität Mainz* (1996)
131. T.P. Russell, R.P.Jr. Hjelm, P.A. Seeger "Temperature dependence of the interaction parameter of polystyrene and polymethacrylate" *Macromolecules* **23** (1990) 890-893
132. M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn "Polymeranalytik Band I und II" Thieme Verlag, Stuttgart (1977)
133. J. Bandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke "Polymer Handbook" (Fourth Edition) John Wiley & Sons, Inc., (1999)
134. F. Cau, S. Lacelle "¹H NMR relaxation studies of the micellization of a poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous solution" *Macromolecules* **29** (1995) 170-178
135. B. Song "Untersuchung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung flüssigkristalliner Verbindungen mittels der computergestützten Pendant-Drop-Methode" *Dissertation, Technische Universität Berlin 1994* Verlag Dr. Köster, Wissenschaftliche Schriftenreihe Chemie, Band 27,
136. B. Song, J. Springer "Determination of the interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing 1. Theoretical" *J. Coll. Interf. Sci.* **184** (1996) 64-76
137. B. Song, J. Springer "Determination of the interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing 2.Experimental" *J. Coll. Interf. Sci.* **184** (1996) 77-91
138. S.H. Anastasiadis, J.-K. Chen, J.T. Koberstein, A.F. Siegel, J.E. Sohn, J.A. Emeron "The determination of interfacial tension by video image processing of pendant fluid drops" *J. Coll. Interf. Sci.* **119** (1987) 55-66

139. H.J. Butt "Die Physikalische Chemie der Grenzfläche" *Vorlesungsskript* , Uni Mainz
140. W. Kühnel "Differentialgeometrie" Vieweg Verlag, (1999) S. 50 ff.
141. A.W. Adamson, A. Gast "Physical Chemistry of Surfaces" (6.) John Wiley & Sons, Inc., (1997) S. 11, S.26 ff.
142. F. Bashforth, J.C. Adams "An attempt to test the theories of capillary action, University press, Cambridge 1883" A.W. In : Adamson, A. Gast *Physical Chemistry of Surfaces* John Wiley & Sons, Inc., 1997, (1997)
143. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie" Thieme Verlag, Stuttgart (1987)
144. W. Gottwald, K.H. Heinrich "UV / VIS-Spektroskopie für Anwender" Verlag Chemie, Weinheim (1998)
145. W.-M. Kulicke "Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen" Hüthig & Wepf, (1986)
146. Betriebsanleitung Rotovico RV 100 / Meßsystem CV 100 *Haake Meßtechnik, Karlsruhe*
147. A. Eich "Elektrorheologie homogener Systeme: Nematische Flüssigkristalle und isotrope Polymerlösungen" *Dissertation, Universität Mainz* (2002)
148. S. Hess, L. Bennett, A. Eich, B.A. Wolf "Electro-and magneto-rheology of nematic liquid crystals: Experiment and nonequilibrium molecular dynamics computer simulation" *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 3829-3838
149. D.M. Cho, W.C. Hu, J.T. Koberstein, J.P. Lingelser, Y. Gallot "Segregation dynamics of block copolymers to immiscible polymer blend interfaces" *Macromolecules* **33** (2000) 5245-5251
150. T. Shi "Persönliche Mitteilung, Mainz 2002"
151. M. Wagner, B.A. Wolf "Interfacial tension between Poly(isobutylene) and Poly(dimethylsiloxane): Influence of chain length, temperature and solvents" *Macromolecules* **26** (1993) 6498-6502
152. A. Kelarakis, V. Havredaki, G.-E. Yu, L. Derici, C. Booth "Temperature Dependence of the Critical Micelle Concentrations of Diblock Oxyethylene/Oxybutylene Copolymers. A Case of Athermal Micellisation" *Macromolecules* **31** (1998) 944-946
153. T.H.B. Tang "Interfacial behaviour of compatibilizers in polymer blends" *Polymer* **35** (1994) 281-285
154. M. Wagner "Blockcopolymeren an der Grenzfläche zwischen flüssigen Phasen: Messungen und Modellbetrachtungen" *Dissertation, Universität Mainz* (1993)
155. L.H. Sperling "Microphase structure" *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Volume **9** (1987) 760-788

156. F.S. Bates, G.H. Fredrickson "Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment" *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41** (1990) 525-575
157. G. Floudas, N. Hadjichristidis, M. Stamm, A.E. Likhtman, A.N. Semenov "Microphase separation in block copolymer/homopolymer blends: Theory and experiment" *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 3318-3328
158. A.E. Likhtman, A.N. Semenov "Theory of microphase separation in block copolymer/homopolymer mixtures" *Macromolecules* **30** (1997) 7273-7278
159. C.W. Macosko "Rheology Principles, Measurements and Applications" Verlag Chemie VCH, Weinheim (1994)
160. H.G. Jeon, S.D. Hudson, Ishida Hatsuo, S.D. Smith "Microphase and Macrophase Transitions in Binary Blends of Diblock Copolymers" *Macromolecules* **32** (1999) 1803-1808
161. G. Floudas, D. Vlassopoulos, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, M. Stamm "Order-disorder transition and ordering kinetics in binary diblock copolymer mixtures of styrene and isoprene" *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 2083-2088
162. G. Floudas, R. Ulrich, U. Wiesner "Microphase separation in poly(isoprene-b-ethylene oxide) diblock copolymer melts. I. Phase state and kinetics of the order-to-order transitions" *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 652-663
163. F.S. Bates, J.H. Rosedale, G.H. Fredrickson "Fluctuation effects in a symmetric diblock copolymer near the order-disorder transition" *J. Phys. Chem.* **92** (1990) 6255-6270
164. A.F.M. Barton "Handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameters" CRC Press, (1990)
165. S. Anastasiadis, I. Gancarz, J.T. Koberstein "Compatibilizing effect of block copolymers added to the polymer/polymer interface" *Macromolecules* **22** (1989) 1449-1453
166. A. Stammer, B.A. Wolf "Effect of random copolymer additives on the interfacial tension between incompatible polymers" *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **19** (1998) 123-126
167. W. Hu, J. Koberstein, J.P. Lingelser, Y. Gallot "Interfacial tension reduction in PS/PDMS blends by the addition of Poly(styrene-block-dimethylsiloxane)" *Macromolecules* **28** (1995) 5209-5214
168. I. Welge, B.A. Wolf "Reduction of interfacial tension between "immiscible" polymers: To which phase one should add a compatibilizer" *Polymer* **42** (2001) 3465-3471
169. M. Heinrich, B. Wolf "Establishment of phase equilibria: Temperature jump experiments in a spinning drop apparatus" *Macromolecules* **26** (1993) 6106-6110
170. V. Ziegler, Laufende Dissertation, Universität Mainz

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Ines Welge
geb. 03.04.1969 in Wiesbaden
ledig

Schulbildung:

1975-1979 Grundschule: Friedrich von Schiller Schule, Wiesbaden
1979-1985 Gerhart Hauptmann Gymnasium, Wiesbaden
1985-1988 Oberstufengymnasium West, Wiesbaden, Abschluss Abitur

Studium

1988-1996 Chemiestudium an der Johannes Gutenberg-Universität
Mainz, Abschluss Diplom. Diplomarbeit im Institut für
Physikalische Chemie unter der Betreuung von Prof. Dr. B.
A. Wolf zum Thema: „Untersuchungen zur Beeinflussbarkeit
der Grenzflächenspannung zwischen Homopolymeren durch
Additivzugabe“.

Promotion

1996-2003 Promotion unter Betreuung von Prof. Dr. B. A. Wolf zum
Thema: „Beeinflussung der Grenzflächenspannung zwischen
den Schmelzen „unverträglicher“ Homopolymere durch
Copolymere“.