

**Grundlegende Untersuchungen
zur Hydrophobierung von Textilien
mit Polyorganosiloxanen**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dr.rer.nat.

angefertigt im Fachbereich 9, Chemie,
der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal

vorgelegt von
Bong Tae Kim
aus Kangwon-Do

Wuppertal 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis Mai 2001 im Fach Makromolekularechemie des Fachbereichs 9, Chemie, der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal angefertigt.

Danksagung

Meinem verehrten Doktorvater Herrn Prof. Dr. R. Zentel danke ich besonders für seine wertvollen Anregungen und sein Engagement bei der Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Bereck danke ich für den mir gewährten Freiraum bei der Gestaltung des Themas. Herrn Prof. Dr. H.-J. Altenbach danke ich für seine herzliche Unterstützung während der Durchführung meiner Arbeit.

Herrn Dr. Martin Brehmer gebührt Dank für die Aufnahme der AFM-Bilder. Für die Aufnahme mit dem SEM danke ich Herrn Dr. Torsten Maka aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. Sotomayor Torres. Herrn Dr. Manfred Müller und Herrn Dipl. Ing. D. Riegel danke ich für die gute Zusammenarbeit. Der Wacker Chemie danke ich für die Zurverfügungstellung der Polysiloxane.

Ich danke dem HERRN von ganzem Herzen dafür, dass ER mir Gnade und Kraft gab, die vorliegende Arbeit anzufertigen. Möge sie meinen Schöpfergott ehren. Mein Dank gilt auch meiner Frau, die mich ständig unterstützte und ermutigte. Herrn Dr. Stephan Choe und den Mitarbeitern in der Gemeinde danke ich für ihre Fürbitte, und Herrn Andreas Schmeinck für die Hilfe bei der Korrektur der vorliegenden Arbeit.

Der Gerda-Bergmann-Stiftung danke ich für die herzliche, finanzielle Unterstützung.

Abstract

Cotton and cotton/polyester-blended fabrics were finished with polyorganosiloxanes and their hydrophobicity and soft handle were investigated. Aminofunctional polysiloxanes with high molecular weight were synthesized and characterized with measurements of viscosity and content of aminofunctional groups. In order to determine the hydrophobicity of fabrics, a test-method was developed according to ISO 8022. General conditions such as content of emulsion, drying conditions, particle size of emulsion and structure of polyorganosiloxanes were investigated in this work.

The hydrophobicity was finally determined by model systems of silanes by means of contact angles, SEM and AFM. The hydrophobicity of fabrics is explained on account of the formation of film, the polarity and the reorientation of aminofunctional groups. It became confirmed, that strengthening the interaction through aminofunctional groups on the interface leads to an improvement in the hydrophobicity. The porosity of the surface which was confirmed by means of microscopic investigations causes an increase of the measured contact angles through the lotuseffect. An aging effect was also found: If a substrate let be on air, which is a hydrophobic medium, the hydrophobic groups are oriented to the surface while the hydrophilic groups arrange themselves inwards. On the other hand if it let be in a polar medium, the reciprocal effect occurs.

The results can be summarized as follows:

- Polysiloxane with primary amino groups in the side chain make it possible to modify fabrics in such a way that they become simultaneously very hydrophobic and soft.
- The purposeful synthesis of high molecular polysiloxanes with many side aminofunctional groups allows to maximize this effect.
- The hydrophobicity is caused by the interaction of the aminofunctional groups with the polar part of cellulose structure.
- Investigations to model surfaces show, that the hydrophobicity can be increased additionally through the lotuseffect.
- AFM measurements show, that the aminofunctional polysiloxanes with high molecular weight form a thin, regular film on the substrate.

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung</i>	9
1.1	Anwendung von Polysiloxanen in der Textilindustrie	9
1.1.1	Mechanismus der Hydrophobierung	10
1.1.2	Anwendung aminofunktioneller Polysiloxane	10
1.1.3	Hydrophobierung mit aminofunktionellen Polysiloxanen	12
1.2	Charakterisierungsmethoden dünner Polymerfilme auf Oberflächen	14
1.3	Aufgabenstellung	16
2	<i>Charakterisierung funktionalisierter Polysiloxane</i>	17
2.1	Kommerziell erhältliche Polysiloxane	17
2.2	Neusynthetisierte Polysiloxane	19
2.2.1	Beschreibung des Synthesekonzeptes	19
2.2.2	Charakterisierung der neu hergestellten Polysiloxane.....	22
2.3	Temperaturabhängige Viskosität	25
3	<i>Anwendung funktionalisierter Polysiloxane auf Geweben</i>	28
3.1	Entwicklung eines geeigneten Testverfahrens zur Bestimmung der Hydrophobie von Geweben	28
3.2	Griffmessungen (Ringmethode) von Geweben	30
3.3	Rahmenbedingungen für die Hydrophobierung mit Polysiloxanen	31
3.3.1	Einfluss der Flottenaufnahme des Gewebes.....	31
3.3.2	Einfluss der Trocknungsbedingungen	32
3.3.3	Einfluss der Temperatur	33
3.3.4	Einfluss der Polysiloxan-Konzentration.....	36
3.3.5	Teilchengröße aminofunktioneller Polysiloxane.....	37
3.4	Einfluss verschiedener Polysiloxanstrukturen auf die Hydrophobie von Baumwollgewebe	38

3.4.1	Einfluss der Polydimethylsiloxane auf die Hydrophobie	39
3.4.2	Einfluss epoxyfunktioneller Polydimethylsiloxane auf die Hydrophobie...	40
3.4.3	Diethylaminopropyl-Polysiloxane	41
3.4.4	Cyclohexylaminopropyl-Polysiloxane (nicht reaktive / reaktive).....	43
3.4.5	Alpha/Omega-Aminoethylaminopropyl-Polysiloxane	45
3.4.6	Spezifische Eigenschaften aminofunktioneller Polysiloxane.....	47
3.4.7	Spezifische Eigenschaften reaktiver aminofunktioneller Polysiloxane.....	50
3.5	Einfluss ausgewählter, hochwirksamer Polysiloxane auf repräsentativem	
	Mischgeweben	53
3.5.1	Mischgewebe und aminofunktionelle Polysiloxane	53
3.5.2	Mischgewebe und hochmolekulare aminofunktionelle Polysiloxane	57
3.5.3	Zusammenfassende Interpretation zur Hydrophobierung von Geweben	59
4	<i>Anwendung funktionalisierter Polysiloxane auf festen Oberflächen und ihre</i>	
	<i>Hydrophobieeffekte</i>	63
4.1	Verfahren der Kontaktwinkelmessung	63
4.2	Darstellung der Messergebnisse	66
4.2.1	Ergebnisse: Silanbehandelte Oberflächen	66
4.2.2	Ergebnisse: Mit Polysiloxanemulsion behandelte Oberflächen	68
4.2.3	Ergebnisse: Mit Polysiloxanölen behandelte Oberflächen.....	71
4.2.4	Alterungseffekte der behandelten Oberflächen	76
5	<i>Diskussion der Ergebnisse der mit Polyorganosiloxanen ausgerüsteten Oberflächen</i>	79
5.1	Eignung des AFM- Messverfahrens für die Untersuchung hydrophober	
	Oberflächen.....	79
5.2	Messergebnisse des AFM-Messverfahrens und Diskussion	80
5.2.1	Niedrigaminierte, niedrigviskose Polysiloxane.....	81
5.2.2	Niedrigaminierte, hochviskose Polysiloxane	83
5.2.3	Hochaminierte, niedrigviskose Polysiloxane	83
5.2.4	Genauere Strukturbetrachtungen der beiden letzten Gruppen.....	86
5.3	Molekularstrukturelle Betrachtung von Polyorganosiloxanen.....	87

6	<i>Zusammenfassung</i>	91
7	<i>Experimenteller Teil</i>	95
7.1	Versuchsmaterialien	95
7.2	Synthese von Polyorganosiloxanen	95
7.2.1	Synthese von hochaminierten, hochviskosen Polysiloxanen	95
7.2.2	Bestimmung des Amingehaltes	96
7.2.3	Viskositätsbestimmung.....	97
7.3	Oberflächenmodifizierung	97
7.3.1	Ausrüstung der Textilien	97
7.3.2	Silanisierung des Glassubstrats	98
7.3.3	Ausrüstung der Glasoberflächen	99
7.3.4	Ausrüstung der Siliziumoberflächen	99
7.4	Untersuchungen der modifizierten Oberflächen	100
7.4.1	Bestimmung des Tauchnetzvermögens	100
7.4.2	Wasserabweisungstest	100
7.4.3	Griffmessungen (Ringmethode)	101
7.4.4	Rasterkraftmikroskopie- Analyse (AFM).....	101
7.4.5	Rastermikroskopie (SEM) und Elementaranalysen (EDAX).....	102
7.4.6	Kontaktwinkelmessung	102
8	<i>Verzeichnis der Verbindungen</i>	103
9	<i>Literaturverzeichnis</i>	108

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscopy)
AZ	Aminzahl
Bz	Benzyl
EDAX	Energie-dispersive Röntgen-Fluoreszenzanalyse (EDX)
ESCA	<u>E</u> lectron <u>S</u> pectroscopy for <u>C</u> hemical <u>A</u> nalysis
et al.	und Mitarbeiter
Et	Ethyl
FTIR	Fourier Transformation Infrarotspektroskopie
Gl.	Reaktionsgleichung
h	Stunden
HYS	Hysterese
IR	Infrarotspektroskopie
Kap.	Kapitel
min	Minuten
Me	Methyl
M_{η}	Molekulargewicht
NMR	Kernresonanzspektroskopie
O/W	Öl im Wasser
PDMS	Polydimethylsiloxane
PMMA	Polymethylmethacrylate
RT	Raumtemperatur
sec	Sekunde
SEM	<u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscopy (Rastermikroskopie)
Tab.	Tabelle
u.a.	unter anderem
usw.	und so weiter
XPS	<u>X</u> -ray <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy

1 Einleitung

Das Element Silizium wurde 1824 von Johann Berzelius (1779-1848) erstmalig durch Zersetzung von Fluorkieselkalium (K_2SiF_6) isoliert^[1]. Monomere und polymere Organosiliziumverbindungen wurden erstmalig von Frederic Stanley Kipping (1856-1945) im Jahre 1901 als Silicone bezeichnet^[2]. In der Technik verwendet man den Namen „Silicone“ für „Polysiloxane mit organischen Substituenten.“ 1946 entwickelte Rochow^[3] die Direktsynthese^[4], die der Ausgangspunkt für eine Massenproduktion und für eine intensive Untersuchung der technischen Anwendungsmöglichkeiten der Silicone auf verschiedenen Gebieten gewesen ist. Polysiloxane werden für unterschiedliche Produkte, u.a. für Textilien, Beschichtungen, Tinte, Kosmetika sowie in Kunststoffen verwendet^[5]. In dieser Arbeit werden grundlegende Untersuchungen zur Hydrophobierung von Textilien mit Polyorganosiloxanen durchgeführt.

1.1 Anwendung von Polysiloxanen in der Textilindustrie

Die Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung mit Polysiloxanen ist etwa seit 50 Jahren bekannt. In dieser Zeit kam auch ihre kommerzielle Verwendung als Hydrophobierungsmittel auf. Besondere Bedeutung besitzen Polysiloxane bei der Ausrüstung von Textilien: Sie besitzen ein anorganisches Rückgrat, das ihnen im Vergleich zu organischen Polymeren spezifische Eigenschaften wie Wärme- und Kältebeständigkeit, Witterungsbeständigkeit sowie gute dielektrische Eigenschaften verleiht. Das Polysiloxanrückgrat kann durch unterschiedliche funktionelle Gruppen modifiziert werden. Durch die Einführung funktioneller Gruppen in das Polysiloxanrückgrat, z.B. in Polydimethylsiloxane (PDMS), ist es möglich, dass diese sowohl die Eigenschaften des anorganischen Rückgrats als auch neue Eigenschaften zeigen, die in PDMS allein nicht vorhanden sind, wie z. B. die Reaktionsfähigkeit, hydrophiles und hydrophobes Verhalten, Trennwirkung usw.

1.1.1 Mechanismus der Hydrophobierung

Das wesentliche Anwendungsgebiet unmodifizierter Polysiloxane bei der Ausrüstung von Geweben ist die Hydrophobierung, die dadurch erreicht wird, dass die Polysiloxanmoleküle auf der Textilfaser spezifisch ausgerichtet werden: Sie orientieren sich mit dem Sauerstoff zur Faser hin, während die Methylgruppen nach außen zeigen (Abb. 1).

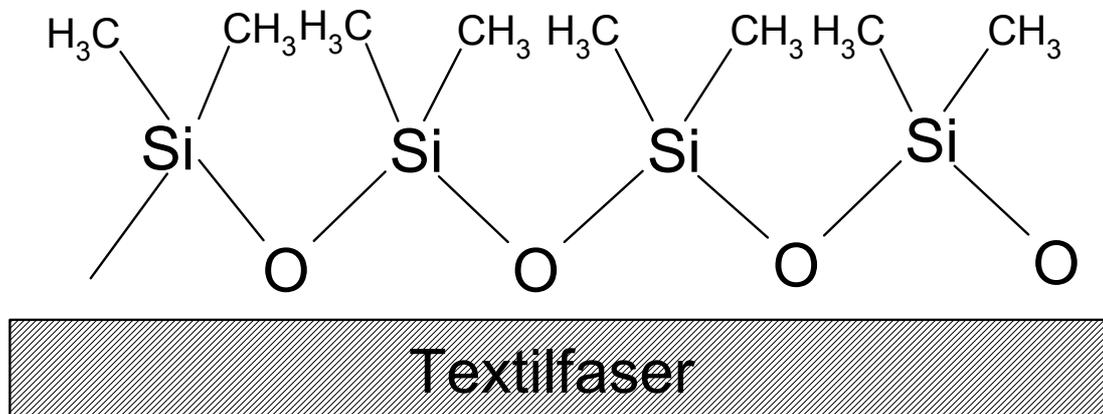
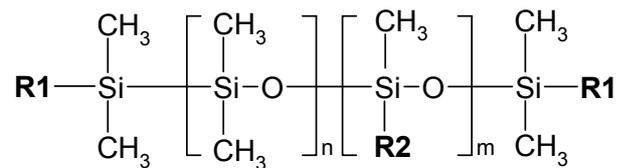


Abb. 1 Allgemeines Schema der Polydimethylsiloxane auf Textilfasern

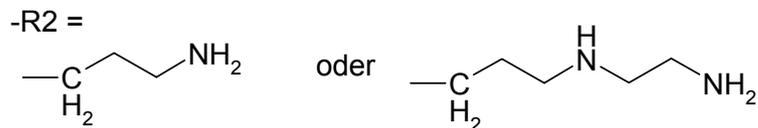
1.1.2 Anwendung aminofunktioneller Polysiloxane

Die aminofunktionellen Polysiloxane fanden erstmalig in den siebziger Jahren in der Textilindustrie zur Verbesserung der Weichheit von Geweben, dem sogenannten Weichgriff, Verwendung. Für den Weichgriff sind Materialien notwendig, die gleichmäßig auf die Fasern aufziehen. Im Unterschied zur Hydrophobieausrüstung kommt es hierbei nicht darauf an, die Oberfläche apolar zu modifizieren, sondern allgemein das Übereinandergleiten der Fasern zu erleichtern. Andere Zusatzstoffe auf der Basis von

Polyethylenoxiden, die den Weichgriff verbessern, können die Fasern hydrophil modifizieren. Durch Herstellung und Verwendung von spezifischen Emulsionen ist es möglich, Gewebe mit trockenem bis hin zu natürlichen Eigenschaften zu erhalten. Diese Stoffe können z.B. sehr weiche, seidige oder elastische Eigenschaften haben. Abb. 2 zeigt sekundäre aminofunktionelle Polysiloxane als mögliche Beispiele.



* Typische Formeln : -R1 = -OH, -CH₃



* sowie Derivate durch Alkylierung, Acylierung und Substitution

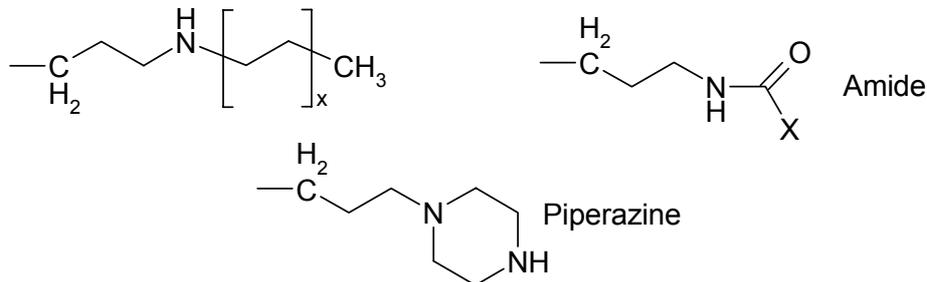


Abb. 2 Variationsmöglichkeiten aminofunktioneller Polysiloxane

Die seitenständigen Aminofunktionen sind über kurze Alkylketten (z.B. Propyl) mit dem anorganischen Rückgrat verbunden. Hierbei können die Aminogruppen als primäres, sekundäres oder tertiäres Amin variieren.^[6] Eine Behandlung mit aminofunktionellen Polysiloxanen hat grundsätzlich den Nachteil, dass eine gewisse Vergilbung eintritt, die durch die Bildung von Azoverbindungen infolge thermischer Oxidation des Aminorestes verursacht wird. Diese Vergilbung kann jedoch durch Alkylierung, Acylierung sowie Substitution mit Piperazinen und durch Amid-Bildung verhindert werden (s. auch Abb. 3).^[7]

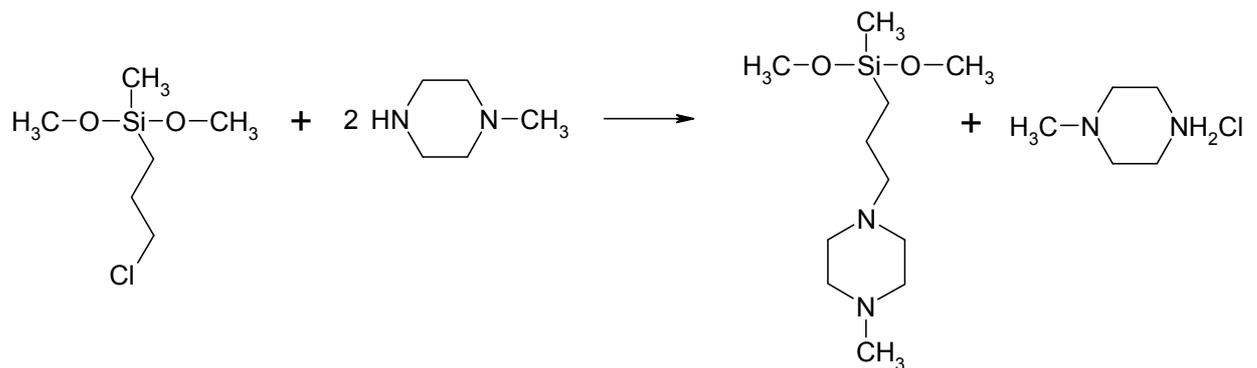


Abb. 3 Substitution mit Methylpiperazinen

1.1.3 Hydrophobierung mit aminofunktionellen Polysiloxanen

Über Hydrophobie bzw. Hydrophobierung von Textilien mit Polysiloxanen wurde in der Literatur bislang nur wenig berichtet. Die vorliegenden Forschungsergebnisse seien im folgenden kurz zusammengefasst.

Ramaszeder, K.^[8] untersuchte die Hydrophobie und Waschbeständigkeit von Polyamidstoffen, die mit Polysiloxanen und anderen Hydrophobierungsmitteln ausgerüstet worden waren. Die beste Hydrophobie und Waschbeständigkeit war hier mit Polysiloxanen erreicht worden. Er stellte zudem fest, dass die Hydrophobie stark von der Gewebestruktur abhängig ist. Zur Absicherung und Erklärung des Mechanismus waren diese Untersuchungen nicht ausreichend, da nur ein einziges Polysiloxan verwendet wurde.

Furukawa, Masayuki et al.^[9] berichteten über die Imprägnierung von Nylongeweben mit Polysiloxanen. Um eine hohe Wasserabweisung zu erreichen wurde das aus Nylon bestehende Gewebe bei 180°C zwei Minuten lang mit Polysiloxanen und Vernetzern imprägniert. Die Ergebnisse waren vor allem hinsichtlich einer Verbesserung der Atmungsaktivität interessant.

Ono, Ichiro et al.^[10] stellten ein „acrylic- silicone graft copolymer“ durch Pfropfcopolymere aus Siliconen und Acrylaten her. Sie berichteten, dass die mit „den Pfropfcopolymeren“ behandelten Gewebe eine ausgezeichnete, dauerhafte Wasserabweisung und Schutz vor Verschmutzung zeigten.

Morosan, Carmen et al.^[11] untersuchten die Wasserabweisung von Wolle mit Polysiloxanen. Sie versuchten die Ursachen der Wechselwirkungen von Polysiloxanen mit Wolle durch Zeta- Potentialmessungen, IR- Absorption und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (SEM) nachzuweisen. Dabei schlugen sie chemische Reaktionen als Ursache für die Wechselwirkungen zwischen Polysiloxanen und Wolle vor.

In bisherigen Forschungen sind die Anwendungsmöglichkeiten von Polysiloxanen sowohl auf Naturfasern, wie z.B. Wolle, als auch auf synthetischen Fasern, wie Polyamiden und Polyurethanen, untersucht worden. Sie zeigen, dass man Hydrophobie und andere Ausrüstungseffekte wie Waschbeständigkeit, Atmungsaktivität und Verschmutzungsschutz miteinander kombinieren kann.

Die Herausarbeitung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für die Wirkung der Polysiloxane durch Kombination von chemischer Analyse und praxisnaher textiler Untersuchungen wurde bisher zu wenig bzw. zu einseitig untersucht. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, beide Richtungen miteinander zu verbinden, gezielt die bisherigen Ansätze einfließen zu lassen und neue Ausrüstungskonzepte einzusetzen.

Die hervorragenden Eigenschaften der Polysiloxane eröffnen ständig neue Anwendungsmöglichkeiten, die dazu Anlass geben, ihre Struktur- und Wirkungszusammenhänge von Polysiloxanen, besonders aminofunktioneller Polysiloxane, die als Weichmacher schon lange in der Textilindustrie eingesetzt werden, im Hinblick auf die Hydrophobie noch sehr viel genauer zu untersuchen, was in der vorliegenden Arbeit geschehen soll.

1.2 Charakterisierungsmethoden dünner Polymerfilme auf Oberflächen

Die Zusammensetzung und Struktur dünner Polymerschichten kann heute mit modernen spektroskopischen Methoden wie Infrarot-Spektroskopie, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), Rasterkraftmikroskopie- (AFM) Analyse u.a., direkt untersucht werden. Die Eigenschaften sehr dünner Polymerfilme (im nm-Bereich) und allgemein die Oberflächeneigenschaften von Polymeren weichen von ihren Volumeneigenschaften ab. Ein bekanntes Beispiel dafür sind die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften, welche nur von der äußeren Schicht abhängen.

Die nachstehende Tab. 1 führt die wichtigsten Untersuchungsmethoden auf, die für die Charakterisierung von Polymeroberflächen Aufschluss geben können. Dank der neuen spektroskopischen Methoden ist mit einer wesentlich verbesserten Aufklärung der Struktur von mit Polysiloxanen behandelten Oberflächenschichten zu rechnen. Die untersuchte Oberfläche muss im Messbereich entsprechend flach sein, um sie so genau wie möglich untersuchen zu können. Dafür ist die Entwicklung eines einfachen Modellsystems hinsichtlich der zu untersuchenden Substrate notwendig.

Die Hydrophobie der mit Polysiloxanen ausgerüsteten Gewebe soll zuerst mittels Tauchnetzvermögen, TEGEWA-Tropftest, Spraytests sowie Kontaktwinkelmessungen unter praxisnahen Bedingungen untersucht und die Struktur- Wirkungszusammenhänge aufgedeckt werden. Gegebenenfalls soll eine Prüfmethode zur Bestimmung der Hydrophobie entwickelt werden.

Im nächsten Schritt soll versucht werden, an Modellsystemen die genauen Strukturen bzw. die besondere Funktionalität der Polysiloxane zu bestimmen, wobei die angesprochenen physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden für Oberflächen angewendet werden sollen. Daraus kann man noch genauere Informationen über ihre Eigenschaften an der Oberfläche erhalten und zu einem wesentlich besseren Verständnis des Strukturaufbaus

gelangen. Die Oberflächenbeschaffenheit soll durch die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht werden. Vor allem lässt sich durch die AFM-Untersuchungen die Verteilung der Polysiloxane im Nanometerbereich ermitteln.

Tab. 1 Methoden zur Untersuchung der Struktur von Oberflächenschichten ^[12]

Methoden	Messbarer Parameter	Art des Festkörpers
Infrarot-Spektroskopie (ATR FTIR)	In-situ Beobachtung der Schichtbildung: Änderung der CH-Bande Schichtdicke Hydratation: Änderung der OH-Bande	flache, ebene Oberflächen
Adsorbierte Menge	Quantitative Adsorption, getrennte Erfassung einer ionischen und einer nichtionischen Komponente, Schichtdicke („Anzahl der Monoschichten“)	große, spezifische Oberflächen
Direkte Kraftmessungen (AFM)	Oberflächentopographie, Anziehungs- und Abstoßungskräfte in Abhängigkeit vom Abstand („Kraft-Abstands-Kurven“), Adhäsionskraft („jump-out distance“)	flache, ebene Oberflächen
Elektrokinetische Messungen (Zeta-Strömungspotential)	Oberflächenladung, Konzentration des Ladungsnullpunktes, Schichtanordnung der geladenen und ungeladenen Teile	keine Vorgaben
Mikrokalorimetrie	Adsorbierte- oder desorbierte Menge („Oberflächenüberschuss“) Affinität (Adsorptionswärme)	große, spezifische Oberflächen
Benetzung, Wiederbenetzung	Oberflächenenergetische Eigenschaften, Struktur der Schichten: Heterogenitäten, hydrophile/hydrophobe Bereiche	flache, ausgedehnte Oberflächen (Folien, Gewebe)
Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	Atomare Zusammensetzung der Oberflächenschicht, Anordnung der Schicht (winkelabhängige Messungen)	flache, ebene Oberflächen
Ellipsometrie	Schichtdickenmessung, evtl. orts aufgelöst	flache, ebene Oberflächen

1.3 Aufgabenstellung

Das Hauptinteresse der vorliegenden Arbeit gilt der grundlegenden Untersuchung der Struktur- Eigenschaftsbeziehungen von Polyorganosiloxanen. Dabei ergeben sich folgende Aspekte: Zuerst soll eine Einteilung industriell hergestellter, aminofunktioneller Polysiloxane getroffen werden, woran sich eine gezielte Synthese anschließen soll. Es ist dabei das Ziel, eine Reihe von aminofunktionellen Polysiloxanen zu erhalten, die es erlauben, aufgrund systematischer Strukturvariationen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu diskutieren.

Im nachfolgenden Schritt sollen die so hergestellten Polymere bezüglich ihrer Eigenschaften, besonders im Hinblick auf Viskosität und Amingehalt, charakterisiert werden. Anschließend sollen mit besonders wirksamen bzw. auffälligen Polysiloxanen weitergehende Untersuchungen über die Wirksamkeit einer hydrophoben Ausrüstung von Geweben durchgeführt werden. Letztlich sollen sich grundlegende Untersuchungen an Modellsystemen anschließen, um eine molekulare Interpretation der Ergebnisse zu ermöglichen.

Im einzelnen sollen die folgenden Punkte bearbeitet werden:

- Untersuchung industrieller aminofunktioneller Polysiloxane
- Synthese effizienter aminofunktioneller Polysiloxane
- Charakterisierung der synthetisierten Polysiloxane
- Untersuchung der dargestellten Polysiloxane hinsichtlich ihrer Eignung für die Ausrüstung von Geweben
- Entwicklung eines Modellsystems zum besseren Verständnis der Eigenschaften
- Versuche zur molekularen Interpretation

Alle Untersuchungen haben zum Ziel, die Eigenschaften bezüglich eines hydrophilen bzw. hydrophoben Effektes weiter zu optimieren, Eigenschafts-Wirkungszusammenhänge der Polysiloxane aufzudecken und zu systematisieren sowie nähere Aufschlüsse über Variations- und praktische Einsatzmöglichkeiten in der Textilchemie zu gewinnen.

2 Charakterisierung funktionalisierter Polysiloxane

2.1 Kommerziell erhältliche Polysiloxane

Es liegt nahe, zunächst die kommerziell erhältlichen Polysiloxane zu systematisieren. Käufliche Polysiloxane werden als 33%ige, nichtionische Emulsionen in Wasser speziell zur Ausrüstung von Geweben technisch hergestellt (siehe Tab. 3). Aminofunktionelle Polysiloxane enthalten in der Regel bis zu zwei mol % an Aminogruppen.^[13] Sie variierten bei den vorliegenden Polysiloxanen zwischen 0 und 2,3 mol %. Die Viskosität der noch nicht emulgierten Polysiloxane erreicht Werte zwischen 187 und 212,000 mPa.s, die Molekulargewichten von 7000 bis 50000 g/mol entsprechen. Viskosität und Kettenlänge der Polysiloxane stehen in direkter Beziehung zueinander. Ihr Zusammenhang wird aus Tab. 2 und Abb. 4 ersichtlich.

Tab. 2 Zusammenhang zwischen Schmelzviskosität und Molekülgröße von Polydimethylsiloxanen^[14]

Schmelzviskosität (mm ² /s)	Zahl der Siloxaneinheiten	Molekulargewicht (g/mol)
0,65		
50	40	3000
100	70	5000
1000	200	15000
10000	500	37000

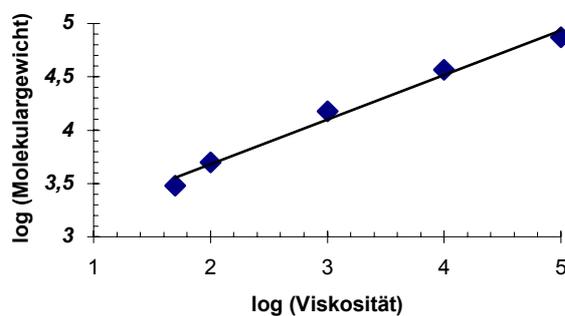
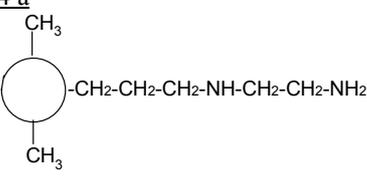
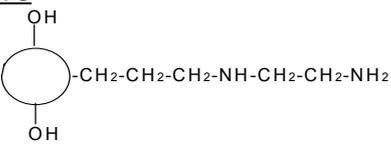
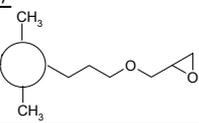
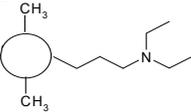
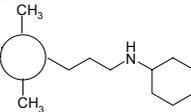
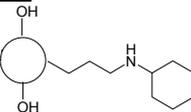
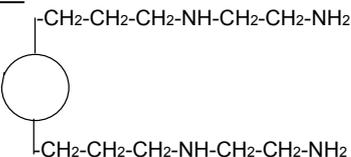
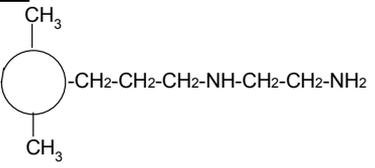
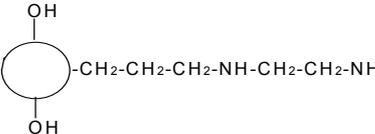


Abb. 4 Graphische Darstellung von Viskositätsmittel und Molekulargewicht

Tab. 3 a) In der Arbeit verwendete kommerziell erhältliche Polysiloxane (Eine Übersicht der genaueren Strukturen findet sich in Kap. 8)

Struktur Nr.	Polymer Nr.	M η	Amingehalt (mmol/g)
4 a  Polysiloxanhauptkette	<u>P11 & E11</u>	28200	0,14
	<u>P12 & E12</u>	9100	0,16
	<u>P13 & E13</u>	39800	0,16
	<u>P14 & E14</u>	6900	0,25
	<u>P15 & E15</u>	14800	0,59
	<u>P16 & E16</u>	10700	1,55
	<u>E19</u>	15100	0,60
	<u>E30</u>	15900	0,10
	<u>E31</u>	6800	0,20
	<u>E32</u>	13200	0,41
	<u>E33</u>	7200	0,59
	<u>E34</u>	14100	0,80
	<u>E35</u>	17000	1,00
	<u>E36</u>	15100	1,50
	<u>E41</u>	13500	0,20
	<u>E42</u>	46800	0,18
4 b 	<u>E37</u>	15100	0,60
	<u>E38</u>	32000	0,15
	<u>E39</u>	15100	0,90
	<u>E40</u>	15100	0,30
5 Polydimethylsiloxane (PDMS)	<u>P10</u>	5000	0,00
7 	<u>E18</u>	13000	0,026(epoxy)
8 	<u>E20</u>	43700	0,41
	<u>E21</u>	13800	0,60
9 a 	<u>E22</u>	15900	0,60
	<u>E23</u>	36300	0,19
	<u>E24</u>	15900	0,20
	<u>E25</u>	14500	0,30
9 b 	<u>E26</u>	35500	0,19
	<u>E27</u>	15500	0,30
10 	<u>E28</u>	11000	0,38
	<u>E29</u>	9300	0,25

b) In der Arbeit verwendete synthetisierte Polysiloxane

Struktur Nr.	Polymer Nr.	M _η	Amingehalt (mmol/g)
<p>4 a</p> 	P1	15800	0,26
	P2	31600	0,26
	P3	37200	0,21
	P5	9600	0,73
	P6	14500	0,74
	P7	53700	0,74
	P8	47900	1,06
	P9	23400	1,08
	4 b	P4	66100
			

Der Grund für die niedrigen Viskositäten bei Polydimethylsiloxanen - bei vergleichsweise hohen Molekulargewichten - ist in der Regel die geringe intermolekulare Wechselwirkung. Unter Teilchengröße soll im folgenden die durchschnittliche Größe der Emulsionströpfchen der Polysiloxane in wässriger Emulsion verstanden werden. Sie beträgt hier zwischen 70 und 274 nm.

2.2 Neusynthetisierte Polysiloxane

2.2.1 Beschreibung des Synthesekonzeptes

Für die Darstellung von neuen Polyorganosiloxanen stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung:

- Änderung der Substituenten am Silizium
- Variation des Einbauverhältnisses (Dimethylgruppen : funktionelle Gruppen)
- unterschiedliche Verteilung der Substituenten am Rückgrat
- Veränderung der Kettenlänge sowie die Kettenlängenverteilung

Die in dieser Arbeit verwendeten aminofunktionellen Polysiloxane trugen sowohl überwiegend Methyl- als auch Aminogruppen. Für die gezielten Einbauverhältnisse zwischen Methyl- und Aminogruppen wurde die Menge zuerst stöchiometrisch berechnet und anschließend eingesetzt. Sie wurden durch Umsetzung von alpha, omega-Hydroxydimethylsiloxan **1** mit sehr kurzkettigen trimethylsilylendständigen Dimethylsiloxanen **3** und aminofunktionellen Silanen **2b** hergestellt (vgl. Abb. 5 und **P1**, **P2** und **P3** in Tab. 4).

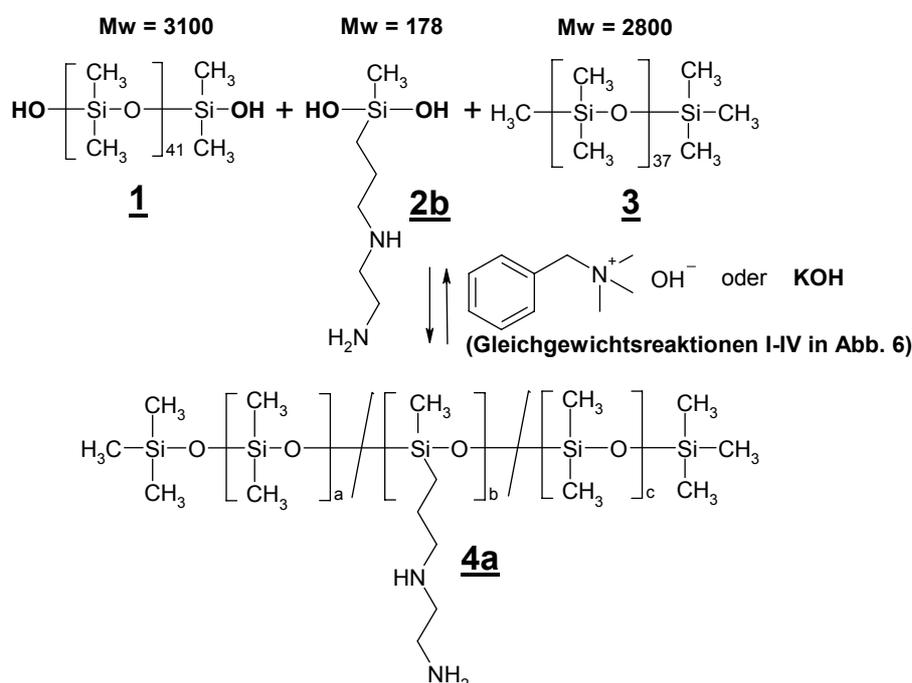


Abb. 5 Syntheschema aminofunktioneller Polysiloxane

Die Umsetzung zu aminofunktionellen Polysiloxanen konnte alkalisch, unter der Wirkung des 40%-igen Benzyltrimethylammoniumhydroxids in CH_3OH , durchgeführt werden. Die mittlere Kettenlänge der Siloxankette wurde durch das Mengenverhältnis von $\text{Me}_2\text{SiO}/\text{Me}_3\text{SiO}$ im Reaktionsgemisch eingestellt und durch eine Viskositätsmessung bestimmt, wobei der Logarithmus der mittleren Kettenlänge in einer linearen Beziehung zum Logarithmus der Viskosität steht.

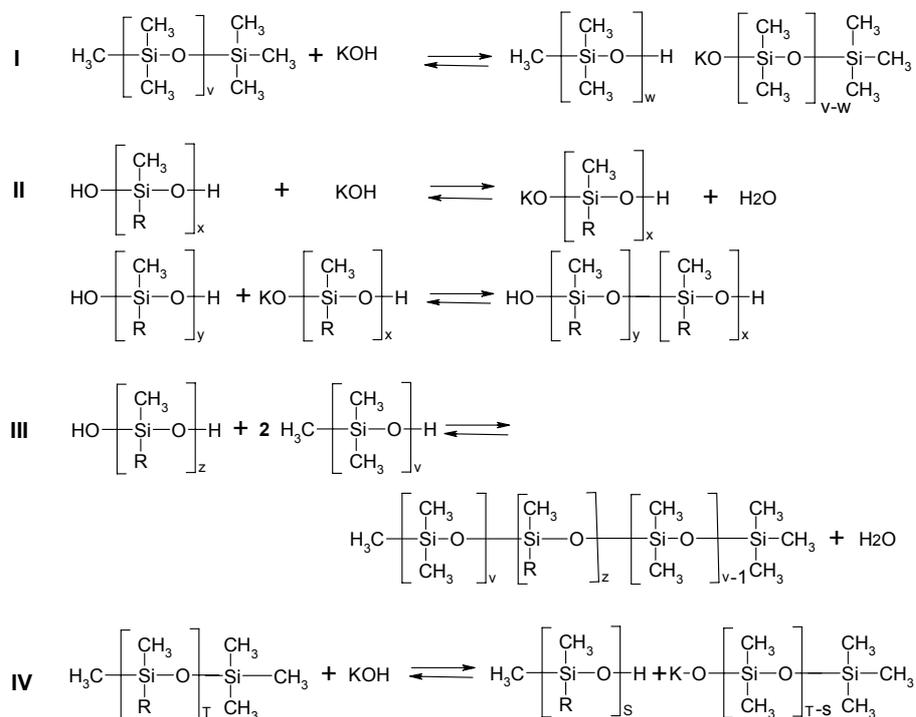


Abb. 6 Gleichgewichtsreaktionen der Polykondensation von aminofunktionalen Polysiloxanen (R: organische Gruppe)

Tab. 4 Charakterisierung der Polysiloxane **P1** - **P9** und ihr Molekulargewicht

Polym.Nr.	1 (mol%)	3 (mol%)	2b (mol%)	<i>Amingehalt</i> ^{a)} (mmol/g)	<i>M_η</i> ^{b)} (g/mol)
P1	62	10	28	0,26	14800
P2	69	3	28	0,26	31600
P3	73	1	26	0,21	37200
P4	27	0	73	- ^{c)}	66100
P5	42	1	57	0,73	9600
P7	42	1	57	0,74	53700
P8	34	1	65	1,06	47900
P9	34	1	65	1,08	23400

a) Bestimmung des Amingehaltes nach Titration

b) Molekulargewicht aufgrund der Viskosität nach Höppler-Viskosimeter bei 21°C

c) Nicht messbar wegen zu hoher Viskosität

Außerdem sollten spezielle aminofunktionelle Polysiloxane mit hohem Molekulargewicht synthetisiert werden, weil zu erwarten war, dass eine sehr gute Hydrophobie mit hochviskosen aminofunktionellen Polysiloxanen erreicht werden kann. Aus wirtschaftlichen und technischen Gründen wurden aminofunktionelle Polysiloxane mit hohem Molekulargewicht bei der Gewebeausrüstung bis jetzt nicht industriell genutzt.^[15]

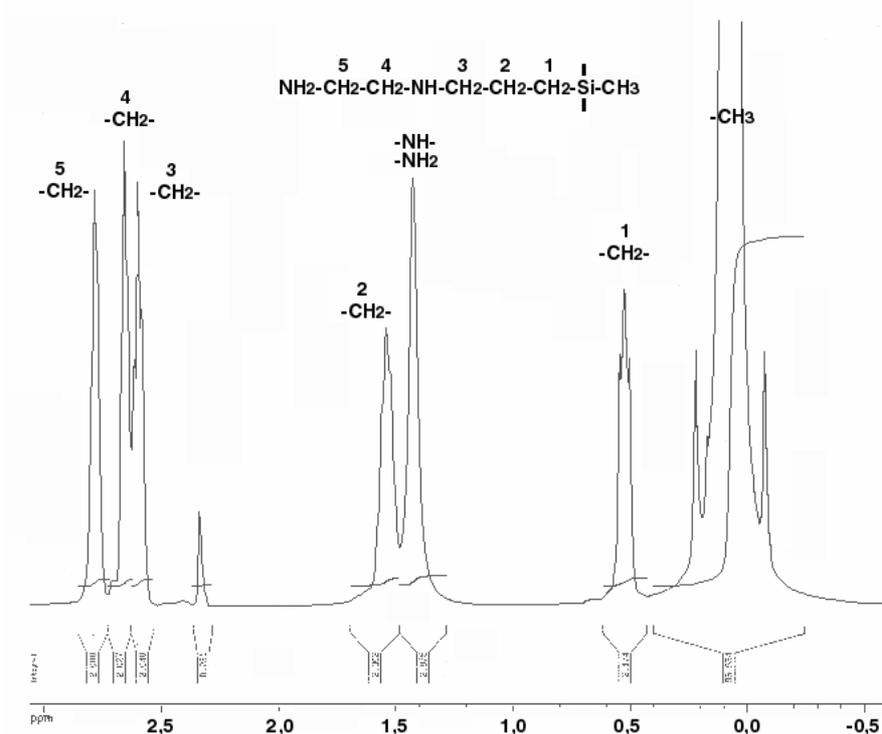
Um die hochviskosen Polysiloxane herzustellen, wurde aminofunktionelles Dimethoxymethylsilan **2a** und 20%-iges KOH in CH₃OH verwendet. Der Stopper **3** wurde dagegen nicht verwendet (**P4** in Tab. 4). Diese Polykondensation ist alkalisch katalysierbar, wobei eine starke Base (KOH) eingesetzt wird. Folgende Resultate wurden erzielt: Hochviskose Polysiloxane wurden zwar hergestellt, aber die Viskosität war nur schwer zu kontrollieren, weil die Produkte aufgrund der endständigen Silanolgruppen noch reaktionsfähig bzw. instabil waren. Daher wurden weitere Experimente durchgeführt, um stabilere Polysiloxane herzustellen. Schließlich wurde die folgende Methode eingesetzt:

Die Polykondensation wurde mit möglichst geringen Mengen des „Stoppers“ **3** und mit Benzyltrimethylammoniumhydroxid als Katalysator durchgeführt. So konnten hochviskose, hochaminierte Polysiloxane (siehe **P7**, **P8** in Tab. 4) erfolgreich hergestellt werden. Durch die Verwendung der neu dargestellten PDMS als Hydrophobierungsmittel war eine deutliche Erhöhung der Hydrophobie von Geweben zu erwarten.

2.2.2 Charakterisierung der neu hergestellten Polysiloxane

Einbauverhältnis- Bestimmung durch ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Bei den ¹H-NMR Untersuchungen kann aus dem Verhältnis zwischen CH₃ - und CH₂ - Gruppen auf einfache Weise das Einbauverhältnis (Methylgruppe : Aminogruppe) bestimmt werden (Abb. 7).

Abb. 7 ^1H -NMR Spektren aminofunktionaler Polysiloxane

Der Zusammenhang zwischen Amingehalt und Einbauverhältnis (Methylgruppe : Aminogruppe = a:b in Abb. 5) wurde durch Integration der CH_3 - bzw. CH_2 - Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt. Für aminofunktionelle Polysiloxane mit einem Amingehalt von 1,55 mmol/g konnte durch ^1H -NMR- Spektroskopie das Einbauverhältnis mit 20:1 bestimmt werden. Andere Polysiloxane wurden entsprechend untersucht (siehe Tab. 5). Die auf diese Weise bestimmten Einbauverhältnisse gestatten eine Interpretation der Ergebnisse bezüglich des Verhaltens der Polysiloxane auf Molekularebene.

Tab. 5 Zusammenhang zwischen Amingehalt und Einbauverhältnis(a:b in Abb. 5)

Amingehalt	Einbauverhältnis
0,10	323 : 1
0,15	242 : 1
0,20	161 : 1
0,25	141 : 1
0,30	121 : 1
0,40	81 : 1
0,60	60 : 1
0,80	40 : 1
1,55	20 : 1

Bestimmung der Copolymerzusammensetzung durch Titration

Durch Titration kann die Menge aminofunktionaler Gruppen von Polysiloxanen genau ermittelt und das Einbauverhältnis (Methylgruppe : Aminogruppe) berechnet werden. Mit einem Potentiometer wurden Potentialsprünge im Bereich zwischen 400 und 450 mV registriert, um das Einbauverhältnis zu bestimmen (Abb. 8).

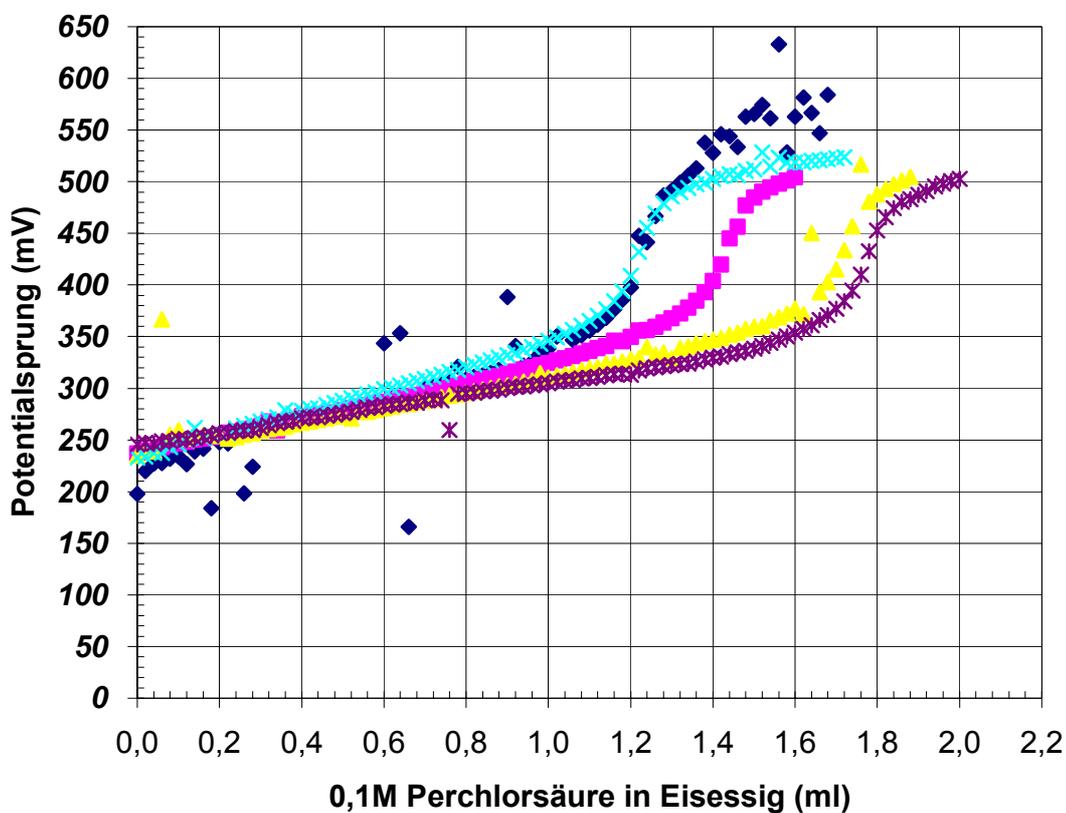


Abb. 8 Bestimmung des Amingehaltes anhand der Titrationskurve der Polysiloxane: Verbrauch von 0,1M Perchlorsäure (ml) gegen Potentialsprünge(mV)

Aufgrund dieser Potentialsprünge wurde der Amingehalt bestimmt, die mit dem eingesetzten Anteil des aminofunktionellen Monomers bei der Polymerisation in direktem Zusammenhang steht. Die durch potentiometrische Titrations bestimmten Werte des Amingehaltes stimmten mit den aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelten Ergebnisse gut überein.

2.3 Temperaturabhängige Viskosität

In dieser Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Schmelzviskosität der Polysiloxane eingehend untersucht. In der Praxis quantifiziert man die Temperaturabhängigkeit durch den Viskositäts-Temperatur-Koeffizient (V-T-K) sowie durch die Arrhenius- Beziehung:

Viskositäts-Temperatur-Koeffizient (V-T-K)

$$= 1 - (\text{Viskosität bei } 99^\circ\text{C} - \text{Viskosität bei } 38^\circ\text{C}) / \text{Viskosität bei } 38^\circ\text{C}$$

Gl. 1 Berechnung des Viskositäts-Temperatur-Koeffizienten (V-T-K)

Viskositätsmessungen wurden in erster Linie im Kugelfallviskosimeter durchgeführt. Beim Ubbelohde-Viskosimeter ^[16] ist die Meßgenauigkeit am größten und die Standardabweichung am geringsten (0.8%), wobei aber der Messbereich nur zwischen 1 – 10.000 mm²/s liegt. Das Kugelfallviskosimeter (Höppler- Viskosimeter) ^[17] verfügt dagegen über einen Messbereich von 0,6 – 250.000 mPa.s und bietet mehr Einstellungsmöglichkeiten, was für die hohe Viskosität der Polysiloxane besser geeignet ist.

Folgende Ergebnisse wurden ermittelt: Die Viskosität der Polysiloxane sinkt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur. Der Viskositäts-Temperatur-Koeffizient (V-T-K) der Polydimethylsiloxane, die einen Viskositätsbereich von 100 - 1,000,000 mPa.s aufweisen, liegt bei ca. 0,6. Die Viskosität ist damit deutlich von der Temperatur abhängig.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität kann auch durch die Arrhenius- Beziehung erklärt werden: sie nimmt nach $\eta = A \cdot \exp(-E^*/RT)$ exponentiell mit der Temperatur ab. Bei Versuchen lagen die Polysiloxane immer oberhalb der Glasübergangstemperatur (146K), so dass die Abnahme gemäß der Arrhenius- Beziehung immer gültig war. Wenn man die Beziehung zwischen $\log(\text{Viskosität})$ und $1/T$ veranschaulicht, zeigen sich folgende Ergebnisse (vgl. Abb. 9):

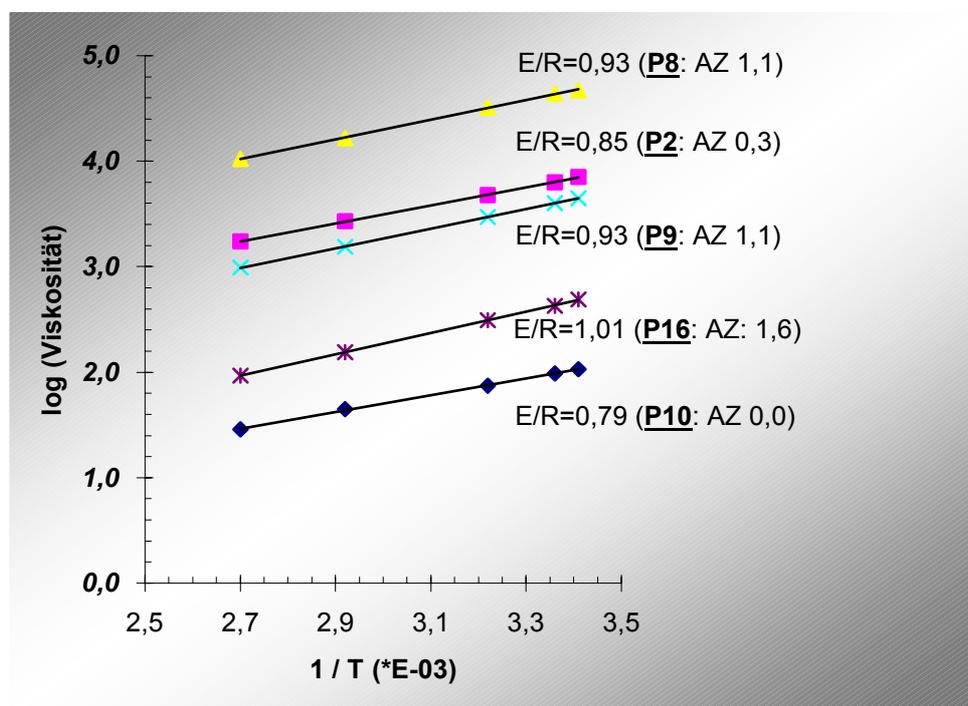


Abb. 9 Viskositätsänderung der Polyorganosiloxane bei Temperaturänderung

Abb. 9 wird sichtbar, dass die Steigung des Polysiloxans mit dem höchsten Amingehalt **P16** im Vergleich zu reinem Polydimethylsiloxan **P10** größer ist. Ebenso ist erkennbar, dass die Temperaturabhängigkeit der Viskosität vornehmlich vom Amingehalt abhängig ist. Aus Abb. 9 ist ersichtlich, dass die Steigung der Geraden bei verschiedenen Polysiloxanen mit gleichen Amingehalten nahezu identisch ist, während die Schnittpunkte mit der Ordinate unterschiedlich sind (z.B. **P8** und **P9** in Abb. 9).

Tab. 6 Aktivierungsenergie des Fließens

Polymer Nr.	M_η	Amingehalt (mmol/g)	Aktivierungsenergie (kJ/mol)
P10	5000	0,00	6,57
P2	31600	0,26	7,07
P15	14800	0,59	7,73
P8	47900	1,06	7,73
P9	23400	1,08	7,73
P16	10700	1,55	8,40

Betrachtet man die aminofunktionellen Polyorganosiloxane (**P2**, **P15**, **P8**, **P9** und **P16** in Abb. 9), so wird deutlich erkennbar, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bzw. die Aktivierungsenergie bei Zunahme des aminofunktionellen Anteils von 6,57 auf 8,40 kJ/mol erhöht.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die aminofunktionellen Polysiloxane andere charakteristische Eigenschaften als unsubstituierte Polydimethylsiloxane haben. Reines Polydimethylsiloxan zeigt nur geringe intermolekulare Anziehungskräfte. Wenn der aminofunktionelle Anteil an den Polysiloxanen zunimmt, werden die Wechselwirkungen zwischen den Polymeren, zum Beispiel durch H-Brückenbindung zwischen den Aminogruppen, erhöht. Dies lässt sich durch Viskositätsmessungen bei Temperaturänderung quantifizieren.

3 Anwendung funktionalisierter Polysiloxane auf Geweben

3.1 Entwicklung eines geeigneten Testverfahrens zur Bestimmung der Hydrophobie von Geweben

Prüfungsmethoden zur Hydrophobie von Geweben lassen sich in drei Hauptklassen einteilen: Beregnungstests, hydrostatische Druckprüfungen, sowie Adsorptions-Prüfungen. Da die beiden letzteren die Wasserabweisung nicht direkt prüfen, werden hier modifizierte Beregnungstests durchgeführt. Beregnungstests werden zwar für Hydrophobietests allgemein angewendet, ihre Messwertauflösung erwies sich aber bei den vorausgegangenen Untersuchungen als nicht genau genug, um die Polysiloxanausrüstungen zu differenzieren. Zu diesem Zweck wurde eine Methode nach der Norm ISO 8022^[18] modifiziert, die für die Bestimmung der Oberflächenaktivität einer Flüssigkeit angewendet wird. Anhand der modifizierten Methode wurde die Netzzeit des Tauchnetzvermögens als ein Maß für die Hydrophobie der ausgerüsteten Probe benutzt. Als Netzzeit wird die Zeit vom Augenblick des Eintauchens des Gewebestückes bis zum Beginn des Sinkens ermittelt.

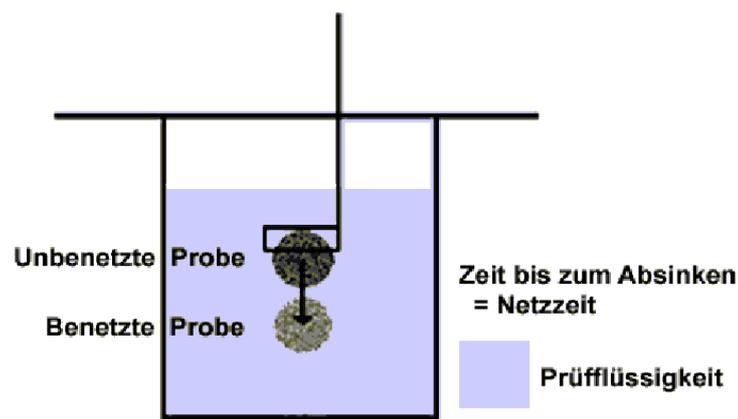


Abb. 10 Schema des Testverfahrens zur Bestimmung der Hydrophobie von Geweben

Wenn die behandelten Proben im Wasser länger als einen Tag unbenetzt blieben, wurde für diesen Fall ein Mischlösungsmittel als Prüfflüssigkeit eingesetzt. Zur Auswahl einer geeigneten Prüfflüssigkeit waren wegen der Löslichkeit der Polysiloxane langkettige alkoholische Lösungsmittel ausgeschlossen. Von den kurzkettigen Alkoholen bot sich aus Gründen der geringeren Flüchtigkeit Isopropanol als die geeignetste Prüfflüssigkeit an.

Um die optimale Konzentration von Isopropanol im Wasser zu ermitteln, wurde die Grenz- bzw. Oberflächenspannung bestimmt. Die Messwerte sind in Abb. 11 dargestellt:

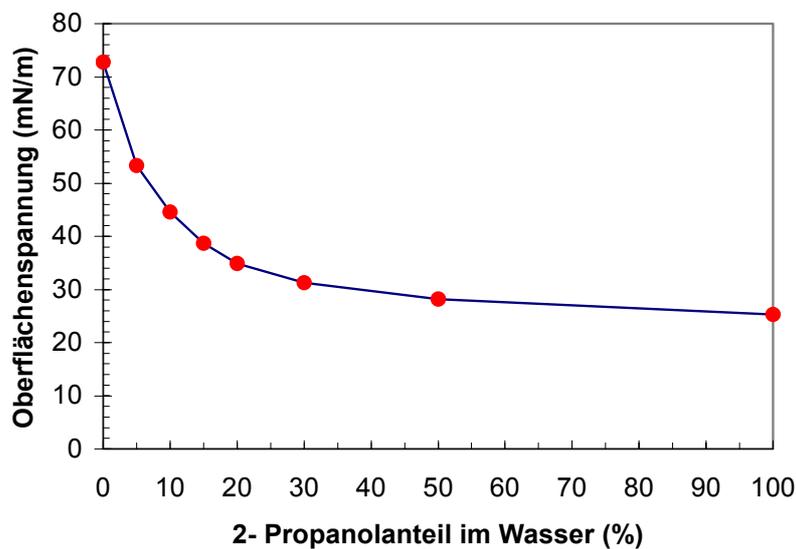


Abb. 11 Änderung der Oberflächenspannung von Wasser bei Zugabe von 2-Propanol (mit Tensiometer HAAKE bei 20°C)

Für die Prüfflüssigkeit wurde ein Isopropanolanteil von 10% gewählt, weil die Oberflächenspannung dann bereits deutlich gesunken ist, jedoch noch keine Trübung in diesem zweiphasigen System vorliegt. Für die Unterscheidung spezifischer Netzzeiten kann hierbei die Konzentration leicht angepasst werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich durch diese Methode ohne großen Aufwand eine höhere Messwertauflösung und deutliche Einsparung von Zeit erreichen lässt.

3.2 Griffmessungen (Ringmethode) von Geweben

Zur Ermittlung der Weichheit wurden Griffmessungen durchgeführt. Der Messaufbau wird in Abb. 12 anschaulich dargestellt. Während der Kraftaufnahme auf dem Hin- und Rückweg entsteht eine Hysterese, die ein Maß für den Energieverlust bei Deformations-Relaxations- Vorgängen ist.

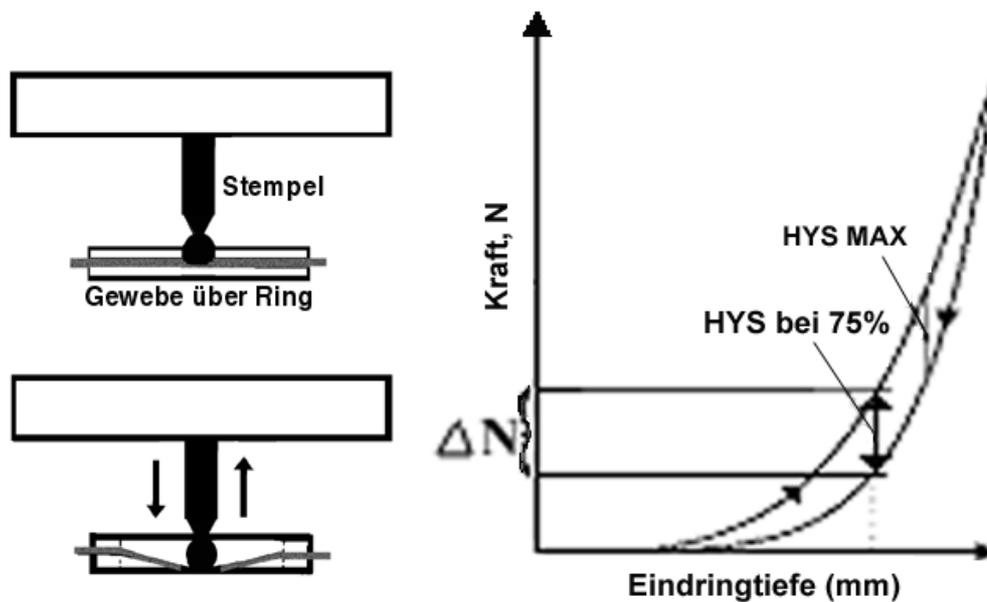


Abb. 12 Graphische Darstellung des Messaufbaues und der Hysterese

Unter dem Weichheitswert (Weichheit, ΔN) versteht man die Kraftdifferenz (ΔN) bei Deformations- Relaxations- Vorgängen. Nähere Informationen über Griffmessungen finden sich in der Literatur.^[19, 20, 21]

3.3 Rahmenbedingungen für die Hydrophobierung mit Polysiloxanen

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden Polysiloxane in Emulsionsform auf Gewebe aufgebracht. Dabei wurden unterschiedliche Einflüsse der Flottenaufnahme des Gewebes, der Trocknungstemperatur, der thermischen Behandlung sowie der Polysiloxan-Konzentration bestimmt und soweit wie möglich quantifiziert.

3.3.1 Einfluss der Flottenaufnahme des Gewebes

Unter der Flottenaufnahme des Gewebes versteht man die Gewichtszunahme des Gewebes nach Ausrüstung in Prozent, die durch unterschiedlichen Druck beim Foulardieren variiert werden kann. Die Abhängigkeit der Hydrophobie von der Flottenaufnahme mit Polysiloxan **E37** zeigt Abb. 13.

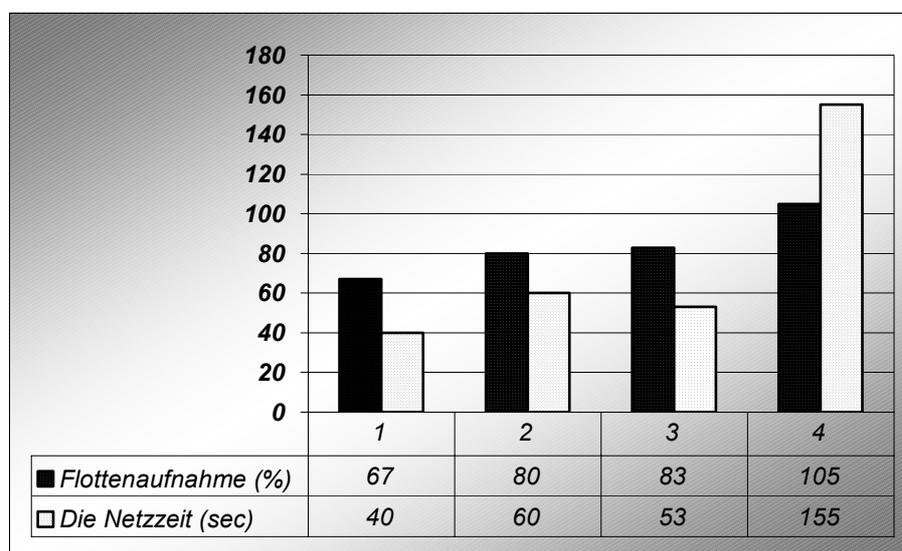


Abb. 13 Die Netzzeit des Tauchnetzvermögen in Abhängigkeit von der Flottenaufnahme

Aus den Werten kann man die Abhängigkeit der Hydrophobie von der Flottenaufnahme klar erkennen. Bei der Netzzeit der mit aminofunktionellen Polysiloxan **E37** ausgerüsteten Baumwolle gibt es nur einen geringen Unterschied zwischen 67%iger und 83%iger Flottenaufnahme. Der Abstand der Netzzeit ist dann sehr groß, wenn die Flottenaufnahme > 100% wird. In weiteren Untersuchungen wurde eine Flottenaufnahme des Baumwollgewebes von ca. 70% angestrebt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Hydrophobiewerte trotz der unterschiedlichen Flottenaufnahme innerhalb von 67 bis 83% sehr zuverlässig sind und eine genügende Abdeckung der Oberfläche schon mit einer geringen Menge (ca. 1% Gewichtsanteil) von Polysiloxan erreicht wird.

3.3.2 Einfluss der Trocknungsbedingungen

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Ausrüstung von Geweben sind die Trocknungsbedingungen. Sie ermöglichen auch Aussagen zur Filmbildung der Polymere auf Oberflächen. Hierbei sind tendenziell zwei Effekte möglich: Falls die Polysiloxane eine hohe Affinität zur Baumwollfaser haben, werden die aus der Emulsion tropfenförmig abgeschiedenen Polysiloxane beim Tempern bei höheren Temperaturen gleichmäßiger auf die Faser aufziehen. Die Hydrophobie wird somit beim Trocknen mit höheren Temperaturen zunehmen. Falls die Affinität zur Faser jedoch gering ist, könnte umgekehrt auch eine Entnetzung stattfinden.

Um die möglichen Effekte zu untersuchen, wurden die Gewebe entweder 24 h lang bei 25°C oder zwei Minuten bei 105°C getrocknet und anschließend bei 150°C thermisch behandelt. Abb. 14 zeigt die ermittelte Abhängigkeit der Hydrophobie von den Trocknungsbedingungen.

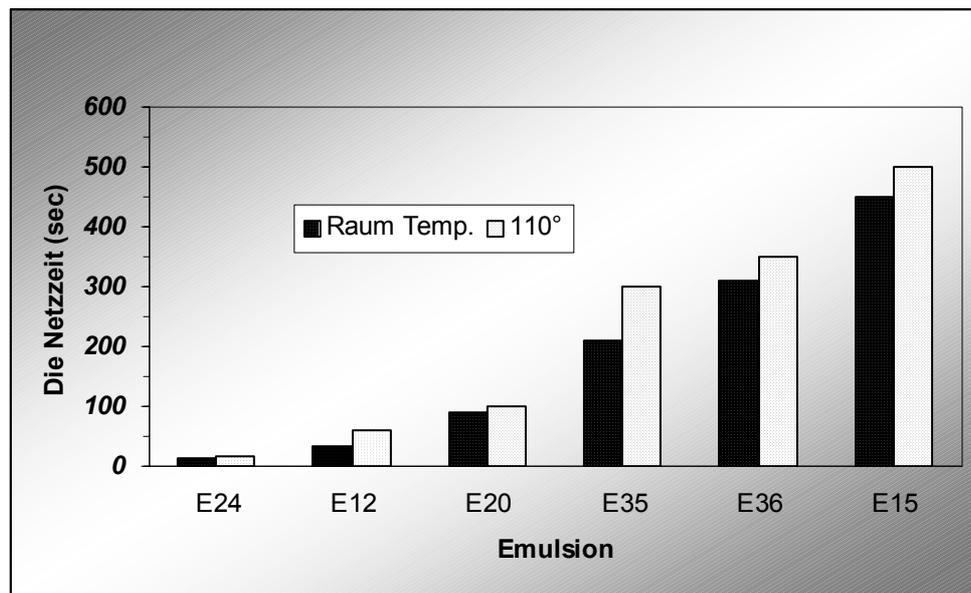


Abb. 14 Die Abhängigkeit der Hydrophobie des Gewebes von den Trocknungsbedingungen

Die bei 110°C getrockneten Gewebe sind ohne Ausnahme hydrophober als die bei 25°C getrockneten.

Die Trocknung bei einer Temperatur von 110°C brachte, wie erwartet, generell eine bessere Hydrophobie als die bei 25°C. Der Unterschied in den Trocknungsbedingungen bewirkte eine Abweichung bei der Netzzeit des Tauchnetzvermögens.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Hydrophobie von den Trocknungsbedingungen meßbar abhängig ist. Die genaue Temperaturabhängigkeit der Hydrophobie soll anschließend näher untersucht werden.

3.3.3 Einfluss der Temperatur

Zur Ausbildung eines wasserabweisenden Filmes auf dem Textilgewebe sind thermische Behandlungen erforderlich, wobei Baumwolle nur bis etwa 180°C erhitzt werden kann. Höhere Temperaturen führen zu einer zu starken Vergilbung. Aus Testgründen wurde aber

bis zu 200°C erhitzt. Der Einfluss der Temperatur auf die Hydrophobie der aminofunktionellen Polysiloxane wird anhand einer Temperaturreihe demonstriert (Abb. 15 und Tab. 7):

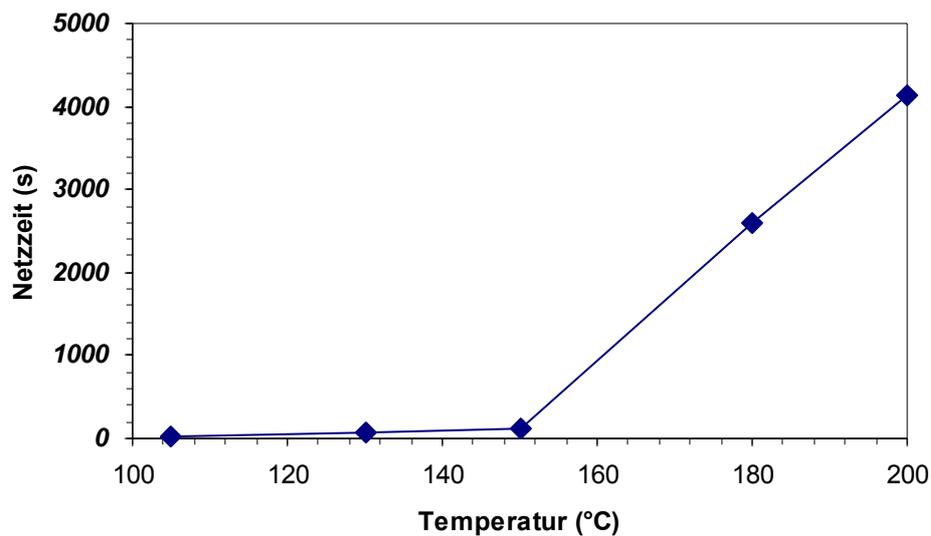


Abb. 15 Abhängigkeit der Hydrophobie von der Temperatur

Das bei 105°C getrocknete Mischgewebe zeigte nur eine geringe Hydrophobie, obwohl es mit einem sehr hydrophob wirkenden aminofunktionellen Polysiloxan **E13** ausgerüstet wurde. Bei der üblichen Behandlungstemperatur von 130°C ist ein meßbarer Anstieg des Hydrophobieeffektes zu beobachten, der sich durch weitere Temperaturerhöhung noch deutlich steigern lässt. Eine Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur bis auf 200°C führte zu einer immer stärkeren Hydrophobie.

Die Siloxanmoleküle verteilen sich zunächst unregelmäßig und bilden wahrscheinlich bei Temperaturen < 100°C viele Lücken aus, durch die einzelne Wassermoleküle leichter in das Gewebe eindringen können. Je höher die Temperatur aber wird, desto flacher, gleichmäßiger und damit auch hydrophober wird der Polysiloxanfilm. Der Bildungsvorgang eines gleichmäßigen Films auf der Oberfläche lässt sich dadurch

erklären, dass die hydrophoben Tröpfchen auf der hydrophilen Cellulose primär adsorbiert werden. Beim Erhitzen werden die Cellulosefasern getrocknet und dadurch schließlich hydrophober. Gleichzeitig wird das Polysiloxan jedoch beweglicher, so dass es einen gleichmäßigeren Film ausbildet. Die genauen Werte der Netzzeit werden in der nachfolgenden Tabelle (Tab. 7) aufgeführt.

Tab. 7 Einfluss der Temperatur auf die Hydrophobie am Beispiel eines aminofunktionellen Polysiloxanes (**E13**)

Temperatur (°C)	Konzentration (g/l)	Trocknungszeit	Netzzeit (s) in 10%-Isopropanol	Weichheit, ΔN (N)
Blind	-	-	0	0,46
RT	30	24 h	35	0,14
105	30	5 Min.	36	0,15
130	30	5 Min.	61	0,13
150	30	5 Min.	114	0,12
180	30	5 Min.	2605	0,12
200	30	5 Min.	4145	0,12

Der Zweck einer thermischen Behandlung besteht also in erster Linie darin, dass es zu einer Orientierung der Polysiloxanketten kommt. Dabei wendet sich der Siloxansauerstoff dem Substrat zu und die Methylgruppen werden nach außen gedrängt. Die Belegungsdichte der Oberfläche mit hydrophoben Methylgruppen und die Haftung an der Unterlage wird dadurch verstärkt. Der Aufbau dieser Schicht, bzw. ihre Orientierung, wird allgemein als Aktivierung bezeichnet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Erhöhung der Temperatur beim Trocknen bzw. bei der thermischen Nachbehandlung zu deutlich höherer Hydrophobie führt.

Die Hydrophobie könnte noch weiter gesteigert werden, wenn man Polysiloxane auf anderen Materialien, wie z.B. Glas, bei noch höheren Temperaturen behandelt. Solche Untersuchungen wurden bereits durchgeführt^[25]; auf sie soll hier nur verwiesen werden.

3.3.4 Einfluss der Polysiloxan-Konzentration

Bei der Polysiloxanbehandlung braucht man wegen ihrer guten Verteilung nur sehr geringe Mengen - gewöhnlich nur < 2% des Gewebegewichtes. Um zu einer allgemeinen Einschätzung zu kommen, wurde sowohl mit geringen (5g/l) als auch mit höheren (60g/l) Konzentrationen der Polysiloxane in wässriger Lösung experimentiert. Zwischenwerte sind bereits zuvor ermittelt worden. Die Temperatur für Mischgewebe (Baumwolle / Polyester) wurde standardmäßig auf 150°C festgesetzt. Wegen der erhöhten Siloxankonzentrationen wurde die Temperaturbehandlung auf bis zu 15 Minuten verlängert. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 aufgelistet:

Tab. 8 Einfluß der Konzentration von Polysiloxan auf die Hydrophobie am Beispiel des aminofunktionellen Polysiloxanes E13

Konzentration (g/l)	Temperatur (°C)	Trocknungszeit	Netzzeit (s) in 10%- Isopropanol	Weichheit, ΔN (N)
Blind	-	-	0	0,46
5	150	5	26	0,30
5	150	10	29	0,25
5	150	15	26	0,33
60	150	5	71	0,11
60	150	10	54	0,12
60	150	15	117	0,10

Das mit dem **E13** (5g/l) behandelte Mischgewebe zeigte im Vergleich mit der Blindprobe eine leicht verbesserte Hydrophobie. Im Gegensatz zeigte das mit **E13** (60g/l) behandelte Mischgewebe ein deutlich stärkeren Effekt.

Zusammengefaßt bewirkt die Konzentrationserhöhung auch eine fühlbar verbesserte Weichheit und eine Erhöhung der Hydrophobie. Eine Erhöhung über 30g/l bringt aber keine nennenswerte Verbesserung mehr. Daraus kann man schließen, dass das Mischgewebe vom Polysiloxanfilm gut umschlossen wird und seine Eigenschaften stärker in Erscheinung treten.

3.3.5 Teilchengröße aminofunktionaler Polysiloxane

Wasserunlösliche Polysiloxane werden als O/W-Emulsion zur Anwendung gebracht, wobei ihre Teilchengröße ca. 50 – 200 nm beträgt. Die kleinen Partikel in der Emulsion sind so fein verteilt, dass sie leichter in die Poren und Kapillaren des Gewebes eindringen können. Das Ziel der Verbesserung wässriger Emulsionen besteht darin, ein besseres Verteilungsniveau zu erreichen, und sich der Situation zu nähern, die durch den Einsatz organischer Lösungsmittel erreicht werden kann.

Tab. 9 zeigt die Hydrophobiewerte aminofunktionaler Polysiloxane mit unterschiedlichen Teilchengrößen, wobei der Amingehalt und die Viskosität gleich bleiben. Vor der Untersuchung ergab sich aus Messungen^[22], dass sich die Teilchengröße von **E19a** wegen der schlechten Emulsionsstabilität von 50 auf 102 nm vergrößert hat.

Tab. 9 Hydrophobie weiterer aminofunktionaler Polysiloxane mit unterschiedlicher Teilchengröße

Emulsion	Amingehalt (mmol/g)	M _η	Teilchengröße (nm)	Netzzeit (s) in 5%-Isopropanol	Weichheit, ΔN (N)
Blind	-	-	-	0	0,46
E19a	0,6	15100	50→102	107	0,18
E19b	0,6	15100	77	594	0,14
E19c	0,6	15100	172	251	0,15
E19d	0,6	15100	274	269	0,16
E19e	0,6	15100	120	2234	0,13
E19f	0,6	15100	742	658	0,18

Die höchsten Werte der Netzzeit des Tauchnetzvermögens betragen bei **E19b** ca. 10 min. Die meisten Polysiloxane zeigten eine gute Hydrophobie. Bei Mischgewebe, das mit den Emulsionen **E19e** (neu geliefert) und **E19f** (neu geliefert) behandelt wurde, war die Hydrophobie generell am besten.

Eine Abhängigkeit der Hydrophobie von der Teilchengröße ist nicht erkennbar. Unterschiedliche Bedingungen bei der Herstellung veränderten die Eigenschaften der Polysiloxanemulsion, so dass die Werte sehr voneinander abwichen.

E. Agster et al. stellten fest,^[23, 24] dass die optimale Verteilung und Wirkung durch den Einsatz von Mikroemulsionen erreicht wird. Im allgemeinen bezeichnet man eine Emulsion mit Teilchengröße < 100 nm als Mikroemulsion, wobei jedoch mehr Emulgator erforderlich ist. Zur Hydrophobierung des Gewebes ist es nötig, dass das ausgerüstete Gewebe wegen des Emulgators nachgewaschen wird.

3.4 Einfluss verschiedener Polysiloxanstrukturen auf die Hydrophobie von Baumwollgewebe

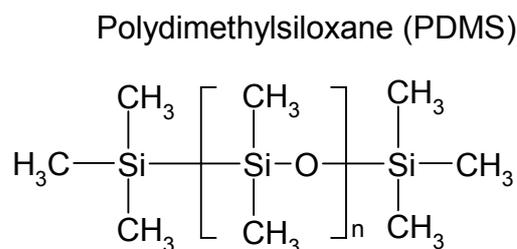
Im allgemeinen kann Hydrophobie in der Textilchemie als die Widerstandsfähigkeit eines Gewebes gegen die Benetzung oder Durchdringung mit Wasser bezeichnet werden. Der Mechanismus der Benetzung von Textilien ist physikalisch kompliziert und betrifft mehrere Prozesse: Eintauchen, kapillare Adsorption, Haftung und Ausbreitung. In der vorliegenden Arbeit wird die Hydrophobie unter dem Gesichtspunkt der Wasserabweisung, nicht der Wasserdichtigkeit, untersucht.

Hierzu werden ausgewählte Testmethoden eingesetzt, die explizit den Wasserabweisungseffekt bestimmen können, wie z.B. Spraytests, Tropfentest und Tauchnetzzeit. Nachdem im vorausgegangenen Abschnitt der Einfluss einiger Grundparameter für ein kommerzielles Polysiloxan herausgearbeitet wurde, sollen hier zuerst reine Polysiloxane und anschließend funktionalisierte untersucht werden. Die

funktionalisierten bestehen aus seitenständigen, endständigen und reaktiven bzw. nicht reaktiven Polyorganosiloxanen.

3.4.1 Einfluss der Polydimethylsiloxane auf die Hydrophobie

In der Industrie werden Polydimethylsiloxane traditionell mit Zusätzen von Katalysatoren und Vernetzern als Hydrophobierungsmittel verwendet. Bei den vorliegenden Versuchen wurden diese jedoch absichtlich nicht verwendet, weil allein die Hydrophobie der Polydimethylsiloxane untersucht werden soll. In Abb. 16 ist die Struktur der für die Ausrüstungsversuche eingesetzten Polysiloxane dargestellt.



Viskosität = 350 mPa.s; Teilchengröße = 172 nm

Abb. 16 Struktur, Viskosität und Teilchengröße von Polydimethylsiloxane **6**

Die Untersuchung erbrachte für Polydimethylsiloxan folgende Werte:

Bei der Netzzeit des Tauchnetzvermögens ergab sich der Wert „1 sec“ und die Note „Null“ bei Spraytests, d.h. eine vollständige Durchnetzung des Baumwollgewebes und damit praktisch keine Hydrophobie. Dieses Ergebnis erfüllte die Erwartung als Hydrophobierungsmittel nicht, obwohl die Polydimethylsiloxane sich in Form einer Emulsion gut auf die Fasern aufbringen ließen.

Das Ergebnis muss man wahrscheinlich folgendermaßen interpretieren. Da die Wechselwirkung der unmodifizierten Polysiloxane mit der Faser sehr gering ist, bilden die aus Lösung abgeschiedenen Emulsionströpfchen beim Erhitzen keinen gleichmäßigen Überzug über die Faser. Sie werden, im Gegenteil dazu, eher zu größeren Tröpfchen

zusammenlaufen, wodurch große Bereiche der Fasern nicht bedeckt bleiben. Somit resultiert dann aus einer ungenügenden Haftung der Polydimethylsiloxane an den Fasern nur ein sehr unregelmäßiger Film auf der Faseroberfläche.

Um eine Aggregatbildung des Polydimethylsiloxans zu verhindern, sollten Zusätze bzw. funktionelle Gruppen hinzugefügt werden, die eine regelmäßige Verteilung und eine starke Haftung des Polydimethylsiloxans an der Faseroberfläche begünstigen sollen.

3.4.2 Einfluss epoxyfunktioneller Polydimethylsiloxane auf die Hydrophobie

Ein epoxyfunktionelles Polysiloxan wurde gewählt, um den Einfluss funktioneller Gruppen zu untersuchen. In der Regel weisen Epoxygruppen eine Reaktionsfähigkeit auf, die zur kovalenten Anbindung an Cellulose und zur Vernetzung der Polysiloxankette führt. Abb. 17 zeigt die Struktur. Das verwendete Polysiloxan besitzt seitenständige Epoxygruppen mit der Epoxyzahl 0,026 und einem Molekulargewicht von 13000.

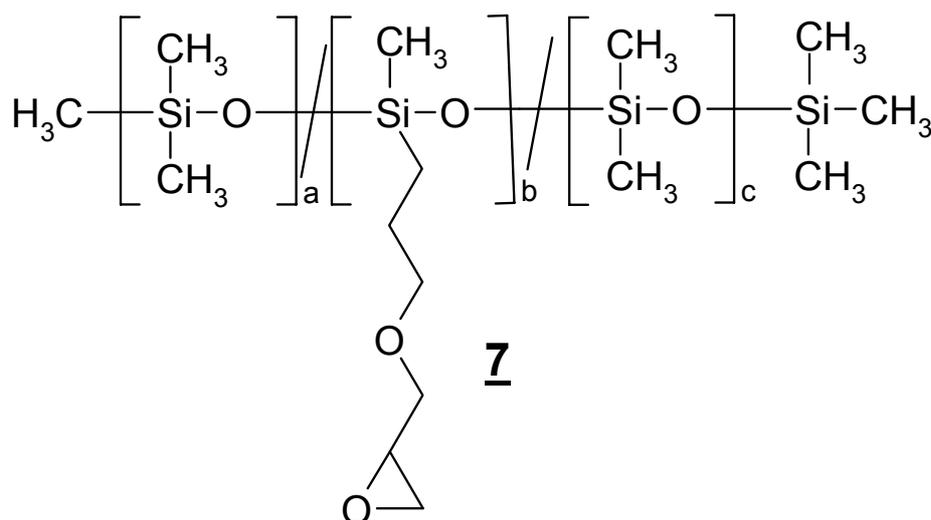


Abb. 17 Epoxyfunktionelles Polysiloxan **7**

Mit Ausnahme der funktionellen Gruppe ähnelt es dem aminofunktionellen Polysiloxan **E19d** mit dem Amingehalt 0,60. Deshalb lässt sich hier sehr gut der Einfluß der funktionellen Gruppen vergleichen.

Die Untersuchung erbrachte für das epoxyfunktionelle Polydimethylsiloxan ein Tauchnetzvermögen des behandelten Gewebes von „21 sec“. Im Vergleich mit Polydimethylsiloxan ohne funktionelle Gruppe ist die Hydrophobie leicht verbessert, weist aber immer noch keine gute Hydrophobie auf. Wahrscheinlich liegt das daran, dass die Epoxygruppen unter den Versuchsbedingungen nicht mit den Hydroxygruppen der Zellulose reagieren. Im folgenden soll der Einfluss aminofunktioneller Gruppen, die nach Strukturmöglichkeiten variiert sind, auch cyclische, auf die Hydrophobie untersucht werden.

3.4.3 Diethylaminopropyl-Polysiloxane

Im Gegensatz zu anderen aminofunktionellen Polysiloxanen weisen Diethylaminopropyl-Polysiloxane seitenständige, tertiäre Aminogruppen auf. Abb. 18 zeigt die Struktur der Diethylaminopropyl-Polysiloxane. Bei ihnen lässt sich wie bei den Cyclohexylaminopropyl-Polysiloxanen nur eine geringe Vergilbung des Gewebes erwarten.

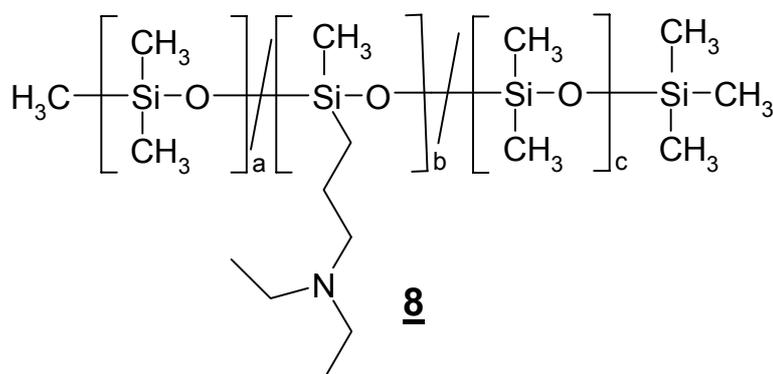


Abb. 18 Diethylaminopropyl-Polysiloxane **8**

Tab. 10 zeigt die Netzzeit des Tauchnetzvermögens und die Note des Spraytestes der mit Diethylamino-Polysiloxanen ausgerüsteten Baumwolle.

Tab. 10 Netzzeit und Note des Spraytestes der Diethylaminopropyl- Polysiloxane

Emulsion	Amingehalt (mmol / g)	$M\eta$	Teilchen- grösse (nm)	Netzzeit (s)	Spraytest (Note)
Unbehandelte	-	-	-	0	0
E20	0,41	43700	188	106	80
E21	0,60	13800	135	39	80

Obwohl **E20** ein sehr hohes Molekulargewicht mit 43700 besitzt, weist es keine hohen Netzzeitwerte auf (106 sec bei einer Note für den Spraytest von 80). **E21** ist trotz des mittleren Amingehaltes von 0,60 nicht besonders hydrophob. Der Wert lag hier bei 39 sec, beim Spraytest bei 80.

Diese Polysiloxane übten bemerkenswerterweise einen geringeren Einfluss auf die Hydrophobie aus als vergleichbare Aminoethylaminopropyl-Polysiloxane (vgl. Tab. 13). Der strukturelle Unterschied liegt hier nur im Substitutionsgrad der Aminogruppe, wobei eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe durch eine tertiäre ersetzt ist. Die hohe Viskosität des Diethylamino-Polysiloxans **E20** übte nur einen geringen Einfluß auf die Netzzeit aus. Wichtig ist die Feststellung, dass bei Diethylamino-Polysiloxanen die Viskosität nur eine untergeordnete Rolle spielte.

Sind zunächst die tertiären aminofunktionelle Polysiloxane betrachtet worden, so liegt es nun nahe, auch die sekundären zu untersuchen.

3.4.4 Cyclohexylaminopropyl-Polysiloxane (nicht reaktive / reaktive)

Zur Untersuchung der Hydrophobie wurden seitenständig modifizierte Polysiloxane ausgewählt. Abb. 19 zeigt die Struktur der „non-reaktiv“- bzw. „reaktiv“-Cyclohexylaminopropyl-Polysiloxane, wobei die reaktiven Polysiloxane über die endständigen Silanolgruppen weiter reagieren können.

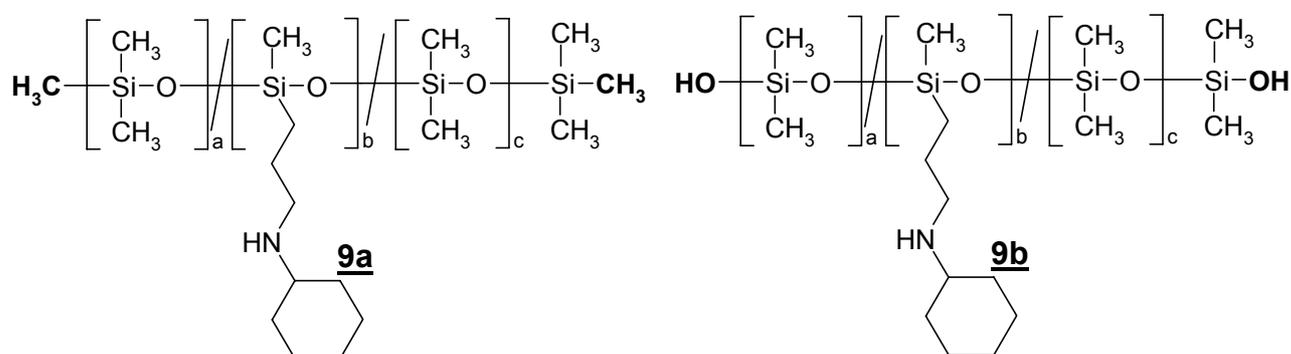


Abb. 19 Cyclohexylaminopropyl-Polysiloxane **9a** und **9b**

Lautenschlager et al.^[26] berichten, dass sich durch die Cyclohexylgruppe das Auftreten der Vergilbung bei der Behandlung von Geweben vermindern ließ. Während ihrer Untersuchungen stellten sie fest, dass die mit Cyclohexylgruppen seitenständig modifizierten Polysiloxane sehr viel geringer hydrophob als andere aminofunktionelle Polysiloxane sind. Um nähere Informationen über die Einflüsse seitenständiger aminofunktionaler Polysiloxane auf die Hydrophobie zu erhalten, wurden einige Cyclohexylaminopropyl-Polysiloxane näher untersucht.

Tab.11 zeigt die Netzzeit des Tauchnetzvermögens und die Note des Spraytestes der mit „non-reaktiv“ bzw. „reaktiv“ Cyclohexylaminopropyl-Polysiloxanen ausgerüsteten Baumwollgewebe.

Tab.11 Netzzeit und Note des Spraytestes der Cyclohexylaminopropyl-Polysiloxane

Emulsion	Amingehalt (mmol/g)	M_{η}	Teilchen- grösse (nm)	Netzzeit (sec)	Spraytest (Note)
E22	0,10	15900	200	2	0
E23	0,19	36300	269	36	80
E26	0,19	35500	211	60	80
E24	0,20	15900	203	3	0
E25	0,30	14500	157	9	50
E27	0,30	15500	204	100	80

Die höchsten Werte der Netzzeit des Tauchnetzvermögens lagen unter zwei Minuten bei einer Note für den Spraytest von 80. Bei vergleichbarer Viskosität verlängern sich die Netzzeiten des Tauchnetzvermögens mit der Zunahme des Amingehaltes (**E22**, **E24** und **E25**). Obwohl **E23** und **E26** ein sehr hohes Molekulargewicht mit 36300 bzw. 35500 besitzen, lagen die Werte jeweils nur bei 36 sec und 60 sec.

Die Netzzeitwerte sind alle deutlich niedriger als die Werte bei Ausrüstung mit Aminoethylaminopropyl-Polysiloxanen (vgl. Tab. 13). Diese Ergebnisse unterstützen die Ergebnisse von Lautenschlager et al., dass sie außer der positiven Verminderung einer Vergilbung des Gewebes eine bemerkenswert schlechte Hydrophobie bewirken.

Zur Erklärung dieses Phänomens wurde die Anordnung der Cyclohexanringe berücksichtigt. Hinsichtlich der Anordnung der Cyclohexylaminopropyl-Polysiloxane lässt sich feststellen, dass der ringförmige Teil wegen seiner Geometrie eine energiegünstige

Lagerung bzw. Abdeckung der Polysiloxane auf der Oberfläche verhindert, so dass die gebildeten Lücken einzelne Wassermoleküle leichter in das Gewebe eindringen lassen.

Es sind jedoch genauere Untersuchungen notwendig, um diese Erklärungen zu bestätigen. Man kann aber schon feststellen, dass es nicht überzeugend ist, allein aufgrund einer hohen Oberflächenspannung eine schlechte Hydrophobie zu erklären, weil obenerwähnte aminofunktionelle Polysiloxane im Gegensatz zu den Cyclohexanringen eine gute Hydrophobie zeigen, obwohl ihre aminofunktionelle Gruppen wie die Cyclene selbst sehr hohe Oberflächenspannungen aufweisen.

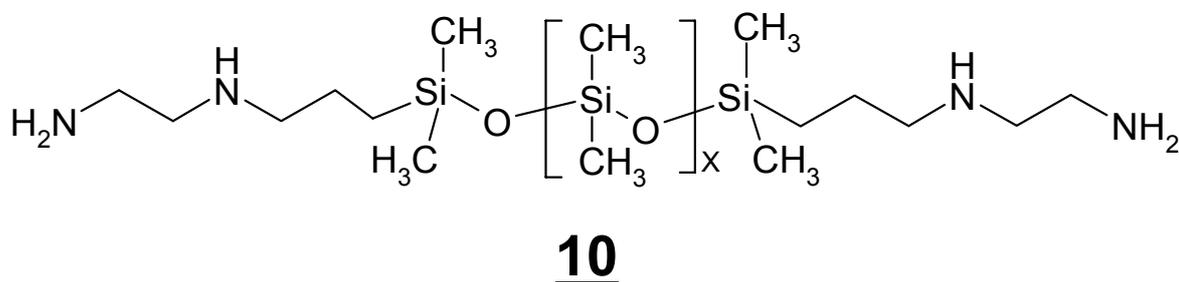
Es kann also festgehalten werden, dass die geringe Hydrophobie der Cyclohexylaminopropyl-Polysiloxane ihre Einsatzmöglichkeit für eine gezielt hohe Hydrophobierung in der Textilindustrie ausschließt, obwohl sie seitenständige Aminogruppen tragen und eine Vergilbung von Gewebe vorteilhaft vermindern.

Bemerkenswert ist die Feststellung, dass sowohl bei Diethylamino- als auch bei Cyclohexylaminopropyl -Polysiloxanen die Viskosität nur eine untergeordnete Rolle spielte. Beide Polysiloxane zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Aminogruppen wegen sterischer Hinderungen schlecht H-Brücken ausbilden können.

Sind vorher die diethyl- bzw. cyclische aminofunktionellen Polysiloxane betrachtet worden, so liegt es nun nahe, auch aminoethylaminopropyl-Polysiloxane zu untersuchen. Zunächst sind jedoch noch Einflüsse der Strukturmöglichkeiten zu betrachten.

3.4.5 Alpha/Omega-Aminoethylaminopropyl-Polysiloxane

Im Gegensatz zu seitenständigen aminofunktionellen Polysiloxanen zeigt α,ω -Aminoethylaminopropyl-Polysiloxan endständige Aminogruppen. Abb. 20 verdeutlicht ihre Struktur. Kommerziell erhältliche Polymere dieser Art haben im allgemeinen sowohl einen relativ niedrigen Amingehalt als auch eine geringe Viskosität.

Abb. 20 α,ω - Aminoethylaminopropyl-Polysiloxan **10**Tab.12 Netzzeit und Note des Spraytestes der α,ω -Aminoethyl-Aminopropyl-Polysiloxane

Emulsion	Amingehalt (mmol/g)	$M\eta$	Teilchen- grösse(nm)	Netzzeit (s)	Spraytest (Note)
Unbehandelte	-	-	-	0	0
E28	0,25	11000	142	13	50
E29	0,38	9300	172	13	50
E14	0,25	6900	173	22	80

Tab.12 zeigt die Netzzeit des Tauchnetzvermögens und die Note des Spraytestes der mit α,ω - Aminoethylaminopropyl-Polysiloxanen ausgerüsteten Baumwolle (**E28** und **E29**). Zum Vergleich wurde der Typ **E14** der seitenständigen, aminofunktionellen Polysiloxane, die bezüglich Amingehalt und Viskosität ähnlich sind, mit aufgeführt.

Die Werte der Netzzeit des Tauchnetzvermögens betragen 13 sec bei einer Note für den Spraytest von 50. Verglichen mit dem seitenständigen Polysiloxanen **E14**, sind die Netzzeitwerte niedriger.

Wenn man den Amingehalt und die Viskosität der α,ω - Aminoethylaminopropyl-Polysiloxane betrachtet, ließe sich eine bessere Hydrophobie erwarten. Dies bedeutet, dass die endständigen Aminogruppen einen relativ geringen Einfluss auf die Hydrophobie ausgeübt haben. Die Kettenenden wurden durch die Wechselwirkungen zwischen den aminofunktionellen Gruppen und dem Substrat ungünstiger fixiert, so dass sie eine Streckung des Rückgrats verhindern. Es kommt dabei nicht zu einer vollständigen Abdeckung der Polysiloxane auf der Oberfläche.

Dies schließt eine weitere Verwendung endständiger Polysiloxane aus, während gleichzeitig die seitenständige Polysiloxane Priorität bekommen. Im folgenden wird eine spezifische seitenständige Aminogruppe untersucht.

3.4.6 Spezifische Eigenschaften aminofunktioneller Polysiloxane

Im folgenden sollen die in Abschnitt Kap. 2.1 beschriebenen, systematisch variierten Aminopolysiloxane auf ihre Eignung für die Ausrüstung von Geweben untersucht werden. Aminofunktionelle Polysiloxane werden im allgemeinen durch Amingehalt, Viskosität und Reaktivität charakterisiert. Ihr aminofunktioneller Anteil verleiht den Polysiloxanen Substantivität und Orientierung.

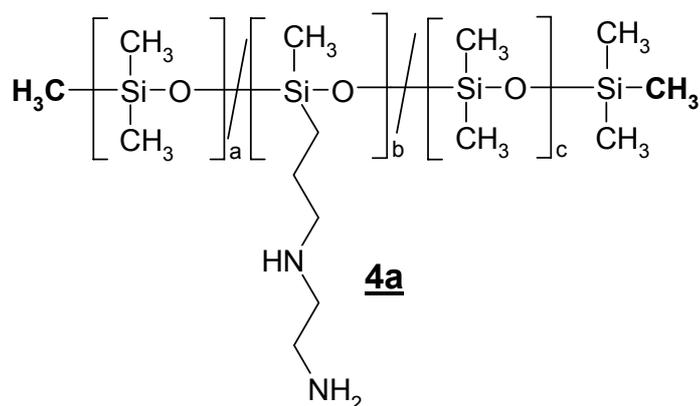


Abb. 21 Nicht reaktive Aminoethylaminopropyl- Polysiloxane **4a**

Abb. 21 zeigt die Struktur der „non-reactiv“- Aminoethylaminopropyl-Polysiloxane, die verschiedene Variationen bezüglich des Amingehaltes, der Viskosität bzw. der Kettenlänge der Polysiloxane zulässt und die näher untersucht wurden.

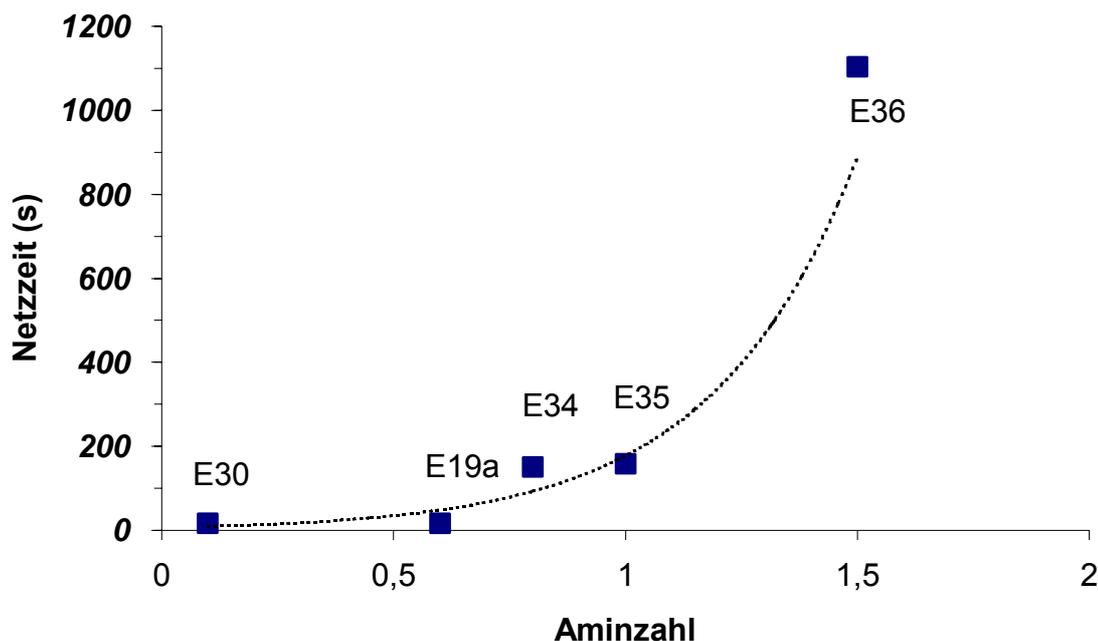


Abb. 22 Netzzeiten des Tauchnetzvermögens bei Eintauchen des Gewebes: E30 (AZ=0.1, $M_n=15900$), E19a (AZ=0.6, $M_n=15100$), E34 (AZ=0.8, $M_n=14100$), E35 (AZ=1.0, $M_n=17000$) und E36 (AZ=1.50, $M_n=15100$)

Die obige Darstellung berücksichtigt nur die Polysiloxane, die eine ähnliche Viskosität besitzen. Die Resultate gemäß Abb. 22 zeigen die Tendenz, dass die Tauchnetzzeit bei Zunahme des Amingehaltes ansteigt, d.h. dass die Hydrophobie bei höherem Amingehalt verstärkt wird. Der Wert von **E36** ist mit Abstand am höchsten. Bei Amingehalten bis 1,50 fand sich in allen Untersuchungen kein höherer Wert.

In Tab. 13 sind die Ergebnisse der Hydrophobie der mit „non-reactiv“-Aminoethylaminopropyl-Polysiloxanen ausgerüsteten Baumwolle bezüglich der Netzzeit des Tauchnetzvermögens und der Note des Spraytestes zusammengefaßt.

Tab. 13 „non-reactiv“- Aminoethylaminopropyl-Polysiloxanen

Emulsion	Amingehalt (mmol/g)	M _η	Teilchen- grösse(nm)	Netzzeit (s)	Spraytest (Note)
Blind	-	-	-	0	0
E17	0,00	9100	172	1	0
E 30	0,10	15900	120	16	70
E11	0,14	28200	98	741	100
E12	0,16	9100	145	23	80
E13	0,16	39800	119	5000	100
E31	0,20	6800	107	5	50
E14	0,25	6900	173	22	80
E32	0,41	13200	170	32	80
E33	0,59	7200	152	16	70
E15	0,59	14800	145	950	100
E19a	0,60	15100	50	17	70
E19d	0,60	15100	318	419	90
E34	0,80	14100	102	151	90
E35	1,00	17000	314	158	90
E36	1,50	15100	183	1104	100
E16	1,55	10700	289	1380	100

In Tab. 13 wurden die Polysiloxane nach dem Amingehalt sortiert. Hier lassen sich einige Ausnahmen bezüglich der Netzzeit erkennen. Bei **E11** und **E13** weichen die Werte stark vom Trend ab. Die Netzzeit des Tauchnetzvermögens von **E13** ist sogar größer als die Netzzeit des Tauchnetzvermögens der Emulsion mit dem höchsten Amingehalt, obwohl der Amingehalt von **E13** mit 0,16 nur sehr niedrig ist. Wenn man nur den Amingehalt als

einen wesentlichen Faktor der Hydrophobie betrachtet, würde man bei **E13** eine Netzzeit des Tauchnetzvermögens < 10 Minuten erwarten, tatsächlich beträgt sie aber bei > 60 Minuten.

Diese bemerkenswert hohe Netzzeit von **E13** kommt hier durch ihr hohes Molekulargewicht mit 39800 zustande. Diese reduziert wegen der längeren Ketten der Polysiloxane die Bewegung der Emulsion auf dem Substrat. Auf diese Weise entsteht eine halbfeste Schmierschicht, die eine starke Hydrophobie aufweist^[27]. Die Ergebnisse lassen die Bedeutung der Viskosität in den Vordergrund treten.

Sie verweisen auf die Möglichkeit, durch den Einsatz hochviskoser aminofunktioneller Polysiloxane gezielt eine sehr gute Hydrophobie zu erreichen. Durch diese Untersuchungen wurde auch deutlich, dass die seitenständigen Aminoethylaminopropyl-Polysiloxane für die Hydrophobie gut geeignet sind. Die nachfolgenden Versuche sollen die Wirkungsmechanismen noch eingehender untersuchen.

3.4.7 Spezifische Eigenschaften reaktiver aminofunktioneller Polysiloxane

Reaktive, aminofunktionelle Polysiloxane haben endständige Hydroxygruppen, die weitere Kondensationsreaktionen ermöglichen. Deswegen kann es beim Trocknungsvorgang zu einer weiteren Erhöhung des Molekulargewichtes kommen.

In der Regel bleibt die Hauptkette hydroxyfunktioneller Polysiloxane unverändert, so dass eine regelmäßige, endständige Verknüpfung ohne Kettenabspaltung erreicht wird. Dies könnte zu einer sehr guten Hydrophobie und Weichheit führen. Die Struktur in Abb. 23 ist mit den neu synthetisierten Polysiloxanen mit hohem Molekulargewicht in Tab. 4 vergleichbar.

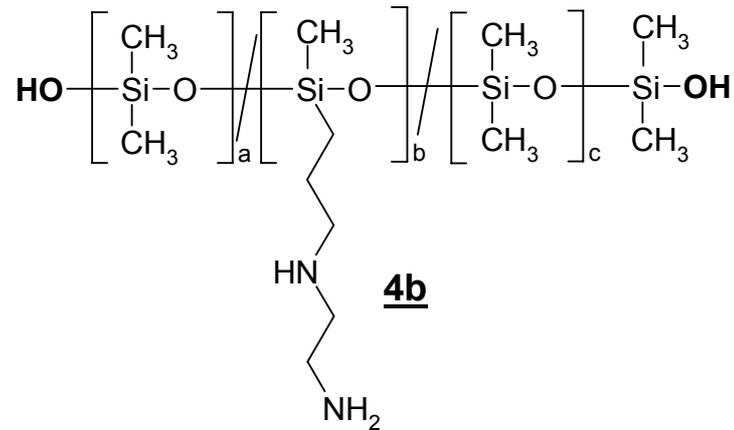
Abb. 23 Reaktive Aminoethylaminopropyl-Polysiloxane **4b**

Abb. 24 zeigt die Netzzeit des Tauchnetzvermögens der mit reaktiven Aminoethylaminopropyl-Polysiloxanen imprägnierten Baumwolle.

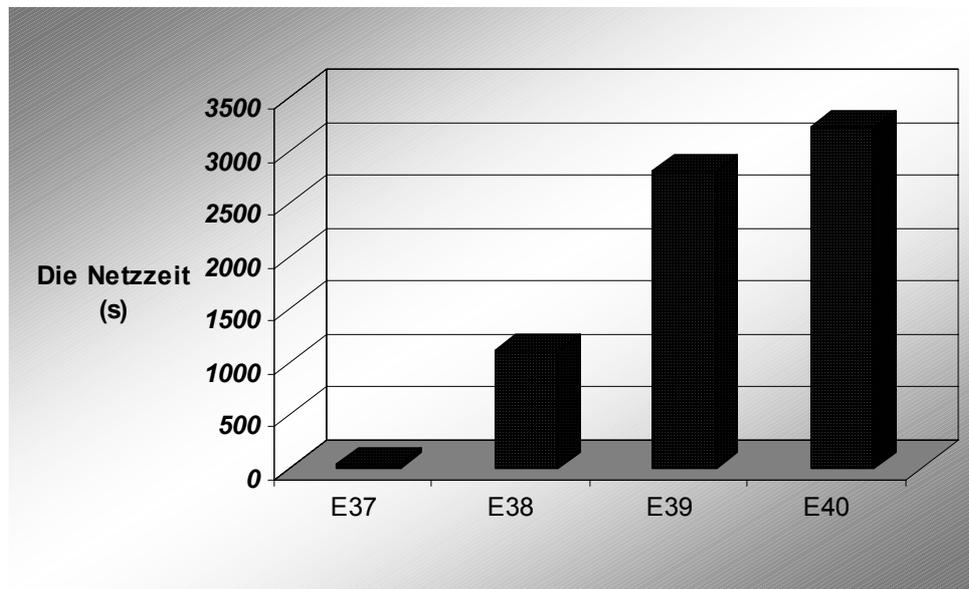


Abb. 24 Netzzeiten des Tauchnetzvermögens der mit reaktiven, aminofunktionellen Polysiloxanen imprägnierten Baumwolle (**E37** (AZ=0,60, $M_n=15100$), **E38** (AZ=0,15, $M_n=32000$), **E39** (AZ=0,90, $M_n=15100$) und **E40** (AZ=0,30, $M_n=15100$) in Tab. 3)

Die Netzzeitwerte der mit reaktiven Aminoethylaminopropyl-Polysiloxanen ausgerüsteten Baumwolle betragen >1000 sec bei einer Note für den Spraytest von 100. Sie liegen größtenteils, mit Ausnahme von **E37**, auf dem höchsten Niveau. Das hohe Molekulargewicht von **E38** mit 32000 scheint jedoch keinen ausgeprägten Effekt auf die Steigerung der Netzzeit auszuüben, wie dies bei den „non-reactiv“- aminofunktionellen Polysiloxanen zu beobachten war.

Während bei gewöhnlichen aminofunktionellen Polysiloxanen für Netzzeiten > 1000 sec entweder der Amingehalt sehr hoch sein muss (wie z.B. bei **E36** und **E16**) oder die hohe Viskosität einen niedrigeren Amingehalt entsprechend ausgleichen kann (z.B. **E11**, **E13**), zeigen reaktive Polysiloxane bereits bei geringem Amingehalt (**E38** und **E40**) sehr hohe Netzzeiten.

Dieses Ergebnis resultiert aus der Reaktionsfähigkeit, die zu einer Veränderung der Viskosität der Polysiloxane führt. Reaktive Polysiloxane sind zu weiteren Kondensationsreaktionen fähig, so dass aminofunktionelle Polysiloxane miteinander verknüpft werden können. Eine starke Kettenverlängerung des Polysiloxanes führt zu einer stärkeren Elastizität.

Es ist zu vermuten, dass die neu synthetisierten Polymere (vgl. **P7** und **P8** in Tab. 4) bessere Eigenschaften hätten, wenn Emulsionen in vergleichbarer Qualität wie bei den technischen Produkten hergestellt werden könnten. Sie erfüllen bereits wichtige Voraussetzungen für eine bessere Hydrophobie von Geweben, wie dies für andere seitenständige, aminofunktionelle Polysiloxane festgestellt wurde. Sie besitzen dabei eine sehr hohe Viskosität bzw. gute Reaktionsfähigkeit, die zu einer Verknüpfung der Ketten führt. Theoretisch war zu vermuten, dass die Kettenverknüpfung wegen der ungünstigen Anordnung zu einer Abschwächung der Hydrophobie führt. In den Untersuchungen wurde aber festgestellt, dass auch reaktive Polysiloxane noch eine gute Hydrophobie erreichen.

3.5 Einfluss ausgewählter, hochwirksamer Polysiloxane auf repräsentativem Mischgeweben

Es wird im allgemeinen angenommen, dass aminofunktionelle Polysiloxane bei allen Faserprodukten aus synthetischen Fasern, natürlichen Fasern oder Mischfasern einen starken Glätte- und Weichmachereffekt zeigen. In der folgenden Versuchsreihe wurden ausgewählte aminofunktionelle Polysiloxane auf Mischgeweben von Baumwolle und Polyester untersucht. In den Untersuchungen wurde die Abhängigkeit der Hydrophobie und Weichheit aminofunktionaler Polysiloxane von Faktoren wie Amingehalt und Viskosität bestimmt.

Die Hydrophobie ist schon wegen der Zunahme des Polyesteranteils noch stärker als bei 100%iger Baumwolle. Bei Mischgewebe musste die Netzzeit, die ein Maß für die Hydrophobie ist, nicht in Wasser, sondern in wässriger 5%- bzw. 10%-Isopropanol Lösung bestimmt werden (siehe auch Kap. 3.1).

3.5.1 Mischgewebe und aminofunktionelle Polysiloxane

In der folgenden Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Hydrophobie vom Amingehalt ermittelt.

Tab. 14 zeigt die Hydrophobie von Mischgewebe (Polyester/Baumwolle), das mit Aminoethylaminopropyl-Polysiloxan ausgerüstet wurde. Bei der Auswahl aminofunktionaler Polysiloxane wurde eine ähnliche Viskosität berücksichtigt. In der Tabelle bedeutet „Blind“ ein unbehandeltes Gewebe, „PDMS“ ein mit Polydimethylsiloxan **E17** behandeltes und „**2a**“ ein mit Trimethoxyaminoethylaminopropylsilan behandeltes Gewebe.

Tab. 14 Hydrophobie verschiedener aminofunktioneller Polysiloxane

Emulsion	Amingehalt (mmol/g)	M _η	Teilchen- grösse(nm)	Netzzeit (s) in 5%- Isopropanol	Spraytest (Note)	Weichheit, ΔN (N)
Blind	-	-	-	0	0	0,46
E17	0,00	9100	188	15	50	0,47
E30	0,10	15900	144	41	90	0,17
E41	0,20	13500	139	56	90	0,15
E19c	0,60	15100	172	251	90	0,15
E36	1,50	15100	111	110	90	0,14
2a	9,40	222	Öl	0	0	0,63

Reines Polydimethylsiloxan **E17** hat bei der Imprägnierung einer Baumwolle/Polyester-Mischung eine leicht hydrophobe Wirkung. Seine Spraytestnote betrug 50. Eine Erhöhung des Amingehaltes vergrößerte zunächst die Hydrophobie, wie dies anhand der Zunahme der Netzzeit von Blind bis **E19c** erkennbar ist. Bei hohem Amingehalt (**E36**) verschlechterte sich die Hydrophobie jedoch wieder. Niederviskoses Silanöl mit sehr hohem Amingehalt (**2a**), das je Einheit eine Aminogruppe aufweist, zeigt weder Hydrophobie noch Weichheit.

Bezüglich ihrer Weichheit wurden die mit der Wuppertaler Ringmeß-Methode ermittelten Ergebnisse in Abb. 25 dargestellt.

Bezüglich ihrer Weichheit und ihrer Hydrophobie zeigt Tab. 14, dass eine gute Hydrophobie keine Verschlechterung des Weichgriffes mit sich bringt, weil beide Effekte stark mit dem gleichmäßigen Überzug der Polysiloxane bzw. mit der Filmbildung zusammen hängen. Mittlerer und hoher Amingehalt bringen sowohl bei der Hydrophobie als auch im Griff gute Ergebnisse hervor.

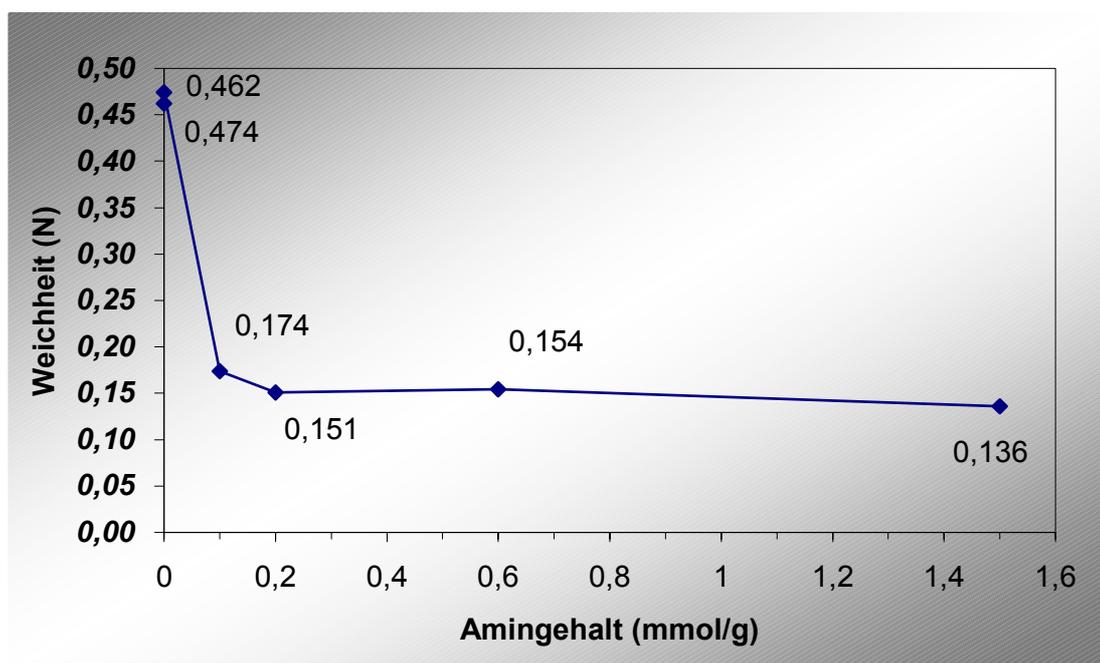


Abb. 25 Weichheit der Polyester/Baumwolle Mischung (65/35)

In Abb. 25 zeigt sich, dass aminofunktionelle Polysiloxane im Vergleich mit reinem Polydimethylsiloxan in einem hohen Maße weich sind. Aminofunktionelle Polysiloxane mit höherem Amingehalt bringen auch im Griff sehr gute Ergebnisse hervor: Beide Produkte haben jeweils einen 33%igen bzw. 30%igen Wert der Weichheit gegenüber der Blindprobe.

Die Resultate zeigen bezüglich des Amingehaltes im Vergleich zum 100%igen Baumwollgewebe die bemerkenswerte Tendenz (vgl. Kap. 3.4.6), dass beim Mischgewebe nur bis zu einem bestimmten Amingehalt (ca. 0,6 bei **E19c**) ein Anstieg erfolgt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch den Polyesteranteil beim Mischgewebe die Anziehungskraft des Baumwollgewebes bzw. die Orientierung des Polysiloxanes auf dem Baumwollgewebe vermindert wird. Die starke Tendenz zur Ausrichtung der Aminogruppen zur Celluloseoberfläche hält nicht mehr an und bewirkt durch schlechtere Strukturordnung eine geringere Hydrophobie. Der Mechanismus wurde durch die folgenden Modellversuche grundlegend untersucht:

Unter Zuhilfenahme des „Kriech-Effektes“ wurde das aminofunktionelle Polysiloxanöl auf Filterpapier untersucht, um die Wechselwirkung zwischen aminofunktionellen Polysiloxanen und baumwollhaltigem Gewebe zu bestimmen. Polysiloxanöl sollte sich wegen seiner geringen Affinität zur Zellulose auf Filterpapier verbreiten und schließlich seine Oberfläche vollständig abdecken. Eine vollständige Abdeckung wird nur durch äußerliche Krafteinwirkung verhindert, so dass die Verlauffläche ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Polysiloxane und Substrat ist. Unterschiedliche Polysiloxanöle wurden auf Filterpapier getropft und die Verlauffläche mit Hilfe der Bildanalyse^[28] gemessen (Tab.15).

Tab.15 Maximale Verlaufflächen verschiedener aminofunktioneller Polysiloxanöle auf Filterpapier

Polysiloxanöl (0,1 ml)	Amingehalt (mmol/g)	M η	Fläche (mm ²)
3	0	2300	15300
1	0	3500	13200
P18	EZ 0,024*	13000	7800
P11	0,14	28200	1016
P12	0,16	9100	3683
P13	0,16	39800	691
P14	0,25	6900	4736
P15	0,59	14800	1353
P16	1,55	10700	925
2 a	9,40	222	2120

* enthält Epoxy- statt Amino-Gruppen

In Tab.15 lässt sich zunächst der Einfluss der Funktionalität der α,ω -Hydroxygruppe sowie der Epoxyseitengruppe beobachten. Epoxyöl mit einer Epoxyzahl von 0,024 entspricht hinsichtlich der Anzahl der Seitengruppen dem Polysiloxanöl **P15** mit dem Amingehalt 0,59. Die Fläche des Epoxyöls ist zwar kleiner als Polydimethylsiloxanöl **3**, aber sie ist größer als bei allen aminofunktionellen Polysiloxanen.

Daraus lässt sich schließen, dass die Epoxyseitengruppe einen geringeren Einfluss als die aminofunktionellen Polysiloxanöle auf die Wechselwirkung zwischen der funktionellen Gruppe und dem Substrat ausüben. In den Versuchen auf 100%iger Baumwolle ergab sich, dass Epoxyöl auch eine geringere Hydrophobie als aminofunktionelles Polysiloxanöl bewirkt.

Die Auswertung der Verlauffläche auf dem Filterpapier lieferte Informationen über die Wechselwirkung zwischen den Aminogruppen und dem baumwollhaltigen Substrat. Katayama, Y. et al. ^[29] berichten bei der Untersuchung der Glasübergangstemperatur von Polyorganosiloxanen mit verschiedenen Funktionsgruppen, dass bei diesen die Wasserstoffbrückenbindung sowohl zwischen den funktionellen Gruppen auftraten als auch zwischen den Wasserstoffatomen der funktionellen Gruppen und dem Sauerstoffatom der Siloxanhauptkette. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die starke Wasserstoffbrückenbindung aminofunktioneller Siloxane sowohl eine Verringerung der Beweglichkeit von Polyorganosiloxanen als auch eine höhere Viskosität bewirkt. Die Werte in Tab.15 stehen mit diesen Befund in Einklang.

3.5.2 Mischgewebe und hochmolekulare aminofunktionelle Polysiloxane

Im Unterschied zu Kap. 3.5.1 werden hier aminofunktionelle Polysiloxane hohen Molekulargewichtes untersucht. Normalerweise lässt sich erwarten, dass lange Molekülstrukturen zäher sind und wegen der zähen Eigenschaften zu einem schlechteren Verlauf bzw. einer eventuell ungleichmäßigeren Beschichtung führen. Generell bevorzugt man deshalb bei der Textilausrüstung kurze Molekülstrukturen. Im allgemeinen sind aber Polydimethylsiloxane mit Molekulargewichten von über 100.000 noch fließfähig und in Form von Emulsionen bei der Ausrüstung gut einsetzbar.

In der vorliegenden Arbeit wurden viskose Polysiloxane, die mit Emulgatoren emulgiert und auf das Gewebe aufgebracht werden, untersucht. Tab. 16 zeigt alle Emulsionen mit ihrem Molekulargewicht, die hinsichtlich Amingehalt und Teilchengröße ähnlich sind.

Tab. 16 Hydrophobie aminofunktionaler Polysiloxane unterschiedliches Molekulargewichtes

Emulsion	Amingehalt (mmol/g)	M _n	Teilchen- grösse(nm)	Netzzeit (s) in 5%- Isopropanol	Spraytest (Note)	Weichheit, ΔN (N)
Blind	-	-	-	0	0	0,46
E31	0,20	6800	103	21	70	0,16
E41	0,20	13500	139	56	90	0,15
E43	0,22	24500	106	409	100	0,12
E13	0,16	39800	119	4341	100	0,11
E42	0,18	46800	138	328	100	0,14

Die Netzzeit ist jeweils jedoch sehr unterschiedlich. Bei den niedermolekularen Polysiloxanen lagen sie unterhalb einer Minute (**E31** und **E41**), die hochmolekularen Polysiloxane (**E43**, **E13** und **E42**) dagegen weisen bedeutend höhere Netzzeiten bei einer Spraynote von 100 auf. Sie zeigten dazu einen sehr guten Weichgriff, der um 24% besser als die Blindprobe war.

Folgendes lässt sich zusammenfassend festhalten: Obwohl die Interpretation des Ergebnisses zunächst unklar blieb, da eine größere Viskosität einen schlechteren Verlauf bzw. eventuell ungleichmäßige Beschichtung und Verteilung bewirkt, zeigten die Polysiloxane mit einem hohen Molekulargewicht eine bessere Hydrophobie. Der positive Effekt bei **E13** kommt vermutlich dadurch zustande, dass die Beweglichkeit der Polymere auf dem Substrat durch die Vielzahl der Anknüpfungspunkte (=Aminoseitengruppen) pro langen Polymerkette reduziert ist. Auf diese Weise entsteht eine „halbfeste Schmierschicht“, die sowohl eine starke Hydrophobie als auch einen guten Weichgriff hat. Dieser Mechanismus soll später durch einen Modellversuch gründlich untersucht und diskutiert werden (vgl. Kap. 5.2).

3.5.3 Zusammenfassende Interpretation zur Hydrophobierung von Geweben

Die Bedeutung der Orientierung der Polysiloxane

Die Art der Alkylgruppen am Silizium hat in der Regel einen bedeutenden Einfluss auf die Hydrophobie. In Tab. 17 werden die Werte der Oberflächenspannung einiger Alkylgruppen am Silizium aufgelistet.

Tab. 17 Oberflächenspannung einiger Silane ^[30]

Organogruppe am Silizium	Kritische Oberflächenspannung einer mit Silan behandelten Mineraloberfläche (in mN/m)
Me	22,5
Et	26-33
CH ₂ =CH	25-30
CH ₂ =C(CH ₃)CO ₂ (CH ₂) ₃	28
Cl(CH ₂) ₃	40,5-43
HS(CH ₂) ₃	41
H ₂ N(CH ₂) ₃	35
MeC ₆ H ₄	34
Ph	40

Es ist erkennbar, dass die Methylgruppe mit einer niedrigen Oberflächenspannung für eine gute Hydrophobie aminofunktionaler Polysiloxane verantwortlich ist. Die Oberfläche der Methylgruppe ist wegen der relativ symmetrischen Verteilung der Elektronen und der geringen Polarisierbarkeit apolar.

Aus diesem Grund sollten die verschiedenen Behandlungsbedingungen erstens für eine gute Orientierung der Methylgruppe nach außen sorgen, zweitens sollten die Aminogruppen, die sich theoretisch negativ auf die Hydrophobie auswirken, hauptsächlich nach innen zur Faser hin orientiert sein oder nur in geringer Menge auf der Oberfläche existieren. Die unpolare Methylgruppe ist für eine gute Hydrophobie aminofunktioneller Polysiloxane verantwortlich.

Gregory S. Ferguson et al.^[31] erkannten, dass es drei mögliche Antriebskräfte zur Diffusion der polaren Funktionalität zum inneren Hauptteil der Polymere gibt: eine Minimierung der Grenzflächenenergie, die Entropie der Mischung in Form einer passiven Diffusion sowie die Relaxation der mechanischen Kraft. Wichtige Ergebnisse ihrer Arbeit sind die beiden folgenden Aussagen: Die Umorientierung des polaren Teils hängt erstens mit der Konformationsänderung der Polymerkette im Grenzgebiet zusammen. Diese wird durch die Minimierung der Grenzflächenenergie erzeugt. Zweitens breiten sich die funktionellen Gruppen an der Grenzfläche passiv zum inneren Hauptteil der Polymere aus.

Durch die außergewöhnlich hohe Beweglichkeit der Siloxankette können sich die Methylgruppen bzw. der Sauerstoff und die Aminogruppe leicht umorientieren. Der große Spielraum der Siloxanhauptkette ermöglicht den Seitenketten ihre bevorzugte Konformation einzunehmen. Die Methylgruppen lagern sich daher an der Oberfläche an, wodurch diese energiearm wird. Die beträchtliche Polarität der Siloxanhauptkette spielt für die Hydrophobie nur eine Nebenrolle. M.J. Owen stellte fest, dass die Seitengruppen im Polyorganosiloxan durch ihre Kraftfeldlokalisierung die Oberflächenspannung bestimmen.^[32] Dies geschieht durch die Ausrichtung der Seitengruppen zur Oberfläche. Eine direkte Mitwirkung des Siloxanrückgrates auf die Oberflächenspannung tritt nicht auf. Dies wird durch die Aussage Langmuirs unterstützt, dass die Oberflächenspannung durch den Aufbau und die Orientierung der äußersten Gruppe bestimmt wird: Die Aktivität einer Oberfläche hängt im allgemeinen von der Natur, der Anordnung und dem Abstand der Atome, die die äußerste Schicht bilden, ab. Die Atome, die eine zweite Schicht unter der Oberfläche bilden, sind nur insofern von Bedeutung, als sie die Anordnung der äußersten Atome bestimmen.

Die relativ geringe Anzahl der polaren Aminogruppen übt keinen erheblichen Einfluss auf die Hydrophobie der Polysiloxane aus, solange die Oberflächenbesetzung der polaren Gruppen thermodynamisch reduziert und durch die große Beweglichkeit der Siloxanhauptkette eingeschränkt wird. Inoue et al. ^[33] zeigten auch durch die Untersuchung der Copolymere von PDMS-PMMA mit Hilfe der ESCA-, FTIR- und Kontaktwinkelmessungen, dass sich Polysiloxane hauptsächlich an der Oberfläche und PMMA an der Grenzfläche zum (Glas-) Substrat anlagern. Wegen der größeren Bindungslänge und den unterschiedlichen Valenzwinkeln im Siloxanmolekül ist die Rotationsbarriere in der Siloxanverbindung bei Raumtemperatur nahezu Null. Die Rotation um die Siloxanbindung in PDMS ist dagegen im Grunde genommen ohne Hindernis möglich. Die niedrige Glasübergangstemperatur (T_g) der Siloxane spiegelt diese freie Rotation um die Siloxanbindung in PDMS wider.

Vergleicht man die Struktur eines Siloxans mit der einer herkömmlichen organischen Verbindung, fällt sofort auf, dass Bindungslänge und Valenzwinkel im Siloxanmolekül deutlich größer sind. Demzufolge ist die Rotationsbarriere in der Siliziumverbindung viel geringer. Bedingt durch die ungewöhnlich große Rotationsfreiheit um die Sauerstoffatome, sind die Siloxanketten außerordentlich beweglich. Im Vergleich dazu besitzt die Rotation um die C-C Bindung im Polyethylen eine Rotationsbarriere von 14 kJ/mol und im Polytetrafluorethylen eine von > 20 kJ/mol. Die niedrige Glasübergangstemperatur (T_g) der Siloxane spiegelt diese freie Rotation um die Siloxanbindung in PDMS wieder. Trotz der sterischen Behinderung der Methylgruppen in PDMS ist T_g um 2 K niedriger als von Polyethylen. Das zeigt klar, dass die Flexibilität der Siloxanhauptkette größer ist als die der Kohlenwasserstoffhauptkette.

Stelian Grigoras und Thomas H. Lane ^[34] erklärten durch die "Ab initio Molekül Orbital (MO)- Berechnung", dass die Ladungsübertragung der freien Elektronen des Sauerstoffs auf die kovalente Bindung zwischen Silizium und Sauerstoff die Flexibilität der Siloxanbindung verursacht. Diese Ladungsübertragung zerstört die Geometrie von sp^3 -Hybriden am Sauerstoff und verkürzt die Si-O-Bindungslänge. Außerdem zeigten sie, dass

die Konformation linearer Siloxane vom Gleichgewicht zwischen sterischer- und elektrostatischer Wechselwirkung abhängig zu sein scheint, jedoch nicht von der van der Waals-Wechselwirkung. Dieser Befund bedeutet, dass die sekundär Struktur der Siloxanhauptkette weder "helical" noch "linear" ist. Anders gesagt hat die Hauptkette eine cis-trans-Konformation und bildet zufällig orientierte Flächensegmente.

Die Befunde können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die aminofunktionellen Polysiloxane sollten aus chemischer Sicht H-Brückenbindungen ausbilden, welche die Hydrophilie erhöhen, stattdessen vermindern sie aber die Hydrophilie, d.h. verbessern die Hydrophobie.
- Hohe Molekulargewichte führen zu einem Anwachsen der Hydrophobie.
- Tempern ist zur Hydrophobierung nötig.
- Die Hydrophobie hängt mit der Bildung eines gleichmäßigen Films der Polymere und mit der Orientierung des Polysiloxanes an der Oberfläche zusammen.
- Die Hydrophobie wird von der Entropie und Energie beeinflusst.

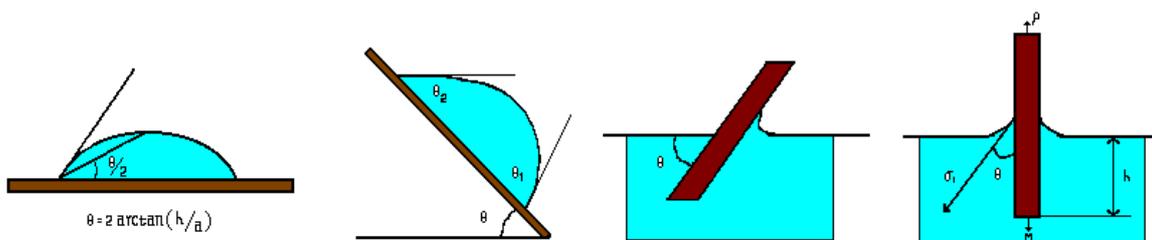
Wegen der Umorientierung der aminofunktionellen Gruppen behindert ein mäßiger Amingehalt nicht die Ausbildung einer guten Hydrophobie. Die erstaunlich gute Hydrophobie der hochviskosen Polyorganosiloxane kommt überwiegend durch ihre Filmbildungsfähigkeit zustande. Es entsteht eine kompakte dünne Schicht, die sowohl eine starke Hydrophobie als auch einen guten Weichgriff hat. Diese Phänomene wurden in dem folgenden Modellsystem eingehend untersucht.

4 Anwendung funktionalisierter Polysiloxane auf festen Oberflächen und ihre Hydrophobieeffekte

4.1 Verfahren der Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel ist der Winkel, der zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer festen Oberfläche gebildet wird. Er drückt den Benetzungsgrad eines Festkörpers durch die Flüssigkeit aus. Ein Kontaktwinkel von 0° bedeutet eine vollständige Benetzung. Der Wassertropfen bildet dabei keinen Flüssigkeitstropfen aus, sondern verläuft zu einer dünnen Schicht. Ein Kontaktwinkel von 180° bedeutet dagegen eine absolute Abweisung. Der Tropfen bildet eine Kugelform aus und berührt die Oberfläche nur in einem Punkt.

Allgemein gilt, dass Kontaktwinkel kleiner als 80° für hydrophile Oberflächen und größer als 100° für hydrophobe Oberflächen kennzeichnend sind. Die Methode der Kontaktwinkelmessung wird in Abb. 26 veranschaulicht.



i*) Tropfenmethode ii*) Fallmethode iii*) Neigungsmethode iv*) Wilhelmy-Methode

- i) der Kontaktwinkel wird aufgrund Höhe (h) und Radius (a) des Tropfens bestimmt
- ii) der Winkel der Oberfläche zum Zeitpunkt des Ablaufens wird bestimmt; dabei ist θ_1 der fortschreitende Winkel und θ_2 der rückschreitende Winkel
- iii) Der Winkel zum Zeitpunkt des Verschwindens des Meniskus bei zunehmender Neigung entspricht dem Kontaktwinkel des Tropfens
- iv) Berechnung des Kontaktwinkels durch die folgende Gleichung:

$$\sigma_1 \cdot \cos \theta = (P + \pi r^2 \rho g h - M) / 2\pi r$$

Abb. 26 Methode der Kontaktwinkelmessung ^[35]

Die in dieser Arbeit durchgeführten Kontaktwinkelmessungen wurden alle mit hochreinem Wasser (Fa. Millipore, MilliQ1) auf den Substratoberflächen gemessen. Ein Wassertropfen wird mittels einer feinen Spritzenadel so auf das Substrat aufgebracht, dass die Nadel weiterhin in Kontakt mit dem Tropfen bleibt. Durch Drehen an einer Mikrometerschraube wird ein langsames Wachsen des Tropfens bewirkt. Bevor sich der Tropfen ausbreitet, wird der Maximalwinkel als fortschreitender Winkel $\theta(a)$ bestimmt. Zurückziehen des Wassers verkleinert den Tropfen. Bevor er sich zusammenzieht, wird der Minimalwinkel als rückschreitender Winkel $\theta(r)$ gemessen (vgl. Abb. 27).

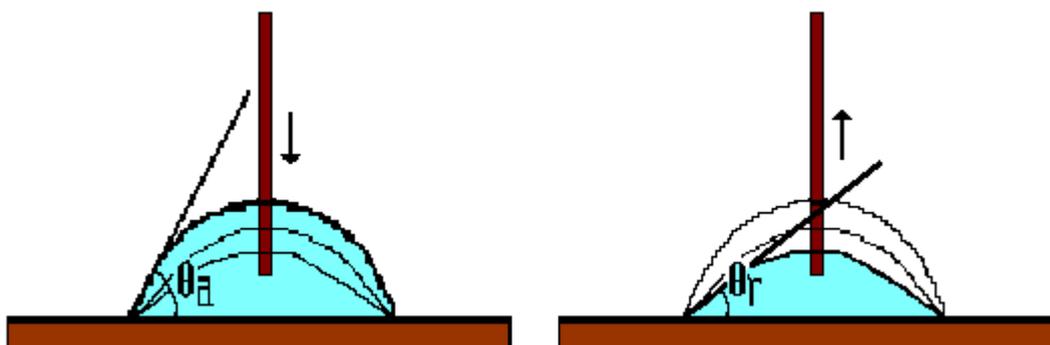
a) fortschreitender Kontaktwinkel $\theta(a)$ b) rückschreitender Kontaktwinkel $\theta(r)$

Abb. 27 Darstellung des fortschreitenden und rückschreitenden Kontaktwinkels

Während des Auftropfens kann eine Adsorption der Flüssigkeit bzw. eine Umorganisation von polaren Gruppen, die zu einer Änderung der Oberflächenenergie führt, auf der Oberfläche stattfinden. Aus diesem Grund wurde nur der Mittelwert des fortschreitenden Kontaktwinkels in der Diskussion berücksichtigt. Der fortschreitende Kontaktwinkel wurde während des Aufblähens des Tropfens mehrmals gemessen.

In der Praxis weichen beide Winkel häufig stark voneinander ab: Der fortschreitende Winkel ist größer als der rückschreitende. Die wichtigsten Faktoren, die diese Hysterese verursachen, sind unter anderem Oberflächenrauigkeit, chemische Heterogenität, Mobilität der Oberflächen, Verunreinigung der Oberflächen, Diffusion und Quellung.^[36]

Der spezifische Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf den Kontaktwinkel

Die Oberflächenrauigkeit bewirkt bei der Messung des Kontaktwinkels Ungenauigkeiten. Wenzel ^[37] drückte die Wirkung der Oberflächenrauigkeit auf den Kontaktwinkel durch den Rauigkeitsfaktor (r) aus:

$$r = A_o/A_r = \cos \theta_o / \cos \theta_r$$

A_o ist hierbei die angenommene Oberfläche, A_r , die tatsächliche Oberfläche einschließlich der Oberflächenrauigkeit, θ_o der gemessene Kontaktwinkel, und θ_r der wahre Kontaktwinkel auf einer theoretisch glatten Oberfläche.

Wenn der wirkliche Kontaktwinkel θ_r größer als 90° ist, nimmt der gemessene Kontaktwinkel θ_o mit zunehmender Oberflächenrauigkeit zu. Der gemessene Kontaktwinkel θ_o wird dagegen mit zunehmender Oberflächenrauigkeit kleiner, wenn der wahre Kontaktwinkel θ_r kleiner als 90° ist (Abb. 28).

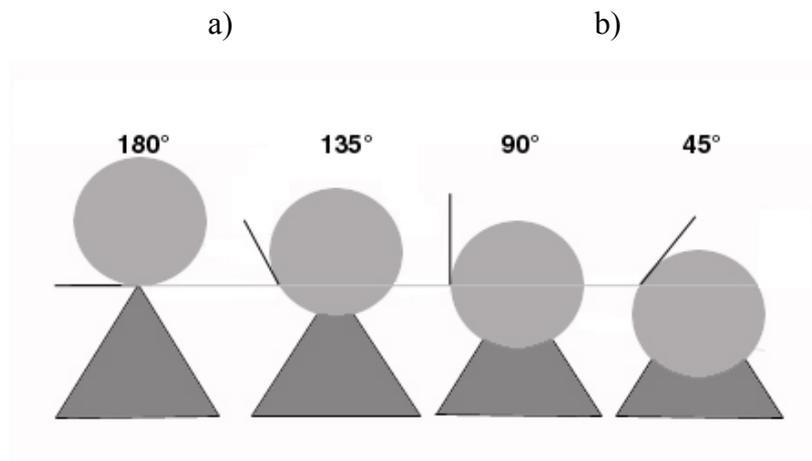


Abb. 28 Sichtbare gemessene Kontaktwinkel aufgrund der Oberflächenrauigkeit a) der wahre Kontaktwinkel ist größer als 90° . Damit sinkt der Wassertropfen nur wenig auf der rauhen Oberfläche ein und der scheinbare Kontaktwinkel wird zusätzlich erhöht. b) der wahre Kontaktwinkel ist kleiner als 90° . Damit zieht der Wassertropfen stark in die rauhe Oberfläche ein und der scheinbare Kontaktwinkel wird zusätzlich erniedrigt.

Die Lotusblume (*Nelumbo nucifera*) erzielt in der Natur den höchsten Kontaktwinkel von 160° , weil ihre Blattoberfläche nicht glatt, sondern behaart ist ^[38]. Die Selbstreinigung mikrostrukturierter Oberflächen wird daher auch als „Lotus-“, oder „Bürsteneffekt“ bezeichnet.

In der Textilindustrie erreichen die Fluorcarbonpolymere, deren fluorierte Seitenketten durch eine Temperaturbehandlung nach außen ausgerichtet wurden, ebenfalls sehr hohe Kontaktwinkel ^[39] in diesem Fall aber allein aufgrund ihrer Hydrophobie. Der Lotuseffekt kann auch bei Oberflächen, die mit Polysiloxanen behandelt wurden, beobachtet werden. Bei glatten Polysiloxanoberflächen lässt sich ein Kontaktwinkel von 112° erzielen ^[40]. Durch Mikrostrukturänderung kann der Kontaktwinkel aber noch über 123° hinaus vergrößert werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Kontaktwinkelmessungen wertvolle Informationen über die Hydrophilie bzw. Hydrophobie einer Oberfläche sowie ihrer Beschaffenheit liefern.

4.2 Darstellung der Messergebnisse

4.2.1 Ergebnisse: Silanbehandelte Oberflächen

Polaren Gruppen, wie die zur Haftvermittlung verwendeten, können die Wechselwirkung mit Wasser oder mit Imprägniermitteln stark beeinflussen. Durch Silanisierung wurde nun die Mitwirkung von funktionellen Gruppe eingehend beobachtet.

Der Glasobjektträger wurde zuerst mit verschiedenen Silanen gezielt modifiziert, um ihnen unterschiedliche Oberflächeneigenschaft zu verleihen. Alle verwendeten Silane enthalten eine hydrolysierbare Trimethoxysilylgruppe, so dass sie alle gegenüber Glasoberflächen ein qualitativ vergleichbares chemisches Verhalten zeigen. Nach der Silanisierung sind die

Siliziumatome der Silane kovalent über Sauerstoffbrücken miteinander und mit der Substratoberfläche verbunden.

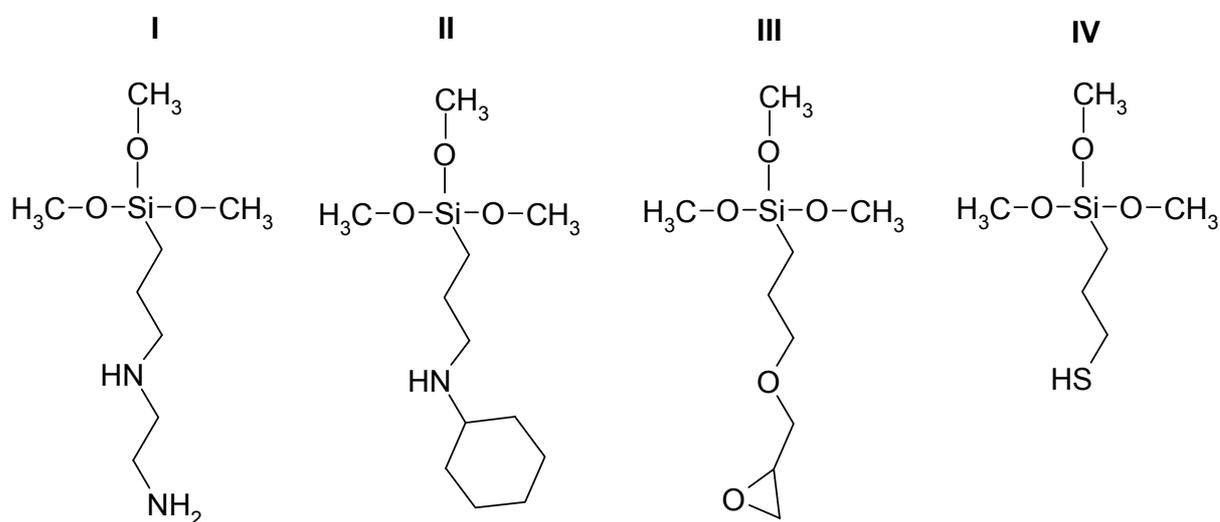
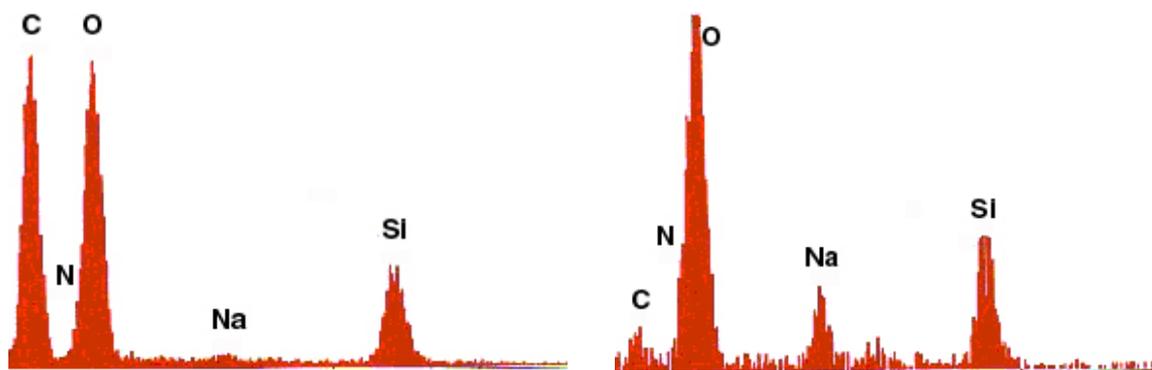


Abb. 29 Chemische Struktur der verwendeten Silane I(11) – IV(14)

Die funktionellen Gruppen, Amino-, Aminohexyl-, Epoxy- oder Mercaptan-Funktionalitäten, richteten sich nach außen aus. Um die genaue Schichtdicke zu kontrollieren, sind einheitliche Bedingungen notwendig; z. B. eine bestimmte Konzentration der eingesetzten Silane, Silanisierungszeit sowie Reaktionstemperatur. In dieser Arbeit wurden diese Parameter daher nicht variiert, sondern möglichst konstant gehalten, um den spezifischen Effekt der Funktionalität zu vergleichen.

Nach der Silanisierung konnte man durch mikroskopische Untersuchungen erkennen, dass nicht eine Monoschicht, sondern wesentlich dickere Silanschichten an den Oberflächen entstanden sind. Durch die EDAX-Untersuchung wurde die Menge des Kohlenstoffs, die als Maß für die Silan- bzw. Polysiloxanschichtdicke dient, bestimmt. Im Fall des Silan IV ergab sich ein Wert von unter fünf Wt % (Gewicht %), wogegen die Menge des Kohlenstoffs im Fall der Silane I ~ III über 20 Wt % betrug (Abb. 30).



a) Die mit Silan III behandelte Oberfläche b) Die mit Silan IV behandelte Oberfläche

Abb. 30 Quantifizierung von Silan III 13 und IV 14

Das bedeutet, dass die Oberflächenschicht im Fall des Silan IV am dünnsten war. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Schichtdicke nicht nur von der obengenannten äußerlichen Bedingung, sondern auch von der Reaktivität der eingesetzten Silane abhängig ist.

Die mit Aminosilanen (Silan I und II) behandelten Proben sind im Kontaktwinkel ca. 40° größer als unbehandeltes Glas (33°). Silan III und Silan IV ergeben jeweils um ca. 20° bzw. 30° größere Kontaktwinkel. Die mit Silan I behandelte Probe wies die beste Hydrophobie der silaniserten Proben auf. Durch die verwendeten Silanisierungsmittel allein wurde aber weder eine besondere Hydrophobie noch eine besondere Hydrophilie erzielt. Die Proben waren schwach hydrophil (unter 90°). Sie sind in folgender Reihenfolge hydrophober: Silan III (54,5°) < Silan IV (64,2°) < Silan II (73,8°) < Silan I (75,9°). Diese Reihenfolge stimmt mit dem Grad der Polarität funktioneller Gruppen nicht überein. Es ergab sich aber die Möglichkeit, verschiedene polare Modelloberflächen herzustellen.

4.2.2 Ergebnisse: Mit Polysiloxanemulsion behandelte Oberflächen

Durch Silanisierung wurden unterschiedlich hydrophile Oberflächen hergestellt und anschließend mit Polysiloxanemulsion ausgerüstet. Die angewandten Polysiloxane lagen sowohl in Form von Lösungen mit organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol, als auch als wässrige Emulsionen vor.

Vor der thermischen Behandlung wurden die imprägnierten Proben 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gelagert, weil noch die Möglichkeit besteht, dass sich die Proben schon bei Raumtemperatur gut verbreiten. Dies ermöglicht, die thermische Behandlung für die Ausrichtung der Moleküle noch wirksamer werden zu lassen. Imprägniert man die silanisierte Oberfläche mit wässriger Polysiloxanemulsion, so nahmen die Kontaktwinkel meistens sprunghaft von 90° auf bis zu 120° , was eine gute Hydrophobie bedeutet.

Die Kontaktwinkel der ausgerüsteten Substrate sind zusammenfassend in Abb. 31 graphisch dargestellt. Die Werte der Kontaktwinkelmessungen zeigt Tab. 18.

Bei Silan III kann nach der Polysiloxanausrüstung ein starker Anstieg des Kontaktwinkels beobachtet werden. Nach der Polysiloxanausrüstung mit Silan III liegt eine sehr typische hydrophobe Oberfläche mit ca. $105\text{-}120^\circ$ Kontaktwinkel vor. Diese Proben zeigten die beste Hydrophobie im Vergleich zu den anderen silanisierten Oberflächen, obwohl sie direkt nach der Silanisierung von allen am hydrophilsten waren.

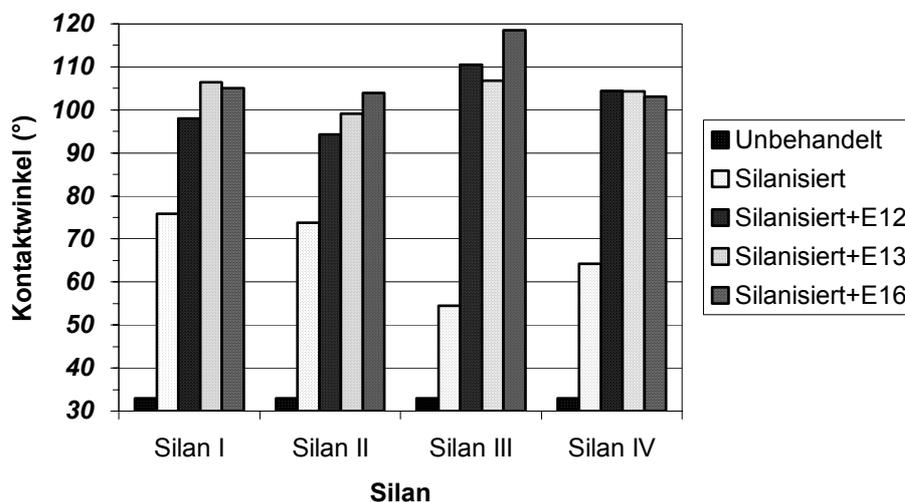


Abb. 31 Kontaktwinkel der mit wässrigen Emulsionen ausgerüsteten Oberfläche (E12: AZ=0,16, $M_n=9100$; E13: AZ=0,16, $M_n=39800$; E16: AZ=1,55, $M_n=10700$)

Tab. 18 Kontaktwinkel auf den mit Polysiloxanemulsion ausgerüsteten Glassubstraten

	Kontaktwinkel (°)			
	Silan I *1)	Silan II *2)	Silan III *3)	Silan IV *4)
Unbehandelt	33,0	33,0	33,0	33,0
Silanisiert	75,9	73,8	54,5	64,2
Silanisiert +E12	98,0	94,3	110,5	104,4
Silanisiert +E13	106,4	99,1	106,8	104,3
Silanisiert +E16	105,0	103,9	118,5	103,1

*1) N-(3-(Trimethoxysilyl)propyl) Ethylendiamin von Wacker (GF91):

*2) 3-(Cyclohexylamino) propyltrimethoxysilan von Wacker (GF92):

*3) 3-(Epoxy) propyltrimethoxysilan von Wacker (GF82):

*4) 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan von Fluka

Silan III ist eine Silan mit einer polaren, reaktiven, epoxyfunktionellen Gruppe, bei der die Oberfläche zum Vergleich mit anderen eine stark hydrophile Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von $54,5^\circ$ ergibt. Nach Polysiloxanausrüstung wurden aber auf allen mit Silan III ausgerüsteten Proben eine beständige Oberflächenschicht mit einem Kontaktwinkel von ca. $105-120^\circ$ gebildet. Dies kann man allein mit der Eigenschaft einer glatten Polysiloxanoberfläche nicht erklären, da man hier nur einen Kontaktwinkel von 112° erwarten würde. Bezüglich dieses Effektes kann man zunächst davon ausgehen, dass eine Chemisorption an Silan III stattfand. Die Epoxy-Gruppe ist gegenüber den ammoniumfunktionellen Gruppen sehr reaktiv und daher fähig, eine chemische Verbindung einzugehen. Des weiteren könnte der Lotuseffekt für die Beobachtungen verantwortlich sein.

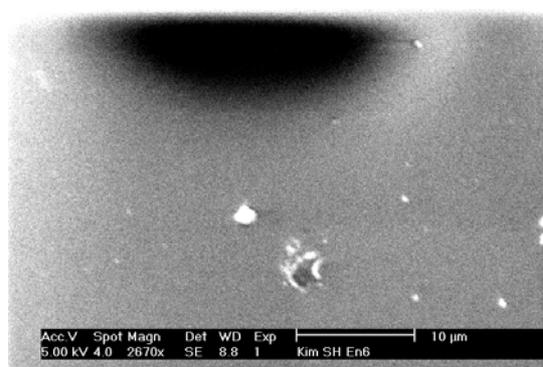
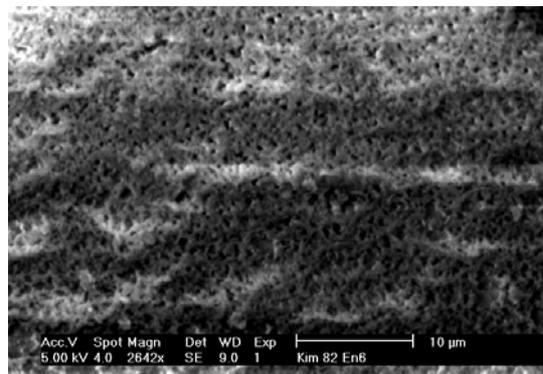
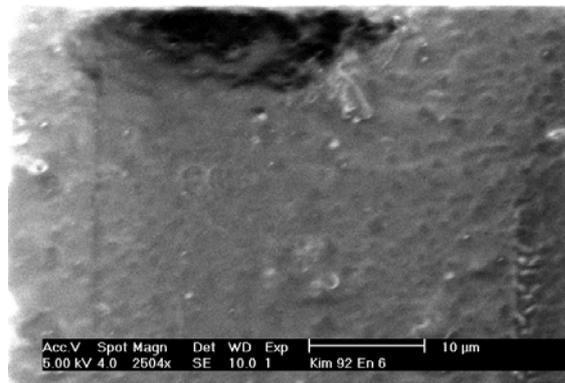
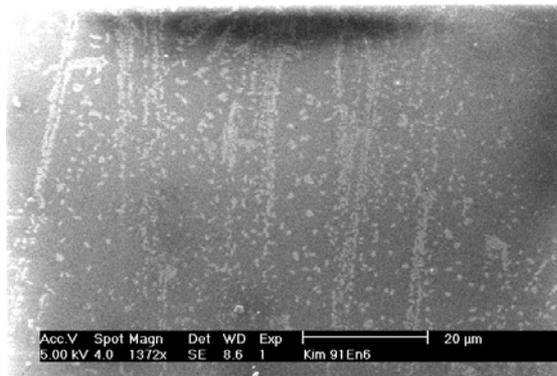
Durch eine rastermikroskopische Untersuchung wurde sichtbar, dass die mit Silan III behandelte Oberfläche sehr porös ist. Der Durchmesser der Poren beträgt ca. $0.5 \mu\text{m}$. Die Porosität der Oberfläche bewirkt durch den Lotuseffekt eine Erhöhung der gemessenen Kontaktwinkel. Die Oberflächen anderer Proben sind dagegen sehr glatt (Abb. 32).

Bei allen untersuchten Silanen (I – IV) gelang eine deutliche Hydrophobierung. Die Silane I und II, die jeweils Aminogruppen aufweisen, differieren jeweils stark bezüglich ihres Amingehaltes. Silan IV, das eine Thiolgruppe aufweist, zeigt nahezu unveränderte Kontaktwinkel, was auf keine starke H-Brückenbildung zurückzuführen ist. Silan III wurde durch die Behandlung am hydrophobsten ($> 110^\circ$). Dieser Effekt kam durch kovalente Bindungen zwischen epoxyfunktionellen Gruppen des Substrates und aminofunktionellen Gruppen des Polysiloxans zustande.

Die Siliziumoberfläche ist hydrophil, wodurch eine gute Wechselwirkung mit den Aminogruppen des Polysiloxans erreicht wird. Die Epoxygruppen zeichnen sich dadurch aus, dass sie kovalente Bindungen ausbilden. Die mit Silan III behandelte Oberfläche ist sehr rau, was eine gute Haftung des Polysiloxans analog der Haftung an Fasern bewirkt. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass die Hydrophobie deutlich größer als theoretisch erwartet ist. Diese Wert müssen auf das Phänomen des Lotuseffektes zurückgeführt werden.

4.2.3 Ergebnisse: Mit Polysiloxanölen behandelte Oberflächen

Um die Eigenschaften von Polysiloxanen weiter zu untersuchen, wurden sie in organischen Lösungsmitteln als Ausrüstungsmittel verwendet. Die Kontaktwinkel der ausgerüsteten Substrate sind in Abb. 33 graphisch zusammenfassend dargestellt. Die gemessenen Werte der Kontaktwinkel listet Tab. 19 auf.



a) Silan I b) Silan II c) Silan III d) Silan IV

Abb. 32 SEM Aufnahme von der mit Polysiloxane ausgerüsteten Oberfläche

Imprägniert man die silanisierte Oberfläche mit gelöstem Polysiloxanöl, so nahmen die Kontaktwinkel sprunghaft von $< 80^\circ$ auf 95° bis 130° zu und zeigten eine starke Hydrophobie.

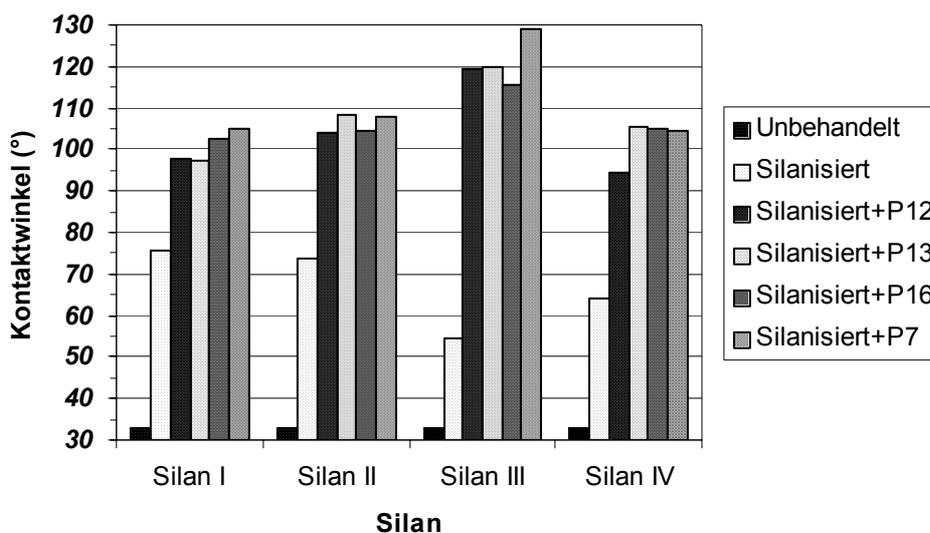


Abb. 33 Kontaktwinkeln der mit Lösungsmittel verdünnten Polysiloxane ausgerüsteten Substraten (P12: $AZ=0,16$, $M_n=9100$; P13: $AZ=0,16$, $M_n=39800$; P16: $AZ=1,55$, $M_n=10700$; P7: $AZ=0,74$, $M_n=53700$)

Bei Silan III wurde nach der Polysiloxanausrüstung ein starker Anstieg des Kontaktwinkels, ähnlich wie bei Verwendung wässriger Emulsion, beobachtet. Nach der Polysiloxanausrüstung mit Silan III lag eine stark hydrophobe Oberfläche mit ca. $115-130^\circ$ Kontaktwinkel vor. Dieser Wert stellt die höchste Hydrophobie aller untersuchten Fälle dar. Dieses Phänomen ist zwar vergleichbar mit dem der Emulsionsausrüstung, aber letztere erreichte diese hohe Hydrophobie nicht.

Tab. 19 Kontaktwinkel der Glassubstrate, deren Oberfläche mit Polysiloxanen in verdünnten Lösungsmitteln ausgerüstet war

	Kontaktwinkel (°)			
	Silan I *1)	Silan II *2)	Silan III *3)	Silan IV *4)
Unbehandelt	33,0	33,0	33,0	33,0
Silanisiert	75,9	73,8	54,5	64,2
Silanisiert +P12	97,8	104,1	119,6	94,3
Silanisiert +P13	97,3	108,3	120,0	105,7
Silanisiert +P16	102,6	104,4	115,5	104,9
Silanisiert +P7	105,1	108,1	128,8	104,6

*1) N-(3-(Trimethoxysilyl)propyl) Ethylendiamin von Wacker (GF91):

*2) 3-(Cyclohexylamino) propyltrimethoxysilan von Wacker (GF92):

*3) 3-(Epoxy) propyltrimethoxysilan von Wacker (GF82):

*4) 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan von Fluka

Silan I und Silan II, welche eine aminofunktionelle Gruppe aufweisen, ergaben auch hydrophile Oberflächen mit Kontaktwinkeln von 75,9° bzw. 73,8°. Nach der Ausrüstung wiesen sie aber eine typische Hydrophobie mit Kontaktwinkeln zwischen 90° und 110° auf. Man kann in Tab. 18 und Tab. 19 einen unterschiedlichen Effekt der Polysiloxane zwischen auf dem mit Silan I modifizierten Substrat und dem mit Silan II behandelten beobachten: Obwohl die Proben alle mit den gleichen Polysiloxanarten ausgerüstet wurden, brachten sie unterschiedliche Effekte, abhängig vom Ausrüstungsprozess und von den Arten der Substrate, hervor:

Man kann einen unterschiedlichen Effekt bei gleichen Substraten und verschiedenen Ausrüstungsprozessen beobachten. Bei den mit primärem Amin (Silan I) behandelten Oberflächen führte der Emulsionsprozess zu einer besseren Hydrophobie als der Lösungsmittelprozess. Bei den mit sekundärem Amin (Silan II) behandelten Oberflächen lag nach dem Emulsionsprozess eine schlechtere Hydrophobie als bei dem Lösungsmittelprozess vor.

Wenn man die Arten der Substrate betrachtet, lässt sich folgendes beobachten: Bei Emulsionen hatten die mit primärem Amin silanisierten Oberflächen eine bessere Hydrophobie als die mit sekundärem Amin silanisierten. Die Lösungsmittelausrüstungen hatten dagegen einen umgekehrten Effekt. Die mit sekundärem Amin silanisierten Oberflächen hatten eine bessere Hydrophobie als die mit primärem Amin silanisierten.

Bei den mit Silan IV behandelten Oberflächen war die Hydrophobie unabhängig von der Methode mit der die Siloxane aufgebracht wurden (als Lösung oder Emulsion). Die charakteristischen Eigenschaften der Siloxane (Aminzahl, Viskosität) spielten hier ebenfalls keine große Rolle.

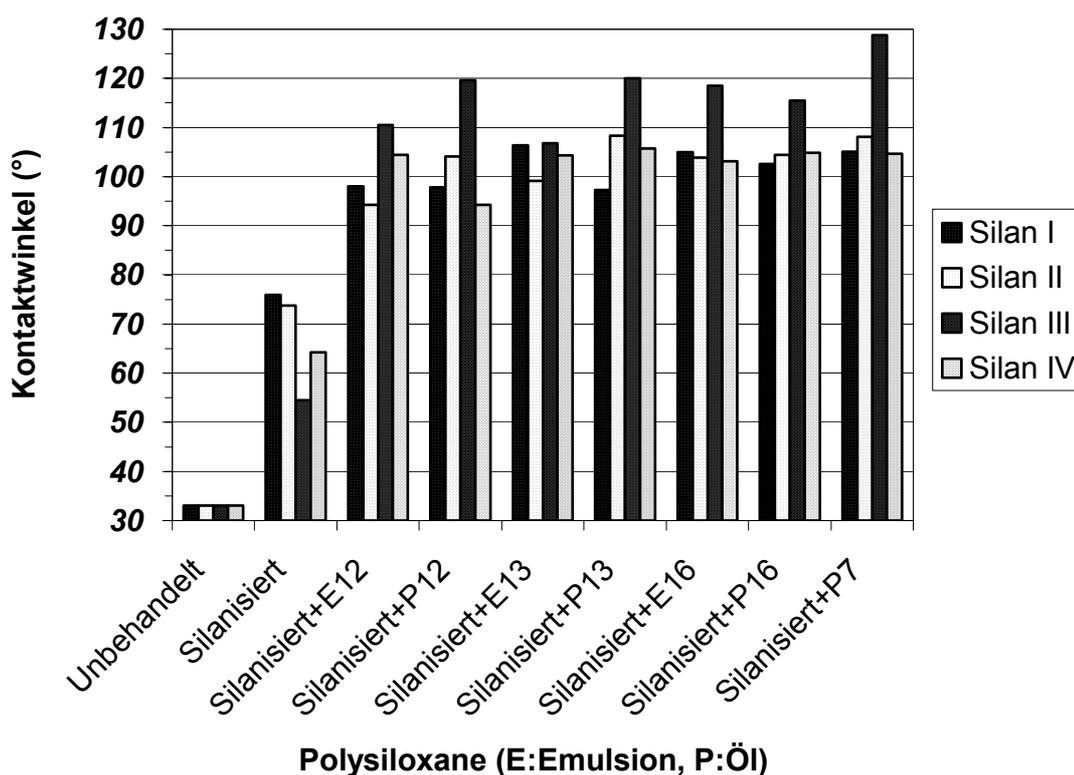


Abb. 34 Kontaktwinkel der mit Polysiloxanen ausgerüsteten Oberflächen (P12 und E12: AZ=0,16, $M_n=9100$; P13 und E13: AZ=0,16, $M_n=39800$; P16 und E16: AZ=1,55, $M_n=10700$; P7: AZ=0,74, $M_n=53700$)

In Abb. 34 werden Kontaktwinkel nach Belegung mit verschiedenen Siloxanen aufgeführt. Die niedrig aminierte Proben **P12** und **P13** zeigten auch Kontaktwinkel unter 100° . Hoch aminierte **P16** und **P7** zeigten dagegen immer eine typische Hydrophobie mit Kontaktwinkeln über 100° . Hier zeigt sich, dass die Verstärkung der Wechselwirkung an der Grenzfläche durch die aminofunktionellen Gruppen zu einer Verbesserung der Hydrophobie führte. Ein Einfluss der Viskosität auf die Hydrophobie konnte dagegen nicht eindeutig beobachtet werden.

4.2.4 Alterungseffekte der behandelten Oberflächen

Lagert man eine mit Polysiloxane behandelte Probe an der Luft, welche ein hydrophobes Medium ist, so orientieren sich die hydrophoben Gruppen zur Filmoberfläche hin, während sich die hydrophilen Gruppen zum Substrat hin ausrichten. Dieses Phänomen hängt im allgemeinen von vielen Faktoren ab, wie z.B.: die Eigenschaften der Matrix-Polymere, die Modifizierung der Oberflächen, die Art und Konzentration von Additiven, sowie äußere Bedingungen wie Lagerungszeit und Lagerungstemperatur.

In der vorliegenden Arbeit wurden Kontaktwinkel sowohl nach 2 als auch nach 21 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur gemessen. (Abb. 35) Durch die Lagerung der Proben ändert sich der Kontaktwinkel im Vergleich zu dem Anstieg durch die Imprägnierung nur geringfügig. In allen Proben kann man jedoch eine leichte Erhöhung des Kontaktwinkels beobachten. Um die Orientierung der Methylgruppen nach außen zu vervollständigen, braucht man in der Regel eine Behandlungstemperatur von über 200°C .^[41]

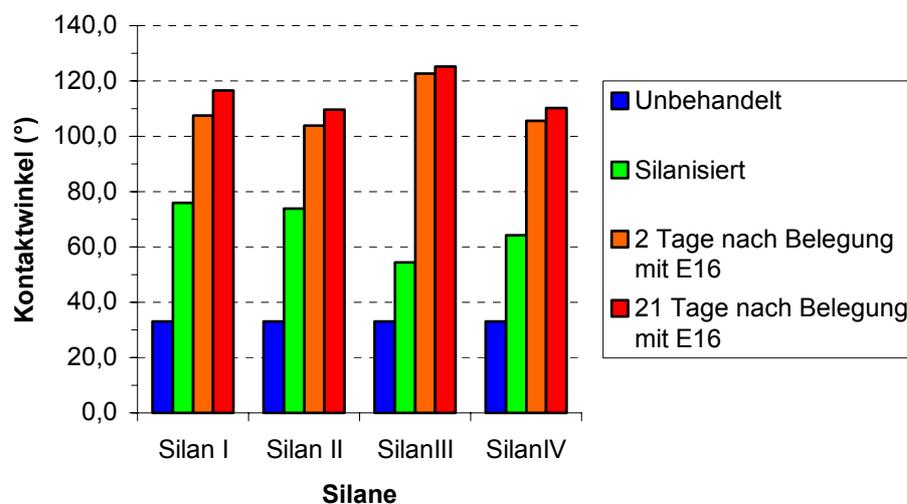


Abb. 35 Änderungen des Kontaktwinkels eines Festkörpers in einem unpolaren Medium (an der Luft bei Raumtemperatur): nach Belegung mit E16 ($AZ=1,55$, $M_n=10700$) und Lagerung bei Raumtemperatur

Wenn der Träger in einem polaren Medium, wie z. B. Wasser, gelagert wird, so tritt der umgekehrte Effekt ein. Um diesen Effekt zu studieren, wurden verschiedene Proben untersucht (Abb. 36). Die Umwandlung der Polarität an der Grenzfläche von hydrophob (Luft) zu hydrophil (Wasser) kann zur Umstrukturierung der Schicht führen. Die Orientierung der Moleküle an der Oberfläche hängt u.a. von der Polarität der Festkörperoberfläche und der chemischen Struktur ab.

Der zeitliche Verlauf des Kontaktwinkels zeigt nicht in jedem Fall eine Änderung der Hydrophobie. Bei Silan III und IV bleibt der Kontaktwinkel konstant. Eine starke Herabsetzung des Kontaktwinkels kann man nur bei den aminofunktionellen Silanen beobachten. Die Messungen zeigen, wie gut eine Umorientierung der Aminogruppen der Siloxane vom Substrat zur polaren Wasseroberfläche möglich ist.

Die Änderung der Polarität wurde durch die Umorientierung polarer Gruppen verursacht. Man kann aber durch die Konstanz des Kontaktwinkels bei den mit Silan III und IV modifizierten Proben die Umorientierung polarer Gruppen ausschließen.

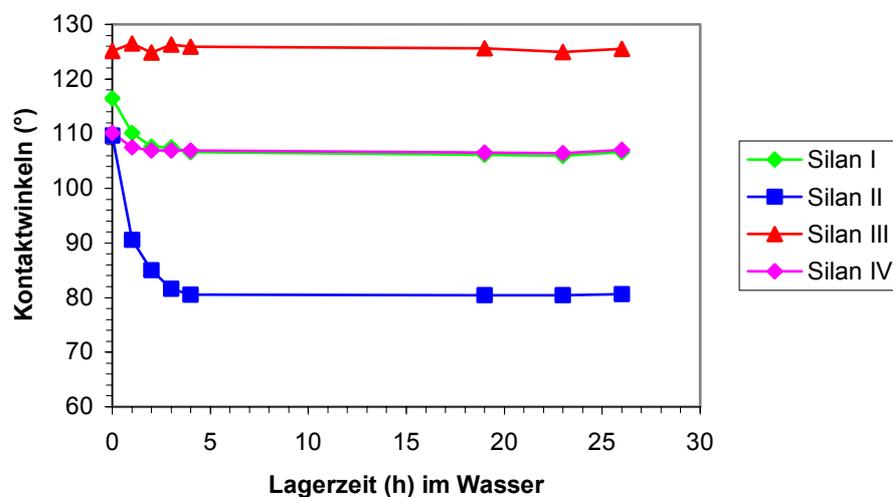


Abb. 36 Eine Änderung des Kontaktwinkels des mit E16 (AZ=1,55, $M_n=10700$) behandelten Substrates in einem polaren Medium (im hochreinen Wasser (Fa. Millipore, MilliQ1))

Tab. 20 Kontaktwinkel auf den mit Polysiloxan **E16** (AZ=1,55, $M_n=10700$) modifizierten Glassubstraten

	Kontaktwinkel (°)			
	Silan I *1)	Silan II *2)	Silan III *3)	Silan IV *4)
Unbehandelt	33,0	33,0	33,0	33,0
Silanisiert	75,9	73,8	54,5	64,2
Vor Eintauchen	116,5	109,7	125,1	110,1
1 Stunde	110,1	90,6	126,5	107,5
2 Stunden	107,6	85,0	124,8	106,9
3 Stunden	107,5	81,6	126,3	106,9
4 Stunden	106,6	80,5	125,9	106,9
19 Stunden	106,1	80,4	125,6	106,5
23 Stunden	106,0	80,4	124,9	106,4
26 Stunden	106,6	80,6	125,5	107,0
Nach Eintauchen (nach 3 Wochen)	103,8	89,9	125,0	112,8

*1) N-(3-(Trimethoxysilyl)propyl) Ethylendiamin von Wacker (GF91):

*2) 3-(Cyclohexylamino) propyltrimethoxysilan von Wacker (GF92):

*3) 3-(Epoxy) propyltrimethoxysilan von Wacker (GF82):

*4) 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan von Fluka

5 Diskussion der Ergebnisse der mit Polyorganosiloxanen ausgerüsteten Oberflächen

5.1 Eignung des AFM- Messverfahrens für die Untersuchung hydrophober Oberflächen

Um zu einem wesentlich besseren Verständnis des Strukturaufbaus von Polysiloxanen auf Oberflächen zu gelangen, wurden verschiedene instrumentelle Untersuchungen durchgeführt. Durch die Rasterkraftmikroskopie (AFM-Untersuchungen), die hierfür besonders geeignet ist, lässt sich die Verteilung der Polysiloxane im Nanometerbereich ermitteln. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode ist, dass die ursprüngliche Gestalt der Oberflächen nicht verändert wird, wenn sie im Nichtkontaktmodus durchgeführt wird. Im Gegensatz zum Kontaktmodus wird beim Nichtkontaktmodus die Nadel berührungslos im Bereich der attraktiven van der Waals- Kräfte über die Probe geführt. Das Messsignal der AFM-Messung gibt die Topographie der Probenoberfläche zurück.

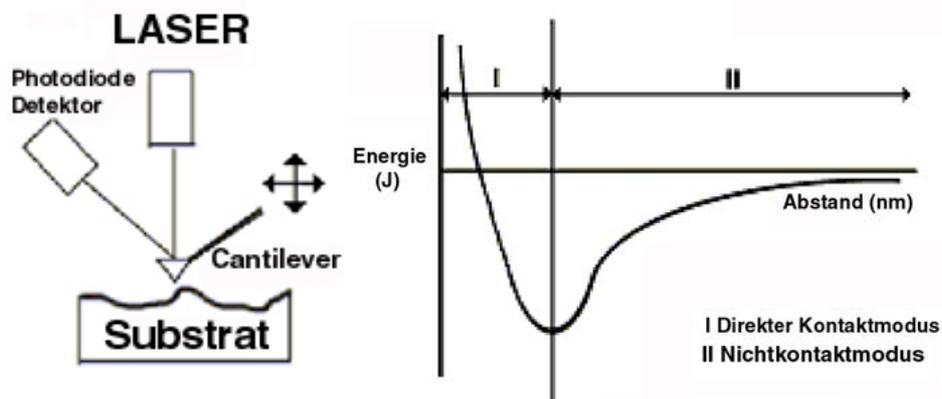


Abb. 37 Darstellung des Verfahrens im Kontakt- bzw. Nichtkontaktmodus ^[42]

Durch AFM- Messung im Nichtkontaktmodus war es somit möglich, die Oberflächenbeschaffenheiten mit höchster Auflösung zu untersuchen, ohne die weichen

5. Diskussion der Ergebnisse der mit Polyorganosiloxanen ausgerüsteten Oberflächen 80

Oberflächen zu schädigen. Als Oberfläche wurden Siliziumwafer verwendet, weil sie sehr flach sind. Zur AFM-Messung wurden die Siliziumsubstrate zunächst hydrophilisiert und dann mit Polysiloxanemulsion behandelt. Anschließend wurden die Aufnahmen im Nichtkontaktmodus erstellt.

5.2 Messergebnisse des AFM-Messverfahrens und Diskussion

Für die Polysiloxan-Adsorption lässt sich der Verlauf wie folgt beschreiben (Abb. 38):

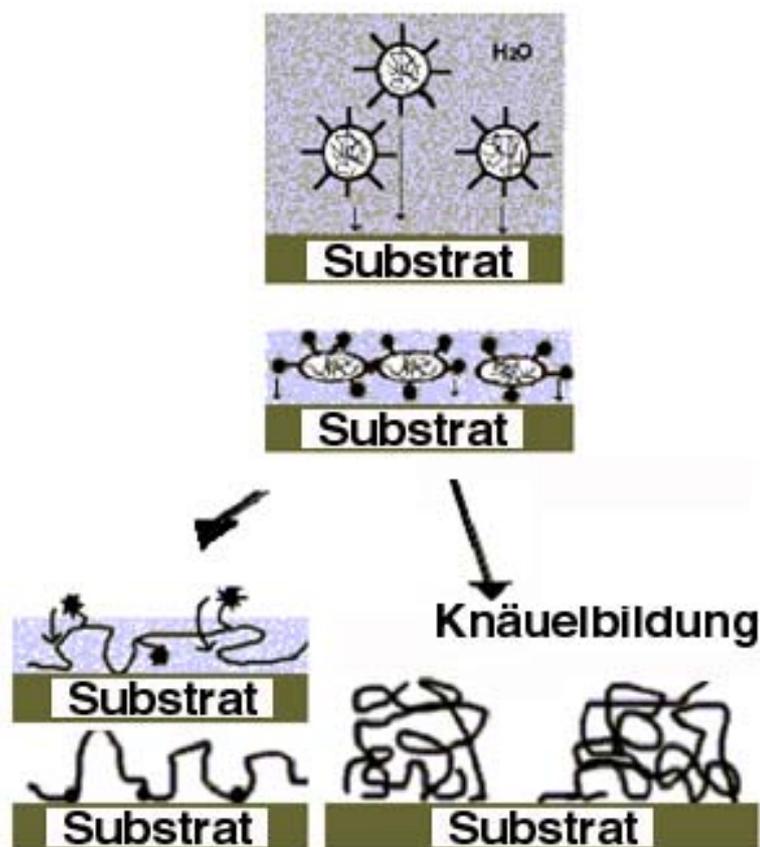


Abb. 38 Aufbringung der Polysiloxanemulsion auf Siliziumsubstrate

Kugelförmige Teilchen der Polysiloxanemulsion werden zuerst von der Oberfläche angezogen und zum Teil miteinander verknüpft. Mit zunehmendem Kontakt zum Substrat

5. Diskussion der Ergebnisse der mit Polyorganosiloxanen ausgerüsteten Oberflächen 81

verlieren die Emulsionströpfchen ihre ursprüngliche Kugelform, breiten sich auf der Oberfläche aus und bilden schließlich eine ca. 10-50 nm dicke, flache Schicht.

Die Messergebnisse werden zur Diskussion in drei Kategorien eingeteilt: 1. Niedrigaminierte und niedrigviskose Polysiloxane, 2. niedrigaminierte und hochviskose Polysiloxane und 3. hochaminierte und niedrigviskose Polysiloxane.

5.2.1 Niedrigaminierte, niedrigviskose Polysiloxane

Das verwendete Polysiloxan ist ein nicht reaktives seitenständiges aminofunktionelles Polydimethylsiloxan. Es weist je Aminogruppe jeweils 200 Siloxaneinheiten auf. Seine Viskosität zeigt, dass eine Kette nur aus 100 Einheiten besteht, d.h. dass nur die Hälfte der Hauptketten aminofunktionelle Gruppen besitzt. Die Teilchengröße der Emulsion beträgt durchschnittlich 145 nm. Abb. 39 zeigt eine AFM-Aufnahme des nicht reaktiven, seitenständig-aminofunktionellen Polydimethylsiloxans auf Silizium.

Hier ließen sich keine einzelnen kreisförmigen oder ovalen Teilchen erkennen, sondern vielmehr Ansammlungen einiger dutzender Teilchen, deren Gesamtdurchmesser ca. 6 µm betrug. Die Oberflächenbeschaffenheit dieser Ansammlungen erwies sich als sehr unregelmäßig und rauh.

Etwa die Hälfte des aminofunktionellen Polysiloxans verhält sich wie reines Polydimethylsiloxan, die andere wie aminofunktionelles Polysiloxan. Anhand mikroskopischer Aufnahmen erkannte O. Glenz, dass eine mit PDMS behandelte Baumwolloberfläche keine gleichmäßige Filmbildung erkennen lässt.^[43] In den hier durchgeführten Untersuchungen wurde dieses Ergebnis sowohl im Mikrometer- als auch im Nanometerbereich bestätigt.

Die Polysiloxanteilchen sind nicht beständig und bilden Aggregate. Nach Aneinanderlagern der Emulsionströpfchen bildet sich aus den Aggregaten größere Tropfen. Als treibende Kraft für die Koaleszenz ist das Bestreben der Tröpfchen anzusehen, eine

5. Diskussion der Ergebnisse der mit Polyorganosiloxanen ausgerüsteten Oberflächen 82

Form mit geringerer Oberfläche bzw. Grenzfläche zu erlangen.^[44] Solange die individuelle Kette ungestört ihre Konformation annimmt, könnte es sein, dass die Koaleszenzbildung dominierend ist. Dieser Effekt wird aber abnehmen, wenn die Ketten länger werden. Hierbei haben die Kettenenden keinen größeren freien Bewegungsraum mehr. Daher wird als nächstes ein hochviskoses, längeres aminofunktionelles Polysiloxan untersucht, um diesen Effekt zu untersuchen.

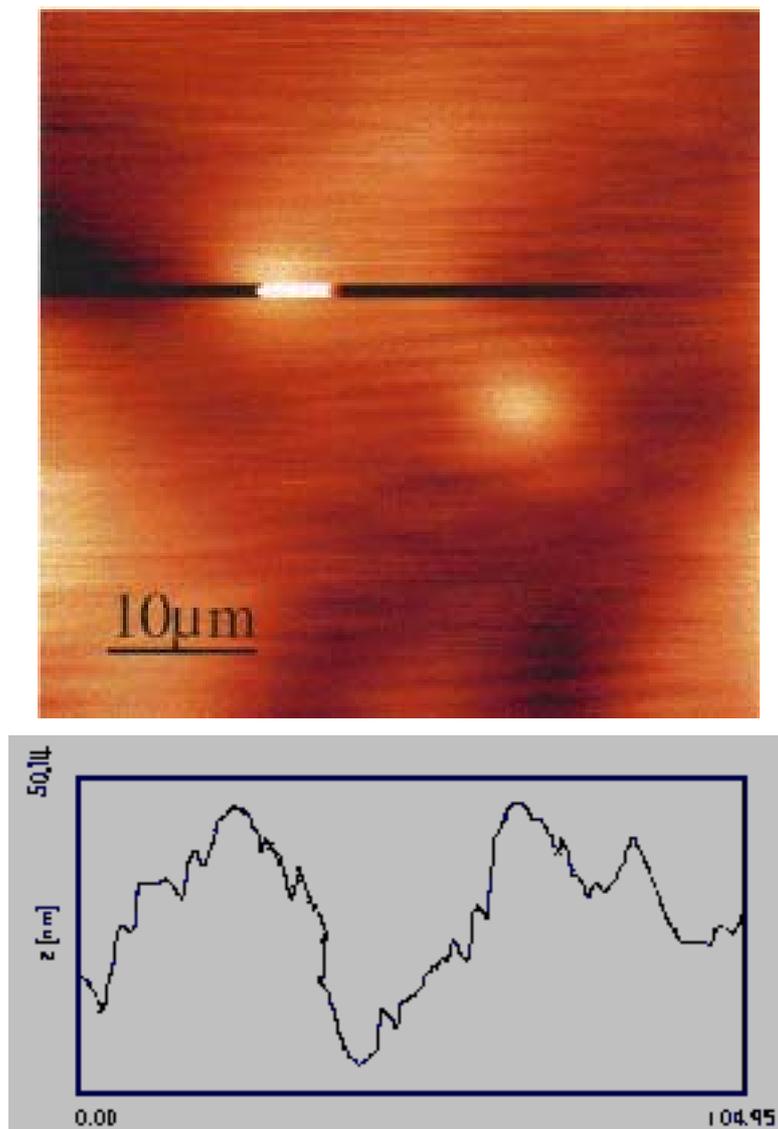


Abb. 39 oben: AFM-Aufnahme; unten: Höhenprofil (nicht linear), aminofunktionelles Polysiloxan mit **E12** (AZ=0,16, $M_n=9100$) auf Siliziumträger (x Einheit μm, y Einheit nm)

5.2.2 Niedrigaminierte, hochviskose Polysiloxane

Das verwendete Polysiloxan ist niedrigaminiert und hochviskos. Es hat den gleichen Amingehalt wie das obige, d.h. es weist je Aminogruppe ca. 200 Siloxaneinheiten auf. Im Vergleich zu N2 hat es eine dreifach längere Kette. Dieses besagt, dass die langen Ketten (ca. 100 nm) je zwei oder drei aminofunktionelle Gruppen besitzen. Die Teilchengröße seiner Emulsion beträgt durchschnittlich etwa 119 nm. Abb. 40 zeigt eine AFM-Aufnahme des hochviskosen, aminofunktionellen Polydimethylsiloxans.

Erwartungsgemäß ist die Aggregatbildung bei **E13** zwar aufgetreten, jedoch ohne die starke Koaleszenzbildung wie bei **E12**. Bei **E13** bildeten sich bemerkenswerte Kreisformen. Eine angenäherte Volumenberechnung ergab, dass diese Kreisformen durch einige wenige Polysiloxantropfen entstanden sind. Es handelte sich also weder um einzelne Tröpfchen noch um große Koaleszenzbildungen. **E13** zeigt eine regelmäßige Oberfläche, deren Dicke um 15 nm beträgt. Bei **E13** war erkennbar, dass dessen Schichtstruktur im Vergleich zur vorhergehenden Schicht deutlich dünner, flacher und kompakter ist.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Emulsionsteilchen sich aneinanderlagerten und geringe Koaleszenz bzw. Aggregatbildungen aufwiesen. Im Gegensatz zu niedrigviskosem Polysiloxan war eine stärkere Koaleszenz vermutlich nicht möglich, weil die Kettenenden keinen größeren Bewegungsraum haben. Die langen Siloxanketten bewirken eine regelmäßige Abdeckung der Oberfläche, wobei die individuelle Kette geringfügig ihre Konformation ändert.

5.2.3 Hochaminierte, niedrigviskose Polysiloxane

In diesem Teil der Untersuchungen wurde ein hochaminiertes Polysiloxan untersucht. Es handelt sich um ein nicht reaktives, seitenständiges, aminofunktionelles Polydimethylsiloxan hohen Amingehaltes, welches je Aminogruppe etwa 20 Siloxaneinheiten aufweist. Seine Viskosität zeigt, dass eine Kette aus ca. 120 Einheiten

5. Diskussion der Ergebnisse der mit Polyorganosiloxanen ausgerüsteten Oberflächen 84

besteht. Daraus ergibt sich, dass eine Hauptkette ungefähr 6 aminofunktionelle Gruppen trägt. Die Teilchengröße der Emulsion beträgt 289 nm.

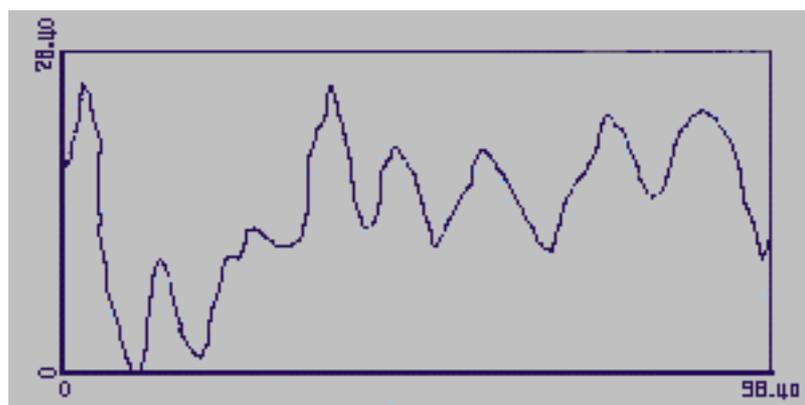
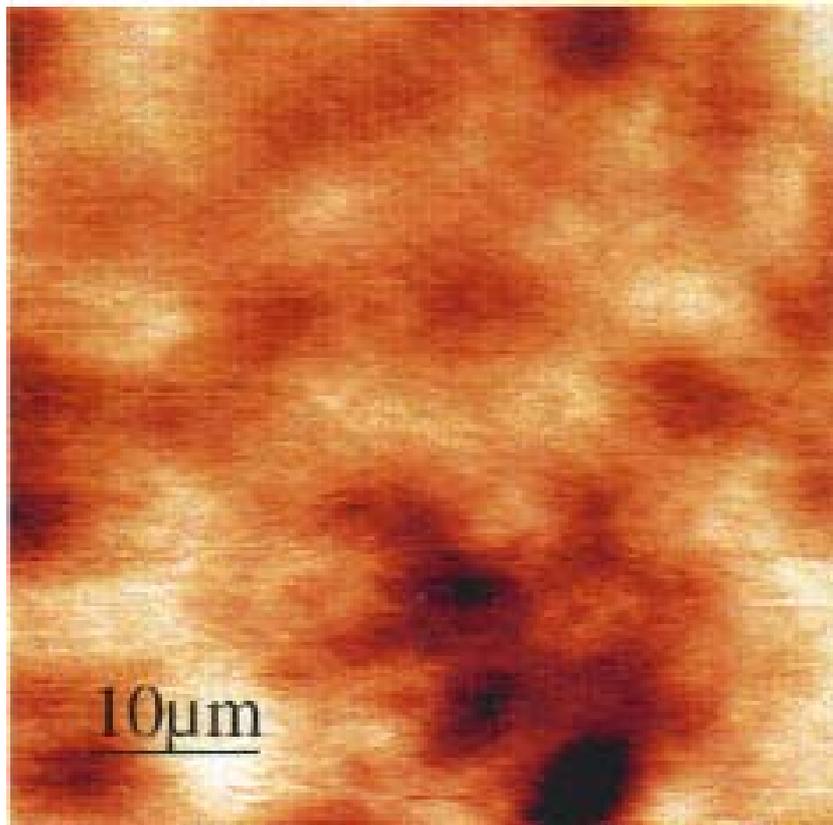


Abb. 40 Oben: AFM-Aufnahme; unten: Profil (nicht linear); Aminofunktionelles Polysiloxan mit **E13** (AZ=0,16, $M_n=39800$) auf Siliziumträger (x Einheit μm , y Einheit nm)

5. Diskussion der Ergebnisse der mit Polyorganosiloxanen ausgerüsteten Oberflächen 85

Abb. 41 zeigt die AFM- Aufnahme eines aminofunktionellen Polysiloxans hohen Amingehaltes und niedriger Viskosität.

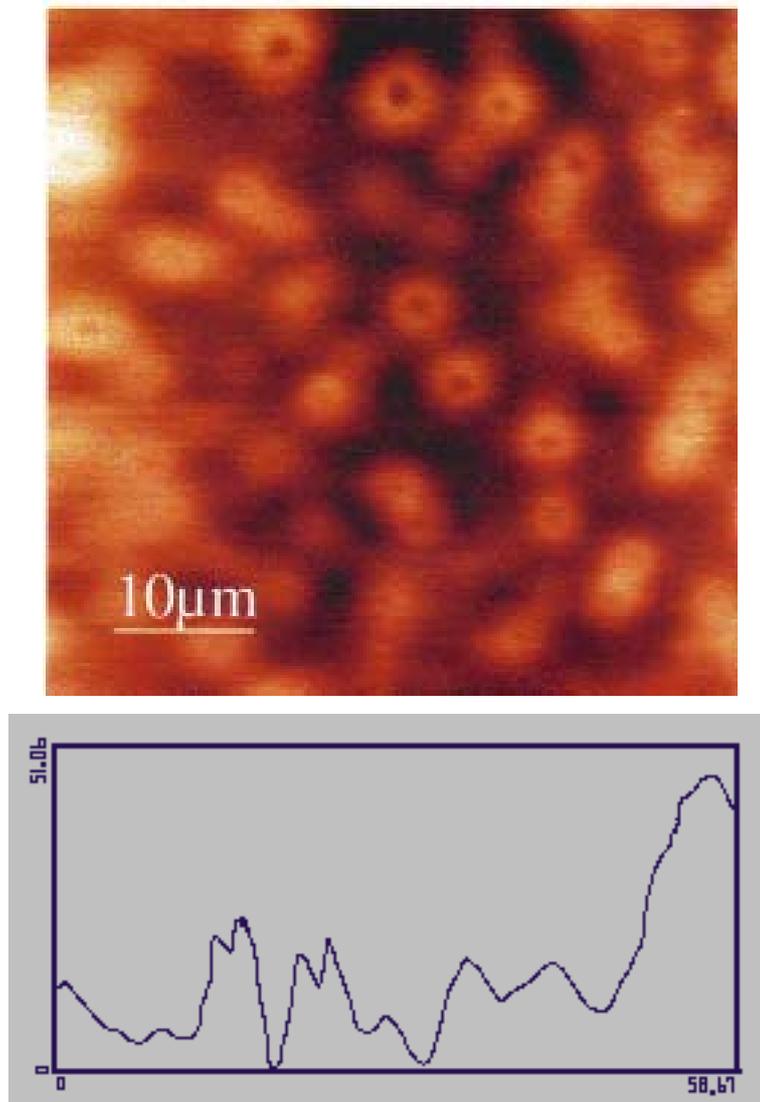


Abb. 41 Oben: AFM-Aufnahme; unten: Höhenprofil (nicht linear) Aminofunktionelles Polysiloxan mit **E16** (AZ=1,55, $M_n=10700$) auf Siliziumträger (x Einheit μm , y Einheit nm)

Die AFM- Aufnahme zeigt, dass die Emulsionsteilchen kreisförmig und einzeln wie Inseln verteilt sind, wobei die Oberflächenabdeckung insgesamt nicht vollständig ist. Zum Teil ist zwar eine Aggregatbildung aufgetreten, jedoch keine Koaleszenzbildung. Die

5. Diskussion der Ergebnisse der mit Polyorganosiloxanen ausgerüsteten Oberflächen 86

Volumenberechnung ergab, dass diese Kreisformen durch je ein Emulsionsteilchen entstanden sein müssen.

Für den Mechanismus der Belegung scheinen zwei Aspekte von Bedeutung zu sein: Erstens stießen sich die Teilchen in der Emulsion wegen der positiven Ladungen der aminofunktionellen Gruppen voneinander ab und wurden mit einem Abstand zueinander an der Oberflächen adsorbiert. Dabei verteilten sich die Teilchen inselartig. Zweitens wurden die Teilchen an der Oberfläche wegen der Wasserstoffbrückenbindung der Aminogruppen mit dem hydrophilen Substrat stark fixiert. Die Ursache für die starke Wasserstoffbrückenbindung kann darin liegen, dass in die Siliziumoberfläche viele Hydroxygruppen eingeführt wurden (ihr Kontaktwinkel betrug nur $31,5^\circ$).

Hier wurde beobachtet, dass die mit Polyorganosiloxanen behandelten Oberflächen sowohl im Mikrometer- als auch im Nanometer-Bereich inhomogen sind.

5.2.4 Genauere Strukturbetrachtungen der beiden letzten Gruppen

Abb. 42 zeigt zwei vergrößerte AFM-Aufnahmen der aminofunktionellen Polyorganosiloxane **E13** und **E16**.

Das linke Polysiloxan weist je zwei oder drei aminofunktionelle Gruppen pro langer Kette mit ca. 600 Siloxaneinheiten (ca. 100 nm) auf. Die Volumenberechnung ergab, dass die Kreisformen durch vier Teilchen entstanden sind. Dies lässt erkennen, dass bei diesem Polysiloxan weder eine starke Abstoßung noch eine starke Koaleszenzbildung auftrat.

Das rechte, hochaminierte Polysiloxan mit 6 oder 7 Aminogruppen je Kette mit ca. 120 Siloxaneinheiten zeigt dagegen kreisförmige Strukturen, die durch einzelne Teilchen entstanden sind. Hierbei trat eine starke Abstoßung auf. Die Ergebnisse machen deutlich, dass eine Verteilung der Emulsionsteilchen durch den Einsatz bestimmter aminofunktioneller Polysiloxane gezielt regulierbar ist.

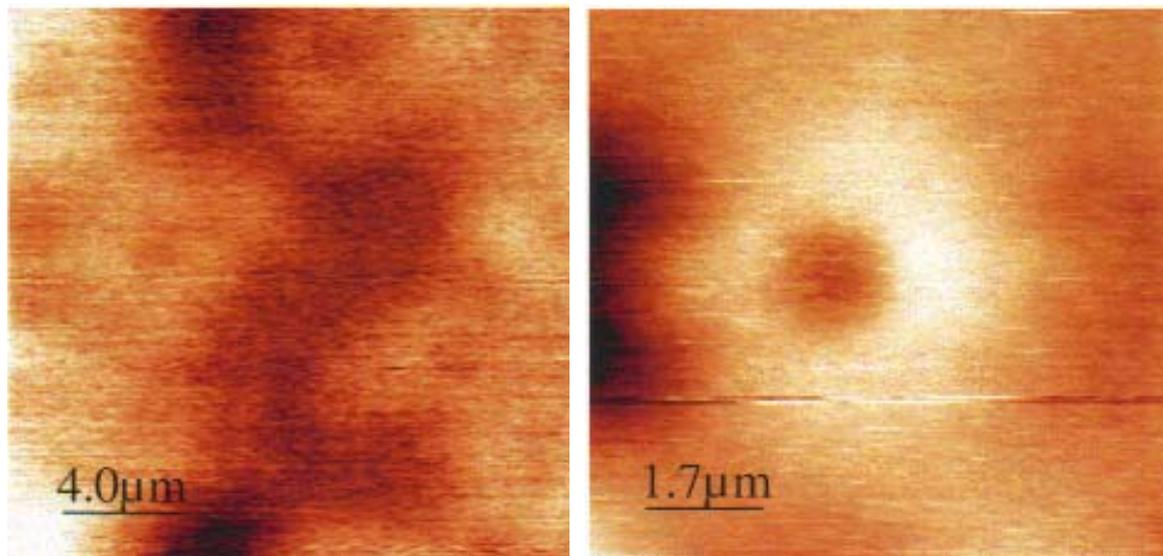


Abb. 42 Vergrößerte AFM-Aufnahmen der aminofunktionellen Polyorganosiloxane **E13** (AZ=0,16, $M_n=39800$) (links) und **E16** (AZ=1,55, $M_n=10700$) (rechts)

5.3 Molekularstrukturelle Betrachtung von Polyorganosiloxanen

Zur Bestimmung der Geometrie von Polyorganosiloxanen sind bereits zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen durchgeführt worden. Sie führten zu folgenden wichtigen Ergebnissen:

- Die Si-O Bindung weist ein hohes Dipolmoment auf. Unter besonderer Berücksichtigung dieses ausgeprägt polaren Charakters der Si-O-Bindung können viele der physikalischen Eigenschaften der Polyorganosiloxane wie Hydrophobie, Komprimierbarkeit, Oberflächeneigenschaften usw. allein durch die helicale Konformation des Makromoleküls erklärt werden, wobei die Kohlenwasserstoffreste nach außen hervorstehen. ^[45] In einer solchen Struktur werden die Eigenschaften des Siloxans durch die Methylgruppen bestimmt. Es treten nur geringe intermolekulare Wechselwirkungen auf, was zu den besonderen physikalischen Eigenschaften führt.
- Polyorganosiloxane besitzen in der Regel die Gestalt von Wendeln, in denen sich jeweils entgegengesetzt gerichtete Siloxandipole gegenüberstehen. ^[46] Das Bestreben der Ketten

5. Diskussion der Ergebnisse der mit Polyorganosiloxanen ausgerüsteten Oberflächen 88

zur inneren Dipolkompensation lässt die Wendelform stets als stabile Molekülgestalt auftreten. Dabei entsprechen sechs Siloxaneinheiten der Ganghöhe. Im Gegensatz dazu erklärte Mark, J. E., dass sowohl die besonderen Valenzwinkel von 110° am Silizium und 143° am Sauerstoff als auch die trans-Konformation zu einer Ganghöhe von 11 Siloxaneinheiten führen. Die Ganghöhe ist wegen ihrer Flexibilität sehr bedeutsam. Die resultierende trans-Konformation entsteht hauptsächlich aus der Van der Waals-Wechselwirkung und nicht aus der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Silizium- und Sauerstoffatom.^[47]

- Stelian Grigoras et al.^[48] erklärten durch die "Ab initio MO-Berechnung", dass die Flexibilität des Siloxanrückgrats durch die Ladungsübertragung der freien Elektronen des Sauerstoffs auf die kovalente Si-O-Bindung verursacht wird. Diese Ladungsverteilung zerstört die Geometrie der sp^3 -Hybride am Sauerstoff und verkürzt die Si-O-Bindungslänge. Außerdem zeigten sie, dass die Konformation der linearen Polysiloxane vom Gleichgewicht zwischen sterischer und elektrostatischer Wechselwirkung abhängig ist, jedoch nicht von der Van der Waals- Wechselwirkung. Dieser Befund bedeutet, dass die natürliche Beschaffenheit der Siloxanhauptkette weder helical noch linear ist. Anders gesagt hat die Hauptkette eine cis-trans-Konformation und bildet zufällig orientierte Flächensegmente.

In der Abb. 43 werden die mit einer semi-empirischen Methode (AM1) berechneten Polysiloxanketten gezeigt. Das Kalottenmodell des Polysiloxans zeigt, dass die Sauerstoffatome der Si-O-Bindung in der Wendel nach innen, also in Richtung der Wendelachse orientiert sind, während die Methylgruppen nach außen weisen und die Siloxanbindung abschirmen. Das Resultat der AM1- Berechnung stimmt mit der Wendel nach Mark J.E. überein, in der 11 Siloxaneinheiten die Ganghöhe ausmachen.

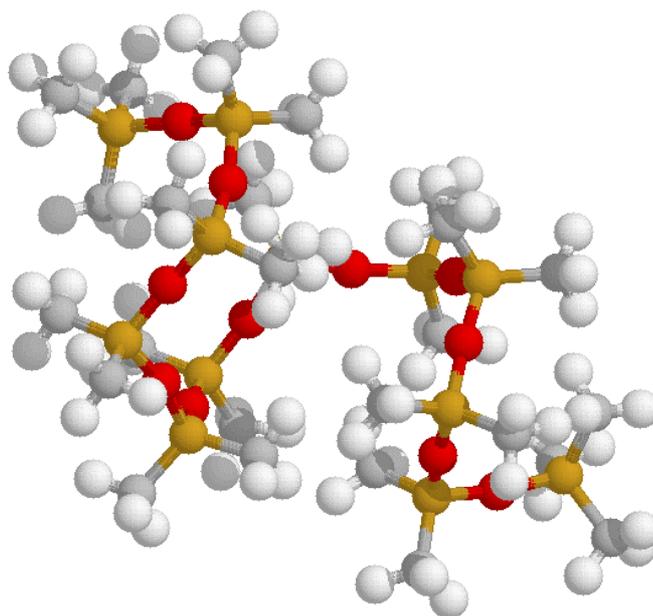


Abb. 43 Kalottenmodell- Darstellung von Polydimethylsiloxane (hier: 22 Siloxan-Einheiten) mittels AM1 berechnet

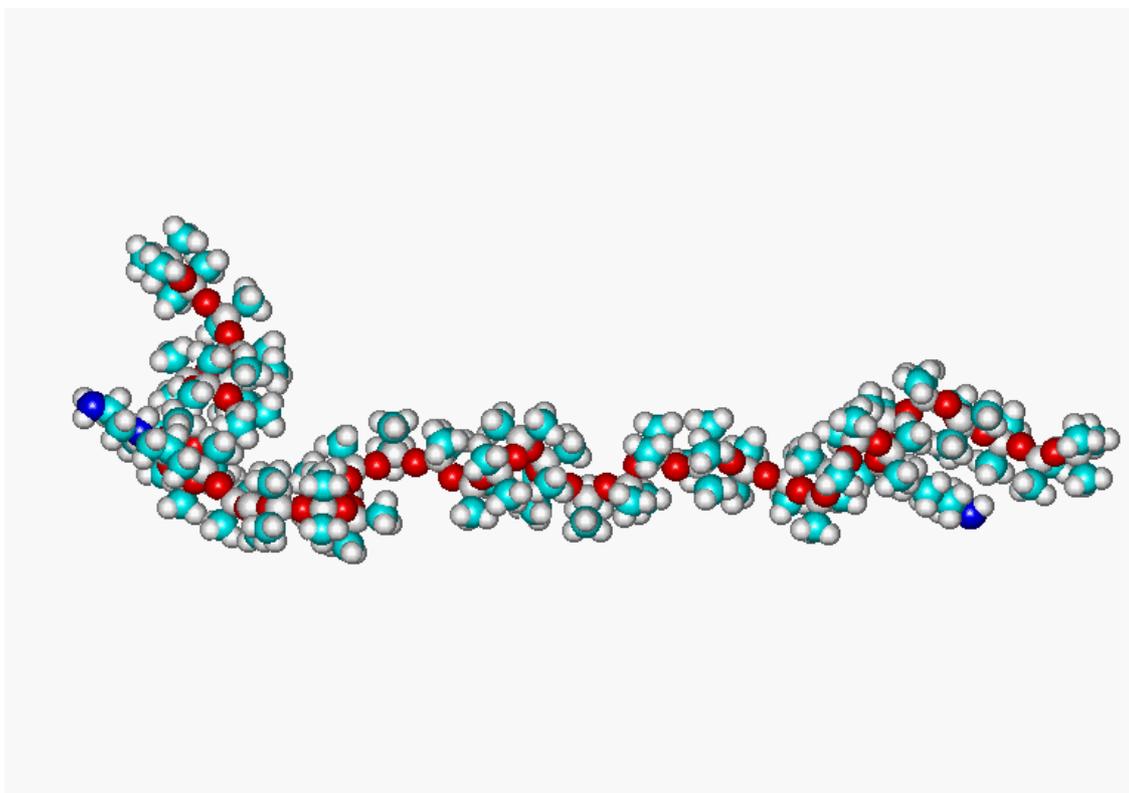


Abb. 44 Kalottenmodell- Darstellung einer aminofunktionellen Polydimethylsiloxankette (hier: 92 Siloxan-Einheiten) mittels AM1 berechnet

5. Diskussion der Ergebnisse der mit Polyorganosiloxanen ausgerüsteten Oberflächen 90

Im Gegensatz dazu zeigt das andere Kalottenmodell, dass die Beschaffenheit der Siloxanhauptkette trotz der "all-trans" Konformation weder eine Helix noch eine silicatische sondern zickzackförmiger Gangart ist. Die Hauptkette bildet zufällig orientierte dreidimensionale Segmente aus. Die Siloxan-Bindungen werden hier durch die Methylgruppen nicht vollständig abgeschirmt.

6 Zusammenfassung

Thema der vorliegenden Arbeit sind grundlegende Untersuchungen zur Hydrophobierung von Textilien mit Polyorganosiloxanen. Die besonderen, einstellbaren Eigenschaften der Polysiloxane eröffnen ständig neue Anwendungsmöglichkeiten, die dazu Anlass geben, ihre Struktur- und Wirkungszusammenhänge im Hinblick auf die Hydrophobie noch genauer zu untersuchen.

Zuerst wurde eine Einteilung industriell hergestellter, aminofunktioneller Polysiloxane, vorgenommen, woran sich eine gezielte Synthese von Polysiloxanen anschloss. Es wurden aminofunktionelle Polysiloxane mit hohem Molekulargewicht synthetisiert, weil zu erwarten war, dass eine sehr gute Hydrophobie mit ihnen erreicht werden konnte. Die hergestellten Polysiloxane wurden anschließend hinsichtlich des Amingehaltes und ihrer Viskosität charakterisiert.

Die Annahme wurde bestätigt, dass aminofunktionalisierte Polysiloxane stärkere intermolekulare Wechselwirkungen als reines Polydimethylsiloxan aufweisen, was sich durch Viskositätsmessungen bei Temperaturänderung quantifizieren ließ. Anschließend wurden mit besonders wirksamen bzw. auffälligen Polysiloxanen weitergehende Hydrophobie- und Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Zur Bestimmung der Hydrophobie von Geweben wurde eine Prüfmethode entwickelt, weil die im allgemeinen angewendeten Beregnungstests wegen ihrer niedrigen Messwertauflösung ungeeignet waren. Zu diesen Zweck wurde eine Methode nach der Norm ISO 8022 modifiziert, die für die Bestimmung der Oberflächenaktivität einer Flüssigkeit angewendet wird. Dabei stand aber nicht die Qualität verschiedener Flüssigkeiten, sondern vielmehr die Qualität des behandelten Baumwollgewebes im Vordergrund. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich durch diese Methode ohne großen Aufwand eine höhere Messwertauflösung erreichen lässt.

Für die gewebespezifischen Untersuchungen wurden Rahmenbedingungen für die Hydrophobierung wie Emulsionsmenge, Trocknungsbedingungen, Temperaturerhöhung und Zusätze variiert. Trotz der unterschiedlichen Emulsionsmenge waren die Hydrophobiewerte sehr zuverlässig und zeigten dabei eine genügende Abdeckung der Oberfläche schon mit einer geringen Polysiloxanmenge. Die Hydrophobie war stark von den Trocknungsbedingungen abhängig. Ihre Temperaturabhängigkeit wurde durch Temperaturerhöhungen bis 200°C näher untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich durch eine gezielte Temperaturbehandlung die Hydrophobie des Gewebes stark steigern lässt, was aus einer verbesserten Orientierung, Haftung und Verteilung der Polysiloxane folgt.

Baumwolle und Baumwolle/Polyester- Mischgewebe wurden mit den Polysiloxanen ausgerüstet und Hydrophobietests durchgeführt. Für das epoxyfunktionelle Polydimethylsiloxan war die Hydrophobie im Vergleich mit Polydimethylsiloxan ohne funktionelle Gruppe geringfügig verbessert, wies aber immer noch keine gute Hydrophobie auf. Eine Abhängigkeit der Hydrophobie von der Teilchengröße war nicht deutlich erkennbar, weil unterschiedliche Bedingungen bei der Herstellung die Eigenschaften der Polysiloxanemulsion gravierend beeinflussten.

Wegen der ungünstigen Eigenschaften wurde eine weitere Verwendung endständiger Polysiloxane ausgeschlossen, während gleichzeitig die seitenständigen Polysiloxane Priorität bekamen. Die seitenständigen Aminoethylaminopropyl-Polysiloxane waren bezüglich der Hydrophobie am wirksamsten. Während bei gewöhnlichen aminofunktionellen Polysiloxanen für Netzzeiten >1000 sec entweder der Amingehalt sehr hoch sein muss oder eine hohe Viskosität einen niedrigeren Amingehalt ausgleichen kann, zeigen reaktive Polysiloxane bereits bei geringem Amingehalt sehr hohe Netzzeiten. Diese Ergebnisse verweisen auf die Möglichkeit, durch den Einsatz hochviskoser aminofunktionaler Polysiloxane gezielt eine sehr gute Hydrophobie zu erreichen. Bemerkenswert ist aber die Feststellung, dass sowohl bei Diethylamino- als auch bei Cyclohexylaminopropyl -Polysiloxanen die Viskosität nur eine untergeordnete Rolle spielte. Es ist zu vermuten, dass die neu synthetisierten Polymere bessere Eigenschaften hätten, wenn die Emulsionen in vergleichbarer Qualität wie bei den technischen Produkten hergestellt werden könnten. Sie erfüllen jedoch bereits wichtige Voraussetzungen für eine

bessere Hydrophobieausrüstung von Geweben, wie es für seitenständige, aminofunktionelle Polysiloxane festgestellt wurde. Sie besitzen dabei eine sehr hohe Viskosität bzw. gute Reaktionsfähigkeit, die zu einer Verknüpfung der Ketten führt.

Die Abhängigkeit der Hydrophobie des Gewebes von dem Amingehalt, der Viskosität, der Verteilung der Polysiloxane und der Umorientierung der Seitengruppen wird wie folgt interpretiert: Wegen der Umorientierung der aminofunktionellen Gruppen nach innen behindert ein mäßiger Amingehalt nicht die Ausbildung einer guten Hydrophobie. Die Ursache der bemerkenswert guten Hydrophobie der hochviskosen Polyorganosiloxane blieb zunächst unklar, da im allgemeinen eine hohe Viskosität einen schlechten Verlauf, eine ungleichmäßige Beschichtung sowie eine ungleichmäßige Verteilung zur Folge hat. Polysiloxane mit hohem Molekulargewicht ergeben jedoch eine bessere Hydrophobie. Dieser Effekt kommt überwiegend durch ihre Filmbildungsfähigkeit zustande. Es entsteht eine kompakte, dünne Schicht, die sowohl eine starke Hydrophobie als auch einen guten Weichgriff hat.

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

Die aminofunktionellen Polysiloxane sollten H-Brückenbindungen ausbilden, welche die Hydrophilie erhöhen. Stattdessen vermindern sie die Hydrophilie, d.h. verbessern die Hydrophobie. Hohe Molekulargewichte führen zu einem Anwachsen der Hydrophobie. Gezieltes Tempern verbessert die Hydrophobie. Die Hydrophobie hängt von der Bildung eines gleichmäßigen Films der Polymere auf der Faser ab sowie mit der Orientierung des Polysiloxanes an der Oberfläche (Aminogruppen zur Faser, Methylgruppen zur Luft).

Durch Silanisierung wurden unterschiedlich hydrophile Oberflächen hergestellt und anschließend mit Polysiloxanemulsionen ausgerüstet. Zur Behandlung des modifizierten Glassubstrates wurden sowohl Emulsionen als auch Polysiloxanöl in Lösung als Imprägnierungsmittel verwendet. Anschließend wurde anhand des Kontaktwinkels das hydrophob/hydrophile Verhalten untersucht. Die Oberflächenbeschaffenheit wurde durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht.

Durch Silanisieren sind alle Proben ohne Ausnahme hydrophober geworden, blieben aber in den absoluten Werten noch unterschiedlich hydrophil. Es wurde bestätigt, dass die Verstärkung der Wechselwirkung durch aminofunktionelle Gruppen an der Grenzschicht zu einer Verbesserung der Hydrophobie führt. Ein Einfluss der Viskosität auf die Hydrophobie wurde aber nicht eindeutig beobachtet. Nach Ausrüstung mit Silan III lag eine stark hydrophobe Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von ca. 115° - 130° vor. Bezüglich dieses Effektes kann man sowohl eine Chemisorption als auch einen Lotuseffekt beobachten. Die Epoxygruppe ist sehr reaktiv und fähig, mit den aminofunktionellen Gruppen eine chemische Bindungen einzugehen. Die Porosität der Oberfläche, die mittels mikroskopischer Untersuchung bestätigt wurde, bewirkt durch den Lotuseffekt eine Erhöhung der gemessenen Kontaktwinkel.

Es wurde auch ein Alterungseffekt gefunden: Lagert man eine Probe an der Luft, welche ein hydrophobes Medium ist, so orientieren sich die hydrophoben Gruppen zur Filmoberfläche, während sich die hydrophilen Gruppen nach innen ausrichten. Wenn der Träger dagegen in einem polaren Medium, wie z. B. Wasser, gelagert wird, tritt der umgekehrte Effekt ein. Dieses Phänomen wurde nur bei den mit aminofunktionellem Silan modifizierten Proben beobachtet. Es wird deutlich, dass die Änderung der Kontaktwinkel an den Polymeroberflächen durch Wasser von der Umstrukturierung der polaren Gruppen verursacht wird. Diese Resultate erwiesen, dass Kontaktwinkelmessungen wertvolle Informationen über die Hydrophilie bzw. Hydrophobie einer Oberfläche sowie über ihre Beschaffenheit liefern.

Zur AFM-Messung wurden zunächst die Siliziumsubstrate hydrophilisiert und dann mit Polysiloxanemulsionen behandelt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Emulsionsteilchen bei dem niedrig aminierten Polysiloxan aufgrund geringen Wechselwirkungen mit dem Substrat nur ein sehr ungleichmäßig dicker Film entsteht. Im Gegensatz dazu bilden hochviskose Polysiloxane gleichmäßigere Filme mit geringeren Dickenunterschieden aus.

7 Experimenteller Teil

7.1 Versuchsmaterialien

Textilien:

Baumwolle; Maschenware, Flächengewicht: 275 g/m² (bei Normklima)

Mischgewebe von Baumwolle und Polyester; Erbatravel 65PL 35CO Gabardine,

Flächengewicht: 195 g/m² (bei Normklima)

Polyorganosiloxane:

Als Polyorganosiloxane wurden zu einem Teil 33%ige nichtionische Emulsionen von der Wacker-Chemie GmbH verwendet. Zum anderen Teil wurden aminofunktionelle Polysiloxane speziell für diese Arbeit im Labor hergestellt. Verwendet wurden reines PDMS sowie aminofunktionelle Polysiloxane.

7.2 Synthese von Polyorganosiloxanen

7.2.1 Synthese von hochaminierten, hochviskosen Polysiloxanen

Chemikalien:

WS61M (α,ω - Dihydroxypolydimethylsiloxanen) von Wacker Chemie, AK35 (kurzkettiges Polydimethylsiloxan: 37 Siloxan- Einheiten) von Wacker Chemie, GF95 (Aminoethylaminopropyldimethoxymethylsilan) von Wacker Chemie, BTAH (Benzyltrimethylammoniumhydroxid, 40%-ig in MeOH) von Merck und KOH (Kaliumhydroxid) von Fluka.

Durchführung:

Hydrolyse: 1% Wasser bei 95°C, ohne Vakuum (1000-1025mbar), 350 UpM, Kondensieren: mit BTAH bei 100°C, 100-110mbar, 350 UpM, Ausheizphase: bei 160°C, 30-45mbar, 450 UpM, Abkühlen: bis 60°C.

Rezepte:

Rezept 1: WS61M (PDMS), AK35, GF95 Hydrolysat, BTAH

Rezept 2: WS61M (PDMS), GF95 (kein Hydrolysat), 20%-iges KOH in MeOH

Rezept 3: wie Rezept 1 oder 2 mit Nachhydrolyse*

* Nachhydrolyse: bei 95°C, ohne Vakuum. Die Wassermenge wurde aufgrund der stöchiometrischen Menge der CH₃O-Gruppen berechnet. Wenn kein Methanol mehr freigesetzt wird, wird die Kondensation noch drei bis vier Stunden weiter durchgeführt.

7.2.2 Bestimmung des Amingehaltes

Die Amine der Polysiloxane wurden mit Perchlorsäure titriert. Die Potentialsprünge wurden mit einem Titroprozessor registriert und ausgewertet. Die Elektrode war eine kombinierte PH-Elektrode (Glaselektrode): Titrationsparameter von Mettler Titratoren DL25: P11102; P25062; P30000; P41015; P50030; P60000; P70023; P80003.

Die NMR-Spektren wurden an einem 400 MHz-Gerät der Firma Bruker aufgenommen. Zur Bestimmung des Amingehaltes wurde die Integration der CH₃- bzw. CH₂- Resonanzen in ¹H-NMR-Spektren verwendet.

7.2.3 Viskositätsbestimmung

Die Viskosität und die Kettenlänge der Polysiloxane stehen in direkter Beziehung zueinander. Durch die Abhängigkeit von der Temperatur wurde ihr rheologisches Verhalten charakterisiert. Das Messprinzip des Kugelfallviskosimeters nach HÖPPLER beruht auf der rollenden und gleitenden Bewegung einer Kugel in einem mit Polysiloxanen gefüllten, geneigten Glasrohr. Durch Messung der Kugelfallzeit wird die Viskosität in mPa.s bestimmt.

7.3 Oberflächenmodifizierung

7.3.1 Ausrüstung der Textilien

Chemikalien:

Baumwolle oder Polyester/Baumwolle Mischung,

1 ml/l Essigsäure 60%,

30g/l Polysiloxane (nichtionische, 33%ige Emulsionen von Wacker-Chemie GmbH)

Ein Probestück des Gewebes wurde mit Polysiloxane so foulardiert, dass die Flottenaufnahme jeweils ca. 70% bei Baumwolle und ca. 50% bei Mischgewebe betrug. Nach Trocknen und Kondensation des Probestückes unter festgelegten Bedingungen (Trocknen bei 105°C für 2 Minuten und Kondensieren bei 150°C für 5 Minuten) sowie 60minütigem Nachwaschen mit destilliertem Wasser (Raumtemperatur) wurde das jeweilige Tauchnetzvermögen bestimmt (Abb. 45).

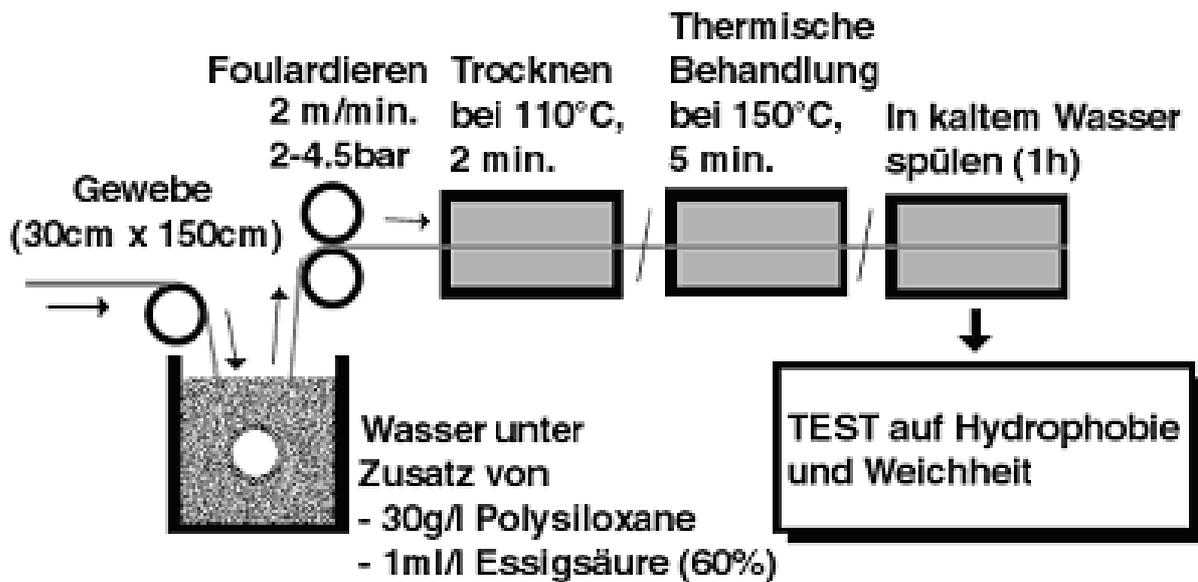


Abb. 45 Schematische Darstellung des Versuchsablaufs

7.3.2 Silanisierung des Glassubstrats

Glassubstrate wurden mit funktionellen, repräsentativen Silanen modifiziert, wobei stickstoff-, sauerstoff- oder Schwefelhaltige, bzw. polare funktionelle Gruppen, an der Glasoberfläche fixiert wurden. Nach mehrfach durchgeführten Behandlungen haben sich folgende Silane als besonders geeignet erwiesen:

Von Wacker: N-(3-(Trimethoxysilyl) propyl) Ethylendiamin (Silan I: GF91), 3-(cyclohexylamino) Propyltrimethoxysilan (Silan II: GF92), 3-(Epoxy) Propyltrimethoxysilan (Silan III: GF82); von Fluka: 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan (Silan IV: SH-Silan).

Die Glasobjektträger wurden in einer Alkalilösung (30%iges NaOH) eine Stunde lang angeätzt und gründlich mit Wasser abgespült. Das hydrophilisierte Substrat wurde mit unterschiedlichen Silanen (3% in 95%iger Toluol- und 5%iger Triethylamin-Lösung) für

vier Stunden in einer Stickstoff- Atmosphäre funktionalisiert und bei Raumtemperatur getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Substrate mit 10%iger wässriger Isopropanol-Lösung vorsichtig gespült, um jedes nicht gebundene Silan oder Lösungsmittel auf der Oberfläche zu entfernen.

7.3.3 Ausrüstung der Glasoberflächen

Für die Untersuchung wurden Polysiloxane gewählt, die sich sowohl im Amingehalt als auch in der Viskosität unterschieden. Außer den Emulsionsarten wurden Polysiloxanöle in Lösung als Imprägnierungsmittel ausgewählt.

Zunächst wurden 33%ige nichtionische Emulsionen (von Wacker-Chemie GmbH) als Imprägnierungsmittels verwendet: Das mit Silan modifizierte Substrat wurde mit Polysiloxanemulsion (30g Emulsion / 1l Wasser) ausgerüstet und 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurden die Proben bei 150°C für fünf Minuten kondensiert und anschließend vorsichtig mit 10%iger wässriger Isopropanol-Lösung gespült.

Im weiteren wurde gelöstes Polysiloxanöl (10g Polysiloxanöl / 1l Lösungsmittel) als Imprägnierungsmittels. Die Bedingungen der Ausrüstung waren in diesem Fall die gleichen wie bei den Emulsionen.

7.3.4 Ausrüstung der Siliziumoberflächen

Die Silizium- Substrate wurden mehr als 12 Stunden in einer Lösung (Wasser: 25%ige-NH₃aq.: 30%ige H₂O₂ =2:1:1) bei Raumtemperatur hydrophilisiert, mit Polysiloxanemulsionen (30g/l) benetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurden die Proben eine Stunde lang bei 150°C kondensiert und anschließend

vorsichtig mit 10%iger wässriger Isopropanol-Lösung gespült und bei 150°C 15 Minuten lang getrocknet. Schließlich wurden AFM- Aufnahmen im Nichtkontaktmodus erstellt. Die Kontaktwinkel wurden mit „Contact Angle System OCA“ von Dataphysics Instrument GmbH mehr als 10mal pro Versuch gemessen.

7.4 Untersuchungen der modifizierten Oberflächen

7.4.1 Bestimmung des Tauchnetzvermögens

Das Tauchnetzvermögen ist ein Maß für die Fähigkeit einer Lösung die in einem Gewebe eingeschlossene Luft beim Eintauchen zu verdrängen. Über die modifizierte Methode nach ISO 8022 wurde die Netzzeit als ein Maß für die Hydrophobie der ausgerüsteten Probe benutzt. Als Netzzeit wird die Zeit vom Augenblick des Eintauchens des Gewebestückes bis zum Beginn des Sinkens ermittelt.

Beschaffenheit und Eigenschaften des Gewebestückes:

Mischung (Polyester/Baumwolle; 65/35), Baumwolle.

Verwendete Lösungen: Destilliertes Wasser oder eine wässrige Isopropanol- Lösung

7.4.2 Wasserabweisungstest

Der Wasserabweisungstest ^[49] dient dazu, die Beständigkeit eines textilen Flächengebildes gegen Benetzung durch Wasser zu bestimmen. Das zu prüfende Muster wird dazu mit der rechten Seite nach oben faltenfrei in den Spannring eingespannt und der Spannring auf einen schrägen Ringhalter aufgelegt. Die Sprühdüse des Spray-Testes soll genau auf die Mitte der aufgespannten Probe gerichtet sein. 250ml Wasser von 27°C werden in den Trichter gegeben. Der Berieselungsvorgang dauert ca. 25-30 Sekunden. Nach beendeter Berieselung wird der Spannring mit der Probe einmal auf einer Tischkante aufgeschlagen, dann um 180° gedreht und noch einmal aufgeschlagen. Nachdem das Prüfmuster, wie oben beschrieben, behandelt wurde, kann die Benetzung mit dem fotografischen Standard verglichen werden.

Der Abperleffekt wird wie folgt benotet:

100 = keine Benetzung der Oberfläche

90 = geringfügige Benetzung der Oberfläche

80 = Benetzung der Oberflächen an den Berieselungspunkten

70 = teilweises Annetzen größerer Flächen

50 = vollständige Benetzung der gesamten Oberfläche

0 = vollständige Durchnetzung des Gewebes

7.4.3 Griffmessungen (Ringmethode)

Während der Kraftaufnahme im Hin- und Rückweg entsteht eine Hysterese, die ein Maß für den Energieverlust bei Deformations- Relaxations- Vorgängen ist. Für die Beurteilung des Weichgriffs wird der Hysteresewert bei 75%iger Dehnung (Weichheit, ΔN) herangezogen.

Messparameter: Messgerät; Universal-Zugprüfmaschine, Modell 1011 (Instron); Transducer: 5 kg; Probengröße: 10 x 10 cm; für alle Proben Excenter 2,2 mm; Eindringtiefe des Probenstempels: 5mm; Geschwindigkeit: 5mm/min; Vorspannkraft: - 0,0200 N.

7.4.4 Rasterkraftmikroskopie- Analyse (AFM)

Die Probenoberfläche wird mit einer feinen Siliziumnadel, die über die Probenoberfläche hin- und herschwingt, rasterförmig abgetastet. Dies geschieht entweder im Kontaktmodus, wobei sich die Nadel in direktem Kontakt bzw. im repulsiven Bereich des Wechselwirkungspotentials der Probe befindet, oder im Nichtkontaktmodus, bei dem die Nadel berührungslos im Bereich der attraktiven Van der Waals- Kräfte über die Probe geführt wird. Die Auslenkung des Hebelarms in der z-Achse, entsprechend der Topographie der Probenoberfläche, dient als Messsignal und wird optisch detektiert: Ein

Laserstrahl wird auf das freie Ende des Cantilever justiert, wobei der reflektierte Strahl über eine Vierfeld-Differenzphotodiode ortsauflösend detektiert.

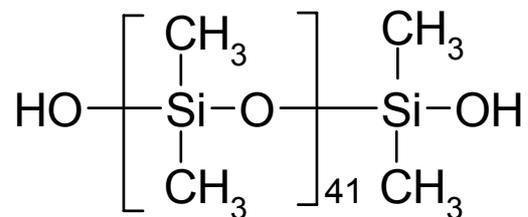
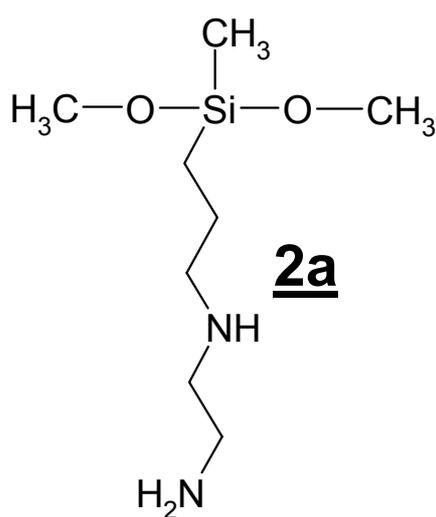
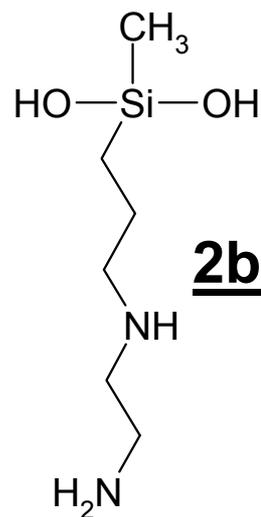
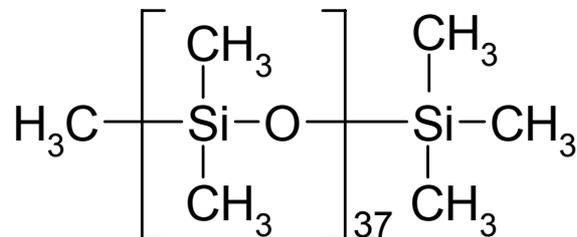
Die AFM- Aufnahmen wurden am Mikroskop Biolyser der Firma Triple O gemacht und mit der Software WSxM ausgewertet.

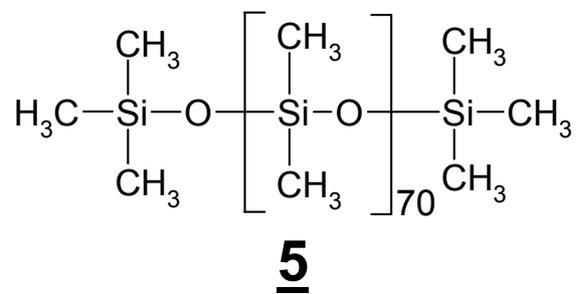
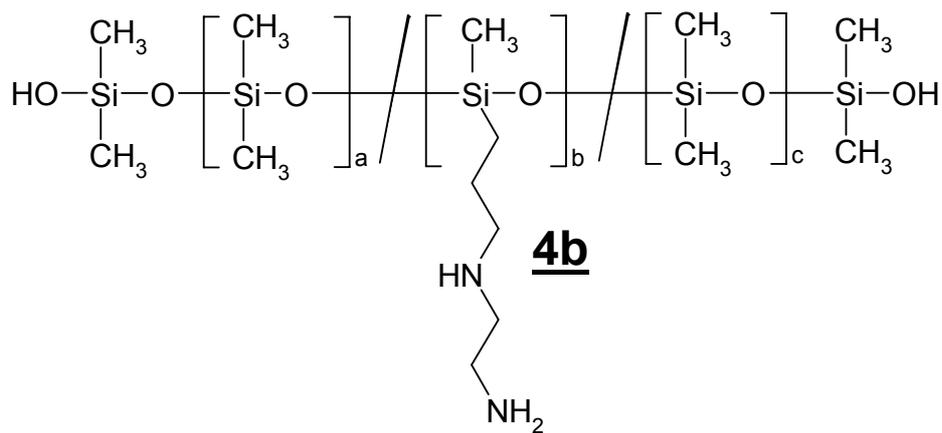
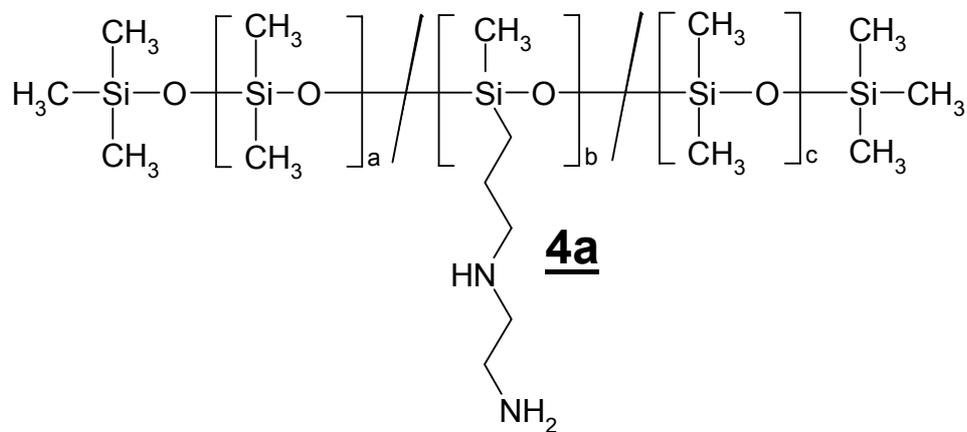
7.4.5 Rastermikroskopie (SEM) und Elementaranalysen (EDAX)

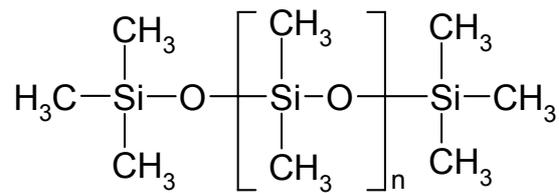
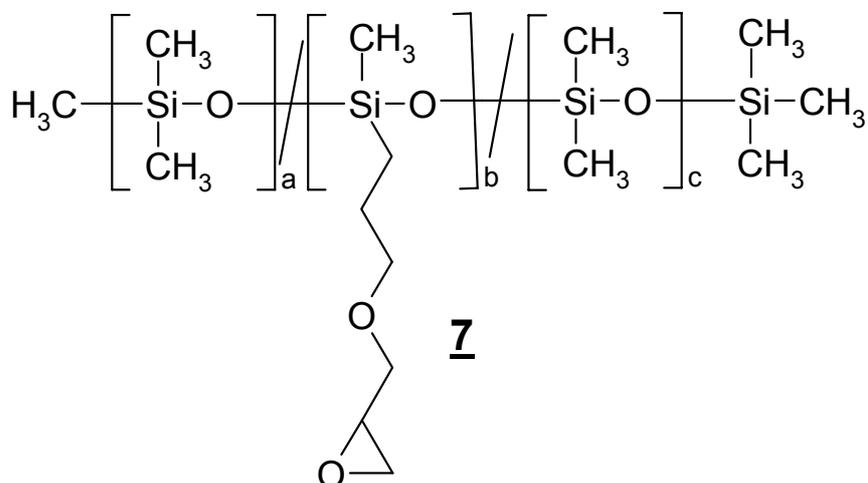
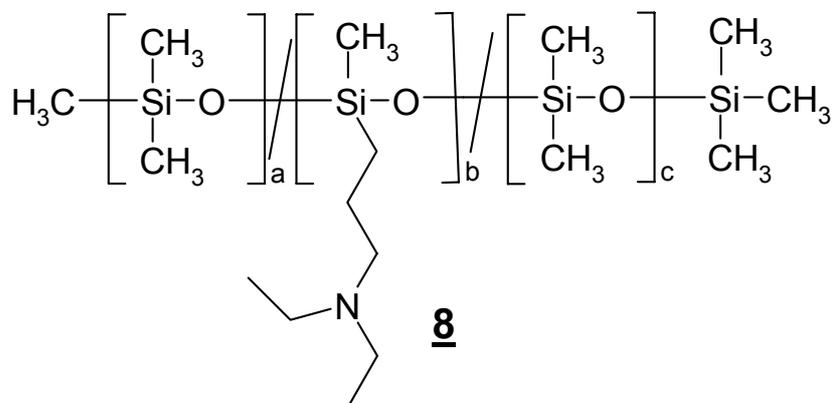
Die Rastermikroskopie und Elementaranalysen der silanisierten Proben führte Herr Marka, Fachbereich Elektrotechnik, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, an einem Siemens „SEM-EDAX“ durch.

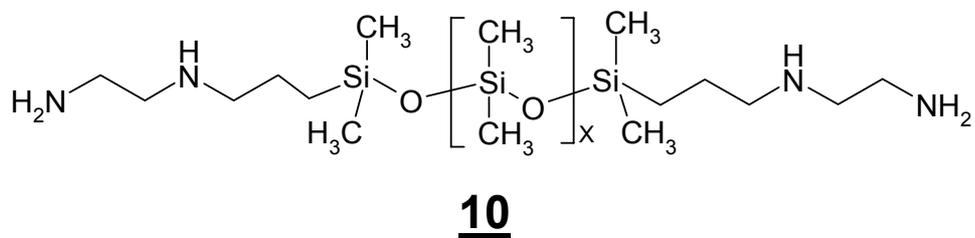
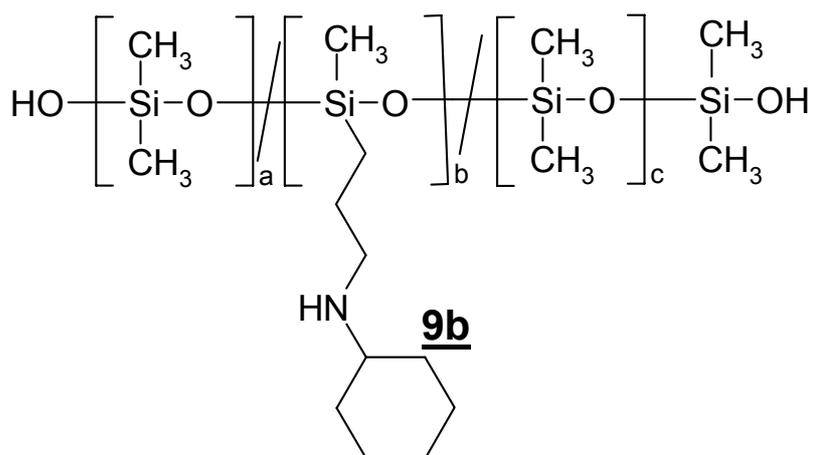
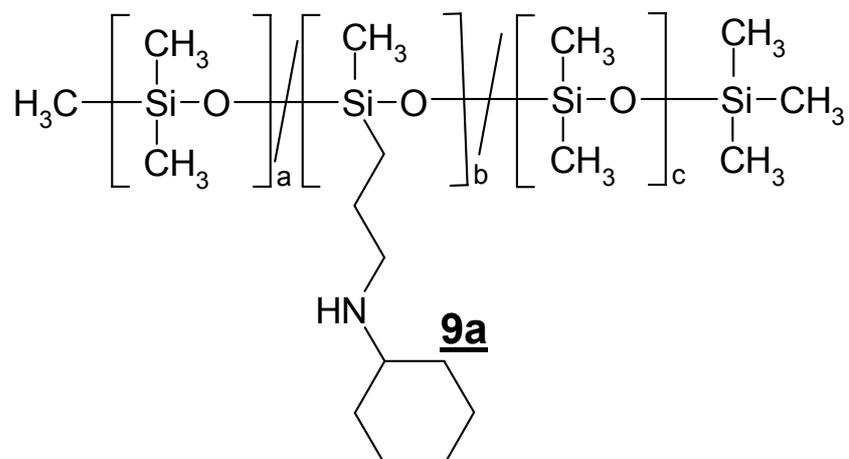
7.4.6 Kontaktwinkelmessung

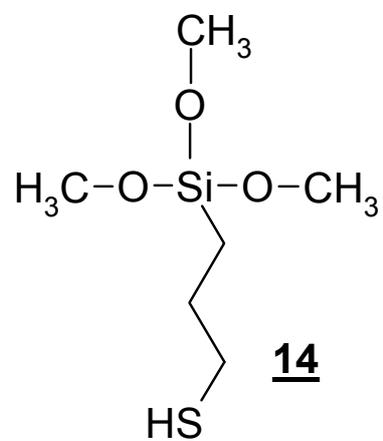
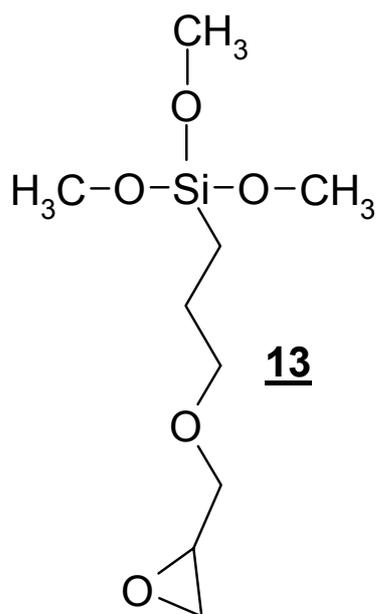
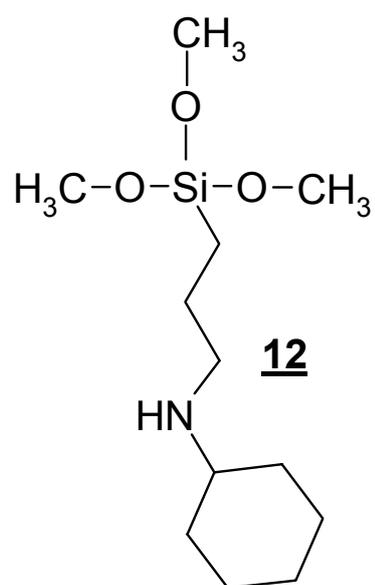
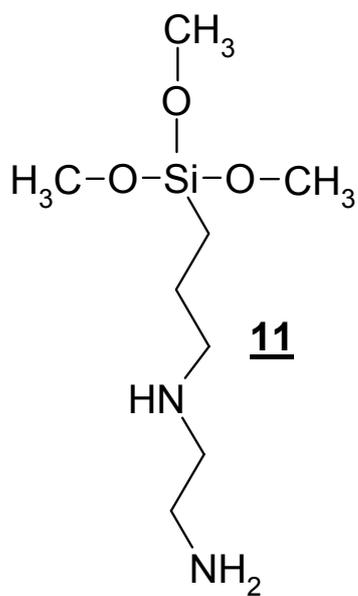
Des weiteren wurden die Proben mit der Kontaktwinkelmessung untersucht. Diese Messungen wurden an einem „Contact Angle System OCA“ der Firma Dataphysics Instruments GmbH (Filderstadt) durchgeführt. Es wurden die fort- und rückschreitenden Kontaktwinkel gemessen.

8 Verzeichnis der Verbindungen**1****2a****2b****3**



**6****7****8**





9 Literaturverzeichnis

- [1] J.J.Berzelius, Ann. Physik Chem. [2], 1, 169-230 (1824)
- [2] F. S. Kipping, L. L. Loyd, J. Chem. Soc. 79, 441 (1901)
- [3] Rochow, Einführung in die Chemie der Silikone, Verlag Chemie, Weinheim (1952)
- [4] K. Feldner, „Symposium am 28.April 1989 im Haus der Technik e.V.“, Vulkan-Verlag, Essen, 9-22 (1989)
- [5] S. J. Clarson et al., “Siloxane Polymers”, Prentice-Hall, New Jersey (1993)
- [6] H.-J. Lautenschlager et al, Textil Praxis International, 48, 438-442 (1993)
- [7] Shinetsu , Silicone News, Nr. 76 (1996)
- [8] Ramaszeder, K., “Silicones in modern waterproofing”, Textilveredlung, 30, 256-62 (1995)
- [9] Furukawa, Masayuki et al., JP 94-73372, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 (1994)
- [10] Ono, Ichiro et al., EP 632157, Eur. Pat. Appl., 15 (1994)
- [11] Morosan, Carmen et al., Ind. Usoara: Text., Tricotaje, Confectii Text. 45 (3), 164-9 (1994)
- [12] I. Grosse, Melliand Textilberichte, 6, 532-535 (1999)
- [13] Alwyn G. Davies et al., Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 2, Pergamon (1995)
- [14] WACKER CHEMIE, „Wacker Siliconöle AK“, Offenlegungsschrift DE 4004946 A1 (1995)
- [15] A. Bereck et. al., Melliand Textilberichte 74, 1263-1267 (1993)
- [16] Deutsche Norm : DIN 51 562
- [17] Deutsche Norm : DIN 53 015
- [18] ISO 8022: Deutsche Fassung EN1772:1995
- [19] A. Bereck et al., Melliand English, 12, E416-E418 (1993)
- [20] A. Bereck et al., Textilveredlung 31, Nr. 11/12, 241-245 (1996)
- [21] A. Bereck et al., Textilveredlung 32, Nr. 9/10, 216-222 (1997)
- [22] Wacker Chemie GmbH, Burghausen (1999)
- [23] H. Mayer, Tenside Surf. Det., 30, 90-94 (1993)

- [24] E. Agster, *Textilveredlung*, 25, 282-287 (1990)
- [25] W. Noll, „Chemie und Technologie der Silicone“, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 388 (1968)
- [26] H.-J., Lautenschlager et al., *Textil Praxis International*, 47, 460-461 (1992)
- [27] C. Stephen u. B. Graham, “Chemical routes to the feelgood factor”, *Textile Month*, March, 333-7 (1996)
- [28] Nikon Corporation, Firmenprospekt (1991)
- [29] Y, Katayama et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7465-470 (1986)
- [30] E.P. Plueddemann, ‘Proc. 25th Ann. Conf., Soc. Plastics Ind., Reinf. Plast./Comp. Div.’ Sektion 13D (1970)
- [31] Gregory S. Ferguson et al., *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*, Plenum Press, NY, 143-177 (1992)
- [32] M. J. Owen, „Surface Chemistry and Applications“ in Clarson, Stephen J. (ed.), “Siloxane Polymers”, PTR Prentice Hall, New Jersey, 309-372 (1993)
- [33] Inoue et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1815 (1990)
- [34] S. Grigoras et al., *J. Comput. Chem.*, Vol. 9, No. 1, 25-39 (1988)
- [35] Tetsuro Tokoro, „Grenzflächen Chemie“, Gifu National College of Technology, Japan (1997)
- [36] Malcolm E. Schrader et al., “Modern Approaches to Wettability, Theory and Applications”, Plenum Press, New York, 331-332 (1992)
- [37] Lewin, Menachem, Sello, Stephen B., “Handbook of fiber science and technology”, Marcel Dekker, New York, s149-150 (1984)
- [38] Lewin, Menachem, Sello, Stephen B., “Handbook of fiber science and technology”, Marcel Dekker, New York, 149-150 (1984)
- [39] T. Wallitzer, *Textilveredlung*, 33, Nr. 11/12, 4-13 (1998)
- [40] M. Morra et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 137, 11 (1990)
- [41] M. Rieder et al., *Glastechn. Ber.*, 51, Nr.3, 55-61 (1978)
- [42] B. Severich, „Atomic Force Microscopy (AFM)“, DWI an der TWTH Aachen e.V. (1998)
- [43] O. Glenz, *Melliand Textilber.*, 41, 9, 1125-1129 (1960)
- [44] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, 268 (1994)
- [45] M.G. Voronkov, *The Siloxane Bond*, Plenum Publishing Corporation, 51 (1978)

- [46] W. Noll, „Chemie und Technologie der Silicone“, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 230-231 (1968)
- [47] J. E. Mark, *Macromolecules*, 11, 627 (1978)
- [48] S. Grigoras et al., *J. Comput. Chem.*, Vol. 9, No. 1, 25-39 (1988)
- [49] U.S.A. Norm : AATCC 22 – Spraytest