

Hochstabile Mikrobblasen durch pH-abhängige Aggregation oberflächenaktiver Teilchen

Wiebke Drenckhan*

Kolloide · Grenzflächen · Mikrofluidik · Gasblasen · Dispersionen

Gasblasen sind Alltagsobjekte und leicht herzustellen? Das ist leider nicht der Fall, wenn es sich um sehr kleine Blasen mit wohldefinierten Volumina im Nanoliterbereich (und darunter) handelt. Dies folgt aus der Tatsache, dass Flüssig-/Gas-Grenzflächen energetisch „teuer“ sind. Aus dieser Tatsache resultiert ihre Grenzflächenspannung γ und die klassische Kugelform von Blasen (mit Radius R), denn die Kugel hat das kleinste Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Um die gekrümmte Grenzfläche im Gleichgewicht zu halten, bedarf es einer Druckdifferenz ΔP zwischen Blase und Flüssigkeit, die durch das Young-Laplace-Gesetz beschrieben wird [Gl. (1)].

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1)$$

Aus dieser Beziehung ist offensichtlich, dass die Druckdifferenz für immer kleinere Blasen gegen unendlich geht. Als Folge davon sind kleine Blasen nicht nur schwierig herzustellen, sondern vor allem schwer zu stabilisieren, denn das in ihnen enthaltene Gas, das im Allgemeinen in der Flüssigkeit löslich ist, geht in Lösung, was eine noch kleinere Blase mit noch höherer Druckdifferenz hinterlässt, deren Gas dann umso schneller in Lösung geht usw. Dies führt letztlich zum völligen Verschwinden der Blase.

Das Interesse an der Erzeugung kontrollierter, kleiner und stabiler Blasen ist vielfältig aus der Anwendungs- wie auch aus der Grundlagenperspektive. Versetzt man z. B. eine Flüssigkeit mit einigen wenigen kleinen Blasen, erhöht man drastisch ihre Kompressibilität, während ihre Dichte in guter Näherung unverändert bleibt. Da dies drastische Auswirkungen auf die akustischen Eigenschaften der „dotierten“ Flüssigkeit hat,^[1] nutzt man kleine Blasen z. B. als Kontrastmittel für Ultraschalluntersuchungen.

Aggregate aus vielen kleinen, gleichgroßen Blasen ergeben einen Schaum, in dem sich die Blasen z. B. unter Einfluss von Schwerkraft oder Kompaktierung selbstorganisieren und hoch geordnete, kristalline Strukturen bilden.^[2–4] Diese kann man unter anderem in situ polymerisieren,^[5,6] um mikropo-

röse, mehrskalige Materialien zu erhalten, die ein sehr hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen oder Steife zu Gewicht^[7] sowie andere anwendungstechnisch interessante Eigenschaften haben.^[8]

Bei der Erzeugung stabiler Blasen für diese Zwecke muss eine Koaleszenz sich berührender Blasen vermieden werden. Für in Wasser stabilisierte Blasen weiß man seit einiger Zeit, dass beide destabilisierenden Effekte – Auflösung und Koaleszenz – gleichzeitig verhindert werden können, indem man das Konzept der „Pickering-Emulsionen“^[9] (Flüssig/flüssig-Dispersion) auf Schäume (Gas/flüssig-Dispersion) überträgt: Die Blasen werden einzig mit nano- oder mikrometergroßen Teilchen stabilisiert, deren Oberfläche chemisch so modifiziert ist, dass sie partiell hydrophob sind.^{[*][9–15]} Aus energetischen Gründen bevorzugen es diese Teilchen – wie Seifenmoleküle –, sich an der Wasser/Gas-Grenzfläche aufzuhalten. An dieser sind sie im Allgemeinen irreversibel adsorbiert, denn der Betrag der Desorptionsenergie ist wegen der Größe der Teilchen um ein Vielfaches höher als jener der durch thermische Fluktuationen verfügbaren Energie.^[16,17] Ist die Dichte der Teilchen in der Grenzfläche ausreichend hoch, bilden sie einen festkörperartigen, äußerst stabilen „Schutzpanzer“, der eine Auflösung oder Koaleszenz verhindert.^[10,18–21] Isolierte Blasen und Schäume, die auf diese Weise stabilisiert sind, können bis zu einigen Monaten stabil sein.^[10–12,15,22] Entgegen unserer Intuition und dem oben genannten Young-Laplace-Gesetz können die Teilchenmängel nichtisotrope Grenzflächenspannungen aufrechterhalten und müssen daher im physikalischen Gleichgewicht nicht unbedingt kugelförmig sein.^[19]

Die schwierigste Aufgabe für wissenschaftliche und industrielle Anwendungen liegt jedoch in der kontrollierten Herstellung solcher Blasen mit ausreichend hohen Produktionsgeschwindigkeiten. Um die Blasen stabil mit der notwendigen Zahl von Teilchen zu dekorieren, bedarf es Teilchen mit ausreichender Hydrophobie. Diese sind jedoch nur in kleinen Mengen in dem Wasser löslich, mit dem die Blase hergestellt werden soll. Hinzu kommt, dass die im Allgemeinen geladenen Teilchen Energiebarrieren überwinden

[*] Dr. W. Drenckhan
Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud
Bat. 10, 91405 Orsay (Frankreich)
Fax: (+33) 169-156-086
E-Mail: drenckhan@lps.u-psud.fr

[*] Diese Teilchen sollte man nicht mit den so genannten Janus-Teilchen verwechseln, die – wie Seifenmoleküle – amphiphil sind, d. h. eine hydrophile und eine hydrophobe Hälfte haben. Auch diese erzeugen sehr stabile Blasen und Schäume, sind jedoch im Allgemeinen viel schwieriger herzustellen.

müssen, um an die Grenzfläche zu gelangen.^[14, 18, 20, 23] Diese Barrieren können durch die Verwendung von turbulenten Methoden^[12, 22] oder durch Erzeugung einer Scherströmung an der Grenzfläche überwunden werden.^[18] Diesen Methoden mangelt es jedoch entweder an Kontrolle über die Blasengröße oder an ausreichend hohen Produktionsgeschwindigkeiten.

Park et al. haben kürzlich eine Technik vorgeschlagen, die auf elegante Weise all den oben genannten Herausforderungen zugleich begegnet, indem sie eines der Hauptprobleme – die Auflösung der Blasen – in ein nützliches Hilfsmittel verwandelt:^[24] CO₂-gefüllte Blasen lösen sich in einer wässrigen Dispersion von Teilchen, deren Hydrophobie signifikant mit sinkendem pH-Wert der Dispersion ansteigt (Abbildung 1).

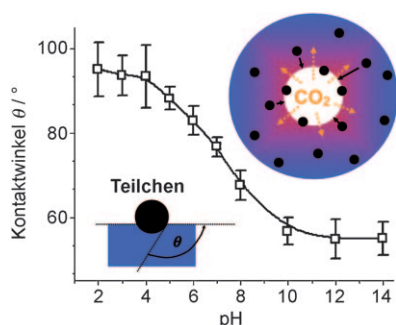


Abbildung 1. Die Abhängigkeit der Hydrophobie (ausgedrückt als Kontaktwinkel θ) einer PS-co-PAA-Oberfläche vom pH-Wert einer wässrigen NaOH-Lösung (erhalten aus Kontaktwinkelmessungen eines NaOH enthaltenden Wassertropfens in Luft auf einem PS-co-PAA-Film). Der untere Einschub zeigt, wie die Position eines Teilchens in der Gas/Wasser-Grenzfläche von seinem Kontaktwinkel bestimmt wird. Der obere Einschub illustriert, wie pH-empfindliche Teilchen in einer Dispersion zur Grenzfläche einer CO₂-Blase getrieben werden, die sich auflöst und damit den pH-Wert ihrer Umgebung senkt.

Das in Lösung gehende CO₂ senkt wesentlich den pH-Wert in der Umgebung der Blase ($\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$), was die Hydrophobie der Teilchen in dieser Region erhöht und sie damit aus der Dispersion und an die Gas/Wasser-Grenzfläche zwingt. Mit abnehmender Größe der Blase erreichen so immer mehr Teilchen die Grenzfläche, die gleichzeitig schrumpft und damit die bereits in ihr enthaltenen Teilchen komprimiert. Das Schrumpfen der Blase stoppt, sobald die Teilchen in der Oberfläche ausreichend dicht gepackt sind, was im Fall von Teilchen gleicher Größe (und geringer Ladung) einer dichten, einlagigen Kugelpackung entspricht (Abbildung 2).^[18] Ähnliche Experimente, jedoch für komplexe Schaumstrukturen und mit einem extern kontrollierten pH-Wert, wurden kürzlich von Binks et al.^[25] vorgestellt.

Um Blasen mit äußerst niedriger Polydispersität (< 5 %) und einer hohen Produktionsgeschwindigkeit (einige hundert Blasen pro Sekunde) zu erhalten, nutzen Park et al. eine Technik aus der Mikrofluidik (Abbildung 2).^[24] Dabei werden gleichzeitig CO₂ unter konstantem Druck und eine stark basische Teilchendispersion (pH ≈ 14) bei konstanter Fließgeschwindigkeit Q_L in eine T-Kreuzung mit Submillimeterdimensionen eingeführt.^[26] Die Ausgangsgröße der Blasen kann durch den Gasdruck, die Fließgeschwindigkeit Q_L der Dis-

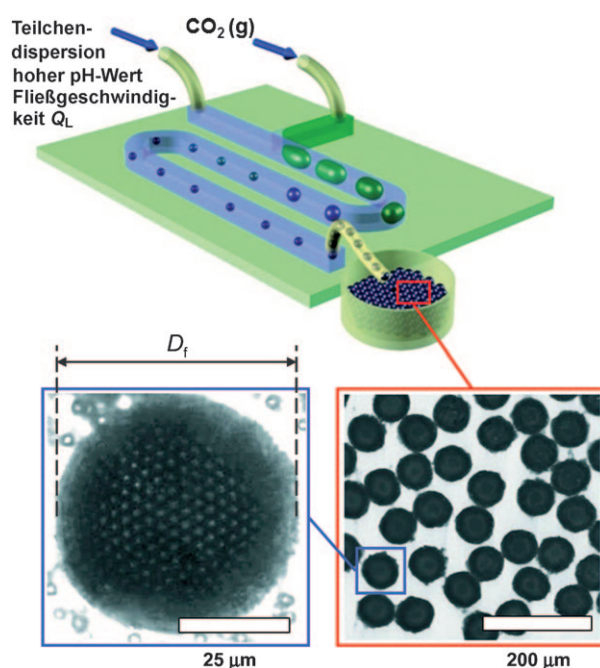


Abbildung 2. Hoch monodisperse, kleine Blasen werden erzeugt, indem man gleichzeitig CO₂ und eine Teilchendispersion mit hohem pH-Wert in einer T-Kreuzung mit mikroskopischen Dimensionen zusammenführt. Das in den Blasen enthaltene CO₂ geht rasch in Lösung und senkt den pH-Wert in der Umgebung der Blasen. Dies wiederum erhöht die Hydrophobie der pH-empfindlichen Teilchen in dieser Region, die damit an die Grenzfläche der Blase gezwungen werden. Dort bilden sie eine dichte Schutzschicht, die die Blasen gegen weitere Auflösung und Koaleszenz stabilisiert.

persion und die Größe der T-Kreuzung kontrolliert werden.^[27]

Die von Park et al.^[24] genutzte Standarddispersion besteht aus einer wässrigen NaOH-Lösung, die monodisperse, mikrometergroße Poly(styrol-co-acrylsäure)(PS-co-PAA)-Teilchen enthält. Durch Protonierung von Carboxygruppen an der Teilchenoberfläche nimmt die Hydrophobie der Teilchen signifikant mit abnehmendem pH-Wert der Dispersion zu. Abbildung 1 zeigt diesen Effekt für das Beispiel eines ausgedehnten PS-co-PAA-Films, wobei die Hydrophobie der Oberfläche durch den Benetzungswinkel mit der wässrigen Lösung charakterisiert wird.

Nach der Erzeugung der Blasen werden diese in der fließenden Dispersion im Mikrokanal mitgeführt (Abbildung 2), wobei sie einen Großteil des in ihnen enthaltenen CO₂ verlieren, das innerhalb weniger Sekunden in Lösung geht, dort den pH-Wert senkt und Teilchen an die Blasenoberfläche zwingt. Die Auflösung der Blase kommt völlig zum Stillstand, sobald die Teilchen an ihrer Oberfläche dicht gepackt sind, wie links unten in Abbildung 2 gezeigt ist. Die Endgröße der Blasen kann man exakt einstellen, indem man z. B. die Ausgangsgröße V_0 der Blasen, die Teilchenkonzentration C_p oder den pH-Wert der Dispersion variiert. Abbildung 3 zeigt ein typisches Beispiel dafür, wie der endgültige Blasendurchmesser $D_f = 2R$ und die relative Volumenänderung $\Delta V/V_0$ von der Fließgeschwindigkeit Q_L der Dispersion im Mikrokanal abhängen.

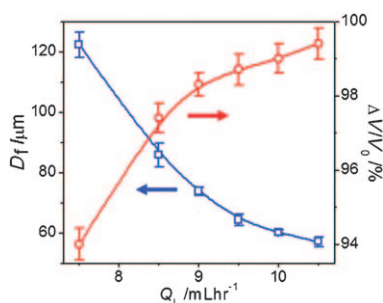


Abbildung 3. Abhängigkeit des endgültigen Blasendurchmessers D_f und der relativen Volumenänderung $\Delta V/V_0$ von der Fließgeschwindigkeit Q_L der Teilchendispersion im Mikrokanal.

Park et al.^[24] demonstrierten die Allgemeingültigkeit ihrer Methode, indem sie sie auf andere Teilchensysteme übertrugen. Diese enthalten z. B. carboxylierte Siliciumoxidteilchen (20 nm Durchmesser) mit oder ohne CdSe/ZnS-Kern-Schale-Quantenpunkte oder das Protein Rinderserumalbumin, das mit Fluoresceinisothiocyanat markiert wurde (FITC-BSA bei pH 7).

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die verschiedenen Kontrollparameter auf komplexe Weise miteinander gekoppelt sind. Ändert man z. B. die Fließgeschwindigkeit Q_L der Dispersion, ändert man zugleich die Ausgangsgröße der Blasen,^[28] die Geschwindigkeit ihrer Auflösung und die Zahl der Teilchen, die zu ihrer Oberfläche transportiert werden – und damit die Endgröße der Blasen. Park et al.^[24] schlugen ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung der grundlegenden Vorgänge dieses Prozesses vor. Eine zufrieden stellende quantitative Vorhersage der Endgröße der Blasen aus den Systemparametern bedarf jedoch einer wesentlich komplexeren Modellierung. Eine genaue Kalibrierung der Experimente sollte jedoch bereits für eine ausreichende Kontrolle der Blasengrößen sorgen und damit den Weg zur Entwicklung einer Reihe äußerst interessanter Materialien ebnen. So wird die Methode sicherlich unter anderem auf die Erzeugung teilchenstabilisierter Tröpfchen übertragen werden. Eine wichtige Erweiterung solcher Techniken ist die kontrollierte Zerstörung der äußerst stabilen Blasen oder Tröpfchen, z. B. für Anwendungen in der Medizin (Wirkstofftransport).

Park et al.^[24] haben Blasengrößen bis hinunter zu 50 µm erzielt; es gibt jedoch keinen offensichtlichen Grund dafür, warum man diese Technik unter Verwendung ausreichend kleiner Teilchen nicht für die Erzeugung von extrem kleinen Blasen im Submikrometerbereich verwenden können sollte, um mikro- oder sogar nanostrukturierte Materialien mit kontrollierten Porengrößen zu erzeugen, die ungewöhnliche Licht- und Wärmetransporteigenschaften aufweisen.^[29] Für diesen Zweck muss jedoch ein signifikantes Hochskalieren der Blasenherstellung erreicht werden, z. B. durch die Parallelisierung der Methode.^[30,31]

Eingegangen am 20. März 2009

Online veröffentlicht am 2. Juni 2009

- [1] S. C. Crawford, *Am. J. Phys.* **1982**, *50*, 398–404.
- [2] L. Bragg, J. F. Nye, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1947**, *190*, 474–482.
- [3] A. van der Net, W. Drenckhan, D. Weaire, S. Hutzler, *Soft Matter* **2006**, *2*, 129–134.
- [4] R. Höhler, Y. Y. C. Sang, E. Lorenceau, S. Cohen-Addad, *Langmuir* **2007**, *24*, 418–425.
- [5] Y. Yip Cheung Sang, *MSC* **2009**, University of Denis Diderot Paris 7, Paris.
- [6] A. Van der Net, M. Ranft, A. Gryson, F. Elias, C. Stubenrauch, W. Drenckhan, *Colloids Surf. A* **2009**, DOI: 10.1016/j.col-surf.2009.05.010.
- [7] R. Backov, *Soft Matter* **2006**, *2*, 452–464.
- [8] B. P. Binks, R. Murakami, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 865–869.
- [9] B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 21–41.
- [10] M. Abkarian, A. B. Subramaniam, S. H. Kim, R. J. Larsen, S. M. Yang, H. A. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 188301.
- [11] Z. Du, M. P. Bilbao-Montoya, B. P. Binks, E. Dickinson, R. Et-telaie, B. S. Murray, *Langmuir* **2003**, *19*, 3106–3108.
- [12] B. P. Binks, T. S. Horozov, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3788–3791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3722–3725.
- [13] *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, 1. Aufl. (Hrsg.: B. P. Binks, T. S. Horozov), Cambridge University Press, Cambridge, **2008**.
- [14] S. Tcholakova, N. D. Denkov, A. Lips, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1608–1627.
- [15] T. S. Horozov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 134–140.
- [16] P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 569.
- [17] B. P. Binks, J. H. Clint, *Langmuir* **2002**, *18*, 1270–1273.
- [18] A. B. Subramaniam, M. Abkarian, H. A. Stone, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 553–556.
- [19] A. Bala Subramaniam, M. Abkarian, L. Mahadevan, H. A. Stone, *Nature* **2005**, *438*, 930–930.
- [20] A. Stocco, W. Drenckhan, E. Rio, D. Langevin, B. P. Binks, *Soft Matter* **2009**, DOI: 10.1039/b901180c.
- [21] M. Oettel, S. Dietrich, *Langmuir* **2008**, *24*, 1425–1441.
- [22] A. C. Cervantes-Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, B. P. Binks, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1531–1535.
- [23] S. L. Kettlewell, A. Schmid, S. Fujii, D. Dupin, S. P. Armes, *Langmuir* **2007**, *23*, 11381–11386.
- [24] J. Park, Z. Nie, A. Kumachev, A. I. Abdelrahman, B. P. Binks, H. A. Stone, E. Kumacheva, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5404–5408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5300–5304.
- [25] B. P. Binks, R. Murakami, S. P. Armes, S. Fujii, A. Schmid, *Langmuir* **2007**, *23*, 8691–8694.
- [26] J. H. Xu, S. W. Li, Y. J. Wang, G. S. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 133506-1–133506-2.
- [27] P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone, G. M. Whitesides, *Lab Chip* **2006**, *6*, 437–446.
- [28] T. Thorsen, R. W. Roberts, F. H. Arnold, S. R. Quake, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 4163.
- [29] R. Vacher, J. Pelous, M. Foret, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, *2*, 221–225.
- [30] W. Li, E. W. K. Young, M. Seo, Z. Nie, P. Garstecki, C. A. Simmons, E. Kumacheva, *Soft Matter* **2008**, *4*, 258–262.
- [31] T. Nisisako, T. Torii, *Lab Chip* **2008**, *8*, 287–293.