

Mischen und Dispergieren mithilfe von chemischen Reaktionen

Bartosz A. Grzybowski*

Diffusion · Flüssigkeiten · Grenzflächen ·
Instabilitäten · Vermischung

Die Effizienz der Vermischung mischbarer Flüssigkeiten ist abhängig von der Fläche ihrer Grenzschicht, durch die Moleküle diffundieren können.^[1] Üblicherweise kann die Größe dieser Grenzfläche durch mechanisches Mischen und/oder Turbulenzen, die „wirbelartige“ Strömungen auf mehreren Längenskalen erzeugen, deutlich erhöht werden. Wenn aber diese Effekte nicht vorhanden sind – zum Beispiel in statischen „mehrschichtigen“ Flüssigkeiten oder in Mikrofluidikbauteilen –, kann eine Vermischung schwierig werden.^[2] Jüngste Untersuchungen^[3] von De Wit und Mitarbeitern an der Université Libre in Brüssel deuten an, dass in derartigen Fällen chemische Reaktionen hydrodynamische Instabilitäten erzeugen können, die die Grenzfläche verformen, und dadurch ein Mischen letztlich durch die vergrößerte Grenzfläche möglich wird.

Das Brüsseler Team nutzte eine simple Versuchsanordnung, in der sich eine Flüssigkeitsschicht A auf der mit ihr mischbaren Flüssigkeit B befindet. Wenn Dichten und Diffusionskoeffizienten der beiden Flüssigkeiten identisch sind ($\rho_A = \rho_B$, $D_A = D_B$), dann bleibt die anfangs ebene Flüssig-Flüssig-Grenzfläche stabil, und die einzige stattfindende Vermischung lässt sich auf eine langsame Diffusion zurückführen. Diese Situation ändert sich aber wohl schlagartig, wenn die Flüssigkeiten miteinander zum Produkt C reagieren, dessen physikalische Eigenschaften sich entweder von A oder von B unterscheiden. Wenn zum Beispiel C schwerer ist als die Reaktanten, dann wird seine Entstehung an der A-B-Grenzfläche zu langen, schmalen „Fingern“ von C führen, die sich aus dem Reaktionsbereich in das leichtere B ausbreiten, während sich die Reaktionsfront durch Konvektion nach oben verlagert (Abbildung 1 a). Auch die Grenzfläche kann als Folge von Unterschieden in den Diffusionskoeffizienten instabil werden (also ist $D_C \neq D_{A,B}$). In solchen Fällen geht man davon aus, dass sich die Finger sowohl nach unten (zwischen B und C) als auch nach oben (zwischen A und C) ausbilden (Abbildung 1 b). Die Autoren stützten diese theoretischen Vorhersagen durch Experimente, in denen Instabi-

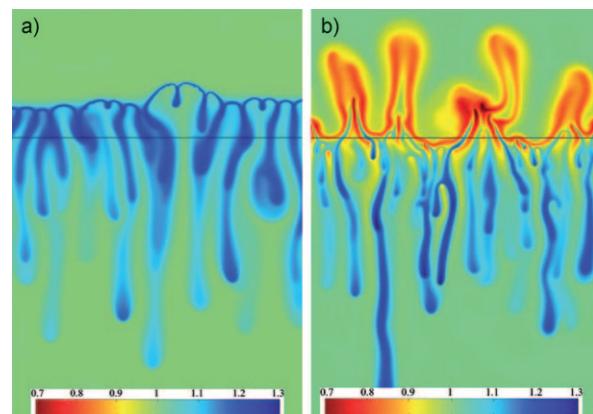


Abbildung 1. Berechnete zweidimensionale Dichtefelder von zwei mischbaren reaktiven Flüssigkeiten. Zu Beginn bilden die Flüssigkeiten saubere Schichten, und ihre Grenzfläche ist eben (schwarze waagrechte Linie). Wenn jedoch eine chemische Reaktion $A + B \rightarrow C$ stattfindet, wird die Grenzschicht instabil: a) Die „Finger“ aus C fallen in das leichtere B oder b) sie breiten sich sowohl in A als auch in B aus, wenn sich die Diffusionskoeffizienten unterscheiden. In beiden Fällen vergrößert die Reaktion die Fläche der Grenzschicht und ermöglicht eine Vermischung. Wiedergabe nach Lit. [3], Copyright 2010 American Physical Society.

litäten und die Bildung von Fingern durch Neutralisationsreaktionen zwischen Schichten von wässrigen HCl - und $NaOH$ -Lösungen hervorgerufen wurden.

Wie und warum entwickeln sich aus der anfangs flachen Grenzschicht unregelmäßige „Finger“? Die Antwort findet man in der Fähigkeit bestimmter nichtlinearer Systeme, kleine Instabilitäten zu großskaligen Störungen zu verstärken. In unserem Fall sind diese Störungen vom Rayleigh-Taylor-Typ;^[4] sie entstehen aus dem Zusammenspiel der Bildung von C mit konvektionsgetriebenen Flüssigkeitsströmungen. Genauer gesagt weist die anfänglich ebene Grenzfläche aufgrund von inhärenten Konzentrationsschwankungen Bereiche auf, in denen mehr C entsteht als in anderen. Wenn ρ_C größer als ρ_B ist, dann drückt das zuerst gebildete, schwerere C eine kleine Vertiefung in das leichtere B. Dadurch verdrängt es das leichtere B und löst dessen Konvektionsströmung nach oben aus. Dieser Prozess vergrößert die Fläche der verformten Grenzschicht, sodass noch mehr A und B in Kontakt kommen und zu C reagieren; dadurch werden die Bildung von Vertiefungen und die Konvektion weiter gefördert. Anstatt dass die anfänglich kleine Instabilität mit

[*] Prof. B. A. Grzybowski

Department of Chemistry and
Department of Chemical and Biological Engineering
Northwestern University, 2145 Sheridan Road, Evanston, IL (USA)
Fax: (+1) 847-491-3024
E-Mail: grzybor@northwestern.edu
Homepage: <http://dysa.northwestern.edu>

der Zeit abklingt, wird sie durch den Kreislauf verstärkt und endet in großen Finger-Mustern, die letztlich die Vermischung der beiden geschichteten Flüssigkeiten ermöglichen.

Der Nachteil dieses geschichteten Flüssigkeitssystems ist, dass die Instabilitäten Schwerkraft erfordern, um die Konvektionsströmungen anzuregen. Wegen dieser Anforderung lässt sich der von De Wits Gruppe beschriebene Mechanismus nicht auf Vermischungen in Mikrofluidikbauteilen anwenden, in denen Trägheits- und Schwerkrafteffekte vernachlässigbar sind. Glücklicherweise gibt es andere Arten von reaktionsinduzierten Instabilitäten, die die Grenzfläche vergrößern und die Vermischung – oder zumindest das Dispergieren – einer flüssigen Phase mit einer anderen beschleunigen können.

In diesem Zusammenhang sind zweiphasige Systeme, bei denen eine Grenzflächenreaktion die Oberflächenspannung verändert, besonders interessant (Abbildung 2).^[5] Als Bei-

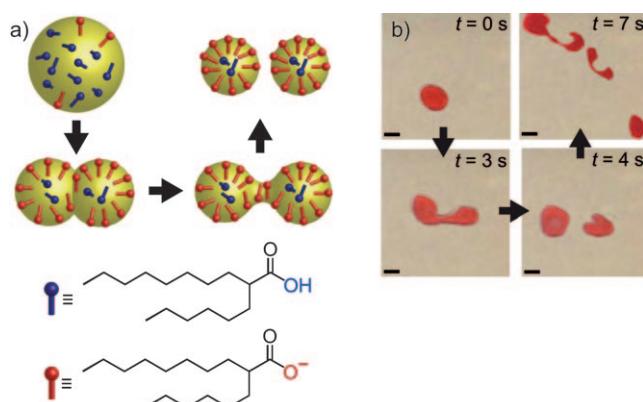


Abbildung 2. a) Schema der Tröpfchenteilung. b) Selbstteilende CH_2Cl_2 -Tröpfchen, die 2-Hexyldecansäure enthalten und in eine wässrige KOH-Lösung mit pH 12 (Maßstäbe: 2.5 mm) gegeben werden. Die Tröpfchen wurden mit dem Farbstoff Calco Oil Red angefärbt.^[6]

spiel stellen wir uns ein makroskopisches Tröpfchen eines organischen Lösungsmittels vor, das ein ionisierbares Tensid (zum Beispiel eine langkettige Carbonsäure) enthält und in eine mit dem Lösungsmittel unmischbare oder nur sehr wenig mischbare Flüssigkeit unter Normalbedingungen gegeben wird (Abbildung 2a). Im protonierten Zustand verbleiben die Tensidmoleküle bevorzugt in der organischen Phase; wenn das Tröpfchen jedoch von einer alkalischen Lösung umgeben ist, dann wandern die Moleküle an die Tröpfchenoberfläche, wo ihre Kopfgruppen deprotoniert werden und in Richtung der wässrigen Phase stehen. Am Anfang kann die Grenzschicht alle möglichen Moleküle zur Deprotonierung aufnehmen. Dies geschieht, indem das Tröpfchen sich zu einem länglichen „Klecks“ mit einer größeren Oberfläche verformt. Diese Dehnung ist jedoch nicht unendlich möglich. Das verlängerte Tröpfchen wird instabil, bis die Tendenz zur Oberflächenminimierung endgültig überwiegt. Anstatt sich weiter zu verformen, teilt sich das Tröpfchen infolge einer Plateau-Rayleigh-Instabilität. Die Vergrößerung der Grenzfläche beginnt danach in den kleineren Tröpfchen von neuem, bis

sich diese wiederum in noch kleinere Tröpfchen teilen. Innerhalb einiger Teilungszyklen spaltet sich der makroskopische Tropfen unter Bildung einer mikroskopischen Emulsion. Diese Tröpfchenteilungen werden, ähnlich wie die Bildung der Finger-Muster, durch eine chemische Reaktion an der Grenzfläche angetrieben. Wenn keine Reaktion stattfindet, dann bilden sich keine Instabilitäten, und eine organische Phase wird sich niemals spontan zerteilen. Ein Hoch auf Grenzflächenreaktionen!

Natürlich haben auch Grenzschicht-Instabilitäten ihre Grenzen. Beim Vermischen sind die wichtigsten Fragen, wie schnell und bis zu welcher Größenordnung herunter die Flüssigkeiten aufgrund der Instabilitäten vermischt oder ineinander dispergiert werden können. In dem System, das von De Wit und Mitarbeitern beschrieben wird, bilden sich typischer „Finger“ im Millimeterbereich. Diese Längenskala ist wahrscheinlich zu groß für industrielle Anwendungen, bei denen eine „turbulente“ Vermischung für Strömungen mit großer Reynolds-Zahl und eine chaotische Vermischung^[1] bei niedrigen Reynolds-Zahlen eine bessere Homogenität erzeugen würden. Im Fall der sich teilenden Tröpfchen kann die schließlich erreichte Größenordnung deutlich kleiner sein. Hier wird die endgültige Tröpfchengröße durch einen „Wettbewerb“ zwischen der vorteilhaften freien Energie, die mit dem Vorliegen möglichst vieler geladener/deprotonierter Kopfgruppen in der wässrigen Phase verknüpft ist, und ungünstigen Energien bestimmt, die verbunden sind mit 1) der elektrostatischen Abstoßung der Kopfgruppen untereinander und 2) der Krümmung der Grenzschicht (wird mit abnehmender Tröpfchengröße immer wichtiger). Während heute erst kleine Tröpfchen im Mikrometerbereich bekannt sind,^[5] deuten unsere Experimente^[6a] und Rechnungen^[6b] an, dass der Teilungsprozess bis zu einem Tröpfchendurchmesser von einigen Dutzend Nanometern begünstigt sein kann.

Auch wenn diese Ergebnisse vielversprechend sind, ist es das endgültige Ziel, Systeme zu entwerfen, bei denen chemische Reaktionen die Vermischung auf einer noch kleineren, molekularen Ebene ermöglichen, auf der die Näherung einer kontinuierlichen Strömung ihre Gültigkeit verliert. Es gibt einige experimentelle Beispiele dieses Mischvorgangs bei Polymerblends,^[7] bei denen Reaktionen zwischen einzelnen Ketten die Größe von Bereichen steuert und in erwünschte makroskopische Materialeigenschaften überträgt. Ein anderer Ansatz beruht auf dem Einsatz der klassischen Methoden der chaotischen Advektion, um anfänglich große Komponenten von Polymerschmelzen in Nanostrukturen zu überführen, deren molekulare Wechselwirkungen weitere Übergänge auslösen können.^[8]

Bei einer Annäherung an die molekulare Ebene erscheinen Polymere und – allgemeiner ausgedrückt – viskoelastische (nicht-Newtonische) Flüssigkeiten, die flexible Fasern enthalten, anfälliger dafür, Instabilitäten auszubilden, als einfache Newtonsche Flüssigkeiten. Der Grund dafür ist, dass gedehnte oder gebogene Fasern – im Vergleich zu kleinen Molekülen – große Mengen an Konformationsenergie speichern können. Tatsächlich wurde vor kurzem gezeigt, dass Instabilitäten durch Krümmung von Fasern in einer Suspension den Molekültransport beeinflussen können.^[9] Bei diesen Versuchen krümmen sich die anfänglich gestreckten Fasern

infolge einer Belastung der Polymersuspension nahe der Staupunkte (an denen die Geschwindigkeit der Flüssigkeit null ist). Diese Instabilitäten bauen (durch Verknäuelung) elastische Spannung auf, die freigesetzt wird, wenn sich die Polymerfasern von den Staupunkten weg bewegen. Staupunkte in komplexeren, nicht-Newtonischen Flüssigkeiten können interessante Spannungsverteilungen aufweisen und starke Vermischungen in einer kleinen Größenordnung anstreben.^[9b] Auf ähnliche Weise können Orientierungsinstabilitäten in aktiven Suspensionen (Suspensionen, deren Mikrostruktur als Resultat von inneren Kräften die Form ändert oder Spannung auf die umgebende Flüssigkeit ausübt) stark vermischtende, zufällige Strömungen erzeugen.^[10]

Unser Verständnis dieses faszinierenden mikroskaligen Phänomens ist noch lückenhaft; es gibt sowohl einen Bedarf an mehr experimentellen Arbeiten als auch an detaillierten Simulationen auf Atomebene. Bedenkt man die Komplexität der nichtlinearen Phänomene, so ist es für Fortschritte auf diesem Gebiet wahrscheinlich nötig, dass Chemiker mit Physikern und Ingenieuren zusammenarbeiten. Solch eine interdisziplinäre Forschung könnte sich in Form von neuen, eleganten und „sauberer“ (nebenproduktfreien) Verfahren auszahlen, durch die sich Flüssigkeiten rasch, gründlich und ohne mechanisches Zutun, allein aufgrund chemischer Re-

aktionen vermischen. Wie wäre es mit „reaktivem Zucker“, der sich von selbst in Ihren Nachmittagstee röhrt?

Eingegangen am 29. März 2010
Online veröffentlicht am 15. Oktober 2010

-
- [1] J. M. Ottino, *The Kinematics of Mixing: Stretching, Chaos, and Transport*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
 - [2] a) H. A. Stone, A. D. Stroock, A. Ajdari, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2004**, *36*, 381–411; b) C. J. Campbell, B. A. Grzybowski, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2004**, *362*, 1069–1086.
 - [3] C. Almarcha, P. M. J. Trellyan, P. Grosfils, A. De Wit, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 044501.
 - [4] D. H. Sharp, *Phys. D* **1984**, *12*, 3–18.
 - [5] a) P. A. Bachmann, P. Walde, P. L. Luisi, J. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8200–8201; b) P. A. Bachmann, P. Walde, P. L. Luisi, J. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8204–8209; c) M. M. Hanczyc, S. M. Fujikawa, J. W. Szostak, *Science* **2003**, *302*, 618–622.
 - [6] a) K. P. Browne, D. A. Walker, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6908–6911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6756–6759; b) A. Z. Patashinski, R. Orlík, M. A. Ratner, B. A. Grzybowski, *Soft Matter* **2010**, *6*, 4441–4445.
 - [7] W. E. Baker, M. Saleem, *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 1634–1641.
 - [8] D. A. Zumbrunnen, S. Inamdar, O. Kwon, P. Verma, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1143–1148.
 - [9] a) Y.-N. Young, M. J. Shelley, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 058303; b) B. Thomases, M. J. Shelley, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 094501.
 - [10] D. Saintillan, M. J. Shelley, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 058102.
-