

Schaltbare Schäume: Perspektiven für funktionalisierte Verbundmaterialien

Adrian Carl und Regine von Klitzing*

Fettsäuren · Grenzflächen · Schäume ·
Selbstorganisation

Dank ihrem großen Oberfläche/Volumen-Verhältnis bieten stabile Schäume eine elegante Möglichkeit z. B. zur Oberflächendeckungs- und -kontaminierung. Nach dem Reinigungsprozess soll der Schaum auf kontrollierte Art und Weise destabilisiert werden können, um so ein leichter handhabbares, kleines Volumen kontaminierter Flüssigkeit zu erhalten. Obwohl sich in der Literatur bereits mehrere Beispiele für ultrastabile Schäume finden lassen, wurde bisher kaum über Schäume mit zuverlässig schaltbarer Stabilität berichtet. In diesem Zusammenhang ist die Arbeit von Fameau et al.^[1] ein Meilenstein in der Bereitstellung von Schäumen, deren Stabilität durch einen äußeren Reiz ansprechbar ist.

Die produzierte Menge und Stabilität eines Schaums ergibt sich aus einem komplexen Wechselspiel zwischen anfänglicher Schäumbarkeit und anschließender gravitationsbedingter Entwässerung. Letztere hängt stark von den rheologischen Eigenschaften sowohl der Lamellenoberflächen als auch der Volumenphase ab. Bei langsamer Entwässerung wird die Stabilität durch Gasdiffusionsprozesse und Oberflächenkräfte dominiert. Diese beeinflussen das Koaleszenzverhalten (Lamellenrisse) und die Vergrößerung („coarsening“) der Schaumstruktur (Laplace-Druckdifferenz führt zur Begünstigung großer gegenüber kleinen Blasen). Um ein umfassendes Verständnis dieser Systeme zu erlangen, sind demnach Kenntnisse über die makroskopische Struktur und Rheologie, die Oberflächenspannung und -viskoelastizität sowie das Verhalten einzelner Schaumlamellen notwendig.^[2]

Um große Mengen stabilen Schaums zu erhalten, müssen zwei wichtige Bedingungen erfüllt sein: eine schnelle Adsorption oberflächenaktiver Materialien an die Lamellenoberfläche und eine hohe Stabilität derselben durch Bildung eines festen, elastischen Oberflächenfilms. Diese Bedingungen schließen einander oft aus. Niedermolekulare Tenside zeigen zwar eine gute Schäumbarkeit, jedoch altern die Schäume wegen schneller Adsorptions-/Desorptionskinetiken innerhalb weniger Stunden. Teilhydrophobisierte Partikel hingegen haben hohe Adsorptionsbarrieren an die Grenzfläche, bilden aber so genannte Pickering-Schäume mit hoher Langzeitstabilität (Wochen/Monate). Diese Partikel adsor-

bieren irreversibel an der Schaumlamellenoberfläche. Der Dilatationsmodul der Grenzfläche steigt mit zunehmendem Bedeckungsgrad, was die Vergrößerungsprozesse zum Erliegen bringt ($E > \gamma/2$, Gibbs-Stabilitätskriterium).^[3] Im Allgemeinen bedarf es für hohe Stabilität einer hohen Oberflächenbelegung. Das Ziel aktueller Forschung ist daher, die Oberflächenaktivität von Substanzen maßzuschneidern, sodass gute Schäumbarkeit und lange Schaumlebensdauer synchron gehen.

Die Desorptionsenergie eines Partikels von der Grenzfläche hängt vom Partikel/Fluid-Kontaktwinkel und der Partikelgröße ab.^[4] Im Regelfall zeigt die Schäumbarkeit ein Maximum für Kontaktwinkel um 90°. An der Öl/Wasser- oder Wasser/Öl-Grenzfläche kann der Kontaktwinkel der Partikel durch Oberflächenmodifikation oder Variation der Polarität der Ölphase eingestellt werden. Es zeigt sich, dass für Kontaktwinkel Öl/Luft zwischen 40° und 90° stabile Partikelschäume gebildet werden.^[5] Die kontrollierte Adsorption von Partikeln an die Wasser/Luft-Grenzfläche stellt hingegen eine besondere Herausforderung, da diese Partikel leicht unkontrolliert an der Grenzfläche aggregieren.^[3,4] Meistens werden hydrophile, anorganische Partikel aus Siliciumdioxid-, Metall- oder Tonmineralien durch Silanisierung oder Adsorption von Tensiden wie Cetyltrimethylammoniumbromid (C₁₆TAB), Natriumdodecylsulfat (SDS) oder anderen kurzkettigen Amphiphilen hydrophobisiert.^[3,6–8] Oft werden Partikel und Tenside kombiniert; es können dann zwei Relaxationsmechanismen an der Wasser/Luft-Grenzfläche identifiziert werden: ein niederfrequenter und ein hochfrequenter Prozess, die jeweils die Adsorption der tensiddekorierten Partikel oder der Tensidmonomere an die Grenzfläche widerspiegeln.^[6]

Die Partikelladung ist ein weiterer Parameter für die Adsorption an die Lamellengrenzfläche. Bei Latexpartikeln mit einem Durchmesser von 700–900 nm zeigt sich ein starker Effekt der Ladung auf die Schaumstabilität.^[9] Während positiv geladene Latexpartikel leicht an der Wasser/Luft-Grenzfläche adsorbieren und stabile Schäume bilden, sind anionische Latexpartikel dazu nicht in der Lage.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass partikelstabilisierte Schäume zwar „ultrastabil“ sind, die Stabilität aber nicht in situ variiert werden kann. Aktuelle Untersuchungen von Rodrigues et al. zeigen, dass mit magnetischen Partikeln stabilisierte Blasen auf einen magnetischen Feldgradienten reagieren und durch oszillierende Magnetfelder aufgeheizt

[*] Dipl.-Chem. A. Carl, Prof. Dr. R. von Klitzing
Stranski-Laboratorium für Physikalische und Theoretische Chemie
Institut für Chemie, TU Berlin
Straße des 17. Juni 124, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: klitzing@chem.tu-berlin.de

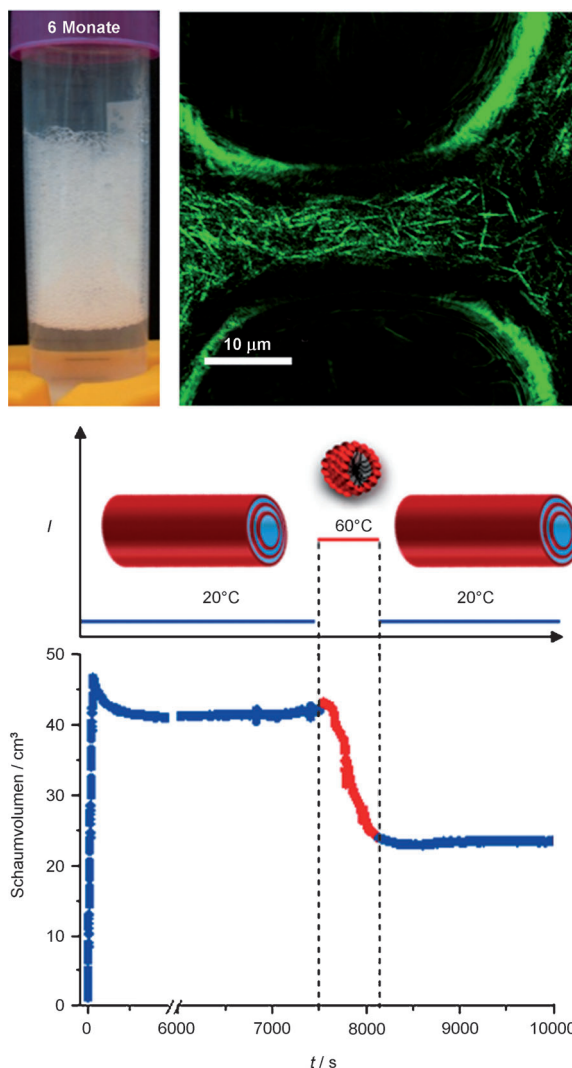


Abbildung 1. Oben links: Der Schaum ist auch nach 6 Monaten noch stabil. Oben rechts: Konfokalmikroskopie-Bild einer Schaumlamelle mit 12-HSA-Stäbchen bei 20°C. Unten: Schalten der Schaumstabilität durch Temperaturänderung. Wiedergabe nach Lit. [1].

werden können.^[10] Die Schaumstabilität konnte wegen des mangelnden magnetischen Ansprechverhaltens, vermutlich bedingt durch die kleine Partikelgröße (Nanometer), jedoch nicht gesteuert werden. Werden größere magnetische Partikel verwendet, kann der Schaum durch Anlegen eines magnetischen Felds zerstört werden, wie von Velev und Mitarbeitern gezeigt wurde.^[11]

Außer Partikeln bilden auch Makromoleküle und supra-molekulare Aggregate eine vielversprechende Basis zur Kontrolle der Schaumstabilität. Polymere beeinflussen die Stabilität von Schaumfilmen. Schaumlamellen aus wässrigen Mischungen geladener Tenside und gegensätzlich geladener Polymere zeigen ein Stabilitätsminimum in der Nähe des isoelektrischen Punkts (IEP), d. h. einer 1:1-Mischung bezogen auf die Formalladungen.^[12] Kombinierte Messungen der Oberflächenspannung und -elastizität ergaben einen großen *E*-Modul der Oberfläche am IEP, was darauf schließen lässt,

dass die Oberflächenkräfte die mechanischen Eigenschaften dominieren.

Makromoleküle, die auf äußere Reize wie Änderungen des pH-Werts oder der Ionenstärke/-sorte reagieren, beispielsweise Proteine, sind Kandidaten für kontrollierbare Schaumstabilität.^[13] Bisher wurden diese Möglichkeiten nur wenig ausgeschöpft. Salonen et al. präsentierten licht- und temperaturempfindliche Emulsionsschäume, hergestellt durch Kombination von temperaturschaltbarem Tensid und lichtempfindlichem Polymer (Azobenzolfarbstoff). Die Schäumbarkeit verringert sich beim Erhitzen, stoppt unter UV-Einstrahlung und stellt sich bei Abkühlung wieder her (Abbildung 1).^[14]

Je genauer man all die Schwierigkeiten bei der Kontrolle von Schaumstabilitäten betrachtet, desto beeindruckender ist die Strategie von Fameau et al., die auf temperaturinduzierter Strukturveränderung von Amphiphilaggregaten basiert.^[1] Das verwendete Tensid 12-Hydroxystearinsäure (12-HSA) bildet elastische Wasser/Luft-Grenzflächenfilme, einhergehend mit einer niedrigen Oberflächenspannung. Um die Löslichkeit von 12-HSA zu erhöhen, wurde ein wasserlösliches, organisches Gegenion eingesetzt. Die Amphiphile bilden selbstorganisierte Multiwandstäbchen von 1 μm Länge und 600 nm Breite. Die Schäumbarkeit dieser Lösungen ist sehr hoch, und man erhält Schäume mit ca. 20% Flüssigkeitsanteil. Es gibt drei Hauptgründe für die hohe Stabilität: Die Fettsäuren adsorbieren sehr schnell an der Lamellengrenzfläche (hohe Schäumbarkeit), ein Teil der Stäbchen wird aus der Lamelle in die Plateauränder des Schums gedrängt, wo sie sich verkeilen und die Entwässerung behindern. Außerdem adsorbieren die Stäbchen an der Fettsäuremonolage, was zu einem großen Dilatationsmodul (niedrige Kompressibilität) der Oberfläche führt und somit die Vergrößerungsprozesse hemmt.

Wird der Schaum auf 60°C geheizt, lagern sich die Stäbchen zu Micellen um, und der Schaum verliert augenblicklich seine Stabilität. So kann ein Schaum, der monatelang stabil war, innerhalb von Minuten in sich zusammenfallen. Umgekehrt wird die Zerstörung sofort gestoppt, wenn der Schaum abgekühlt wird und die Micellen sich reversibel zu Stäbchen umstrukturieren. Die (De-)Stabilisierungstemperatur kann durch Variation des organischen Gegenions variiert werden.

Innerhalb des letzten Jahrzehnts wurde gezeigt, dass sich das Konzept der Pickering-Emulsionen, Partikel oder Aggregate zur Stabilisierung zu verwenden, auch auf Schäume übertragen lässt. Ultrastabile Schäume können mithilfe von Partikeln mittleren Kontaktwinkels erzeugt werden. Es gibt allerdings nur einige Studien zur Schaltbarkeit der Schaumstabilität. In diesem Zusammenhang ist die Arbeit von Fameau et al. über (de)stabilisierende Fettsäureaggregate sehr innovativ und erschließt neue Perspektiven für responsive Verbundmaterialien.

Eingegangen am 31. Juli 2011

Online veröffentlicht am 28. Oktober 2011

- [1] A. L. Fameau, A. Saint-Jalmes, F. Cousin, B. H. Houssou, B. Novales, L. Navailles, F. Nallet, C. Gaillard, F. Boué, J.-P. Dou-

- liez, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8264.
- [2] C. Stubenrauch, R. von Klitzing, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, 15, R1197.
- [3] A. Stocco, W. Drenckhan, E. Rio, D. Langevin, B. P. Binks, *Soft Matter* **2009**, 5, 2215.
- [4] B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21.
- [5] B. P. Binks, A. Rochera, M. Kirkland, *Soft Matter* **2011**, 7, 1800.
- [6] L. Liggieri, E. Santini, E. Guzman, A. Maestro, F. Ravera, *Soft Matter* **2011**, 7, 7699.
- [7] R. M. Guillemic, A. Salonen, J. Emile, A. Saint-Jalmes, *Soft Matter* **2009**, 5, 4975.
- [8] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3606; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3526.
- [9] S. L. Kettlewell, A. Schmid, S. Fujii, D. Dupin, S. P. Armes, *Langmuir* **2007**, 23, 11381.
- [10] J. A. Rodrigues, E. Rio, J. Bobroff, D. Langevin, W. Drenckhan, *Colloids Surf. A* **2011**, 384, 408.
- [11] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] N. Kristen, R. von Klitzing, *Soft Matter* **2010**, 6, 849.
- [13] A. P. Middelberg, M. Dimitrijević-Dwyer, *ChemPhysChem* **2011**, 12, 1426.
- [14] A. Salonen, D. Langevin, P. Perrin, *Soft Matter* **2010**, 6, 5308.



Neugierig?

Sachbücher
von
WILEY-VCH

www.wiley-vch.de/sachbuch

514710906_bu