

Benetzung von Oberflächen

Von partikelassistierter Benetzung zu freitragenden porösen Membranen**

Hui Xu und Werner A. Goedel*

Membranen mit kleinen einheitlichen Poren bieten große Vorteile in Trennproblemen, die von einfacher Ultrafiltration bis hin zu komplexen Aufgaben wie dem Schutz implantierter körperfremder Zellen vor der Immunreaktion eines lebenden Organismus reichen.^[1,2] Dünne Membranen mit präzise kontrollierten Poren lassen sich zwar durch konventionelle Photolithographie gewinnen, deutlich einfacher aber können poröse Stoffe durch selektives Herauslösen einer Komponente aus strukturierten Feststoffen hergestellt werden. Beispiele für solche Feststoffe sind strahlengeschädigte Polymere,^[3] phasenseparierte Gläser,^[4] Block-Copolymere,^[5,6] eingebettete Micellen, Emulsionstropfen oder feste Kolloide.^[7–15] Derartige Materialien werden meist auf festen Substraten oder in einem dünnen Schlitz zwischen zwei festen Platten synthetisiert und müssen zur Herstellung freitragender Membranen von diesen getrennt werden. Dieses Abtrennen von einer festen Unterlage wird mit abnehmender Membrandicke schwieriger, kann jedoch auch vollständig umgangen werden, indem man die Membranen auf einer flüssigen Oberfläche herstellt. Wir haben über die Herstellung von solchen porösen Membranen auf einer Wasseroberfläche unter Verwendung gemischter Monoschichten aus Kolloiden und grenzflächenaktiven Polymeren berichtet.^[16] In diesen Arbeiten benötigten wir jedoch speziell synthetisierte Polymere, um die normalerweise auftretende Nichtbenetzbarkeit einer Wasseroberfläche durch organische Substanzen zu überwinden. Hier berichten wir, wie unter Anwendung eines neuen Prinzips – der partikelassistierten Benetzung^[17,18] – aus kommerziellen Partikeln und Monomeren hochwertige poröse Membranen auf einer Wasseroberfläche hergestellt werden können. Diese Membranen haben

eine hohe Porosität, einheitliche Porengröße und lassen sich auf nahezu beliebige feste und poröse Träger übertragen. Abbildung 1 zeigt eine Prinzipskizze des Herstellungsverfahrens, Abbildung 2 und 3 zeigen die entsprechenden experimentellen Ergebnisse.

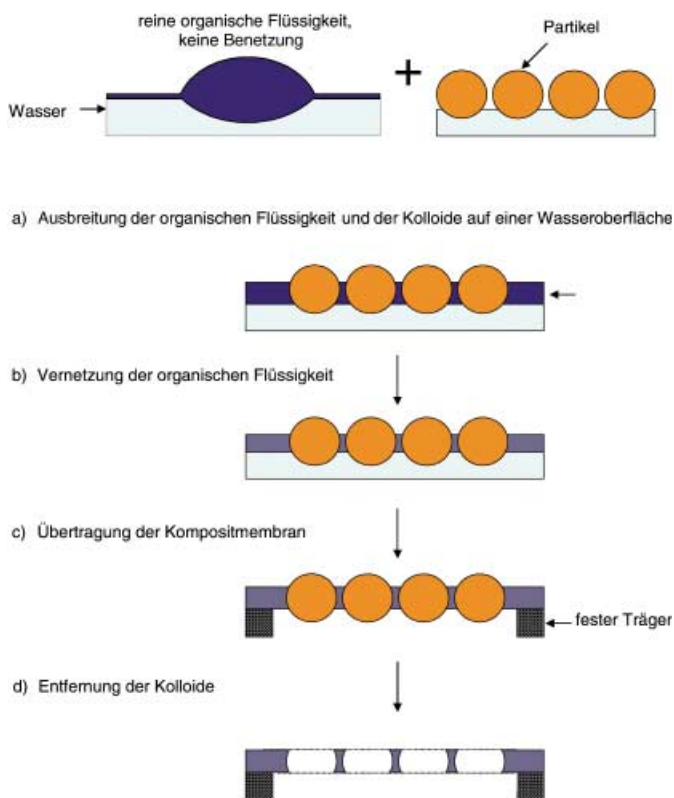


Abbildung 1. Schema zur Herstellung poröser Membranen.

Die Herstellung der Membran beginnt damit, dass Partikel und eine nichtflüchtige polymerisierbare organische Flüssigkeit auf einer Wasseroberfläche eine gemischte Schicht bilden. Wie die meisten nicht wassermischbaren Flüssigkeiten, benetzt auch das hier verwendete TMPTMA (Trimethylolpropantrimethacrylat) die Wasseroberfläche nicht, sondern bildet mikrometer- bis millimetergroße Linsen (Abbildung 2a). Andererseits bilden die hier verwendeten hydrophobisierten Kieselgelpartikel homogene Monoschichten auf einer Wasseroberfläche. Sowohl Elektronenmikroskopie-Aufnahmen übertragener Monoschichten (Abbildung 2b) als auch Lateraldruck-Flächen-Isothermen (Abbildung 2c) lassen eine nahezu dichte zweidimensionale Packung der Partikel erkennen, die literaturbeschriebenen Monoschichten aus Kolloiden^[19] ähnelt.

Wenn Mischungen aus der polymerisierbaren Flüssigkeit TMPTMA und den hydrophobisierten Kieselgelpartikeln auf eine Wasseroberfläche eingebracht werden, bildet sich die in Abbildung 1a skizzierte gemischte Monoschicht. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Aufnahmen der oberen und unteren Grenzfläche dieser Schicht zeigen, dass die Partikel

[*] Priv.-Doz. Dr. W. A. Goedel,† H. Xu
Organische und Makromolekulare Chemie, OC III
Universität Ulm
89069 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-50-22883
E-mail: werner.goedel@chemie.uni-ulm.de

[†] BASF Aktiengesellschaft
Polymerforschung, Polymerphysik
67056 Ludwigshafen (Deutschland)
Fax: (+49) 620-60-72660
E-mail: werner.goedel@basf-ag.de

[**] Wir danken M. Möller, B. Rieger, H. Auweter und R. Iden für die Unterstützung dieser Arbeiten, C. van Kats, J. Wijnhoven, A. Philipse und A. van Blaaderen (Utrecht Colloid Synthesis Facility, Van't Hoff Laboratory for Physical and Colloid Chemistry, Utrecht University, Niederlande) für die Bereitstellung der Kieselgelpartikel und wertvolle Hinweise und P. Walther für die Unterstützung bei der Elektronenmikroskopie. H.X. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Die Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 569 und des SPP 1052 gefördert.

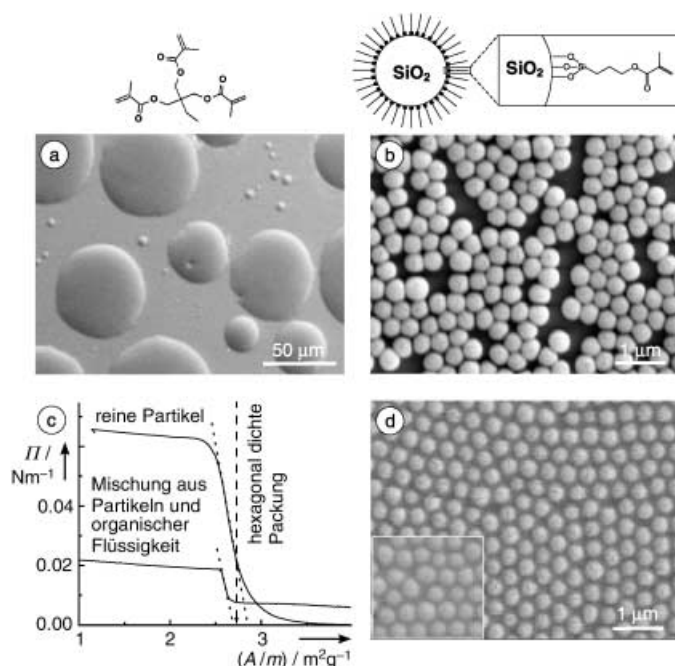


Abbildung 2. Partikelassistierte Benetzung. a) SEM-Aufnahme von Linsen aus der vernetzbaren Flüssigkeit TMPTMA. b) SEM-Aufnahme einer Monoschicht hydrophobisierter Kieselgelpartikel. c) Isothermen des Lateraldrucks (π) gegen Fläche/Masse (A/m) einer Monoschicht reiner Kolloide und einer gemischten Schicht aus Kolloiden und der vernetzbaren Flüssigkeit. d) SEM-Aufnahme der gemischten vernetzten Schicht (obere Grenzfläche); der Einschub zeigt die untere Grenzfläche der gleichen Schicht. Die Aufnahmen (a), (b) und (d) wurden nach Spreiten auf einer Wasseroberfläche, Photovernetzung und Übertragen auf ein Glimmerplättchen erhalten.

in einer kontinuierlichen Polymerschicht eingebettet sind und beide Grenzflächen durchbrechen (Abbildung 2d bzw. Einschub, aufgenommen nach Aushärtung der Flüssigkeit und Übertragung auf ein Glimmerplättchen). Aus dem Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 2b und d) und der Lateraldruck-Flächen-Isothermen lässt sich entnehmen, dass die Flüssigkeit sogar eine dichtere Packung der Partikel ermöglicht. Diese dichtere Packung könnte auf Kapillarkräfte zurückzuführen sein, wie sie z.B. im Kontext nasser Kolloidschichten auf festen Substraten diskutiert werden;^[20,21] ebenso ist es auch möglich, dass die Flüssigkeit es den Partikeln erleichtert, aneinander vorbeizugleiten und sich somit dichter zu packen.

Die hier verwendete polymerisierbare Flüssigkeit benetzt in Abwesenheit der Partikel die Wasseroberfläche nicht, sondern zieht sich zu kleinen Linsen zusammen. Es mag daher überraschen, dass sie in Mischung mit den Partikeln auf der Wasseroberfläche eine kontinuierliche Schicht bildet. Dieser Effekt kann jedoch damit erklärt werden, dass sich die Summe aller Grenzflächenenergien minimiert, wenn die Flüssigkeit die Partikel benetzt. Da dieses Phänomen an anderer Stelle ausführlicher betrachtet wurde,^[17,18] beschränken wir uns hier darauf, die gemischte Schicht zur Herstellung von porösen Membranen zu nutzen. Nach dem Aushärten der Flüssigkeit lassen sich die gemischten Schichten auf eine

Vielzahl unterschiedlicher fester Substrate – von glatten Glimmerplatten bis hin zu makroporösen Trägern und Elektronenmikroskopienetzchen – übertragen. Werden die Kieselgelpartikel durch Flusssäuredämpfe entweder vor oder nach der Übertragung entfernt, bleibt die polymere Matrix als poröse Membran zurück. Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer solchen dünnen, freitragenden Membran auf einem Elektronenmikroskopienetzchen sind in Abbildung 3a und b zu sehen. Das Elektronenmikroskopienetzchen mit 100 µm großen Öffnungen wurde vollständig mit der Membran bedeckt. In der Ansicht von oben kann man sogar durch die offenen Poren der Membran hindurch die Stege des Netzchens erkennen (siehe linke Seite von Abbildung 3b) – ein Indiz dafür, dass die Poren durch die Membran hindurchgehen. Die obere Seite der Membran sieht der unteren Seite sehr ähnlich, d. h., die Poren haben eine nahezu symmetrische Struktur. Diese ist auch auf den hochauflösenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 3c zu erkennen. Die daraus ersichtliche Membrandicke von ca. 150 nm ist noch deutlich geringer als die Porenweiten von 250 nm an der Membranoberfläche und von 300 nm im Zentrum der Membran. Weitere Bildanalyse transmissionselektronischer Aufnahmen ergibt eine Dichte der Poren von 9×10^8 Poren cm^{-2} , eine Porengröße von 300 nm und eine Standardabweichung der Porengröße von 6 %. Die Porengröße und Größenverteilung entspricht der Größe der als Template verwendeten Kolloide. Es ist daher zu erwarten, dass sich die Porengröße durch eine Variation der Teilchengröße einstellen lässt.

Das hier vorgestellte Verfahren beruht auf der Eigenschaft von Partikeln, die Benetzung einer Wasseroberfläche durch eine organische Flüssigkeit und die Bildung einer

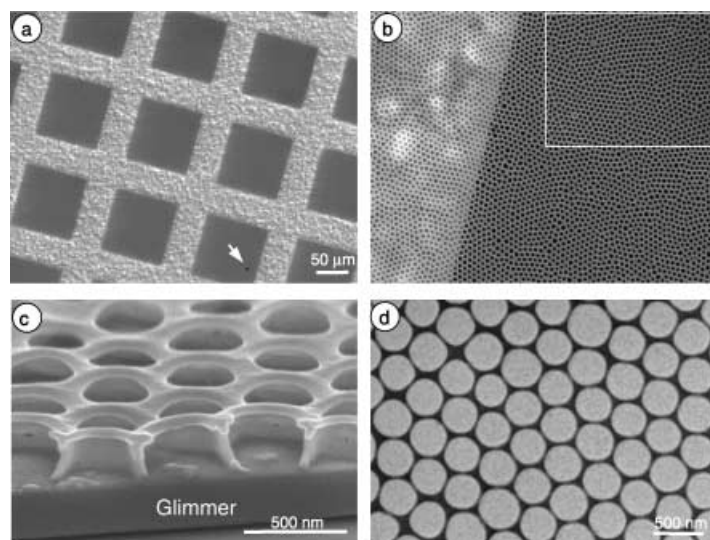


Abbildung 3. Poröse Membranen. a, b) SEM-Aufnahmen dünner freitragender poröser Membranen, aufgezogen auf ein Elektronenmikroskopienetzchen mit 100 µm weiten Fenstern. Die kleine Beschädigung in (a) (weißer Pfeil) verdeutlicht den Unterschied zwischen einem überdeckten und einem nichtüberdeckten Bereich. Der Einschub in (b) ist eine Ansicht der gleichen Membran von der Unterseite. c) Hochauflösende SEM-Aufnahmen in Seitenansicht von einer porösen Membran auf einem Glimmerplättchen. d) Transmissionselektronische Aufnahme einer freitragenden porösen Membran.

gemischten Schicht herbeiführen können. Die resultierende poröse Membran weist in Bezug auf Einheitlichkeit und Dichte der Poren ausgezeichnete Eigenschaften auf – vergleichbar mit porösen Materialien, die durch Abformen von dreidimensionalen Kolloidkristallen erhalten wurden.^[22–24] Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die einfache Handhabung der Membranen und ihre Übertragbarkeit auf nahezu beliebige Substrate. Die Membran ist dünn, aber dennoch hinreichend robust, um sich freitragend über poröse Substrate spannen zu lassen. Eine Vielzahl von Verwendungsmöglichkeiten ist denkbar: als Träger für die Elektronenmikroskopie biologischer Moleküle, als Masken und Matrices für die Nanotechnologie und als Trennschicht in asymmetrischen Filtrationsmembranen für Ultrafiltration und Sterilfiltration. Die Fläche der Membran wird nur durch die Größe der verwendeten Wasseroberfläche begrenzt und kann bei Verwendung eines kontinuierlichen Verfahrens im Prinzip unbegrenzt sein. Das Verfahren ist einfach, schnell und hat Potenzial für eine Produktion im größeren Umfang.

Experimentelles

Die photovernetzbar Flüssigkeit TMPTMA (Aldrich) wurde durch Hindurchleiten durch eine mit Aluminiumoxid gefüllte Säule vom Inhibitor befreit und mit 3–5 Gew.-% des Photoinitiators Benzoinisobutylether (Aldrich) versetzt. Kieselgelpartikel (mittlerer Durchmesser 320 nm, Polydispersität 6 %, hydrophobiert durch Behandlung mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan^[25]) wurden von der Utrecht Colloid Synthesis Facility, Utrecht, Niederlande, bezogen. Mischungen aus der photovernetzbar Flüssigkeit und/oder den Kieselgelpartikeln mit Chloroform und Ethanol (die Lösungen enthielten 20 % Ethanol und ca. 1 Gew.-% Kieselgel und TMPTMA) wurden auf einen mit Wasser gefüllten Langmuir-Trog aufgebracht (Trog und Lampe waren identisch mit den in Lit. [26] verwendeten Geräten). Nach Verdunsten des Lösungsmittels und einer lateralen Kompression bis zu einem Lateraldruck von $15\text{--}20 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ wurde die Schicht durch Belichten mit UV-A-Licht vernetzt und auf feste Substrate wie Elektronenmikroskopienetzchen oder Glimmerplättchen im horizontalen Verfahren^[27] übertragen. Durch Einwirkung von Flusssäuredämpfen wurden die Partikel innerhalb von 1–3 Minuten zersetzt. SEM-Aufnahmen der Membranen wurden mit einem Zeiss-DSM-962- (Zeiss, Deutschland) oder mit einem Hitachi-S-5200-Mikroskop (Hitachi, Japan) aufgenommen. Transmissionselektronenmikroskopie wurde mit einem EM 400T (Philips, Niederlande) durchgeführt.

Eingegangen am 18. März 2003 [Z51427]

Stichwörter: Mesoskopische Strukturen · Partikelassistierte Benetzung · Polymere · Poröse Membranen · Templatsynthesen

- [6] V. Z.-H. Chan, J. Hoffman, V. Y. Lee, H. Iatrou, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, R. D. Miller, E. L. Tomas, *Science* **1999**, 286, 1716–1719.
- [7] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Krieger, Florida, **1984**.
- [8] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712.
- [9] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1681–1701.
- [10] O. D. Velev, A. M. Lenhoff, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 56–63.
- [11] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1997**, 389, 447–448.
- [12] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, 281, 538–540.
- [13] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, 281, 802–804.
- [14] P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11 630–11 637.
- [15] S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science* **1999**, 283, 963–965.
- [16] H. Xu, W. A. Goedel, *Langmuir* **2002**, 18, 2363–2367.
- [17] H. Xu, W. A. Goedel, *Langmuir* **2003**, 19, 4950–4952.
- [18] W. A. Goedel, *Europhys. Lett.* **2003**, 42(4), 607–613.
- [19] K. U. Fulda, B. Tieke, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 288–290.
- [20] P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 383–401.
- [21] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir* **1992**, 8, 3183–3190.
- [22] S. H. Park, Y. N. Xia, *Langmuir* **1999**, 15, 266–273.
- [23] S. H. Park, Y. N. Xia, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1745–1747.
- [24] S. I. Matsushita, T. Miwa, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Langmuir* **1998**, 14, 6441–6447.
- [25] A. P. Philipse, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 128, 121–136.
- [26] W. A. Goedel, R. Heger, *Langmuir* **1998**, 14, 3470–3474.
- [27] T. Araki, S. I. Oinuma, K. Iriyama, *Langmuir* **1991**, 7, 738–744.

- [1] T. A. Desai, D. Hansford, M. Ferrari, *J. Membr. Sci.* **1999**, 159, 221–231.
- [2] F. A. Lim, M. Sun, *Science* **1980**, 210, 908–910.
- [3] M. Yoshida, M. Asano, T. Suwa, N. Reber, R. Spohr, R. Kataikai, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 757–758.
- [4] R. J. Tonucci, B. L. Justus, A. J. Campillo, C. E. Ford, *Science* **1992**, 258, 783–785.
- [5] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, C. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science* **2000**, 290, 2126–2129.