

Von fluidischer Selbstorganisation zu hierarchischen Strukturen – superhydrophobe, flexible Grenzflächen

Ulrich Jonas* und Maria Vamvakaki

Flexible Grenzflächen · Janus-Partikel · Selbstorganisation · Strukturhierarchie · Superhydrophobie

Im Laufe der Menschheitsgeschichte diente der lebende Organismus immer wieder als Inspirationsquelle für technische Entwicklungen in Form bioinspirierter und biomimetischer Materialien und Maschinen.^[1] Eine besondere Herausforderung für die Nachahmung in künstlichen Systemen war die Fähigkeit von Organismen, sich ausgehend von kleineren Komponenten in Form einer komplexen Hierarchie von strukturellen Ebenen mit einem faszinierenden Reichtum an Funktionalität zu organisieren. Seit geraumer Zeit untersuchen Chemiker die Selbstorganisation von molekularen Einheiten zu größeren, definierten supramolekularen Strukturen durch das so genannte Bottom-Up-Verfahren.^[2] Nach und nach wurden die kleinen molekularen Bausteine im fluidischen Selbstorganisationsprozess hin zu größeren Einheiten weit in den kolloidalen Bereich hinein erweitert, wobei die Dimensionen der einzelnen Komponenten von Nanometern bis zu vielen Mikrometern reichen.^[3] Die Luft/Wasser-Grenzfläche mit ihrer hohen Oberflächenspannung etablierte sich in den Forschungslabors als ein besonders effizientes Hilfsmittel im Aggregationsprozess, da die Kapillarkräfte zwischen den schwimmenden Objekten einige Millimeter überspannen und so die Selbstorganisation makroskopischer Objekte ermöglichen.^[4] Durch geschicktes Design ließen sich sogar zentimetergroße Bausteine mit definierten Formen und chemischen Oberflächenmustern, die die Benetzung an der Kontaktlinie zwischen den schwimmenden Objekten und der Wasseroberfläche kontrollieren, in Form raffinierter Überstrukturen organisieren.

Auch die Steuerung der Benetzung von Wassertropfen an festen Oberflächen steht schon lange im Mittelpunkt wissenschaftlicher Forschung; Ziel dabei ist es, den wasserabstoßenden und selbstreinigenden Effekt der Lotuspflanze auf technische Anwendungen zu übertragen, z. B. auf selbstreinigende Fenster und Farbanstriche. Aus der Forschung an superhydrophoben Oberflächen konnte geschlossen werden, dass sowohl die Oberflächenmorphologie als auch die Ober-

flächenchemie grundlegende Voraussetzungen für das extreme Benetzungsverhalten sind, wie durch die Wenzel- und Cassie-Baxter-Theorien beschrieben.^[5]

Ein aufschlussreicher Bericht von Kim et al. vereint nun die beiden Aspekte der Selbstorganisation und Superhydrophobie in einer leistungsstarken und gleichsam praktischen Strategie zur Herstellung von flexiblen Partikelschichten an der Luft/Wasser-Grenzfläche, die auf der einen Seite stark an das Wasser gebunden sind, während die andere Seite (zur Luft hin) Wasser meidet.^[6]

Die Schlüsselkomponenten ihres Systems sind so genannte Janus-Partikel mit zwei unterschiedlichen Seiten – die eine wird zum Wasser hingezogen, während die andere Hälfte der Kugel Wasser stark abstoßt (Abbildung 1, Mitte). Diese Janus-Partikel haben eine ausgeklügelte, anisotrope Architektur mit hierarchischen Strukturelementen von kleinen Löchern und nadelartigen Spitzen in Kombination mit hydrophoben Oberflächengruppen auf der wasserabweisenden Hemisphäre (Abbildung 1B und Abbildung 2), während die hydrophile Seite nur die kleinen Löcher aufweist, die von glattem und hydrophilem Oberflächenmaterial umgeben sind

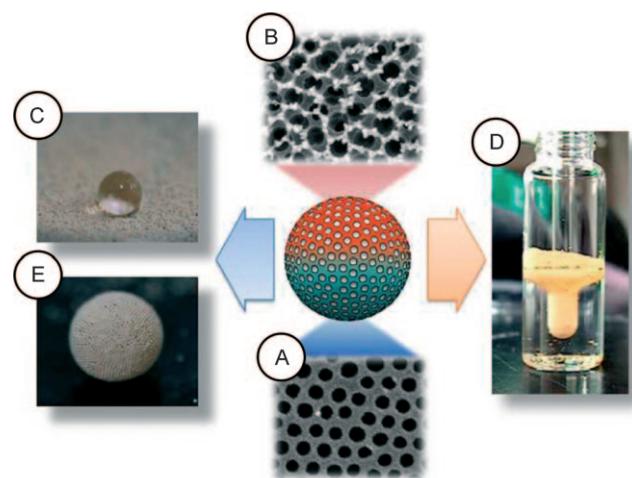


Abbildung 1. Janus-Partikel (Mitte) mit hydrophiler Seite in Blau und hydrophober Seite in Rot. Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahme A) der hydrophilen und B) der superhydrophoben Oberflächentopographie; C) auf einer schwimmenden Janus-Partikelmonoschicht ruhender Wassertropfen; D) Deformation der Partikelschicht durch einen Glasstab; E) mit einer Janus-Partikelmonoschicht umhüllte Wassertropfen.

[*] U. Jonas, M. Vamvakaki

Bio-Organic Materials Chemistry Laboratory (BOMCLab)
Institute of Electronic Structure & Laser (IESL)
Foundation for Research and Technology—Hellas (FORTH)
Nikolaou Plastira 100, Vassilika Vouton
71110 Heraklion, Kreta (Griechenland)
Fax: (+30) 2810-39-1876
E-Mail: ujonas@iesl.forth.gr
Homepage: <http://www.iesl.forth.gr>

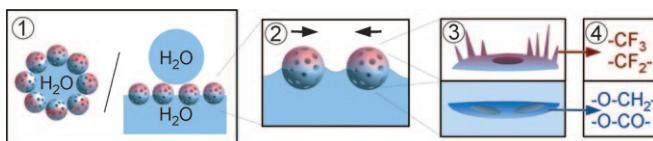


Abbildung 2. Strukturhierarchie: 1) Janus-Partikel an der Luft/Wasser-Grenzfläche; 2) Kapillarkräfte zwischen den Janus-Partikeln; 3) duale Oberflächenrauigkeit mit Spalten (rot) und Löchern (blau) an der hydrophoben Hemisphäre (rot) und flachen Bereichen (blau) zwischen den Löchern auf der hydrophilen Seite (blau); 4) hydrophobe Fluorkohlenstoffgruppen (rot) und hydrophile Ether/Ester-Funktionen (blau) an der Oberfläche.

(Abbildung 1A und Abbildung 2). Wenn diese nur 80 μm durchmessenden Kugeln auf die Luft/Wasser-Grenzfläche gegeben werden, aggregieren sie zu einem kompakten Partikelfilm, angetrieben durch die attraktiven Kapillarkräfte zwischen den Partikeln (Abbildung 2, (2)). Die Oberseite dieser flexiblen, aber dennoch robusten Schicht ist so wasserabweisend, dass ein kleiner darauf aufgebrachter Wassertropfen als Kugel auf der schwimmenden Partikelschicht ruht (Abbildung 1C). Wird ein Glasstab durch die Partikelschicht gestoßen, umhüllt die Schicht den eingetauchten Teil des Stabes mit einem kompakten Film und trennt effizient das Glas von der wässrigen Phase (Abbildung 1D). Beim Austauchen bildet sich die Partikelschicht an der Luft/Wasser-Grenzfläche zurück, und der Glasstab wird wieder in seinem ursprünglichen Zustand erhalten. Die flexible Partikelschicht ist sogar so robust, dass ein ganzer Wassertropfen mit einer kompakten Partikelhülle umschlossen werden kann und sich dann als „Wassermurmel“ ohne Zerstörung mit einer Pinzette transportieren lässt (Abbildung 1E). Da diese Janus-Partikel zudem magnetisch sind, können sowohl die schwimmende Partikelschicht als auch die Wassermurmeln durch einen Magneten bewegt werden.

Eine raffinierte Folge von Prozessschritten wurde von den Autoren^[6] für die Herstellung dieser Mikrokugeln entwickelt: Eine Dispersion von 250-nm-Siliciumoxidpartikeln und magnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln in einer polymerisierbaren Ölphase wird durch eine Kapillare in eine Wasserphase extrudiert, wobei sich Emulsionstropfen von etwa 80 μm Durchmesser bilden. Innerhalb der ersten Minuten sammeln sich die hydrophilen Siliciumoxidpartikeln in den Öltropfen an der Öl/Wasser-Grenzfläche und bilden einen durch feste Partikel stabilisierten Öltropfen, bekannt als Pickering-Emulsion. Durch nachfolgende UV-Bestrahlung wird die Ölphase photopolymerisiert und dadurch in eine harte Kugel umgewandelt, die mit Siliciumoxidpartikeln umhüllt ist. Anschließend werden die Siliciumoxidpartikeln an der Oberfläche der Polymerkugel aufgelöst, wodurch Hohlräume an der Polymer/Wasser-Grenzfläche entstehen (Abbildung 1A). Schließlich wird eine Seite der löschrigen Polymerkugeln selektiv einer reaktiven Ionenätzung mit SF₆ ausgesetzt, um die nadelartige Topographie in den Bereichen zwischen den Hohlräumen zu generieren und das hydrophile Polymer in eine hydrophobe Oberflächenbeschichtung mit Fluorgruppen umzuwandeln (Abbildung 1B). Zu diesem Zweck wird eine Monoschicht der löschrigen Kugeln auf einem Silikonfilm abgeschieden, an dem die Polymerpartikel fest genug haften,

um ein Rollen oder Ablösen während der Einwirkung des gerichteten Flusses der reaktiven Ionen zu verhindern. Diese Prozedur garantiert präzise Hydrophobisierung und topographisches Ätzen nur einer Hemisphäre der Polymerpartikel, während die andere Seite ihren hydrophilen Charakter beibehält.

Die erstaunlichen Eigenschaften dieser Janus-Partikel, die eine eher einfache Kugelgeometrie haben, an der Luft/Wasser-Grenzfläche verdeutlichen das Potenzial der Kombination von komplexer struktureller Hierarchie mit chemischer Vielfalt (Abbildung 2). Das zugrunde liegende Merkmal der Superhydrophobie, mit ihrem Potenzial für die Bildung selbstreinigender, ablagerungsresistenter und nichthafender Oberflächen, gab Anlass für intensive Forschungen zur Entwicklung von Oberflächen mit dualer Rauigkeit sowohl im Mikro- als auch im Nanometerbereich, gefolgt von geeigneter chemischer Modifizierung mit Materialien niedriger Oberflächenenergie. Kim et al. implementierten dieses Konzept geschickt in ihrem Fabrikationschema der Janus-Partikel. Aufgrund ihrer anisotropen Oberflächeneigenschaften, die neben Größe und Form zusätzliche Designparameter sind, wurden Janus-Partikel eingehend untersucht und als Bausteine für hierarchische, selbstorganisierte Superstrukturen erwogen.^[7] Viele Herstellungsmethoden wurden für Janus-Partikel entwickelt, darunter 1) Adsorption einer Partikelmonoschicht und selektives Abschatten der einen Hemisphäre, 2) Stempeln einer Hemisphäre, 3) Immobilisierung an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen (wie in Pickering-Emulsionen) und seitenselektive Modifizierung, 4) Phasentrennung von unmischbaren Phasen in kleinen Partikeln, 5) Elektro-Jetting eines Zwei-Phasen-Systems in Form von Partikeln sowie 6) mikrofluidische Fabrikation mit Photopolymerisation. Speziell für die letztgenannte Methode konnte demonstriert werden, dass sie die Herstellung von komplexen Partikelarchitekturen mit komplizierten Formen wie auch chemischer Kompartimentierung ermöglicht und sich darüber hinaus hervorragend vom Labormaßstab auf Großanlagen übertragen lassen sollte.^[8]

Zusammenfassend sind Janus-Partikel wie die von Kim et al. vorgestellten sehr vielversprechend für eine Reihe von Anwendungen im Bereich der Wirkstoff-Freisetzung, Katalyse, Materialwissenschaften, Oberflächentechnik und Mikroelektronik. Eine ihrer einzigartigen Eigenschaften ist ihre Fähigkeit zur Selbstorganisation zu faszinierenden hierarchischen Aggregaten unter Bildung komplexer Superstrukturen, wenn sie in Medien dispergiert werden, die nur für eine der Hemisphären selektiv sind. Diese kleinen superhydrophoben Objekte haben ein großes Potenzial für die Herstellung großenabhängiger semipermeabler Membranen entlang der Grenzflächen zwischen unmischbaren Flüssigkeiten, als Bojen für auf Wasser schwimmende Mikromaschinen und für superhydrophobe Beschichtungen, speziell im Zusammenhang mit regen- und tränenfestem Make-up. Zudem bietet ihre hierarchische Organisation an den Grenzflächen von unmischbaren Polymerblends gute Möglichkeiten zur Mischungsstabilisierung.

Eingegangen am 12. März 2010
Online veröffentlicht am 27. Mai 2010

-
- [1] C. Sanchez, H. Arribart, M. M. G. Guille, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 277–288.
- [2] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn (Hrsg. : *Comprehensive Supramolecular Chemistry*), Pergamon, New York, **1996**; J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151–160.
- [3] G. M. Whitesides, M. Boncheva, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4769–4774.
- [4] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Langmuir* **1994**, *10*, 23–36; K. Hosokawa, I. Shimoyama, H. Miura, *Sens. Actuators A* **1996**, *57*, 117–125; N. Bowden, A. Terfort, J. Carbeck, G. M. Whitesides, *Science* **1997**, *276*, 233–235.
- [5] X. M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1350–1368; M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 270–280; A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 31–41.
- [6] S.-H. Kim, S. Y. Lee, S.-M. Yang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2589–2592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2535–2538.
- [7] A. Perro, S. Reculusa, S. Ravaine, E. B. Bourgeat-Lami, E. Duquet, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3745–3760; A. Walther, A. H. E. Muller, *Soft Matter* **2008**, *4*, 663–668; F. Wurm, A. F. M. Kilbinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8564–8574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8412–8421.
- [8] Z. H. Nie, W. Li, M. Seo, S. Q. Xu, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9408–9412; D. Dendukuri, D. C. Pregibon, J. Collins, T. A. Hatton, P. S. Doyle, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 365–369; K. W. Bong, K. T. Bong, D. C. Pregibon, P. S. Doyle, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 91–94; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 87–90.
-