

## **Bericht zur Max-Buchner-Forschungsarbeit**

### **„Schaltbare Benetzbarkeit von Oberflächen zur dynamischen Beeinflussung des Stofftransports“ (MBFSt-Kennziffer: 3820)**

Prof. Dr. Dirk Ziegenbalg, Institut für Chemieingenieurwesen, Universität Ulm

#### **1. Aufgabenstellung und Zielsetzung**

Im Rahmen dieses Vorhabens sollte die Möglichkeiten zur Beeinflussung des Stofftransports an Oberflächen durch Bestrahlung mit Licht zur Beeinflussung von Reaktionen untersucht werden. Dazu sollten zunächst mit TiO<sub>2</sub> beschichtete Bauteile gefertigt werden. Eine Bestrahlung mittels Lichts sollte zu einer gezielten Veränderung der Benetzbarkeit der Oberfläche führen, wodurch Stofftransportprozesse gesteuert werden sollten. Auf diese Weise sollte die Verfügbarkeit von Reaktanten zu kontrolliert werden.<sup>[1]</sup>

#### **2. Durchgeführter Arbeitsplan**

Die Arbeiten begannen zunächst mit der Etablierung eines Verfahrens zur Beschichtung von polymerbasierten Probekörpern mit TiO<sub>2</sub>. Um die Reproduzierbarkeit der Beschichtung zu erhöhen, wurde ein Versuchsaufbau zum automatisierten Eintauchen der Bauteile in die Beschichtungslösung entwickelt. Die Schaltbarkeit der Benetzbarkeit der beschichteten Bauteile wurde für unterschiedliche Herstellungsbedingungen mittels Kontaktwinkelmessungen überprüft. Dabei wurde auch die Geschwindigkeit der Kontaktwinkeländerung bestimmt. Schließlich wurde die Möglichkeit der Steuerung der Benetzbarkeit zur Beeinflussung der Sauerstoffverfügbarkeit für die Photooxygenierung von  $\alpha$ -Terpinen als Benchmarkreaktion untersucht.

#### **3. Ergebnisse**

Im Laufe der Arbeiten wurde ein automatischer Dip-Coater entwickelt, mit dem Bauteile reproduzierbar mit TiO<sub>2</sub> beschichtet werden können. Neben 3D-gedruckten Bauteilen wurden *TinkerForge* Komponenten für Steuerung und Bewegung der Aufhängung verwendet (s. Abbildung 1). Die Beschichtung erfolgte in Anlehnung an die von Chagas und Weibel publizierte Tauchbeschichtung mittels einer 130 °C heißen TiO<sub>2</sub>/Toluol-Suspension.<sup>[2]</sup> Erste Machbarkeitsstudien wurden mit quadratischen Probekörpern aus Polypolylen (PP) durchgeführt. In Abhängigkeit vom Lieferanten sowie der Eintauchdauer und -häufigkeit wurden Kontaktwinkel bestimmt, die bis zu 40° über den Kontaktwinkeln der Bauteile ohne Beschichtung lagen. Bei Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) verringerte sich der Kontaktwinkel signifikant von rund 140° auf 46° bzw. 59°, so dass die Benetzbarkeit von hydrophob zu hydrophil wechselte (s. Tabelle 1). Die Verringerung des Kontaktwinkels konnte durch Temperaturbehandlung rückgängig gemacht werden. Allerdings verringerte sich der Kontaktwinkel nach dieser Behandlung nicht mehr im gleichen Maß wie nach der initialen Bestrahlung (s. Abbildung 2).

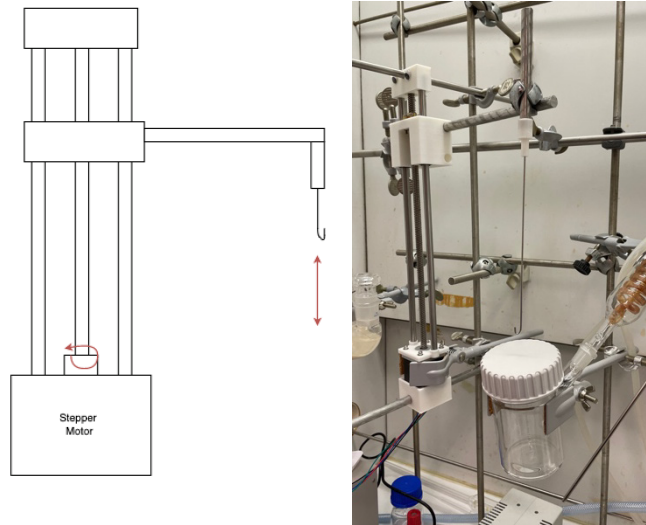


Abbildung 2: Links: Schema des Dip-Coater Aufbaus. Rechts: Foto des Dip-Coater Aufbaus.

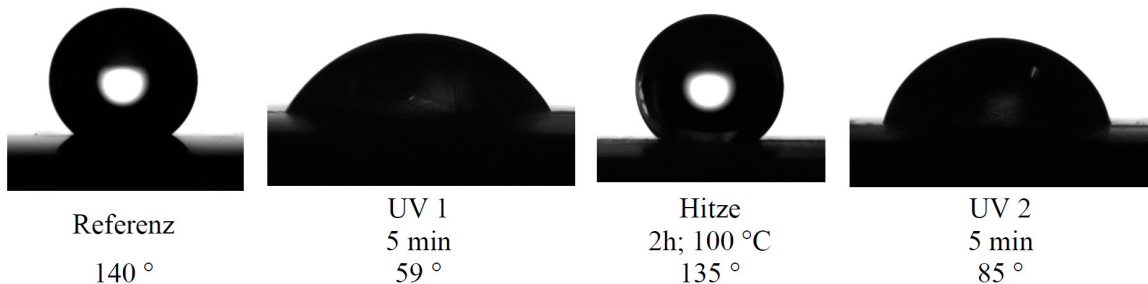


Abbildung 1: Fotos und gemessene Kontaktwinkel für die beschichtete Probe 2 von Merk & Partner nach Behandlung mit Hitze und UV-Strahlung

Tabelle 1: Ergebnisse der Machbarkeitsstudie zur Schaltbarkeit der Benetzbarkeit unter Bestrahlung.

Probe	Parameter	Material	Ausgangskontaktwinkel/°	Kontaktwinkel nach 5 min Bestrahlung/°
Referenz		Merk & Partner	99	-
Beschichtet 1	1 x 5 s	Merk & Partner	140	46
Beschichtet 2	2 x 5 s	Merk & Partner	138	59

Im nächsten Schritt wurde die Beschichtung von porösem Polyethylen (HDPE; 10 µm Porengröße) untersucht, welches später in der Benchmarkreaktion eingesetzt werden sollte. Aufgrund des Materialwechsels sowie der Porosität der Proben wurden für das Referenzmaterial ohne Beschichtung größere Kontaktwinkel (113°) bestimmt als bei den PP Proben. Abbildung 3 gibt eine Übersicht über die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von den Beschichtungsparametern. Die Ergebnisse zeigen, dass die Eintauchdauer einen wesentlichen Einfluss auf den Kontaktwinkel hat, während die Anzahl der Eintauchintervalle einen geringeren Einfluss hat. Lichtmikroskopische Aufnahmen (s. Abbildung 4) zeigen, dass TiO<sub>2</sub>-Partikel in den Poren der Proben eingelagert werden, wodurch sich die Oberflächeneigenschaften ändern.

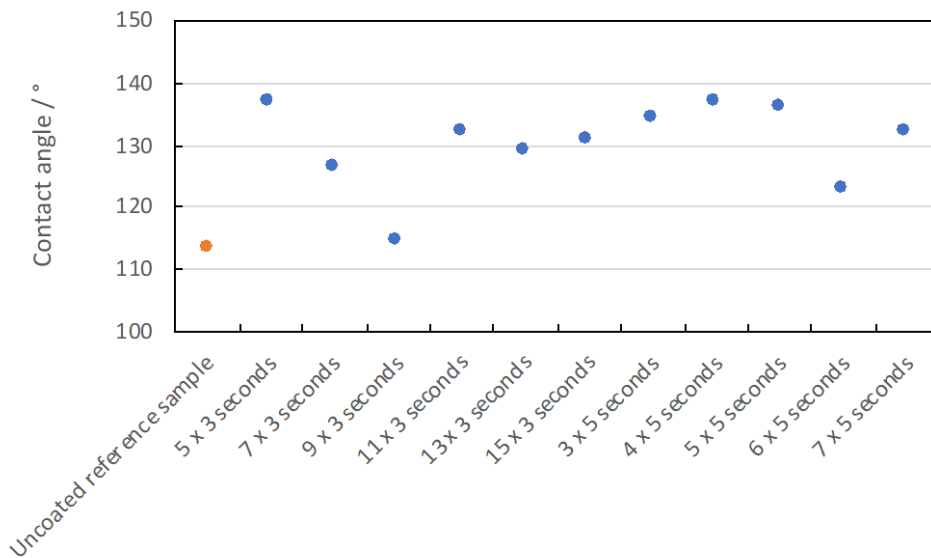


Abbildung 4: Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Anzahl der Eintauchintervallen und der Eintauchdauer.

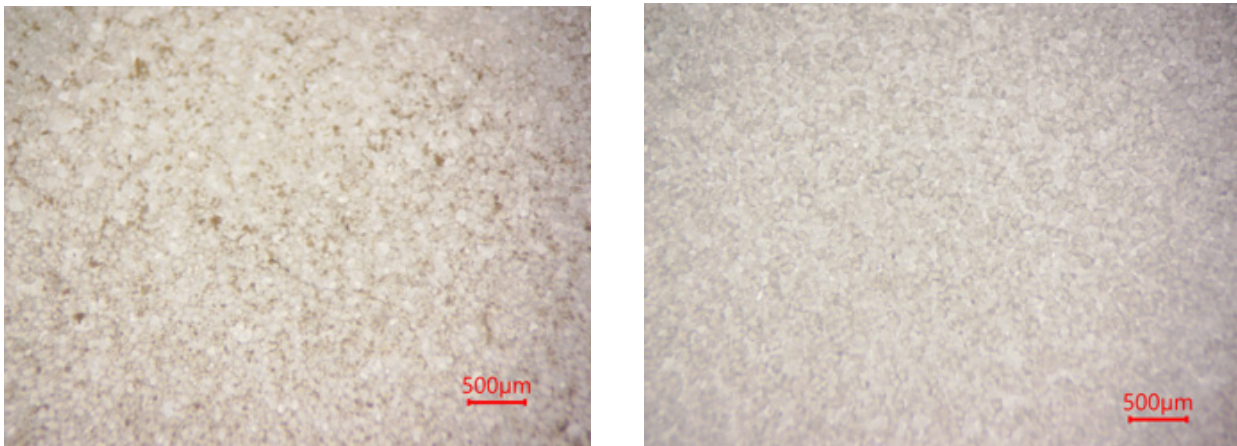


Abbildung 3: Lichtmikroskopische Bilder einer beschichteten Probe (3 × 5 Sekunden, links) und einer unbeschichteten Referenzprobe (rechts).

Untersuchungen zur Kinetik der Kontaktwinkeländerungen zeigten, dass unter Bestrahlung nach etwa 15 Minuten die Änderung des Kontaktwinkels weitestgehend abgeschlossen ist (Abbildung 5). Im Anschluss treten nur noch geringere Änderungen des Kontaktwinkels auf. Die Reversibilität der Kontaktwinkeländerung ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Veränderung der Oberflächeneigenschaften ist demnach unter Bestrahlung wesentlich schneller als bei der thermischen Behandlung zur Regeneration des Ausgangszustands.

Für die Versuche zur Photooxygenierung von  $\alpha$ -Terpinen wurde eine Versuchsanlage aufgebaut, bei der der für die Reaktion notwendige Sauerstoff über eine beschichtete HDPE-Membran mit der Reaktionslösung in Kontakt gebracht wurde (s. Abbildung 7 a und b). Durch Bestrahlung der Membran mittels einer UV-LED sollte die Verfügbarkeit von Sauerstoff in der Lösung verändert werden. Die eigentliche Reaktion wurde dabei durch Bestrahlung mit rotem Licht ausgelöst, wodurch durch Anregung des als Photosensibilisator verwendeten Methylenblaus Singulett-Sauerstoff gebildet wurde. Dieser

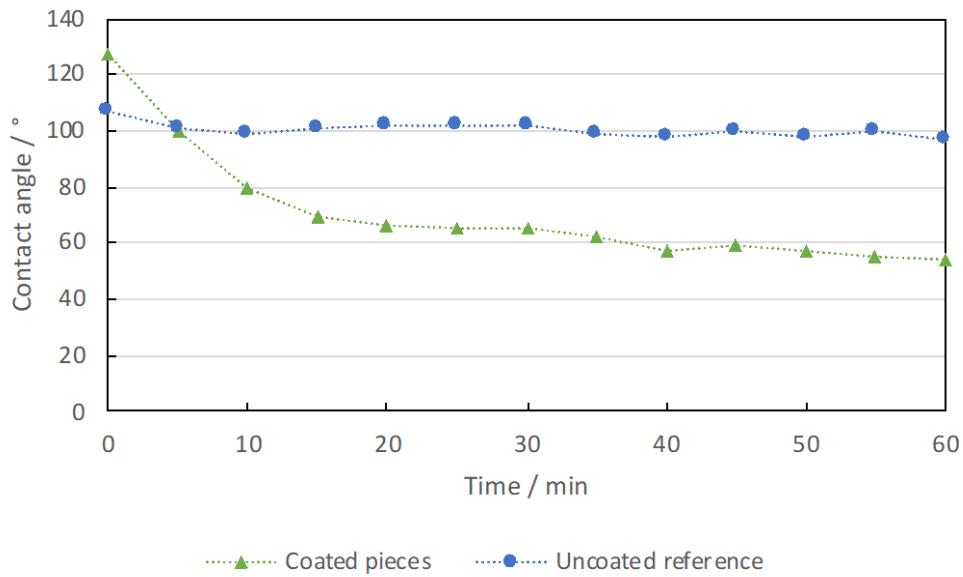


Abbildung 5: Kinetik der Kontaktwinkeländerung.

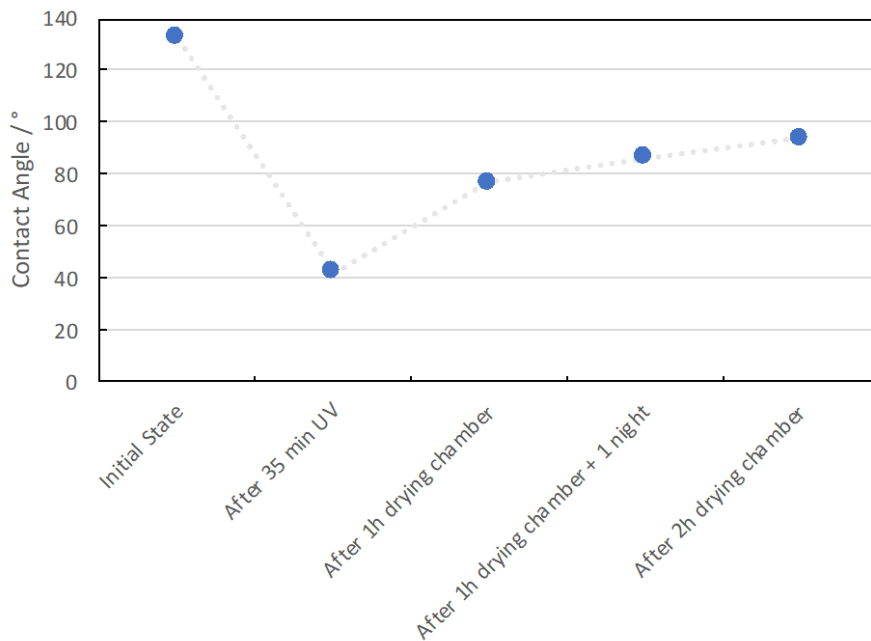


Abbildung 6: Reversibilität der Kontaktwinkeländerung.

Singulett-Sauerstoff reagierte anschließend mit dem in der Reaktionslösung vorhandenen  $\alpha$ -Terpinen. Der zeitliche Umsatz von  $\alpha$ -Terpinen in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen ist in Abbildung 7 c dargestellt. Die Versuche zeigen, dass die Reaktion bei Bestrahlung der Membran langsamer verläuft. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit der Veränderung der Oberflächeneigenschaften. Durch Bestrahlung wird die Membran hydrophiler, wodurch die Durchlässigkeit für den hydrophoben Sauerstoff erschwert und damit die Verfügbarkeit von Sauerstoff in der Reaktionslösung reduziert wird. Als Konsequenz sinkt die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit.

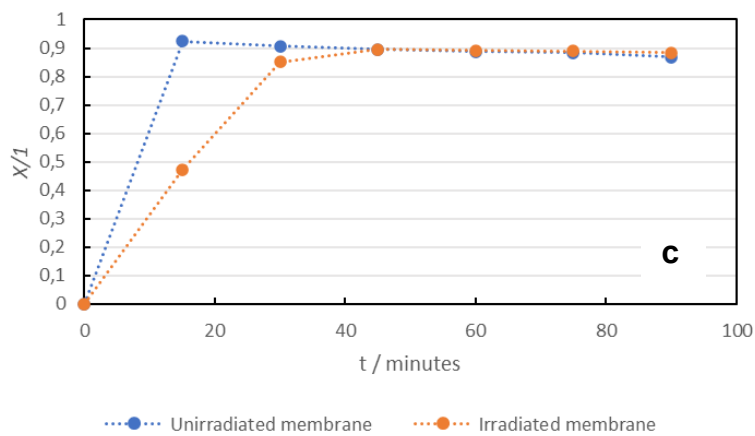
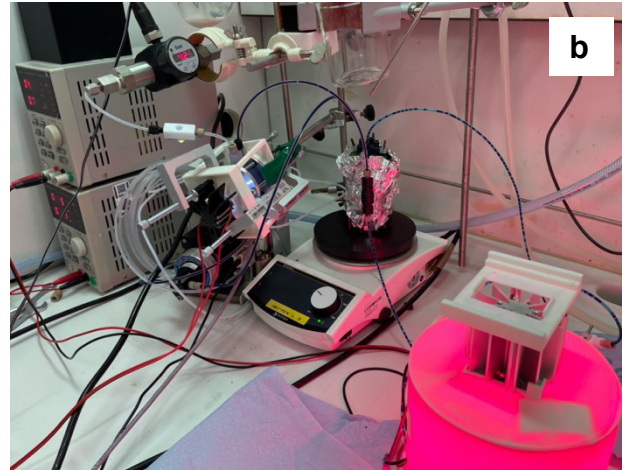
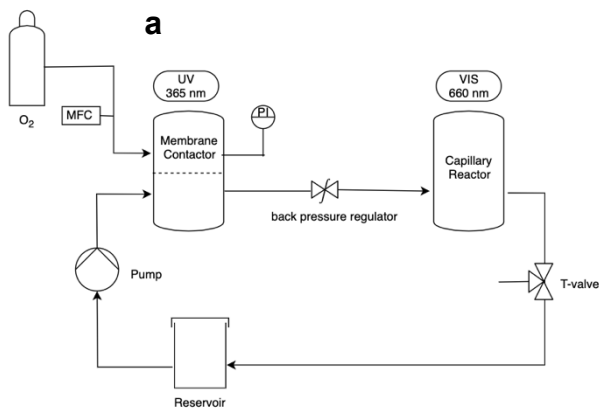


Abbildung 7: a: Fließbild der Versuchsanlage. b: Foto des Versuchsaufbaus. c: Zeitlicher Umsatzverlauf der Photooxygenierung von  $\alpha$ -Terpinen.

#### 4. Fazit

Im Rahmen des Vorhabens konnten polymerbasierte, poröse Bauteile erfolgreich mit  $\text{TiO}_2$  beschichtet werden. Die Benetzbarkeit der Bauteile konnte nach der Beschichtung durch Bestrahlung mit Licht verändert werden. Erste Machbarkeitsstudien zeigen, dass die Verfügbarkeit eines gasförmigen Reaktanten durch die Veränderung der Benetzbarkeit gesteuert werden kann. Diese Ergebnisse bestätigen die initiale Arbeitshypothese, dass photoschaltbare Oberflächen für die kontaktlose Steuerung von gas-flüssig-Reaktionen eingesetzt werden können. In zukünftigen Arbeiten soll deshalb das Potential dieses Konzeptes weiter exploriert werden.

#### 5. Literatur

- [1] Zhang, Zhang, Cui, in *2011 16th Int. Solid-State Sensors, Actuators Microsystems Conf.*, IEEE, **2011**, pp. 306–309.
- [2] Chagas, Weibel, *Polym. Bull.* **2017**, *74*, 1965–1978.