

KLEBSTOFFENTWICKLUNG AUS DEM MOLEKULAREN BAUKASTEN

Phänomen der Adhäsion entschlüsselt

Stabile industrielle Kleb- und Beschichtungstechnik erfordert ein delikates Zusammenspiel einer Vielzahl physikalischer und chemischer Prozesse. Auch wenn Formulierungstechnik heute auf einem großen Erfahrungsschatz beruht, werden die zugrundeliegenden molekularen Wechselwirkungen bisher kaum verstanden. Durch den rasenden Fortschritt in den nanoskalierten und molekularen Grundlagenwissenschaften ist es nun erstmals möglich, ein Konzept zu formulieren, welches mittelfristig auch ein molekulares Design von Klebstoffen und Haftung ermöglicht.

THOMAS UTZIG, PHILIPP STOCK,
SANGEETHA RAMAN UND MARKUS VALTNER

Auf makroskopischen Längenskalen benetzt ein Adhäsiv eine zu klebende Oberfläche, Kontaminationen werden verdrängt, der Klebstoff selbst durchläuft einen Strukturbildungsprozess und an der Grenzfläche entsteht Haftung. Mikroskopisch involvieren diese Prozesse Milliarden einzelner Moleküle, deren Wechselwirkungen untereinander und mit der zu klebenden Oberfläche, die Struktur und die Haftkraft einer Klebung bestimmen. Interessanterweise sind die zugrundeliegenden Wechselwirkungsmechanismen sowie eine umfassende thermodynamische und kinetische Beschreibung der oben genannten Prozesse auf molekularer Ebene weitestgehend bekannt. Der fehlende Baustein, der zu einer wissenschaftlichen Klebstoffentwicklung führt, ergibt sich aus der Fragestellung, wie Adhäsion und Adhäsionskraft mit der Anzahl der interagierenden Moleküle skaliert. Im Folgenden soll der aktuelle Forschungsstand im Bezug auf die Adhäsion und Adhäsionskraft einzelner Moleküle kurz beschrieben werden. Da-

rauf aufbauend wird ein experimentelles Modellsystem vorgestellt, mit dem es gelungen ist, die auf molekularer Ebene gewonnenen Erkenntnisse erstmalig mit Werten zu vergleichen, welche aus der adhäsiven Wechselwirkung von mehr als 10 Millionen Molekülen hervorgehen. Die gewonnenen Erkenntnisse können als erster Schritt in Richtung eines umfassenden Verständnisses der Skalierbarkeit und als Bausteine für ein umfassendes Designkonzept von adhäsiven Bindungen verstanden werden.

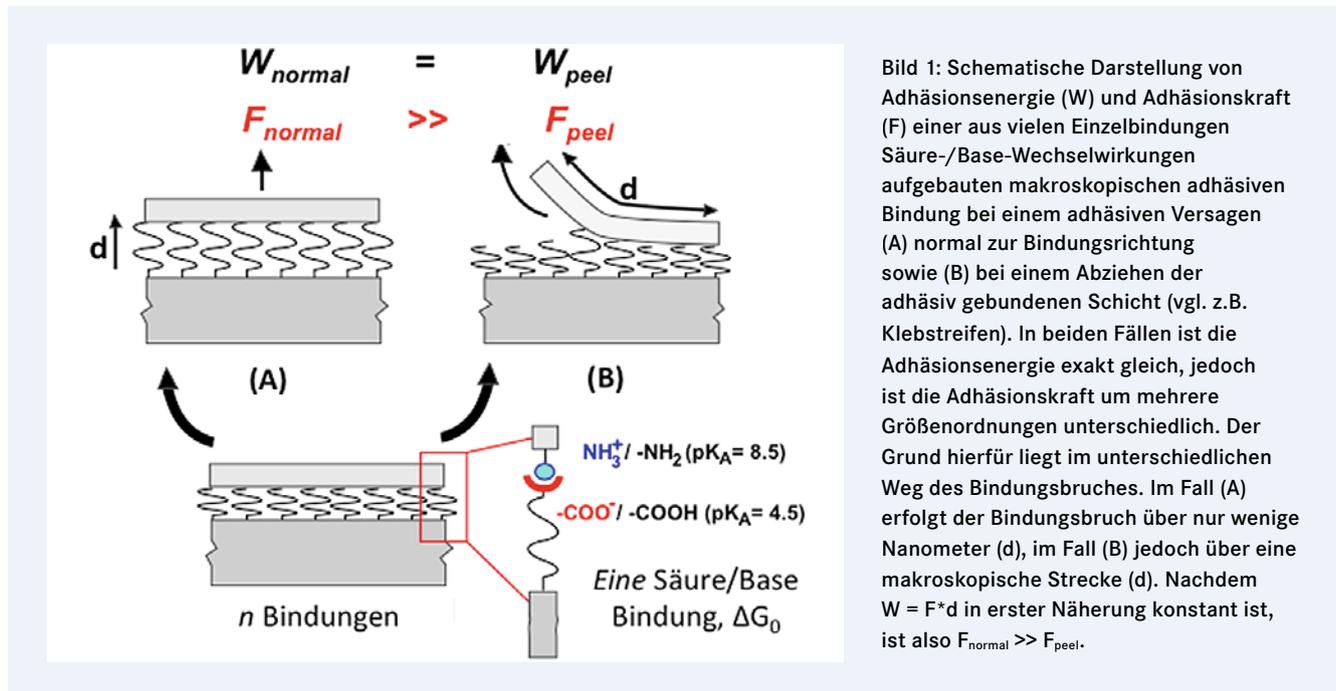
Bindungsenergie oder Adhäsionskraft

Es ist allgemein bekannt, dass Adhäsionskraft eine richtungsabhängige Größe, die Adhäsionsenergie aber eine thermodynamische Größe darstellt /1/. Bild 1 verdeutlicht dies anschaulich an einem Klebstreifen. Wird die Adhäsion eines Klebstreifens normal zur Haftebene gemessen, ist diese um mehrere Größenordnungen stärker, verglichen zu einem Abziehen bei hohem Ansatzwinkel der Kraft (Peeling). Die Haftungsenergie ist aber in beiden Fällen exakt gleich. Was bestimmt nun also eine erfolgreiche Klebung? Ein sich hartnäckig hal-

tender Irrglaube ist anzunehmen, dass dafür ausschließlich die Haftungsenergie verantwortlich ist. Insbesondere der Weg, wie eine Bindung bricht, ist mitunter genauso entscheidend, wenn man die Stabilität einer adhäsiven Bindung unter verschiedensten Umweltbedingungen beurteilen möchte. Es ist also wichtig, beides zu analysieren, um zwei eng miteinander verknüpfte, aber gänzlich unterschiedliche Quantitäten zu verstehen. Daraus ergibt sich die Frage, wie man dies auf molekularer Ebene beschreiben, messen und dann erfolgreich in ein molekulares Designkonzept für makroskopisch wirkende Klebstoffe entwickeln kann.

Molekulare Grundlagen einer Bindungsbrechung

Auf molekularer Ebene beschrieb G. Bell vor circa 30 Jahren erstmalig die Wirkung einer externen Kraft auf eine Verbindung zweier einzelner Moleküle /2/. In dem als Bells Theorie bekannten Konzept wird eine molekulare Bindung energetisch mit dem Modell des Übergangszustandes (TS) beschrieben. Dabei ist der gebundene Zustand energetisch günstiger als der ungebundene. Um eine



Bindung zu brechen, muss also Energie aufgebracht und eine Aktivierungsenergie (G^{**}) überwunden werden (Bild 2).

Hier ist es nun wichtig, dass eine externe Kraft (F) die Energielandschaft einer Bindung dahingehend ändert, dass – einfach formuliert – die Aktivierungsenergie (G^{**}) herabgesetzt und somit die Wahrscheinlichkeit für ein Versagen der Bindung erhöht wird. Eine externe Kraft wirkt also auf eine molekulare Bindung gleichsam wie ein Katalysator. Diese Theorie wurde zwanzig Jahre später von E. Evans und K. Ritchie wieder aufgegriffen [3]. Die Entwicklung hochpräziser Kraft-Messmethoden, insbesondere des Rasterkraftmikroskopes (Atomic-Force-Microscope, AFM) ermöglichte nun erstmalig die direkte Messung der Adhäsion einzelner Moleküle. Evans und Ritchie passten Bells Theorie an die besonderen Gegebenheiten des AFM an (beispielsweise wird eine Bindung nicht mit konstanter Kraft, sondern mit einem konstanten, zeitlichen Gradienten der Kraft – der Belastungsgeschwindigkeit L_R – beaufschlagt) und entwickelten eine effektive Methode, kinetische Para-

meter der Bindung (insbesondere deren Lebensdauer) zu beschreiben. Ein Adhäsionsexperiment auf Einzelmolekülebene ist schematisch in Bild 2a dargestellt. Das theoretische Gesamtkonzept wird heute Bell-Evans Theorie genannt und postuliert einen logarithmischen Zusammenhang zwischen der gemessenen Kraft beim Versagen einer Bindung und der Belastungsgeschwindigkeit. Dieser wurde mittlerweile für zahlreiche Bindungen experimentell bestätigt.

Bestimmung der Adhäsionsenergien

Die Bell-Evans Theorie liefert somit tiefe Einblicke in die Energielandschaft einzelner Bindungen unter externer Belastung. Allerdings gelten diese wirklich nur auf der Ebene der Einzelmolekülinteraktion. Mit anderen Worten: Bislang ist es nicht möglich, die kinetischen Parameter, welche die Energielandschaft einzelner Moleküle beschreiben, auf eine makroskopische Ebene zu übertragen. Allerdings wurde bis jetzt auch noch ein wichtiger Bestandteil der Energielandschaft einer Bindung unter-

schlagen: Die Wechselwirkungsenergie ΔG_0 . Diese beschreibt die tatsächliche Energiedifferenz zwischen dem gebundenen und dem ungebundenen Zustand der betrachteten Bindung. Das Problem hier: Experimentell direkt messbar ist die Wechselwirkungsenergie nur, wenn die Bindung unendlich langsam – also im thermodynamischen Gleichgewicht – gebrochen wird. Bei allen molekularen Untersuchungsmethoden handelt es sich jedoch um Messungen, die weit außerhalb eines Gleichgewichts stattfinden. Der Mittelwert der gemessenen Arbeit ($\langle W \rangle$) für das Brechen einer Bindung wird entsprechend immer größer sein als die eigentlich zugrundeliegende Wechselwirkungsenergie ΔG_0 (Bild 2). Hauptgrund hierfür ist die Energiedissipation, verursacht durch das Strecken einzelner Molekülketten, bevor eine Bindung versagt.

Auf Basis von Fluktuationen der Energiedissipation konnte der Physiker C. Jarzynski – ungefähr zeitgleich wie Evans und Ritchie – eine Gleichung ableiten, welche es – bezogen auf das Brechen einer Bindung – erlaubt, die ther-

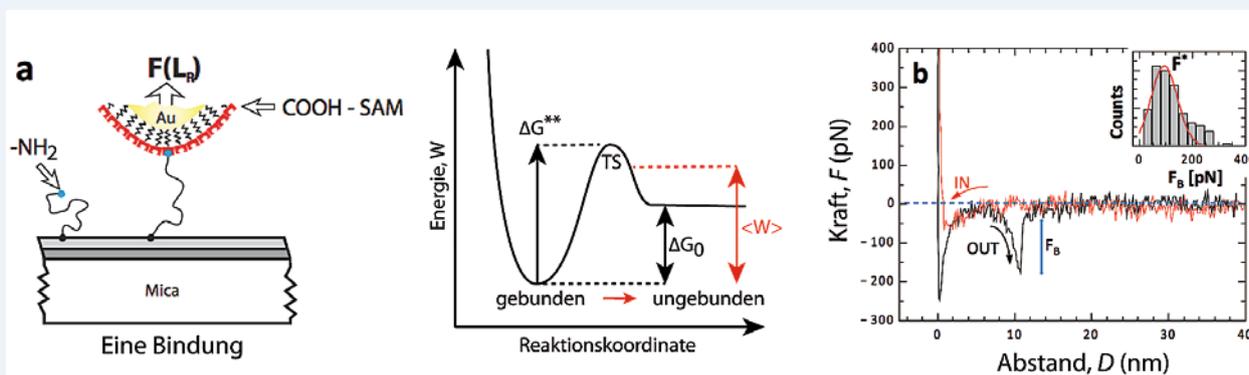


Bild 2: Durch die Messung der Kraft F_B , die notwendig ist, um eine einzelne adhäsive Bindung unter externer dynamischer Krafteinwirkung $F(L_R)$ zu brechen, kann die Energielandschaft einer Bindung genau vermessen werden. So können direkt die Aktivierungsenergie (G^{**}) (Bell-Evans), die durchschnittliche Arbeit ($\langle W \rangle$) als auch die thermodynamische Energiedifferenz, ΔG_0 (Jarzynski) gemessen werden (a). Rechts im Bild (b) ist eine typische Messung eines einzelnen Bindungsbruchs dargestellt. Das eingesetzte Histogramm zeigt die statistische Verteilung der gemessenen Kraft F_B , die notwendig ist, um eine einzelne Bindung zu brechen. Auffällig ist eine sehr breite Verteilung rund um eine „wahrscheinlichste Kraft“ (F^*). Eine einzelne Bindung kann also bei unterschiedlichsten Kräften brechen! Dies lässt sich durch die externe Kraft erklären, die nur die Wahrscheinlichkeit eines Bindungsbruchs erhöht: Der Bruch einer einzelnen Bindung findet also zufallsverteilt statt.

modynamische Grundzustandsenergie (ΔG_0) auf Basis vieler Nichtgleichgewichtsmessungen zu berechnen (Jarzynskis Gleichung) /4, 5/. Dies war eine bahnbrechende Entdeckung, mit der die Möglichkeit geschaffen wurde, die Energielandschaft – also die Energiedifferenz im Grundzustand, Energiedissipation und Übergangszustände – einer einzelnen Bindungsbrechung experimentell komplett zu analysieren. Damit ist es nun erstmals möglich, makroskopische Haftung – also Adhäsion und Adhäsionskraft – auf der Basis molekularer Erkenntnisse zu beschreiben.

Vom Molekül zu makroskopischer Adhäsion

Auf Basis eines experimentellen Systems, welches Adhäsionsmessungen sowohl auf Einzelmolekül- (Bild 2 a) als auch makroskopischer Ebene (Bild 3 a) erlaubt, kann die Skalierung von Adhäsionsenergien direkt getestet werden /6,7/. Bei den verwendeten Techniken handelt es sich um das oben erwähnte AFM, um die Adhäsion einzelner Moleküle zu messen und den Surface-Forces-

Apparatus (SFA). Letzterer ist eine seit vielen Jahren verwendete Methode, um Kräfte zwischen ausgedehnten Oberflächen ($100 - 1000 \mu\text{m}^2$) mit extremer Genauigkeit zu messen. Den zentralen Teil des entworfenen Modellsystems bildet eine Oberfläche mit einer gut kontrollierbaren Anzahl funktionalisierter Polymermoleküle (45 Einheiten Polyethylenglykol). Als funktionelle Gruppen am Ende der Moleküle sind primäre Amine eingebracht. Diese Oberfläche wechselwirkt nun entweder mit der Spitze eines AFMs oder einer makroskopischen Gegenoberfläche des SFA. Hierzu werden Goldoberflächen verwendet, die chemisch mit Carboxylgruppen funktionalisiert werden. Zwischen beiden Oberflächen – beziehungsweise zwischen Oberfläche und AFM-Spitze – wird also eine starke Adhäsion aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen zwischen Amin- und Carboxylgruppen erwartet (Säure-Base Wechselwirkung).

Eine typische Kraft-Abstands-Kurve zur Messung der Adhäsion eines einzelnen Moleküls ist in Bild 2 b zu sehen. Die AFM-Spitze wird auf die funktionali-

sierte Oberfläche zu bewegt und erfährt eine attraktive Kraft, bis die Oberfläche erreicht ist. Wird die Spitze nun wieder von der Oberfläche entfernt, durchläuft sie zunächst ein attraktives Minimum, welches den sogenannten Hintergrund der Messung darstellt. Bildet sich jedoch eine spezifische Säure-Base-Wechselwirkung zwischen der Spitze und einem der funktionalisierten Polymermoleküle, so zeigt die Kraft-Abstands-Kurve ein weiteres, attraktives Minimum. Der Verlauf dieser Kraftsignatur ist charakteristisch, da er die enthalpischen- und entropischen Barrieren beschreibt, die beim Strecken der Polymerkette überwunden werden müssen. Auswertbare Größen sind die Kraft F_B , bei welcher die Säure-Base-Bindung bricht und die Arbeit (W), die bei diesem Prozess verrichtet wird (zugänglich über die Fläche unter dem charakteristischen Teil der Kurve) (Bild 2 b). Diese Größen sind auch gleichzeitig Ausgangspunkt der bereits erwähnten Berechnungen im Zusammenhang mit Bell-Evans-Theorie und der für die Skalierung wichtigen Jarzynski-Gleichung. Wendet man diese an, so erhält man eine Wechsel-

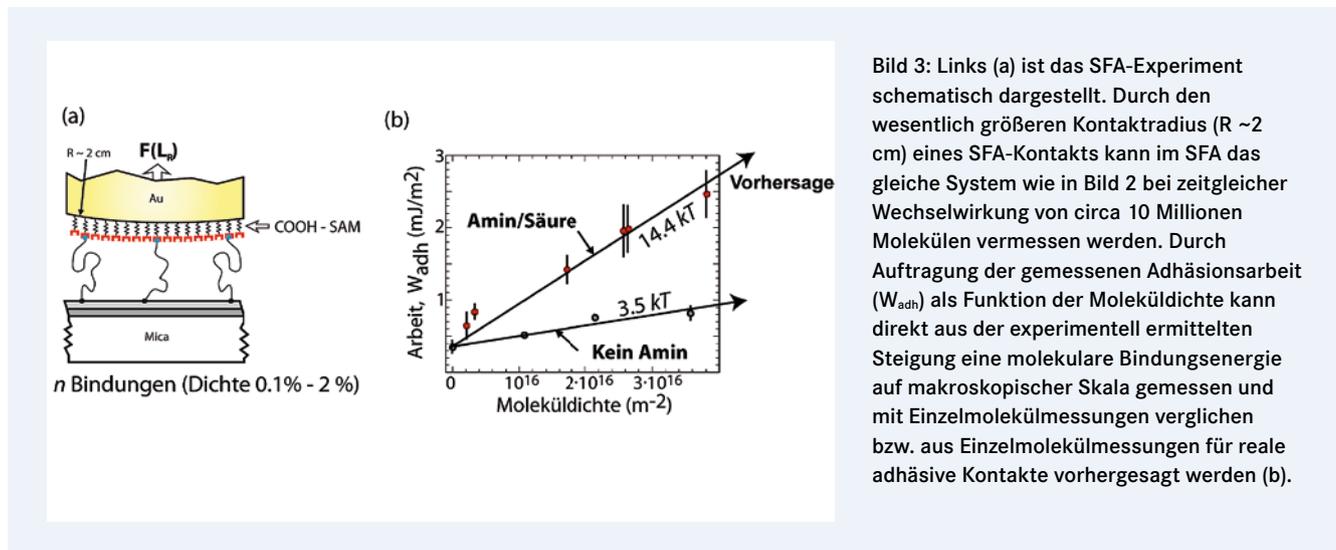


Bild 3: Links (a) ist das SFA-Experiment schematisch dargestellt. Durch den wesentlich größeren Kontaktradius ($R \sim 2$ cm) eines SFA-Kontakts kann im SFA das gleiche System wie in Bild 2 bei zeitgleicher Wechselwirkung von circa 10 Millionen Molekülen vermessen werden. Durch Auftragung der gemessenen Adhäsionsarbeit (W_{adh}) als Funktion der Moleküldichte kann direkt aus der experimentell ermittelten Steigung eine molekulare Bindungsenergie auf makroskopischer Skala gemessen und mit Einzelmolekülmessungen verglichen bzw. aus Einzelmolekülmessungen für reale adhäsive Kontakte vorhergesagt werden (b).

wirkungsenergie von $10,7 \pm 1,1$ $k_B T$ für eine einzelne Säure-/Base-Wechselwirkung. Zum Vergleich liegt zum Beispiel eine kovalente Bindung bei Wechselwirkungsenergien von ca. 100-200 $k_B T$ oder spezifische Rezeptor-/Liganden-Bindungen in biologischen Systemen in einem Bereich von 10-36 $k_B T$.

Makroskopisch kann diese Interaktionsenergie auf der Ebene des SFA ebenfalls bestimmt werden (Bild 3). Dazu müssen zwei Dinge gesondert beachtet werden: Erstens muss der Beitrag eines einzelnen Moleküls zur gemessenen Interaktionsenergie extrahiert werden, um ihn mit dem AFM-basierten Wert zu vergleichen. Zweitens wird Adhäsion auf einer makroskopischen Ebene nicht nur durch die spezifischen Säure-Base-Wechselwirkungen hervorgerufen, sondern auch durch unspezifische Hintergrundwechselwirkungen (Van-der-Waals Wechselwirkungen, Wechselwirkungen der elektrischen Doppelschichten der beteiligten Oberflächen und so weiter). Der Einfluss dieses Hintergrundes muss daher explizit und getrennt vermessen werden. Der Beitrag eines einzelnen Moleküls zur gemessenen Adhäsion lässt sich durch Variation von Anzahl und somit der Flächendichte der funktionalisierten Polymermoleküle bestimm-

men. Misst man die Wechselwirkungsenergie pro Fläche als Funktion der Anzahl der Moleküle pro Fläche, so ergibt die Steigung der Kurve die Wechselwirkungsenergie pro Molekül (Bild 3b). Im Falle der amin-funktionalisierten Polymerketten ergibt sich so eine Wechselwirkungsenergie von 14,4 $k_B T$ pro Molekül. Hier ist allerdings noch die Wechselwirkungsenergie des Hintergrundes enthalten. Um diese zu extrahieren, werden Kontrollexperimente durchgeführt, welche sich von den in Bild 3a gezeigten nur dahingegen unterscheiden, dass die Polymermoleküle keine Amingruppe an ihrem Ende aufweisen. Sie sollten also die gleichen Hintergrundinteraktionen hervorrufen wie ihre funktionalisierten Pendanten, allerdings ohne spezifische Säure-Base-Wechselwirkung. Misst man auch hier die Wechselwirkungsenergie im SFA als Funktion der Anzahl der Polymermoleküle pro Fläche, ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie von 3,5 $k_B T$. Zum Beitrag einer Säure-Base-Wechselwirkung zur gesamten Adhäsionsenergie gelangt man nun durch Subtraktion der beiden Werte und erhält entsprechend 10,9 $k_B T$ pro Säure-/Base-Paar auf makroskopischer Ebene.

Vergleicht man nun die gemessenen Wechselwirkungsenergien in AFM und

SFA, zeigt sich eine verblüffend genaue Übereinstimmung: verblüffend deshalb, weil 10,7 $k_B T$ an einem einzelnen Molekül im AFM gemessen werden. Im SFA hingegen ergeben ungefähr 10 Millionen Moleküle ebenso 10,9 $k_B T$ pro Molekül. Das entspricht einer Skalierung von sieben Größenordnungen in Bezug auf die Anzahl der interagierenden Moleküle. Aufbauend auf diesen Ergebnissen kann also ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen makroskopischen Wechselwirkungsenergie und der Anzahl der spezifisch interagierenden Moleküle abgeleitet werden. Hierbei handelt es sich um den ersten experimentellen Nachweis, dass molekulare Adhäsion messbar und auf makroskopische Ebene direkt übertragbar ist /6, 7/.

Neue Wege auf Basis dieser einzigartigen Konzepte

Basierend auf diesen einzigartigen Konzepten können konsequenterweise in Zukunft makroskopische Wechselwirkungsenergien und somit die makroskopische Adhäsion einer bestimmten Verbindung auf Basis von sehr effizienten Einzelmolekülmessungen vorhergesagt werden. Dies gilt nun natürlich insofern nur für Wechselwirkungsenergien, welche noch immer sehr wenig über die tat-

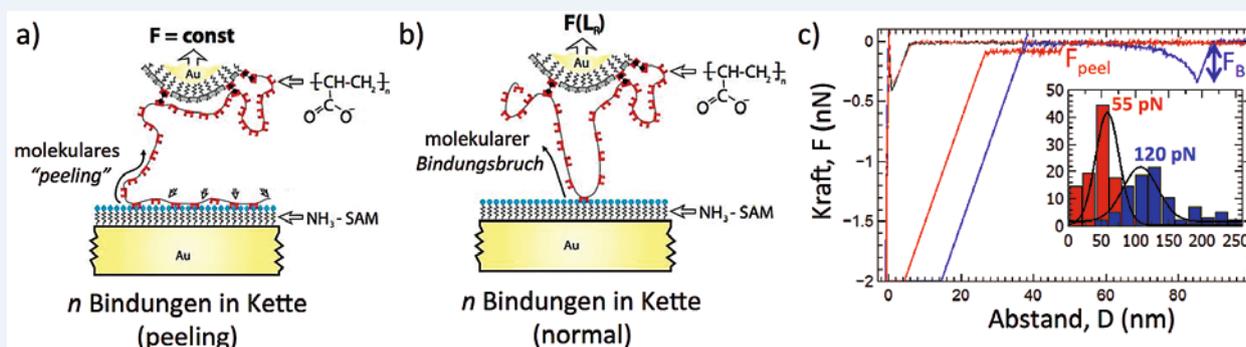


Bild 4: Eine Enthftung von in Polymerketten eingebrachten Sulfurefunktionalitaten kann durch (a) Desorption einer Polyacrylsäure von einer Amin-funktionalisierten Oberfläche durch „Peeling“ oder (b) durch Bruch einer einzelnen Sulfure-/Base-Bindung normal zur Oberfläche erfolgen. Dies kann durch unterschiedliche Geometrie der Anhaftung entscheidend beeinflusst werden. Die entsprechenden Kraft-/Abstands-Messungen in (c) zeigen, wie sehr sich die Kraft je nach Geometrie während des Bindungsbruchs unterscheiden kann, obgleich die Adhäsionsenergien von Sulfure-/Base-Wechselwirkungen in beiden Fällen gleich sind.

sächliche Adhäsionskraft auf makroskopischer Skala aussagen. Diese thermodynamische Betrachtung ist aber ein idealer Ausgangspunkt, um ein umfassendes Verständnis der Adhäsion (thermodynamisch) und der Adhäsionskraft (dynamische Eigenschaft) zu ermöglichen. Wie oben bereits erwähnt, ist natürlich die Adhäsionskraft eine Weg- und somit geometrieabhängige Größe.

Bild 4 zeigt, wie nun auf Basis aller auf molekularer Ebene gewonnenen Daten – d.h. auf Basis der Wechselwirkungsenergien und der kraftabhängigen Barrieren und Lebensdauern von einzelnen Bindungen – gezielt verschiedenste Systeme und geometrische Anordnungen spezifisch adhäsiver Bindungen untersucht werden können. In Bild 4 sind für eine Sulfure-/Base-Bindung nun zwei

Bindungsszenarien vorgestellt, deren Adhäsion pro Sulfure-/Base-Bindung exakt gleich ist, deren Haftkräfte aber um beinahe eine Größenordnung unterschiedlich sind. Ähnlich dem Beispiel einer Enthftung eines Klebstreifens (Bild 1) kann auf einzelmolekularer Ebene eine Bindung unter verschiedenster Geometrie und somit bei unterschiedlichsten Kräften gebrochen werden: ein Aspekt, der bislang kaum Beachtung fand, nun aber auf Basis von Einzelmoleklmessungen und Skalierungskonzepten direkt gemessen und vorhergesagt werden kann. ■

Quellenverweis

- /1/ Israelachvili, J. N., Intermolecular and surface forces. 3rd ed.; Academic Press: Burlington, MA, 2011.
- /2/ Bell, G. I., Models for specific adhesion of cells to cells. *Science* 1978, 200 (4342), 618-627.
- /3/ Evans, E.; Ritchie, K., Dynamic strength of molecular adhesion bonds. *Biophysical Journal* 1997, 72 (4), 1541-1555.
- /4/ Jarzynski, C., Nonequilibrium equality for free energy differences. *Physical Review Letters* 1997, 78 (14), 2690-2693.
- /5/ Hummer, G.; Szabo, A., Free energy reconstruction from nonequilibrium single-molecule pulling experiments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2001, 98 (7), 3658-3661.

- /6/ Raman, S.; Utzig, T.; Baimpos, T.; Shrestha, B. R.; Valtiner, M., Deciphering the scaling of single molecule interactions using Jarzynski’s equality. *Nature Communications* 5, (2014), 5539 (doi:10.1038/ncomms6539).
- /7/ Utzig, T.; Raman, S.; Valtiner, M., Scaling from Single Molecule to Macroscopic Adhesion at Polymer/Metal Interfaces. *Langmuir* 31(9), (2015), 2722 (DOI: 10.1021/la504542f)

Die Autoren

Thomas Utzig, Philipp Stock, Sangeetha Raman sind als wissenschaftliche Mitglieder der Gruppe Interaction Forces and Functional Materials beim Max-Planck Institut für Eisenforschung (MPIE) in Düsseldorf tätig; Dr. Markus Valtiner (Tel. +49-211-6792-447, valtiner@mpie.de) leitet diese Gruppe, die beim MPIE zur Abteilung Interface Chemistry and Surface Engineering gehört.