

## Oberflächen mit Phobie

Hans-Jürgen Butt, Günter K. Auernhammer und Doris Vollmer

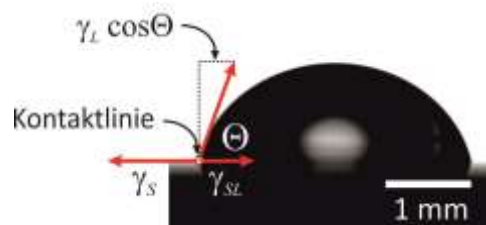
Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz

Superhydrophobe Oberflächen sind Oberflächen, die Wasser stark abstoßen. Gibt man beispielsweise einen Wassertropfen Wasser auf Säugetierfell, Vogelfedern oder einen Insektenflügel, dann kugelt sich der Tropfen ab und bildet nur eine kleine Kontaktfläche. Diese schlechte Benetzung ist für Säugetiere, Vögel und viele Insekten essentiell, um Luftpolster im Fell, den Federn oder Flügeln zu stabilisieren, und damit die lebenswichtige Wärmeisolation bzw. Flugfähigkeit zu erhalten [1-3]. Viele Pflanzen haben superhydrophobe Blätter. Populär wurden die Beobachtungen von Barthlott und Neinhuis an Lotus-Blättern [4]. Dort konnten sie auch einen weiteren Effekt beobachten, der superhydrophobe Oberflächen interessant für Anwendungen macht: Die Selbstreinigung. Staub und andere partikuläre Verunreinigungen auf Lotus-Blättern werden von Regentropfen eingesammelt und rollen vom Blatt. Transparente selbstreinigende Beschichtungen wären z.B. für Solarzellen auf Hausdächern oder schwer zugängliche Fenster interessant.

Bevor wir darauf eingehen, wie es zum superhydrophoben Effekt kommt, müssen wir die die wichtigste Beobachtungsgröße diskutieren: den Kontaktwinkel (Abb. 1). Für eine idealisierte, d.h. glatte, inerte, harte Oberfläche auf der sich eine Flüssigkeit befindetet, ist der Kontaktwinkel gegeben durch die nach Thomas Young (1773-1829) benannte Gleichung:

$$\gamma_L \cos \Theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Dabei ist  $\gamma_L$  die Oberflächenspannung der Flüssigkeit,  $\gamma_S$  ist die Oberflächenspannung des Festkörpers und  $\gamma_{SL}$  ist die Grenzflächenspannung der fest-flüssig Grenzschicht. Die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung gibt an, wie viel Arbeit erforderlich ist, die Grenzfläche zu vergrößern. Daher die Einheit  $\text{J/m}^2$  oder  $\text{N/m}$ . Sie resultiert aus dem Unterschied der Wechselwirkung der Moleküle im Volumen (Kohäsion) im Vergleich zur Wechselwirkung der Moleküle an der Grenzfläche (Adhäsion). Im Volumen wechselwirken die Moleküle in alle Richtungen mit ihres gleichen. An einer Oberfläche fehlen Wechselwirkungen in eine Richtung. An einer Grenzfläche wechselwirken sie mit anderen Molekülen.



**Abbildung 1.** Tropfen Rizinusöl auf einer fluorierten Glasoberfläche. Die Young'sche Gleichung erhält man aus einem Gleichgewicht der Kräfte. Dazu betrachtet man die Dreiphasenkontaktlinie, kurz Kontaktlinie genannt. Im Gleichgewicht bewegt sich die Kontaktlinie nicht. Das heißt, die horizontalen Kräfte die auf die Kontaktlinie wirken, müssen

sich gerade aufheben. In horizontaler Richtung wirken auf die Kontaktlinie die Kräfte (pro Einheitslänge)  $\gamma_S$  nach links und  $\gamma_{SL} + \gamma_L \cos\Theta$  nach rechts. Daraus ergibt sich direkt die Young Gleichung.

Hohe Kontaktwinkel erreicht man auf Festkörpern mit geringer Oberflächenspannung, z.B. auf Kohlenwasserstoffen oder fluorierten Kohlenwasserstoffen. Dort fehlen polare intermolekulare Wechselwirkungen, was die geringe Adhäsion von Wasser auf hydrophoben Oberflächen bewirkt. Wasser, mit einer relativ hohen Oberflächenspannung von 0.072 N/m, bildet daher Kontaktwinkel bis zu 120° auf Kohlenwasserstoffen oder fluorierten Oberflächen. Nicht-polare Flüssigkeiten, mit typischen Oberflächenspannungen von 0.025-0.04 N/m haben Kontaktwinkel unter 90°. Da Grenzflächenspannungen von der Temperatur abhängen, hängen auch Kontaktwinkel von der Temperatur ab. Für die meisten Substanzen sinken die Oberflächenspannungen und damit auch die Kontaktwinkel mit zunehmender Temperatur.

### Superhydrophobe Oberflächen

Von *superhydrophob* spricht man dann, wenn der Kontaktwinkel größer als 150° (Abb. 1A) ist und wenn der Tropfen bei flachen Neigungswinkeln von der Oberfläche rollt. Selbst für kleine Tropfen von 1 mm Radius sollte der Abrollwinkel 10° nicht übersteigen. Es gibt jedoch keine ebenen Oberflächen, auf der Wasser Kontaktwinkel größer 130° bildet. Wie kommt es also zu den großen Kontaktwinkeln die beispielsweise auf Lotusblättern beobachtet werden?

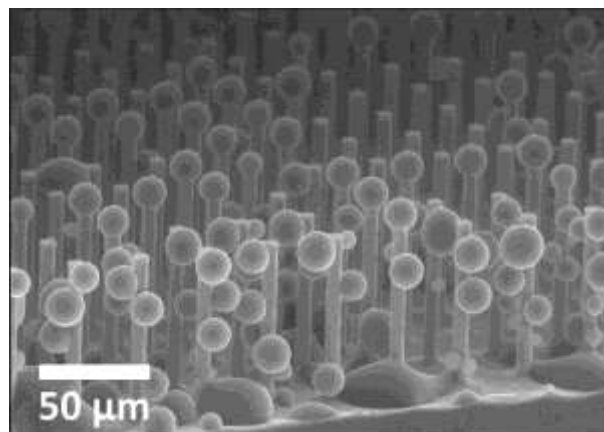
Die Erklärung für den superhydrophoben Effekt geht auf Cassie und Baxter 1944 zurück [5]: Superhydrophobe Oberflächen haben eine ausgeprägte Oberflächenstruktur mit Nano- und Mikrometer großen Vorsprüngen. Dies führt dazu, dass sich unterhalb des Tropfens eine stabile Luftschicht bildet (Abb. 2). Die Ursache hierfür ist nicht, dass Luft in geschlossenen Poren „gefangen“ wird und der Luftdruck ein weiteres Eindringen des Wassers verhindert. Das wäre ein instabiler Zustand, denn die Luft würde schließlich im Wasser gelöst werden. Vielmehr wird die Unterseite des Tropfens über die Oberflächenspannung des Wassers an Vorsprüngen gehalten.



**Abbildung 2.** Tropfen Wasser auf einer superhydrophoben Oberfläche als Photo und schematisch.

Um superhydrophobe Oberfläche herzustellen, verwendet man Material mit einer geringen Oberflächenenergie, wie z.B. Kohlenwasserstoffe oder noch besser fluorierten Kohlenwasserstoffen. Die Oberfläche muss außerdem eine dreidimensionale Topographie aufweisen, die eine Luftschicht unter dem Tropfen stabilisiert. Oft genügt schon eine sehr raue Oberfläche. Befindet sich unter einem Tropfen eine Luftschicht, dann spricht man vom Cassie-Zustand. Je stabiler der Cassie-Zustand, desto robuster ist die Superhydrophobizität. Die Herausforderung ist, Oberflächenstrukturen zu finden, die zu stabilen Cassie-Zuständen führen.

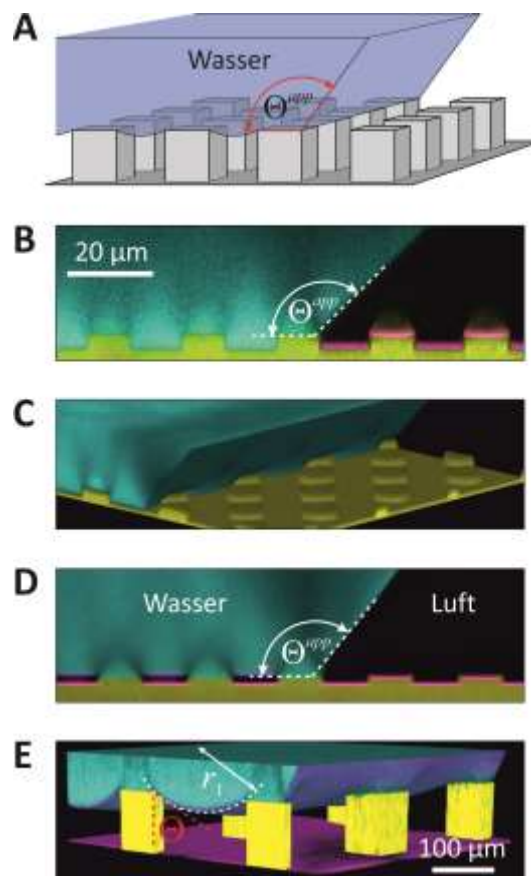
Damit stellt sich die Frage, wie genau die Flüssigkeitsoberfläche auf strukturierten Festkörpern geformt ist. Dettre und Johnson konnten schon in den 60er Jahren einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenstrukturierung und dem Benetzungsverhalten herstellen [6]. Aber erst heute erlauben moderne lithographische Methoden die Erzeugung defektfreier Modelloberflächen. Ebenfalls erst seit wenigen Jahren gibt es Geräte, mit denen sich kleine Tropfen oder die Dreiphasen-Kontaktlinie mikroskopieren lassen: Das ESEM (engl. *environmental scanning electron microscope*) und das konfokale Laser-Raster Mikroskop (kurz konfokales Mikroskop). Beim ESEM handelt es sich um ein Rasterelektronenmikroskop, bei dem der Elektronenstrahl bis unmittelbar vor der Probe im Hochvakuum geführt wird. Die direkte Umgebung der Probe befindet sich in einer Atmosphäre aus Wasserdampf. Das verhindert nicht nur ein sofortiges Verdampfen des Wassers. Elektrostatische Ladungen können abfließen und die Proben müssen nicht beschichtet werden. Als ein Beispiel zeigt Abbildung 3 Wassertropfen, die in einer superhydrophoben Struktur kondensieren. Die Probe wurde dazu in einer Wasserdampfatmosphäre bis unter den Taupunkt gekühlt. Mit solchen Abbildungen kann man identifizieren, wo Wasser nukleiert und damit gezielter Strukturen schaffen, um die Kondensation zu kontrollieren.



**Abbildung 3.** ESEM Bild von kondensierende Wassertropfen auf einer superhydrophoben Oberfläche [19].

Ein Nachteil des ESEMs ist, dass sich Strukturen auf der Unterseite des Tropfens gar nicht oder schlecht abbilden lassen. Der Bereich ist aber gerade interessant für die Flüssigkeits-

abweisenden Eigenschaften. Genau der Bereich ist wiederum gut zugänglich mit dem konfokalen Mikroskop. Für die konfokale Mikroskopie werden Oberfläche und Tropfen mit geringen Mengen an fluoreszierendem Farbstoff versehen. Die Moleküle im Fokus werden durch das Objektiv mit einem Laser angeregt. Ihre Emission wird mit dem gleichen Objektiv detektiert. Unter guten Bedingungen beträgt die vertikale Auflösung etwa  $1\ \mu\text{m}$  und die horizontale circa  $0.3\ \mu\text{m}$ . Falls das konfokale Mikroskop über mehrere Detektoren verfügt, kann es neben der Fluoreszenz gleichzeitig die Reflektion des Lichts an der Wasser-Luft-Grenzfläche messen. Dadurch kann man den Meniskus direkt abbilden, solange der Neigungswinkel der Grenzfläche eine direkte Reflektion des einfallenden Lichts zurück in das Objektiv zulässt. Untersuchungen mit dem konfokalen Mikroskop zeigen, dass die Kontaktlinie des Tropfens sich der Oberflächenstruktur anpasst (Abb. 4). Dies bedeutet, dass die Kontaktlinie lokal stark gekrümmt sein kann. Dies bedeutet auch, dass man auf strukturierten Oberflächen mikroskopische und makroskopische Kontaktwinkel unterscheiden muss (Kasten). Die Form und Neigung der Wasser-Luft-Grenzfläche hängt ab von der genauen Position und der Längenskala auf der man beobachtet.



**Abbildung 4.** Schematisches Beispiel für eine strukturierte Oberfläche mit dem Rand eines Wassertropfens (A). Die Bilder B-E wurden mit einem konfokalen Laser-Raster Mikroskop aufgenommen [20]. Querschnitt (B) und dreidimensionales Bild (C) am Rand eines Wassertropfens auf einer strukturierten Oberfläche. D: Tropfen auf einer gleich strukturierten Oberfläche im Cassie-Zustand. E: Dreidimensionales Bild eines Wassertropfens auf einer Oberfläche zur Veranschaulichung der Krümmung der Unterseite des Tropfens.

$\Theta^{app}$  bezeichnet den apparenten Kontaktwinkel am Randes des Tropfens und  $\Theta$  den Material-Kontaktwinkel, den der Tropfen auf einer ideal glatten, homogenen Oberfläche des gleichen Materials annehmen würde.

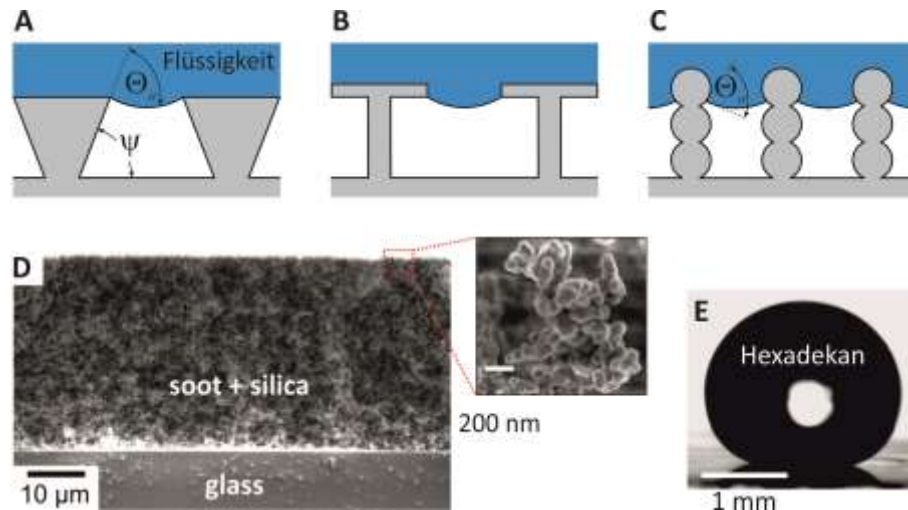
Für mögliche Anwendungen von superhydrophoben Oberflächen ist neben der Selbstreinigung eine Verringerung des Fließwiderstands interessant. Reines Wasser sollte mit einem geringeren Fließwiderstand durch superhydrophobe Kapillaren fließen, denn die berechnete effektive hydrodynamische Randbedingung erlaubt ein Gleiten der Flüssigkeit (*slip*) [7]. Grund: In den Bereichen, in denen das Wasser auf den Luftpolstern fließt, kann die „Wand“ keine Scherkraft ausüben. Für mikrofluidische Anwendungen wäre das sehr attraktiv. Man würde vom parabolischen Flußprofil zu einer Pfropfenströmung (*plug flow*) übergehen. Damit ließe sich das Limit durch das Hagen-Poiseuille Gesetz umgehen. Gemäß dem Gesetz von Hagen-Poiseuille skaliert der Volumenfluß durch eine Kapillare bei gegebener Druckdifferenz mit der vierten Potenz des Durchmessers. Je dünner eine Kapillare wird, desto schwieriger ist es, Flüssigkeit zu transportieren. Auch wenn man theoretisch eine Reduktion des Fließwiderstandes erwartet, zeigen Experimente jedoch gemischte Ergebnisse. Die Frage ob, in welchem Ausmaß und unter welchen Bedingungen *slip* auftritt ist also noch völlig offen.

Bisher ging es um die Benetzung von Oberflächen mit reinem Wasser. Wasser zeichnet sich durch eine relativ hohe Oberflächenspannung von  $\gamma_L = 0.072$  N/m aus. Das erleichtert die Herstellung superhydrophober Oberflächen, denn man kann das Eindringen von Wasser in die mikroskopischen Zwischenräume relativ leicht verhindern. So ist es ausreichend, wenn auf einer sehr rauen Oberfläche die Flanken der Vorsprünge vertikal geneigt sind. Je kleiner jedoch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, desto schwieriger ist es, Luftpolster zu erzeugen. Das gilt für alle nicht-polaren Flüssigkeiten, wie z.B. *n*-Hexadekan mit  $\gamma_L = 0.027$  N/m. Das Problem existiert auch für wässrige Tensid- oder Proteinlösungen. So hat Blut eine Oberflächenspannung von etwa 0.047 N/m. Bei herkömmlichen superhydrophoben Oberflächen dringen die Tensid- oder Proteinlösungen in die Zwischenräume ein und die abweisenden Benetzungseigenschaften gehen verloren.

## **Superamphiphobe Oberflächen**

Um Oberflächen herzustellen die Lösungen und auch nicht-polare Flüssigkeiten abweisen, reicht eine hohe Rauigkeit nicht aus. Es müssen Oberflächenstrukturen mit mikroskopischen Überhängen erzeugt werden (Abb. 5) [8]. Experimentell realisiert wurden Öl-abweisende Oberflächen, sogenannte superoleophobe Oberflächen, erst 2007 [9]. Oft wird auch der Begriff *superamphiphob* verwendet. Der Begriff machte deutlich, dass an Luft superoleophobe Oberflächen auch immer superhydrophob sind. In einigen Veröffentlichungen wird auch von *superomniphoben* statt *superamphiphoben* Oberflächen gesprochen. Es gibt jedoch bisher keine Oberflächen, die alle Flüssigkeiten abweist. Insbesondere fluorierte Kohlenwasserstoffe benetzen alle Oberflächen. Inzwischen haben sich superamphiphobe

Oberflächen zu einem zentralen Thema in der Grenzflächenforschung entwickelt. 2010 gab es laut Thompson Reuters erst 7 Veröffentlichungen mit den Stichworten *superoleophobic* oder *superamphiphobic* im Titel. Paper mit den Stichworten im Titel bekamen 186 Zitate. 2013 waren die entsprechenden Zahlen bereits bei 61 und 1106.



**Abbildung 5.** Bei superamphiphoben Oberflächen müssen die Flanken eine Steilheit haben, die größer ist als der Material-Fortschreitkontaktwinkel:  $\psi > \Theta_a$ . Dies lässt sich nicht nur durch Säulen mit schiefen Flanken (A) realisieren, sondern auch durch Nagel-artige Strukturen (B) oder aufeinander gestapelte Kugeln (C). Die Architektur der Kugeln ist näherungsweise umgesetzt in den Ruß-Templaten [10] (D). Auf superamphiphoben Oberflächen bildet Hexadekan Kontaktwinkel größer  $150^\circ$  (E).

Superoleophobe Oberflächen sind wie superhydrophobe Oberflächen über die Benetzungseigenschaften definiert. Für sie gelten die gleichen Bedingungen: der apparente Rückzugskontaktwinkel soll größer gleich  $150^\circ$  sein. Dann ist automatisch gewährleistet, dass Tropfen bei Neigungswinkeln kleiner  $10^\circ$  von der Oberfläche rollen. In diesem Fall sollte spezifiziert werden, um welche nicht-polare Flüssigkeit es sich handelt.

Die Entwicklung superamphiphober Oberflächen steht noch ganz am Anfang. So gibt es nur wenige Verfahren robuste superamphiphobe Schichten herzustellen, das Verständnis der Wechselwirkung mit Flüssigkeiten ist rudimentär und mögliche Anwendungen beginnen sich erst abzuzeichnen. Beginnen wir mit der Herstellung. Um Flächen von  $1 \text{ cm}^2$  und größer zu beschichten, braucht man Verfahren, die auf spontane Strukturbildung setzen. Lithographische Verfahren sind ungeeignet, denn man kann keine großen oder gekrümmte Flächen defektfrei strukturieren. Ein Verfahren wurde von uns in Mainz entwickelte (Abb. 5D). Dabei setzen wir Kerzenruß als Templat ein [10]. Die zu beschichtende Oberfläche wird über eine Kerze gehalten. Der dort abgelagerte Ruß setzt sich aus etwa  $50 \text{ nm}$  großen Kohlenstoff-Partikeln zusammen. Die Partikel ordnen sich in einem lockeren, fraktalähnlichen Netzwerk an. Um die mechanische Stabilität zu erhöhen, ummanteln wir den Ruß mit einer durchgängigen Schale aus Siliziumdioxid. Danach erhitzen wir diese Beschichtung auf  $500^\circ\text{C}$ .

Der Ruß verbrennt. Zurück bleibt eine Struktur aus miteinander verbundenen, hohlen und transparenten Siliziumoxidkugeln. Anschließend beschichten wir das Siliziumoxid mit Fluorsilan, um dessen Oberflächenspannung zu reduzieren. Derartig hergestellte Schichten sind transparent und thermisch stabil bis 350°C. Kontaktwinkel mit Wasser und Öl sind größer als 150°.

Superamphiphobe Oberflächen erweitern das Spektrum möglicher Anwendungen beträchtlich. In einer Reihe denkbarer Anwendungen macht man sich die Tatsache zu Nutze, dass die tatsächliche fest-flüssig Kontaktfläche zwischen einem Tropfen und einer superamphiphoben Oberfläche extrem klein ist. Man hat es fast mit einem levitierten Tropfen zu tun. Superamphiphobe Oberflächen wurden verwendet, um definiert Mikropartikel mit bestimmten Eigenschaften herzustellen. Beispielsweise konnten wir superamphiphobe Oberflächen für eine lösungsmittelfreie Synthese polymerer Mikropartikel verwenden [11]. Viele potentielle Anwendungen sind mit der Kondensation oder der Verdampfung von Wasser verbunden. Ein Beispiel wäre das Sammeln von Wasser aus Nebel (*fog harvesting*) in ariden Gebieten um Süßwasser zu gewinnen [12]. Die Idee ist, dass übersättigter Dampf an superamphiphoben Netzen kondensiert oder das Nebeltropfen haften bleiben. Die Tröpfchen vergrößern sich durch Kondensation oder Verschmelzen mit Nachbartropfen. Beim Verschmelzen verringert sich die totale Oberflächenenergie. Sie wird zum Teil in kinetische Energie umgewandelt. Da der Tropfen sich nicht auf das Substrat zu bewegen kann, springt er unter Umständen aus der Schicht heraus und rollt ab [13]. Haben Tropfen eine bestimmte Größe erreicht, überwinden sie die geringen Adhäsionskräfte, fließen am Netz herunter und können in Behältern gesammelt werden. Denkbar sind auch superamphiphobe Membran oder Wandbeschichtungen für eine Trocknung von Gasen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Auch hier basiert die Idee darauf, dass die große Oberfläche Kondensation von Wasser fördert. Da manche superamphiphobe Oberflächen auch Proteinlösungen und Blut abweisen [14] (Abb. 6), könnten sie sich als antibakterielle Beschichtung in der Medizintechnik etablieren oder für die Oxygenierung von Blut eingesetzt werden.



**Abbildung 6.** Menschliches Blut wird nach 6 Stunden Inkubation bei 37°C aus einem superamphiphob beschichtetem Körbchen gegossen [14].

Es ist heute möglich Oberflächen herzustellen, die Superamphiphobizität zeigen, wenn man vorsichtig einen Tropfen darauf platziert. Die Herausforderung ist, *robuste* superamphiphobe

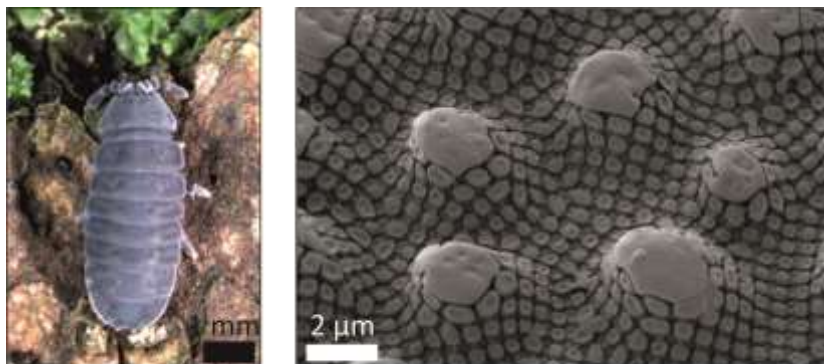
Oberflächen herzustellen. Robustheit ist aber Voraussetzung für Anwendungen. Robust heist:

- Der Übergangsdruck, bei dem der Cassie-Zustand zusammenbricht, soll möglichst hoch sein, damit ein Eindringen der Flüssigkeit auch bei hydrostatischer Belastung oder bei Tropfenaufprall verhindert wird.
- Die Strukturen sollen mechanisch stabil sein und vor allem Scherkräften widerstehen. Scherkräfte wirken beispielweise beim Kratzen oder Reinigen.

Daneben bleibt die Forderung nach abstoßenden Benetzungseigenschaften bestehen:

- Der apparente Rückzugskontaktwinkel  $\Theta_r^{app}$  soll möglichst hoch. Problem: Es gibt bisher noch nicht einmal eine quantitative, allgemein akzeptierte Theorie, mit der sich  $\Theta_r^{app}$  aus der Struktur vorhersagen lassen.

Ziel ist, alle drei Eigenschaften gleichzeitig zu optimieren. Dabei widerspricht der Wunsch nach einem hohen apparenten Rückzugskontaktwinkel den beiden anderen Forderungen. Um das Dilemma zu umgehen werden z.B. hierarchische Strukturen entwickelt [15]. Dabei werden mechanisch stabile makroskopische Strukturen mit einer superamphiphoben Schicht überzogen. Ein Beispiel kommt aus der Natur: Die Cuticula von Springschwänzen ist superamphiphob (Abb. 7). Die Natur hat in dieser Hinsicht einen Vorteil. Werden Oberflächen mechanisch zerstört, können sie erneuert werden. In Anlehnung dazu gibt es Bemühungen sogenannte selbst-reparierende (*self repairing*) superamphiphobe Oberflächen herzustellen. Einfacher wären Strukturen, die eine hohe Toleranz gegenüber Defekten haben (*defect tolerant*). Dies bedeutet: wird ein Teil der Oberfläche zerstört, befindet sich darunter wieder eine superamphiphobe Schicht



**Abbildung 7.** Foto eines Springschwanzes (*Collembola*) und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Cutikula [21]. Springschwänze sind flügellose Artropoden die im Regenwald leben. Sie atmen über die Cutikula. Das Flüssigkeits-abweisende Außenskelett sorgt dafür, dass sie immer von einer Luftblase umgeben sind durch die sie atmen können. Selbst wenn der Boden, in dem sie sind überflutet und verunreinigt ist, bleibt diese Luftblase stabil.



## Gleitmittel-imprägnierte Oberflächen

Eine ganz neue Art, die Benetzung einer Oberfläche durch Flüssigkeit zu beeinflussen, wurde von David Quéré vorgeschlagen [16] und 2011 von Johanna Aizenberg [17] und Kripa Varanasi [18] realisiert (Abb. 8). Diese Oberflächen werden *slippery lubricant infused porous surfaces* (SLIPS) oder *liquid-infused surfaces* genannt. In freier Übersetzung der englischen Bezeichnung nennen wir sie Gleitmittel-imprägnierte Oberflächen. Auf Gleitmittel-imprägnierten Oberflächen gleitet der Tropfen bereits bei Neigungswinkeln deutlich unter  $5^\circ$  ab. Um Gleitmittel-imprägnierte Oberflächen herzustellen, wird das Substrat mit einem flüssigen Gleitmittel beschichtet. Das Substrat aufgeraut oder porös um zu verhindern, dass das Gleitmittel abgewaschen wird. Die Flüssigkeit wird auf das Gleitmittel gesetzt. Der Vorteil von Gleitmittel-imprägnierten Oberflächen ist die Stabilität. Da kein Cassie-Zustand notwendig ist, sondern die Zwischenräume mit Gleitmittel gefüllt sind, ändern sich die Benetzungseigenschaften nicht wenn ein äußerer Druck wirkt. Nachteil ist, dass mit der Zeit Gleitmittel ausgewaschen wird.



**Abbildung 8.** Foto und Schema eines Tropfens auf einer Gleitmittel-imprägnierten Oberfläche. Die Oberfläche links war mit dem fluorierten Gleitmittel FC70 imprägniert.

Die Oberflächenspannungen des Gleitmittels und des festen Substrats müssen so aufeinander abgestimmt sein, dass das Gleitmittel das Substrat vollständig benetzt und einen kontinuierlichen Film bildet. Oft verwendet werden hydrophobisierte Substrate in Verbindung mit nicht-polaren Gleitmitteln oder ionischen Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck. Die zweite Bedingung an das Gleitmittel ist, dass es sich nicht mit der Flüssigkeit mischt. Setzt man dann einen Tropfen der Flüssigkeit auf die Oberfläche, bildet sich eine Art Linse, wie Öl auf Wasser. Diese Linse gleitet bei Verkippung der Schwerkraft folgend nach unten.

Gleitmittel-imprägnierte Oberflächen sind u.a. als Innenbeschichtung in Behältern für fließfähige Substanzen entwickelt worden, zum Beispiel von Ketchupflaschen oder Zahnpastatuben. Der Vorteil ist, dass von der Substanz keine sichtbaren Rückstände im Behälter verbleiben. Das ist nicht nur nett anzusehen, es kann bei toxischen Substanzen auch den Reinigungsaufwand reduzieren.

## Herausforderungen

In den letzten Jahren wurden große Fortschritte gemacht hin zu einer kontrollierten Benetzung von Oberflächen. Insbesondere Flüssigkeits-abstoßende Oberflächen sind

dadurch für Anwendungen interessant geworden. Potentielle Anwendungen sind die Selbstreinigung, das Verzögern von Vereisung, die Kontrolle von Kondensation u.a. zur Süßwassergewinnung, Verhinderung von Biofouling, der Einsatz als Gasmembranen oder als Substrat zur Lösungsmittelfreien-Synthese.

All diese Anwendungen setzen eine Optimierung von mindestens drei Eigenschaften voraus: Ein hoher apparenter Rückzugskontaktwinkel, ein hoher Übergangsdruck, und hohe mechanische Stabilität. Bisher ist nicht einmal theoretisch völlig klar, wie so eine Oberfläche auszusehen hat.

Die grundlegenden Fragen an die Physik ist: Wie beeinflusst die dreidimensionale Topographie und Beschaffenheit einer Oberflächen deren Benetzungseigenschaften? Wie muss insbesondere eine superamphiphobe Oberfläche strukturiert sein? Mit welchen Methoden kann man die Eigenschaften Flüssigkeits-abstoßender Oberflächen sinnvoll charakterisieren? Neben dem Aspekt der verfahrenstechnischen Realisierbarkeit wird es immer ein kreativer Akt bleiben, geeignete Strukturen zu entwickeln. Daher ist die Bezeichnung „Architektur“ durchaus berechtigt.

Eine weitere Herausforderung ist, die Dynamik der Benetzung auf strukturierten Oberflächen besser zu verstehen. Ein Ziel dabei ist, den Fließwiderstand für Anwendungen in der Mikrofluidik herabzusetzen. Dabei ist insbesondere die Rolle gelöster grenzflächenaktiver Substanzen unklar.

### **Auf einen Blick**

- Die Wechselwirkung von Tropfen mit einer festen Oberfläche lässt sich am Kontaktwinkel und am Abrollwinkel ablesen. Diese Winkel hängen von den Materialeigenschaften und der mikroskopischen Struktur der Oberfläche ab.
- Superhydrophobe Oberflächen sind durch einen apparenten Kontaktwinkel  $>150^\circ$  und einen Abrollwinkel  $<10^\circ$  mit Wasser charakterisiert. Dazu müssen sie sehr rau sein und eine niedrige Oberflächenenergie aufweisen, so dass sich eine stabile Luftschicht zwischen Wasser und Oberfläche bildet.
- Durch nano- und mikroskopische Überhangstrukturen kann eine Oberfläche gleichzeitig stark abweisend für Wasser *und* nicht-polare Flüssigkeiten gemacht werden.

### **Danksagung**

Herrn Carsten Werner danken wir für Abbildungen. Für finanzielle Unterstützung dankt HJB dem ERC Grant 340391-SuPro.

### **Kasten: Unterschiedliche Kontaktwinkel**

Unglücklicherweise lässt sich der Young'sche Kontaktwinkel nicht messen. Es wirken nämlich nicht nur die Oberflächenspannungen sondern weitere Kräfte auf die Kontaktlinie. Diese

Kräfte hängen von der Bewegungsrichtung ab. Bewegt sich die Kontaktlinie auf die Gasphase zu, z.B. wenn das Volumen des Tropfens vergrößert wird, spricht man vom **Fortschreitkontaktwinkel** (engl. *advancing contact angle*). Bei einer Bewegung in Richtung Flüssigkeit, z.B. verursacht durch Absaugen oder Verdunsten von Flüssigkeit aus dem Tropfen, handelt es sich um den **Rückzugskontaktwinkel** (engl. *receding contact angle*). Beide hängen von der Geschwindigkeit  $v$  ab. Für  $v \rightarrow 0$  spricht man einfach von *dem* Fortschreit- bzw. *dem* Rückzugskontaktwinkel. Der Fortschreitkontaktwinkel  $\Theta_a$  ist immer größer als der Rückzugskontaktwinkel  $\Theta_r$ . Die Differenz  $\Theta_a - \Theta_r$  nennt man **Kontaktwinkelhysterese**. Sie ist verursacht durch Energiebarrieren, die die Bewegung der Kontaktlinie in die eine oder andere Richtung behindern. Die Energiebarrieren kommen z.B. durch Inhomogenitäten, Rauigkeit, oder Deformationen der Oberfläche zustande.

Die Existenz der Kontaktwinkelhysterese ist für unser tägliches Leben und viele technische Prozesse enorm wichtig. Ohne Kontaktwinkelhysterese würden Tropfen jede schiefe Ebene ohne statische Reibung herunterlaufen, auch für beliebig kleine Neigungswinkel. Brillenträger würde das freuen: Sie hätten klare Sicht selbst im Regen. Weniger erfreulich aber wäre, dass Druckprozesse und Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen mit Farbe oder Korrosionsschutz versagen würden.

Auf planaren Oberflächen hängen Fortschreit- und Rückzugskontaktwinkel nur von den Materialien ab. Das gleich gilt, wenn man den Kontaktwinkel auf einer Längenskala betrachtet auf der man die Krümmung der Oberfläche vernachlässigen kann. Superhydrophobe und superamphiphobe Oberflächen haben auf der mikroskopischen Skala eine ausgeprägte Struktur. Daher ist es notwendig, die Material-Kontaktwinkel  $\Theta_a$  und  $\Theta_r$ , von den **apparenten Kontaktwinkel**  $\Theta_a^{app}$  und  $\Theta_r^{app}$  zu unterscheiden (Abb. 9). Die apparenten Kontaktwinkel hängen auch von der Topographie der Oberfläche ab. Auf der mikroskopischen Längenskala, d.h. im Bereich von 10 nm bis ca. 1  $\mu\text{m}$ , strebt die Flüssigkeit die Material-Kontaktwinkel an. Makroskopisch, also auf der Längenskala, die wir mit dem Auge auflösen können und auf der die Oberfläche homogen und eben erscheint, wird die Benetzung durch  $\Theta_a^{app}$  und  $\Theta_r^{app}$  bestimmt.

$\Theta_a$	$\Theta_a^{app}$	Advancing
$\Theta_r$	$\Theta_r^{app}$	Receding
Material Young microscopic 10-1000 nm	Apparent macroscopic 10 $\mu\text{m}$	

**Abbildung 9.** Es ist sinnvoll, zwischen Material- und apparentem Kontaktwinkel zu unterscheiden. Zweitens besteht in beiden Fällen ein Unterschied zwischen Fortschreit- und Rückzugskontaktwinkeln, englische *advancing* und *receding contact angle*.

In Veröffentlichungen findet man oft die Bezeichnung **statischer Kontaktwinkel**. Das ist der Kontaktwinkel, der sich einstellt wenn ein Tropfen auf eine Oberfläche gesetzt wird. Der Wert liegt irgendwo zwischen  $\Theta_a^{app}$  und  $\Theta_r^{app}$  und hängt vom der speziellen Art und Weise ab, mit er Tropfen platziert wird. Der statische Kontaktwinkel ist daher nur bedingt geeignet, Benetzung zu charakterisieren.

## Referenzen

- [1] Cassie ABD, Baxter S. *Nature* 1945; 155:21.
- [2] Fogg GE. *Nature* 1944; 154:515.
- [3] Wenzel RN. *Ind. Eng. Chem.* 1936; 28:988.
- [4] Barthlott W, Neinhuis C. *Planta* 1997; 202:1.
- [5] Cassie ABD, Baxter S. *Trans. Faraday Soc.* 1944; 40:546.
- [6] Dettre RH, Johnson RE. *SCI Monograph* 1967; 25:144.
- [7] Rothstein JP. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2010; 42:89.
- [8] Herminghaus S. *Europhys. Lett.* 2000; 52:165.
- [9] Tuteja A, Choi W, Ma ML *et al.* *Science* 2007; 318:1618.
- [10] Deng X, Mammen L, Butt H-J, Vollmer D. *Science* 2012; 335:67.
- [11] Deng X, Paven M, Papadopoulos P *et al.* *Angew. Chemie Intl. Ed.* 2013; 52:11286.
- [12] Park KC, Chhatre SS, Srinivasan S, Cohen RE, McKinley GH. *Langmuir* 2013; 29:13269.
- [13] Boreyko JB, Chen CH. *Phys. Rev. Lett.* 2009; 103:184501.
- [14] Paven M, Papadopoulos P, Schöttler S, Deng X, Mailänder V, Vollmer D, Butt H-J. *Nature Commun.* 2013; 4:2512.
- [15] Kondrashov V, Rühle J. *Langmuir* 2014; 30:4342.
- [16] Quéré D. *Rep. Prog. Phys.* 2005; 68:2495.
- [17] Wong TS, Kang SH, Tang SKY, Smythe EJ, Hatton BD, Grinthal A, Aizenberg J. *Nature* 2011; 477:443.
- [18] Smith JD, Dhiman R, Varanasi KK, Cabello E. *Liquid-impregnated Surfaces, methods of making and devices incorporating the same.* In: USA: 2011.
- [19] Varanasi KK, Hsu M, Bhate N, Yang W, Deng T. *Appl. Phys. Lett.* 2009; 95:094101.
- [20] Papadopoulos P, Mammen L, Deng X, Vollmer D, Butt HJ. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2013; 110:3254.
- [21] Hensel R, Helbig R, Aland S, Braun HG, Voigt A, Neinhuis C, Werner C. *Langmuir* 2013; 29:1100.