

OBERFLÄCHENPHYSIK

# Oberflächen mit Phobie

Die gezielte Mikrostrukturierung ermöglicht Oberflächen, die Wasser, Öle oder sogar fluorierte Kohlenwasserstoffe abweisen.

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

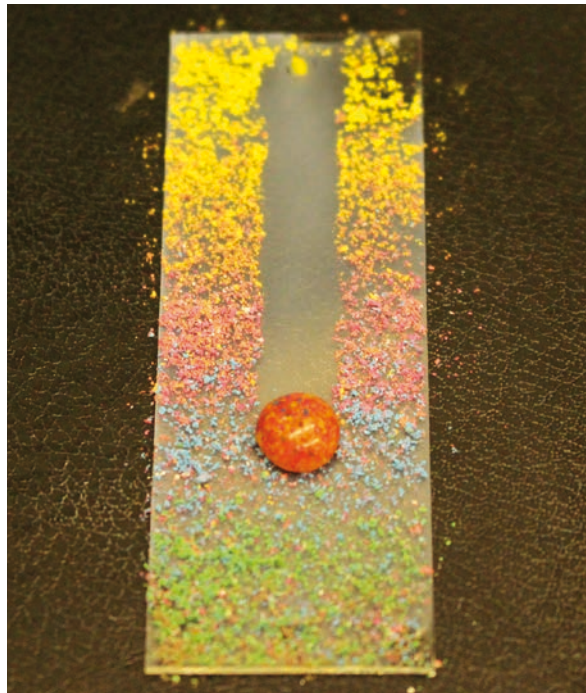
Die Natur hat es vorgemacht: Oberflächen, die Wasser abweisen und so beispielsweise die Wärmeisolation bei Tieren gewährleisten. Für dieses superhydrophobe Verhalten ist die Mikrostruktur der Oberflächen entscheidend. Inzwischen sind sogar Oberflächen möglich, die neben Wasser auch unpolare Flüssigkeiten wie Öl abweisen und eine Fülle von Anwendungen versprechen.

Gibt man einen Tropfen Wasser auf Tierfell, Vogelfedern oder einen Insektenflügel, dann bildet der Tropfen nur eine kleine Kontaktfläche und perlt ab. Diese schlechte Benetzbarkeit ist für viele Tiere enorm wichtig, denn sie sorgt dafür, Luftpolster im Fell, den Federn oder Flügeln zu stabilisieren und auf diese Weise die lebenswichtige Wärmeisolation bzw. Flugfähigkeit zu erhalten [1–3]. Auch viele Pflanzen besitzen solche superhydrophoben Oberflächen, etwa die Lotusblume. Ihre Blätter zeigen einen weiteren nützlichen Effekt, der superhydrophobe Oberflächen interessant für Anwendungen macht: die Selbstreinigung [4]. Regentropfen sammeln Staub und andere Partikel auf den Lotusblättern auf und rollen damit vom Blatt. Transparente selbstreinigende Beschichtungen wären z. B. für schwer zugängliche Fenster oder für Solarzellen auf Hausdächern interessant. Weitere potenzielle Anwendungen für superhydrophobe Oberflächen könnten darin bestehen, Vereisen zu verzögern oder Kondensation zu kontrollieren, etwa um Süßwasser zu gewinnen oder die Bildung von Biofilmen in Trinkwasser- oder Kühlsystemen (Biofouling) zu verhindern.

Um auf die Ursache des superhydrophoben Effekts eingehen zu können, müssen wir die wichtigste Beobachtungsgröße diskutieren: den Kontaktwinkel (Abb. 1). Dazu betrachtet man das Gleichgewicht der Kräfte an der Kontaktlinie zwischen fester Oberfläche, Tropfen und Luft (Dreiphasen-Kontaktlinie). Für eine idealisierte, d. h. glatte, inerte, harte Oberfläche, auf der sich eine Flüssigkeit befindet, ist der Kontaktwinkel gegeben durch die nach Thomas Young (1773–1829) benannte Gleichung:

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

Dabei sind  $\gamma_L$  bzw.  $\gamma_S$  die Oberflächenspannungen der Flüssigkeit bzw. des Festkörpers, und  $\gamma_{SL}$  ist die Grenzflächenspannung der Grenzschicht fest/flüssig. Die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung gibt



Ein Tropfen Wasser sammelt auf dieser flüssigkeitsabweisenden Oberfläche angefärbten Staub auf und rollt damit nach unten.

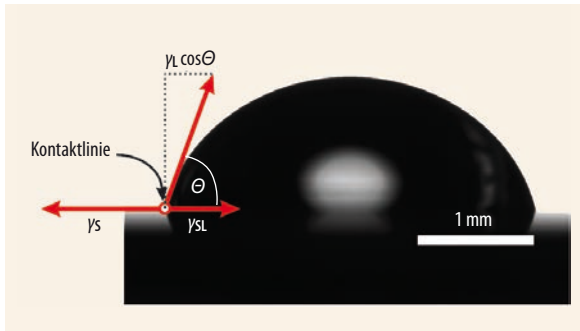
an, wie viel Arbeit erforderlich ist, um die Grenzfläche zu vergrößern – daher die Einheit  $J/m^2$  oder  $N/m$ . Sie resultiert aus der unterschiedlichen Wechselwirkung der Moleküle im Volumen (Kohäsion) bzw. an der Grenzfläche (Adhäsion). Im Volumen wechselwirken die Moleküle in alle Richtungen mit ihresgleichen, senkrecht zu einer Oberfläche jedoch mit anderen Molekülen.

Hohe Kontaktwinkel ergeben sich auf Festkörpern mit geringer Oberflächenspannung, beispielsweise auf Kohlenwasserstoffen. Dort fehlen polare intermole-

## KOMPAKT

- Die Wechselwirkung von Tropfen mit einer festen Oberfläche lässt sich am Kontakt- und am Abrollwinkel ablesen. Diese Winkel hängen von den Materialeigenschaften und der mikroskopischen Struktur der Oberfläche ab.
- Superhydrophobe Oberflächen sind durch einen apparenten Kontaktwinkel über  $150^\circ$  und einen Abrollwinkel unter  $10^\circ$  mit Wasser charakterisiert. Dazu müssen sie sehr rau sein und eine niedrige Oberflächenenergie haben, sodass sich eine stabile Luftschicht zwischen Wasser und Oberfläche bildet.
- Durch nano- und mikroskopische Überhangstrukturen kann eine Oberfläche gleichzeitig Wasser und unpolare Flüssigkeiten stark abweisen.

Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt, Dr. Günter K. Auernhammer, Priv.-Doz. Dr. Doris Vollmer, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, 55128 Mainz



**Abb. 1** Im Gleichgewicht bewegt sich die Kontaktlinie, hier zwischen einem Tropfen Rizinusöl und einer fluorinierten Glasoberfläche, nicht. Die auf die Kontaktlinie wirkenden horizontalen Kräfte heben sich also gerade auf. Dies sind (pro Einheitslänge)  $\gamma_S$  nach links und  $\gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta$  nach rechts. Daraus ergibt sich direkt die Young-Gleichung.

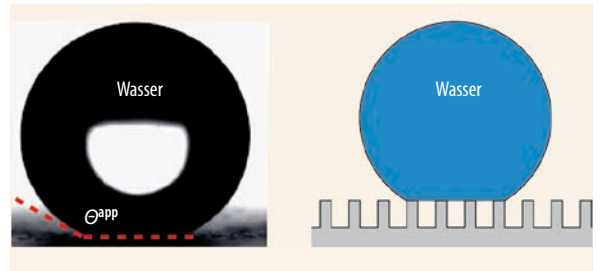
kulare Wechselwirkungen, was die geringe Adhäsion von Wasser auf hydrophoben Oberflächen bewirkt. Wasser, mit einer relativ hohen Oberflächenspannung von  $0,072 \text{ N/m}$ , bildet daher Kontaktwinkel bis zu  $120^\circ$  auf Kohlenwasserstoffen oder fluorinierten Oberflächen. Unpolare Flüssigkeiten, mit typischen Oberflächenspannungen von  $0,025$  bis  $0,04 \text{ N/m}$ , haben Kontaktwinkel unter  $90^\circ$ . Für die meisten Substanzen sinken die Oberflächenspannungen und damit auch die Kontaktwinkel mit zunehmender Temperatur.

### Noch abweisender

Von superhydrophob spricht man, wenn der Kontaktwinkel größer als  $150^\circ$  ist und der Tropfen bei flachen Neigungswinkeln von der Oberfläche rollt. Selbst für kleine Tropfen mit einem Radius von einem Millimeter sollte der Abrollwinkel  $10^\circ$  nicht übersteigen. Eigentlich gibt es keine ebene Oberfläche, auf der Wasser Kontaktwinkel größer als  $130^\circ$  bildet. Wie kommt es dann aber zu den großen Kontaktwinkeln etwa auf Lotusblättern?

Bereits 1944 erkannten A. B. D. Cassie und S. Baxter die Ursache [5]: Superhydrophobe Oberflächen haben eine ausgeprägte Struktur mit Nano- und Mikrometer großen Vorsprüngen. Dadurch bildet sich unterhalb des Tropfens eine stabile Luftschicht (**Abb. 2**) – allerdings nicht, weil Luft in geschlossenen Poren „gefangen“ wird und der Luftdruck ein weiteres Eindringen des Wassers verhindert. Das wäre ein instabiler Zustand, denn die Luft würde sich schließlich im Wasser lösen. Die Oberflächenspannung des Wassers hält die Unterseite des Tropfens aber an den Vorsprüngen fest.

Für superhydrophobe Oberflächen verwendet man Materialien mit einer geringen Oberflächenenergie wie Kohlenwasserstoffe oder, noch besser, fluorinierte Kohlenwasserstoffe. 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, spricht man vom Cassie-Zustand. Je stabiler dieser ist, desto robuster ist die Superhydrophobizität. Die Herausforderung besteht

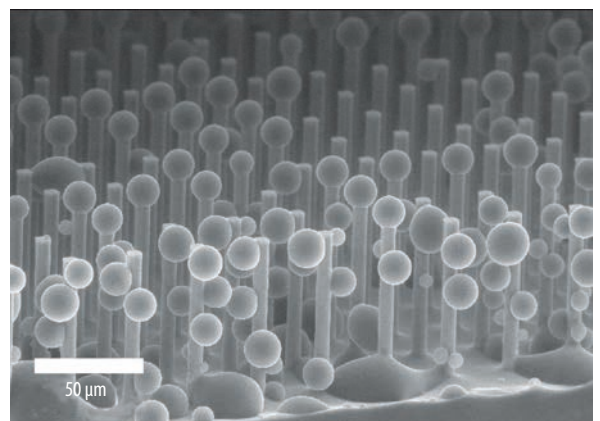


**Abb. 2** Unterhalb eines Wassertropfens auf einer superhydrophoben Oberfläche bildet sich eine Luftschicht (links: Foto, rechts: Schema).

darin, Oberflächenstrukturen zu finden, die zu stabilen Cassie-Zuständen führen.

Damit stellt sich die Frage, wie genau die Flüssigkeitsoberfläche auf strukturierten Festkörpern geformt ist. Robert Dettre und Rulon Johnson stellten schon in den 1960er-Jahren einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenstrukturierung und dem Benetzungsverhalten her [6]. Aber erst heute erlauben es moderne lithographische Methoden, defektfreie Modelloberflächen zu erzeugen. Ebenfalls erst seit wenigen Jahren gibt es Geräte, mit denen sich kleine Tropfen oder die Dreiphasen-Kontaktlinie mikroskopieren lassen: das ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) und das konfokale Laser-Rastermikroskop (kurz konfokales Mikroskop). Das ESEM ist ein Rasterelektronenmikroskop, dessen Elektronenstrahl bis unmittelbar vor der Probe im Hochvakuum verläuft. Die direkte Umgebung der Probe befindet sich in einer Atmosphäre aus Wasserdampf. Das verhindert nicht nur ein sofortiges Verdampfen des Wassers; elektrostatische Ladungen können auch abfließen und die Proben müssen nicht beschichtet werden. ESEM-Bilder zeigen, wo Wasser nukleiert, und erlauben es damit, gezielte Strukturen zu schaffen, um die Kondensation zu kontrollieren (**Abb. 3**).

Strukturen auf der Unterseite des Tropfens lassen sich mit ESEM allerdings nur schlecht oder gar nicht abbilden. Dieser Bereich, der gerade interessant ist für die flüssigkeitsabweisenden Eigenschaften, ist wiederum gut zugänglich für die konfokale Mikroskopie.



**Abb. 3** Dieses ESEM-Bild zeigt kondensierende Wassertropfen auf einer superhydrophoben Oberfläche [19]. Die Probe wurde dafür in einer Wasserdampf-atmosphäre bis unter den Taupunkt gekühlt.



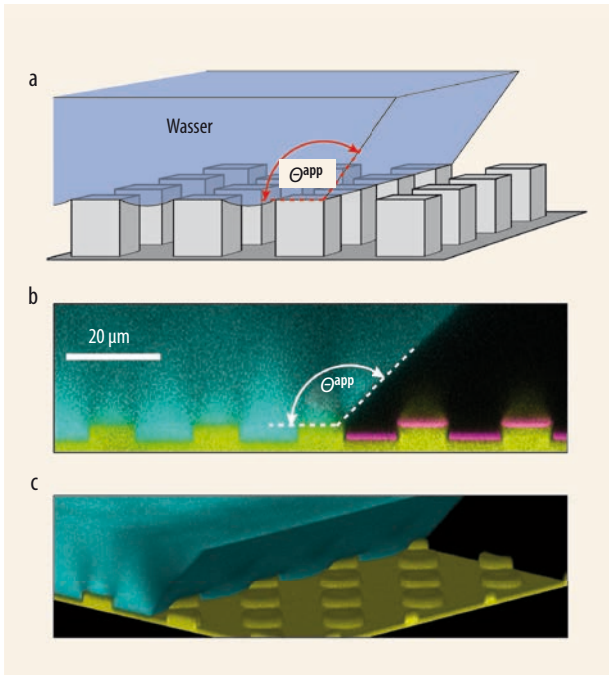
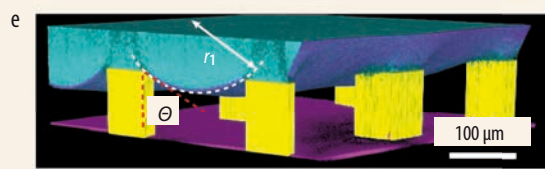
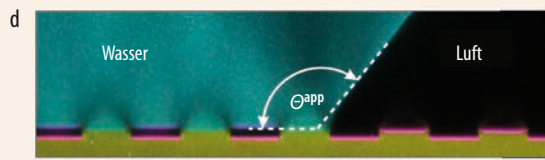
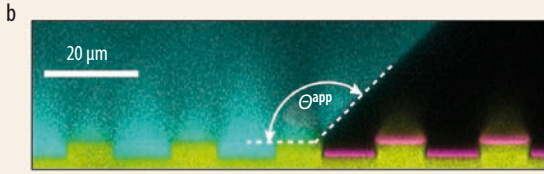


Abb. 4 Bei einem Wassertropfen auf einer strukturierten Oberfläche muss man zwischen dem apparenten Kontaktwinkel am Tropfenrand  $\Theta^{app}$  und dem Material-Kontaktwinkel  $\Theta$  auf einer ideal glatten, homogenen Oberfläche unterscheiden (a: Schema). Die Aufnahmen mit einem konfokalen Laser-Rastermikroskop [20] zeigen Querschnitt (b) und 3D-Bild am Tropfenrand (c), einen Tropfen auf einer gleich strukturierten Oberfläche im Cassie-Zustand (d) sowie ein 3D-Bild (e), um die Krümmung der Tropfenunterseite zu veranschaulichen.



Dafür sind Oberfläche und Tropfen mit geringen Mengen an fluoreszierendem Farbstoff versehen. Mittels eines Objektivs wird ein Laserstrahl in einen „Punkt“ fokussiert, wo er Moleküle zur Fluoreszenz anregt. Das gleiche Objektiv sammelt diese Fluoreszenz auf. Unter guten Bedingungen beträgt die vertikale Auflösung etwa  $1\ \mu\text{m}$  und die horizontale  $0,3\ \mu\text{m}$ . Falls das konfokale Mikroskop über mehrere Detektoren verfügt, lässt sich neben der Fluoreszenz gleichzeitig die Reflexion des Lichts an der Wasser-Luft-Grenzfläche messen. Dadurch kann man die Wölbung des Tropfens, den Meniskus, direkt abbilden, solange der Neigungswinkel der Grenzfläche eine direkte Reflexion des einfallenden Lichts zurück in das Objektiv erlaubt. Untersuchungen mit dem konfokalen Mikroskop zeigen, dass sich die Kontaktlinie des Tropfens der Oberflächenstruktur anpasst (Abb. 4). Die Kontaktlinie kann daher lokal stark gekrümmt sein, sodass man auf strukturierten Oberflächen mikroskopische und makroskopische Kontaktwinkel unterscheiden muss (Infokasten). Form und Neigung der Wasser-Luft-Grenzfläche hängen ab von der genauen Position und der Längenskala, auf der man beobachtet.

Für mögliche Anwendungen von superhydrophoben Oberflächen ist neben ihrer Selbstreinigungsfähigkeit interessant, dass sie den Fließwiderstand herabsetzen können. Reines Wasser sollte also mit einem geringeren Widerstand durch superhydrophobe Kapillaren fließen: Die berechnete effektive hydrodynamische Randbedingung erlaubt ein Gleiten der Flüssigkeit (engl. slip) [7], da die „Wand“ in den Bereichen, in denen das Wasser auf den Luftpolstern fließt, keine Scherkraft ausüben kann. Für Anwendungen in der Mikrofluidik wäre das sehr attraktiv, da man vom parabolischen Flussprofil gemäß dem Gesetz von Hagen-Poiseuille zu einer Pfropfenströmung mit deutlich höherem Volumenfluss übergehen würde. Nach dem Hagen-Poiseuille-Gesetz skaliert der Volumenfluss

durch eine Kapillare bei gegebener Druckdifferenz mit der vierten Potenz des Durchmessers. Dadurch ist es schwieriger, Flüssigkeit zu transportieren, je dünner eine Kapillare wird. Ungeachtet der theoretisch erwarteten Reduktion des Fließwiderstands zeigen Experimente aber noch gemischte Ergebnisse. 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 mit seiner relativ hohen Oberflächenspannung ( $\gamma_L = 0,072\ \text{N/m}$ ). Das erleichtert die Herstellung superhydrophober Oberflächen, da sich das Eindringen von Wasser in die mikroskopischen Zwischenräume relativ leicht verhindern lässt. So reicht es aus, wenn auf einer sehr rauen Oberfläche die Flanken der Vorsprünge vertikal stehen. Je kleiner

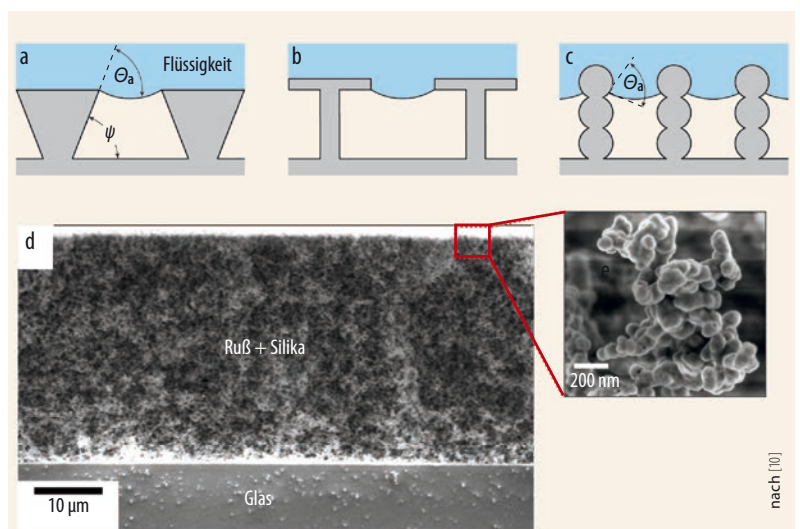


Abb. 5 Bei superamphiphoben Oberflächen müssen die Flanken steiler sein als der Material-Fortschreit-Kontaktwinkel (Infokasten):  $\psi > \Theta_a$ . Dies lässt sich nicht nur durch Säulen mit schiefen Flanken (a) realisieren, sondern auch durch nagelartige Strukturen (b) oder aufeinander gestapelte Kugeln (c). Die Architektur der Kugeln ist näherungsweise umgesetzt in RuB-Templaten (d).

jedoch  $\gamma_L$ , desto schwieriger ist es, Luftpolster zu erzeugen. Das gilt für alle unpolare Flüssigkeiten wie n-Hexadekan ( $\gamma_L = 0,027 \text{ N/m}$ ) sowie für wässrige Tensid- oder Proteinlösungen wie Blut ( $\gamma_L \approx 0,047 \text{ N/m}$ ). Bei herkömmlichen superhydrophoben Oberflächen dringen die Tensid- oder Proteinlösungen in die Zwischenräume ein, und das abweisende Verhalten geht verloren.

### Superamphiphobe Oberflächen

Oberflächen, die Lösungen und auch unpolare Flüssigkeiten abweisen, müssen nicht nur sehr rau sein, sondern auch Strukturen mit mikroskopischen Überhängen aufweisen (Abb. 5) [8]. Experimentell realisiert wurden ölabweisende (superoleophobe) Oberflächen erst 2007 [9], auf denen Hexadekan-Tröpfchen Kontaktwinkel größer als  $150^\circ$  bilden. Der häufig verwendete Begriff superamphiphob macht deutlich, dass an Luft superoleophobe Oberflächen auch immer superhydrophob sind. Inzwischen haben sich superamphiphobe Oberflächen zu einem zentralen Thema in der Grenzflächenforschung entwickelt.<sup>1)</sup>

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

Die Entwicklung superamphiphober Oberflächen steht noch ganz am Anfang, und es gibt nur wenige Verfahren, um robuste Schichten herzustellen. Die



Abb. 6 Blut lässt sich nach sechs Stunden Inkubation bei  $37^\circ \text{C}$  aus einem Körbchen gießen, das aus einer superamphiphob beschichteten Membran besteht. Die Membran eignet sich so prinzipiell für den Einsatz in Herz-Lungen-Maschinen.

Wechselwirkung mit Flüssigkeiten ist nur rudimentär verstanden, und mögliche Anwendungen zeichnen sich erst ab. Beginnen wir mit der Herstellung: Um Flächen von einem Quadratzentimeter und größer zu beschichten, eignen sich lithographische Verfahren nicht, denn große oder gekrümmte Flächen lassen sich damit nicht defektfrei strukturieren. Stattdessen sind Verfahren notwendig, die auf spontane Strukturbildung setzen. Ein von uns in Mainz entwickeltes Verfahren setzt Kerzenruß als Templat ein (Abb. 5d) [10]. Die zu beschichtende Oberfläche wird über eine Kerze gehalten, wodurch sich etwa  $50 \text{ nm}$  große Kohlenstoff-Partikel ablagern, die sich in einem lockeren, fraktal-ähnlichen Netzwerk anordnen. Um die mechanische Stabilität zu erhöhen, ummanteln wir den Ruß mit einer durchgängigen Schale aus Siliziumdioxid. Danach erhitzen wir diese Beschichtung auf  $500^\circ \text{C}$ , wodurch

1) 2010 gab es laut Thomson Reuters erst sieben Veröffentlichungen mit den Stichworten superoleophobic oder superamphiphobic im Titel, die 186 Zitate bekamen. 2013 waren die entsprechenden Zahlen bereits bei 61 und 1106.

### UNTERSCHIEDLICHE KONTAKTWINKEL

Unglücklicherweise lässt sich der **Youngsche Kontaktwinkel** nicht messen, da nicht nur die Oberflächenspannungen auf die Kontaktlinie wirken, sondern weitere Kräfte, die von der Bewegungsrichtung abhängen. Bewegt sich die Kontaktlinie auf die Gasphase zu, z. B. wenn das Volumen des Tropfens vergrößert wird, spricht man vom **Fortschritt-Kontaktwinkel**  $\theta_a$  (*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 **Rückzugs-Kontaktwinkel**  $\theta_r$  (*receding contact angle*). Beide hängen von der Geschwindigkeit  $v$  ab. Für  $v \rightarrow 0$  spricht man einfach von dem Fortschritt- bzw. dem Rückzugs-Kontaktwinkel.

Der Winkel  $\theta_a$  ist immer größer als  $\theta_r$ , die Differenz  $\theta_a - \theta_r$  nennt man **Kontaktwinkelhysterese**. Ihre Ursache sind Energiebarrieren, welche die Bewegung der Kontaktlinie in die eine

oder andere Richtung behindern. Die Barrieren kommen z. B. durch Inhomogenitäten, Rauigkeit oder Deformationen der Oberfläche zustande.

Die Kontaktwinkelhysterese ist für unser tägliches Leben und viele technische Prozesse enorm wichtig. Ohne sie 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 Fortschritt- und Rückzugs-Kontaktwinkel nur von den Materialien ab. Das Gleiche gilt, wenn man den Kontaktwinkel auf einer Längenskala betrachtet, auf der die Krümmung der Oberfläche zu vernachlässigen ist. Superhydrophobe und superamphiphobe Oberflächen haben auf der mikro-

skopischen Skala eine ausgeprägte Struktur. Daher ist es notwendig, die Material-Kontaktwinkel  $\theta_a$  und  $\theta_r$  von den apparenten Kontaktwinkeln  $\theta_a^{app}$  und  $\theta_r^{app}$  zu unterscheiden, die auch von der Topographie der Oberfläche abhängen. Auf der mikroskopischen Längenskala, d. h. im Bereich von  $10 \text{ nm}$  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.

In Veröffentlichungen findet man oft die Bezeichnung statischer Kontaktwinkel. Dieser Winkel stellt sich ein, wenn ein Tropfen auf eine Oberfläche gesetzt wird. Der Wert liegt irgendwo zwischen  $\theta_a^{app}$  und  $\theta_r^{app}$  und hängt von der speziellen Art und Weise ab, mit der der Tropfen platziert wird. Der statische Kontaktwinkel eignet sich daher nur bedingt, um Benetzung zu charakterisieren.



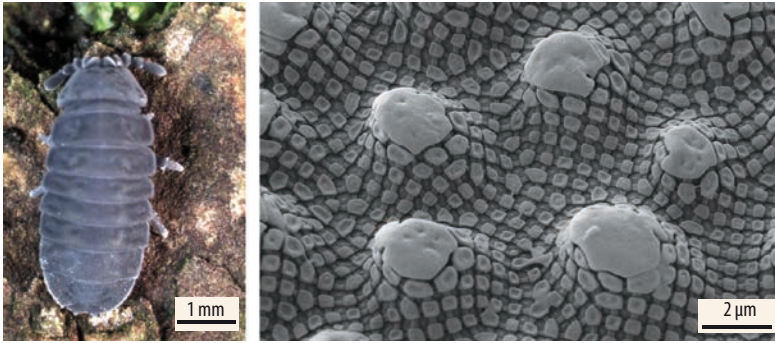


Abb. 7 Springschwänze (Collembola, Foto links) sind flügellose Arthropoden, die im Regenwald leben und über das Außenskelett atmen. Diese flüssigkeits-abweisende Cuticula (rasterelektronen-mikroskopische Aufnahme rechts [21]) sorgt dafür, dass sie immer von einer Luftblase umgeben sind, durch die sie atmen können. Selbst in einem überfluteten und verunreinigten Boden bleibt diese Luftblase stabil.

der Ruß verbrennt und eine Struktur aus miteinander verbundenen, hohlen und transparenten  $\text{SiO}_2$ -Kugeln zurückbleibt. Eine Beschichtung mit Fluorsilan reduziert schließlich die Oberflächenspannung. Derartig hergestellte Schichten sind transparent, thermisch stabil bis  $350\text{ }^\circ\text{C}$  und weisen Kontaktwinkel mit Wasser und Öl größer als  $150\text{ }^\circ$  auf.

Superamphiphobe Oberflächen erweitern das Spektrum möglicher Anwendungen beträchtlich. Wenn man sich die Tatsache zunutze macht, dass die tatsächliche Fest-Flüssig-Kontaktfläche zwischen einem Tropfen und einer superamphiphoben Oberfläche extrem klein ist, hat man es fast mit einem levitierten Tropfen zu tun. Superamphiphobe Oberflächen wurden verwendet, um definiert Mikropartikel mit bestimmten Eigenschaften herzustellen, z. B. für eine lösungsmittelfreie Synthese polymerer Mikropartikel [11]. Viele potenzielle Anwendungen sind mit der Kondensation oder der Verdampfung von Wasser verbunden. Ein Beispiel wäre das Sammeln von Wasser aus Nebel („fog harvesting“) in Wüsten, um Süßwasser zu gewinnen [12]. Die Idee besteht darin, dass übersättigter Dampf an superamphiphoben Netzen kondensiert oder dass Nebeltropfen haften bleiben. Die Tröpfchen vergrößern sich durch Kondensation oder Verschmelzen mit Nachbartropfen. Dabei verringert sich die totale Oberflächenenergie und 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 lassen sich in Behältern sammeln. Denkbar sind auch superamphiphobe Membranen oder Wandbeschichtungen, um Gase aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe zu trocknen. Auch hier basiert die Idee darauf, dass die große Oberfläche Kondensation von Wasser fördert. Da manche superamphiphobe Oberflächen auch Proteinlösungen und Blut abweisen [14], könnten sie sich als antibakterielle Beschichtung in der Medizintechnik etablieren oder für die Oxygenierung von Blut eingesetzt werden (Abb. 6).

Heute ist es möglich, Oberflächen herzustellen, die Superamphiphobizität zeigen, allerdings nur wenn man vorsichtig einen Tropfen darauf platziert. Die Herausforderung besteht darin, robuste superamphiphobe Oberflächen für Anwendungen herzustellen. Robust heißt:

- Der Übergangsdruck, bei dem der Cassie-Zustand zusammenbricht, soll möglichst hoch sein, damit Flüssigkeit auch bei hydrostatischer Belastung oder bei Tropfenaufprall nicht eindringt.
- Die Strukturen sollen mechanisch stabil sein und vor allem Scherkräften widerstehen. Scherkräfte wirken beispielsweise beim Kratzen oder Reinigen.
- Daneben bleibt die Forderung nach Flüssigkeitsabstoßung bestehen: Der apparente Rückzugs-Kontaktwinkel  $\Theta_r^{\text{app}}$  soll möglichst hoch sein. Allerdings gibt es bisher noch nicht einmal eine quantitative, allgemein akzeptierte Theorie, mit der sich  $\Theta_r^{\text{app}}$  aus der Struktur vorhersagen lässt.

Ziel ist es, alle drei Eigenschaften gleichzeitig zu optimieren. Dabei widerspricht der Wunsch nach einem hohen  $\Theta_r^{\text{app}}$  den beiden anderen Forderungen. Das Dilemma lässt sich z. B. mit hierarchischen Strukturen umgehen. Dabei werden mechanisch stabile makroskopische Strukturen mit einer superamphiphoben Schicht überzogen [15]. Ein Beispiel aus der Natur ist die Cuticula von Springschwänzen (Abb. 7). Die Natur hat den Vorteil, dass sich Oberflächen nach mechanischer Zerstörung erneuern. In Anlehnung daran gibt es Bemühungen, selbstreparierende superamphiphobe Oberflächen herzustellen. Einfacher wären Strukturen, die eine hohe Toleranz gegenüber Defekten haben. Dies bedeutet: Wird ein Teil der Oberfläche zerstört, befindet sich darunter wieder eine superamphiphobe Schicht.

### Besser gleiten mit Imprägnierung

Eine ganz neue Art, die Benetzung einer Oberfläche durch Flüssigkeit zu beeinflussen, wurde von David Quéré vorgeschlagen [16] und von Johanna Aizenberg [17] und Kripa Varanasi [18] 2011 realisiert (Abb. 8). Diese „Slippery Lubricant Infused Porous Surfaces“ (SLIPS) oder „liquid-infused surfaces“ nennen wir in freier

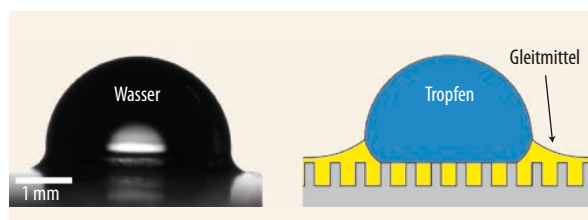


Abb. 8 Ein Wassertropfen auf einer mit dem fluorinierten Gleitmittel FC70 imprägnierten Oberfläche (links: Foto, rechts: Schema).

Übersetzung Gleitmittel-imprägnierte Oberflächen. Auf solchen Oberflächen gleitet der Tropfen bereits bei Neigungswinkeln deutlich unter 5° ab. Um sie herzustellen, wird das aufgeraute oder poröse Substrat mit einem flüssigen Gleitmittel beschichtet, auf dem dann die Flüssigkeit sitzt. Der Vorteil von solcher Oberflächen ist ihre Stabilität. Da kein Cassie-Zustand notwendig ist, sondern die Zwischenräume mit Gleitmittel gefüllt sind, ändern sich die Benetzungseigenschaften nicht bei einem äußeren Druck. Allerdings wird das Gleitmittel mit der Zeit ausgewaschen.

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 kommen hydrophobisierte Substrate in Verbindung mit unpolaren Gleitmitteln zum Einsatz oder ionische Flüssigkeiten bei hohem Dampfdruck. Außerdem darf sich das Gleitmittel nicht mit der Flüssigkeit mischen. Setzt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf die Oberfläche, bildet sich eine Art Linse, wie Öl auf Wasser. Diese Linse folgt bei Verkipfung der Schwerkraft und gleitet nach unten.

Gleitmittel-imprägnierte Oberflächen sind unter anderen, als Innenbeschichtung für Ketchupflaschen oder Zahnpastatuben entwickelt worden. 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.

### Alles gleitet?

Oberflächen, die sich von keinerlei Flüssigkeit benetzen lassen, bleiben vorerst Zukunftsmusik. Doch die Fortschritte in den letzten Jahren hin zu einer kontrollierten Benetzung von Oberflächen sind durchaus beachtlich, selbst wenn noch viele Optimierungen für praxisreife Anwendungen nötig sind. Noch größer sind die Herausforderungen, wenn es um eine grundlegende Theorie geht, die es erlaubt, die Benetzungseigenschaften aus der dreidimensionalen Topographie und Beschaffenheit einer Oberfläche vorherzusagen. Auch gilt es, die Dynamik der Benetzung auf strukturierten Oberflächen besser zu verstehen und die Rolle gelöster grenzflächenaktiver Substanzen zu klären. Neben dem Aspekt der verfahrenstechnischen Realisierbarkeit wird es immer ein kreativer Akt bleiben, geeignete Strukturen zu entwickeln. Daher lässt sich hier berechtigterweise von „Architektur“ sprechen.

### Danksagung

Kripa Varanasi und Carsten Werner danken wir für die Bilder (Abb. 3 und Abb. 7). Für finanzielle Unterstützung dankt Hans-Jürgen Butt dem ERC Grant 340391-SuPro.

### Literatur

- [1] A. B. D. Cassie und S. Baxter, *Nature* **155**, 21 (1945)
- [2] G. E. Fogg, *Nature* **154**, 515 (1944)
- [3] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988 (1936)
- [4] W. Barthlott und C. Neinhuis, *Planta* **202**, 1 (1997)
- [5] A. B. D. Cassie und S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546 (1944)
- [6] R. H. Dettre und R. E. Johnson, *SCI Monograph* **25**, 144 (1967)
- [7] J. P. Rothstein, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **42**, 89 (2010)
- [8] S. Herminghaus, *Europhys. Lett.* **52**, 165 (2000)
- [9] A. Tuteja et al., *Science* **318**, 1618 (2007)
- [10] X. Deng, L. Mammen, H.-J. Butt und D. Vollmer, *Science* **335**, 67 (2012)
- [11] X. Deng et al., *Angew. Chemie Intl. Ed.* **52**, 11286 (2013)
- [12] K. C. Park, S. S. Chhatre, S. Srinivasan, R. E. Cohen und G. H. McKinley, *Langmuir* **29**, 13269 (2013)
- [13] J. B. Boreyko und C. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 184501 (2009)
- [14] M. Paven, P. Papadopoulos, S. Schöttler, X. Deng, V. Mailänder, D. Vollmer und H.-J. Butt, *Nature Commun.* **4**, 2512 (2013)
- [15] V. Kondrashov und J. Rühle, *Langmuir* **30**, 4342 (2014)
- [16] D. Quéré, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 2495 (2005)
- [17] T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal und J. Aizenberg, *Nature* **477**, 443 (2011)
- [18] J. D. Smith, R. Dhiman, K. K. Varanasi und E. Cabello, *Liquid-impregnated Surfaces, Methods of Making, and Devices Incorporating the Same*. US-Patent US 20130032316 A1
- [19] K. K. Varanasi, M. Hsu, N. Bhate, W. Yang und T. Deng, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 094101 (2009)
- [20] P. Papadopoulos, L. Mammen, X. Deng, D. Vollmer und H.-J. Butt, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 3254 (2013)
- [21] R. Hensel, R. Helbig, S. Aland, H. G. Braun, A. Voigt, C. Neinhuis und C. Werner, *Langmuir* **29**, 1100 (2013)

### DIE AUTOREN

**Hans-Jürgen Butt** (FV Chemische Physik und Polymerphysik, Oberflächenphysik) studierte Physik in Hamburg und Göttingen und promovierte 1989 an der Uni Frankfurt mit einer Arbeit am MPI für Biophysik. Dort forschte er bis 1995, unterbrochen von einem einjährigen Aufenthalt in Santa Barbara, Kalifornien. Nach der Habilitation wurde er 1996 Professor für Physikalische Chemie in Mainz. 2000 folgte er einem Ruf an die Uni Siegen. 2002 wechselte er dann an das MPI für Polymerforschung (MPI-P) in Mainz.



**Günter K. Auernhammer** (FV Chemische Physik und Polymerphysik) studierte Physik in Bayreuth und Paris. 2004 promovierte er an der Uni Bayreuth mit einer theoretischen Arbeit über Instabilitäten in geschichteten Flüssigkeiten. Als Marie-Curie-Fellow forschte er zwei Jahre an der Universität Strasbourg und wandte sich der Experimentalphysik zu. Seit Juli 2007 ist er Projektleiter in der Arbeitsgruppe von Hans-Jürgen Butt am MPI-P.



**Doris Vollmer** (FV Chemische Physik und Polymerphysik) studierte Physik in Bielefeld, Zürich und Utrecht (Niederlande). 1991 ging sie an die Uni Basel, wo sie 1994 mit einer Arbeit über Mikroemulsionen promovierte. Anschließend wechselte sie zur Arbeitsgruppe von Manfred Schmitt an der Universität Mainz, wo sie sich 2000 habilitierte. Von 2001 bis 2002 war sie Marie Curie-Fellow an der University of Edinburgh. Im Dezember 2002 wurde sie Mitglied der Arbeitsgruppe von Hans-Jürgen Butt am MPI-P, wo sie seit Mai 2003 Projektleiterin ist.

