

Omniphobe Oberflächen

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201511895
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201511895

Siliconbürsten: omniphobe Oberflächen mit niedrigen Gleitwinkeln

Sanghyuk Wooh und Doris Vollmer*

Flüssigkeitsähnliche Oberflächen · Kontaktwinkel-
hysterese · Oberflächenchemie · Polydimethylsilo-
xan-Bürsten · Superhydrophobie

Flüssigkeitstropfen sind nahezu allgegenwärtig. Demzufolge gibt es zahlreiche Studien zum Benetzungsverhalten von Flüssigkeitstropfen unter statischen und dynamischen Bedingungen. Die gewonnenen Erkenntnisse führten zu einer Verbesserung der Effizienz, des Energieverbrauchs und der Nachhaltigkeit einer Vielzahl industrieller Prozesse, wie der Ausbringung von Pestiziden auf Feldern, der Sprühkühlung und Spritzlackierung oder der Wärmeableitung. Auch Tropfenbildung und Wachstum auf harten, elastischen, glatten und strukturierten Oberflächen wurde intensiv untersucht. Neuartige Oberflächen wurden entwickelt, um das Benetzungsverhalten für gezielte Anwendungen zu optimieren. In den letzten Jahren bildeten superflüssigkeitsabweisende Oberflächen einen Forschungsschwerpunkt.^[1]

Das Benetzungsverhalten von glatten und rauen Oberflächen wird in der Regel durch den statischen Kontaktwinkel (auch materialspezifischer Kontaktwinkel genannt) beschrieben. In der Praxis wurde jedoch gezeigt, dass jedes Material zwei Kontaktwinkel aufweist: den Fortschritt- (θ_{adv}) und den Rückzugskontaktwinkel (θ_{rec}). Der Grund dafür ist, dass kleinste Unebenheiten oder chemische Inhomogenitäten der Oberfläche ein Festhalten des Tropfens bewirken. Die Stärke des so genannten Pinnings spiegelt sich in der Differenz der Winkel wider und wird als Kontaktwinkelhysterese $\Delta\theta = \theta_{\text{adv}} - \theta_{\text{rec}}$ bezeichnet (Abbildung 1).^[2] Eine geringe Kontaktwinkelhysterese ermöglicht ein einfaches Abrollen eines Tropfens von einer Oberfläche. Die Kontaktwinkelhysterese hängt direkt mit der lateralen Adhäsionskraft zusammen, $F_{\text{LA}} = k\gamma L(\cos\theta_{\text{rec}} - \cos\theta_{\text{adv}})$, wobei γ die Oberflächenspannung, L die Länge der Kontaktlinie des Tropfens auf dem Substrat und k ein dimensionsloser Faktor ist, der die genaue Form der Fest-flüssig-Luft-Dreiphasenkontaktlinie des Tropfens berücksichtigt.^[3] Eine geringe laterale Adhäsionskraft bedeutet, dass der Tropfen vom Substrat herunterrollt oder -gleitet, falls dieses um wenige Grad α geneigt wird. Für Winkel $> \alpha$ überwindet die auf den Tropfen wirkende Gravitationskraft $F = \rho V g \sin\alpha$ die laterale Adhäsionskraft F_{LA} [Gl. (1)]. Hier ist V das Tropfenvolumen, ρ die Dichte der Flüssigkeit und $g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$ die Gravitations-

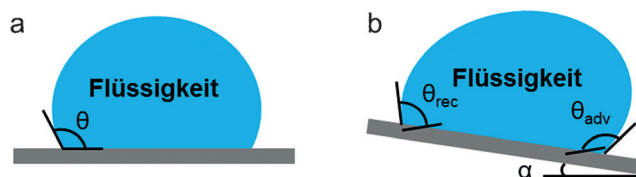


Abbildung 1. a) Tropfen auf einer planaren Oberfläche. θ bezeichnet den statischen oder auch Materialkontaktwinkel. b) Tropfen auf einer geneigten Oberfläche. Der Fortschrittkontaktwinkel θ_{adv} gibt den maximalen Winkel an, bevor der Tropfen fortzuschreiten beginnt. Der Rückzugskontaktwinkel θ_{rec} gibt den minimalen Winkel an, bevor der Tropfen sich zurückzieht. Der Neigungswinkel α bezeichnet den Winkel, bei dem die Gravitationskraft die laterale Adhäsionskraft übersteigt und der Tropfen von der Oberfläche abrollt oder abgleitet.

konstante.^[4] Es ist zu beachten, dass bei rauen Oberflächen die makroskopischen Werte des Fortschritt- und Rückzugskontaktwinkels die Adhäsionskraft bestimmen.

$$\sin\alpha = \frac{k\gamma L}{\rho V g} (\cos\theta_{\text{rec}} - \cos\theta_{\text{adv}}) \quad (1)$$

Es wurde weithin angenommen, dass superflüssigkeitsabweisende Oberflächen die niedrigsten Kontaktwinkelhysteresen zeigen und damit auch die niedrigsten Neigungswinkel aufweisen, um ein Abrollen oder Abgleiten von Tropfen zu ermöglichen. Als Modellbeispiel betrachten wir eine superhydrophobe, flüssigkeitsabweisende Probe, die aus einem Array von Mikrometer-großen Pfosten besteht (Abbildung 2). Auf dem Säulenarray ruht der Tropfen zum Teil auf Luftkissen.^[5] Die Luftkissen bewirken eine reduzierte Fest-flüssig-Kontaktfläche, hohe makroskopische Kontaktwinkel und daraus folgend eine niedrige Kontaktwinkelhysterese und niedrige Abrollwinkel. Um das Prinzip der Superhydrophobie auf unpolare Flüssigkeiten zu erweitern, wurden von Tuteja et al. superamphiphobe Oberflächen entwickelt.^[6] Essenziell für Superamphiphobie ist, dass die typischerweise fluorierte raue Oberfläche Überhänge aufweist, an denen der Tropfen haften bleibt. Die zu überwindende Energiebarriere verlangsamt oder verhindert das Eindringen der Tropfen in die Struktur. Eine industrielle Nutzung von superhydrophoben und superamphiphoben Oberflächen ist, aufgrund geringer mechanischer Stabilität und Schwierigkeiten, das Luftkissen auch unter Belastung aufrechtzuerhalten, bislang nur für spezielle Anwendungen möglich.

[*] Dr. S. Wooh, Prof. D. Vollmer
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: vollmerd@mpip-mainz.mpg.de

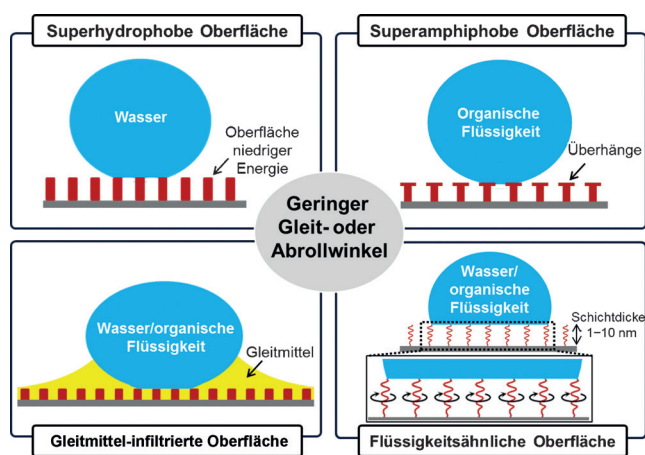


Abbildung 2. Superflüssigkeitsabweisende Oberflächen. Superhydrophobe und superamphiphobe Oberflächen zeigen Kontaktwinkel von $>150^\circ$ und führen bei Neigungswinkeln von $<10^\circ$ für Wasser ($<10\ \mu\text{L}$, superhydrophob) sowie für Wasser und organische Flüssigkeiten ($<10\ \mu\text{L}$, superamphiphob) zum Abrollen des Tropfens. Tropfen auf mit Gleitmittel imprägnierten Oberflächen zeigen Kontaktwinkel von $\geq 140^\circ$ und gleiten bei Neigungswinkeln von $<10^\circ$ ab. Flüssigkeitsähnliche Beschichtungen können Neigungswinkel von $<8^\circ$ für $10\ \mu\text{L}$ große Wassertropfen und von $1\text{--}2^\circ$ für $10\ \mu\text{L}$ große unpolare organische Flüssigkeitstropfen aufweisen.

Imprägnierung poröser oder strukturierter Oberflächen mit einem Gleitmittel bildet eine weitere Möglichkeit, Oberflächen zu erhalten, von denen Tropfen leicht abgleiten (Abbildung 2).^[7] Das Gleitmittel ist eine zweite, nicht-mischbare Flüssigkeit, die durch Kapillarkräfte oder osmotischen Druck auf dem Substrat gehalten wird. Um eine vollständige Benetzung des Substrats zu erhalten, ist die gute chemische Kompatibilität des Gleitmittels und des Substrats essenziell. Charakteristisch für imprägnierte Oberflächen ist, dass der Flüssigkeitstropfen von einem Benetzungsring umgeben ist oder gar von einem dünnen Gleitmittelfilm umhüllt wird. Welches Szenario thermodynamisch bevorzugt ist, wird durch das Zusammenspiel der Flüssigkeit-Luft-, Flüssigkeit-Gleitmittel- und Gleitmittel-Luft-Grenzflächenspannungen bestimmt.^[8] Obwohl die Tropfen die imprägnierte Oberfläche scheinbar benetzen, bewirken das Gleitmittel und die damit zusammenhängende niedrige Kontaktwinkelhysterese, dass Tropfen auf imprägnierten Oberflächen meist einen Neigungswinkel von weniger als 3° aufweisen.

Ein Problem Gleitmittel-imprägnierter Oberflächen ist, dass das Gleitmittel im Laufe der Zeit abgetragen oder mit dem abgleitenden Tropfen weggeschwemmt werden kann. Dies wirft die Frage auf: Können bewegliche Moleküle, die chemisch an einer Oberfläche verankert sind, vergleichbare Benetzungseigenschaften wie imprägnierte Oberflächen aufweisen? Hierbei würde das Gleitmittel entfallen. Kürzlich wurden Polydimethylsiloxan (PDMS)-Bürsten an eine Ober-

fläche gepfropft, um diese Frage zu beantworten (Abbildung 3). Die $(-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)$ -Wiederholeinheit verleiht den gepfropften Polymeren eine hohe Flexibilität. Die beschichteten Oberflächen weisen flüssigkeitsähnliche Eigenschaften auf. Da nur eine Seite der Bürste chemisch an die Oberfläche gebunden ist, behält der Rest der Bürste seine Rotations- und Biegefreiheitsgrade. Bemerkenswerterweise haben Wassertropfen auf diesen gepfropften Polydimethylsiloxan-Bürsten eine Kontaktwinkelhysterese von weniger als 5° .

Die geringe Hysterese resultiert vermutlich aus der hohen Beweglichkeit der Bürsten und der damit einhergehenden Glätte der Oberfläche (Abbildung 3a). Im Unterschied zum Verhalten auf den gepfropften Polydimethylsiloxan-Bürsten zeigen Wassertropfen auf vernetzten Polymerbürsten in der Regel eine Kontaktwinkelhysterese von $>50^\circ$, da die Beweglichkeit der Siloxan-Bürsten mit der Vernetzungsdichte sinkt. Unpolare Flüssigkeiten sind in der Regel in PDMS löslich und bewirken eine weitere Zunahme der Mobilität der Bürste. Die unpolare Flüssigkeit kann ein Gleitmittel sein; sie kann aber auch – wie hier – der Tropfen selbst sein. Die erhöhte Beweglichkeit der Bürste geht mit einer weiteren Abnahme der Kontaktwinkelhysterese einher; Winkel von $<2^\circ$ wurden nachgewiesen (Abbildung 3b). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Oberflächen, die mit PDMS-Bürsten

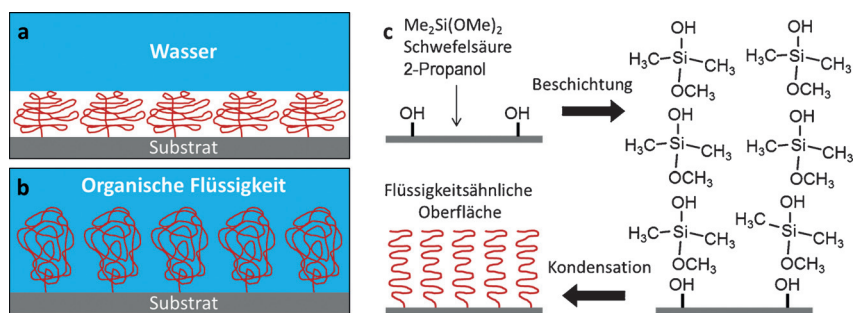


Abbildung 3. Flüssigkeitsähnliche Oberflächen. a) Wasser und b) unpolare organische Flüssigkeit auf gepfropften PDMS-Oberflächen, die ein flüssigkeitsähnliches Verhalten zeigen.^[9c] c) Herstellung von flüssigkeitsähnlichen omniphoben Oberflächen. PDMS wird mithilfe einer säurekatalysierten Polykondensation kovalent gebunden.^[10]

beschichtet sind, für polare und für unpolare Flüssigkeiten eine geringe Kontaktwinkelhysterese aufweisen und Tropfen schon bei sehr geringen Neigungswinkeln abgleiten. Die Oberflächen sind insofern nicht nur amphiphob, sondern sogar omniphob. Selbst Flüssigkeiten mit einer extrem geringen Oberflächenspannung wie Hexane gleiten ab.

Um flüssigkeitsähnliche Oberflächen im Großmaßstab einzusetzen, muss die Herstellung schnell und einfach sein. In der Vergangenheit wurden die folgenden beiden Strategien verwendet:

- 1) Siliconöle lassen sich durch Erhitzen auf $>100^\circ\text{C}$ aktivieren. Polydimethylsiloxan kann so in Gegenwart von Hydroxygruppen chemisch an Metalloxide (wie SiO_2 , TiO_2 , oder Al_2O_3) gebunden werden. Es wurde gezeigt, dass an Glasoberflächen gepfropft PDMS für Wasser

und für unpolare Lösungsmittel eine Kontaktwinkelhysterese von $< 2^\circ$ aufweisen kann.^[9a,b]

- 2) Bei einem anderen Zugang wurde PDMS mithilfe funktioneller Gruppen chemisch an die Oberfläche gepfropft, z. B. über vinylterminiertes Polydimethylsiloxan. Hier bindet die Vinyl-Endgruppe kovalent an die Si-H-Gruppe von 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan mittels Pt-katalysierter Hydroxysilylierung. Hierfür muss die Oberfläche zunächst mit Tetramethylcyclotetrasiloxan beschichtet sein. Nach dem Aufpfropfen (grafting-to) ist die Oberfläche ebenfalls omniphob. 3 μL große Wassertropfen zeigen eine Kontaktwinkelhysterese von $< 5^\circ$ und nichtpolare Flüssigkeiten eine von $< 2^\circ$. Allerdings ist die Reaktion langsam, d. h., sie benötigt mehr als 24 h.

Kürzlich gelang es Wang und McCarthy, PDMS-Bürsten durch säurekatalysierte Polykondensation von Dimethoxysilanmonomeren aufzupfropfen (grafting-from).^[10] Bei dieser Methode wächst PDMS ausgehend von den Hydroxygruppen des Substrats durch Polykondensation von Monomeren mit Schwefelsäure. Die katalytische Reaktion benötigt nur wenige Sekunden. Das chemisch gebundene PDMS weist flüssigkeitsähnliche Eigenschaften auf. Polare und unpolare Flüssigkeitstropfen zeigen auf den Oberflächen eine Kontaktwinkelhysterese von $< 1^\circ$. 3 μL große Wassertropfen gleiten ab, falls die Oberfläche um 8° geneigt wird. Für unpolare Flüssigkeiten beträgt der Neigungswinkel $< 0.5^\circ$ (Tabelle 1). Diese geringen Neigungswinkel sind umso be-

Tabelle 1: Oberflächenspannung (γ), Fortschritt-/Rückzugskontaktwinkel ($\theta_{\text{adv}}/\theta_{\text{rec}}$), Kontaktwinkelhysterese ($\Delta\theta$), und Neigungswinkel (α) von Tropfen unterschiedlicher Volumina (3/20 μL) auf omniphoben gepfropften Oberflächen mit flüssigkeitsähnlichen Eigenschaften.

Flüssigkeit	γ [mN m ⁻¹]	$\theta_{\text{adv}}/\theta_{\text{rec}}$	$\Delta\theta$	α (3/20 μL)
Wasser	72.8	104.6°/103.6°	1.0°	8°/4°
Toluol	28.4	32.0°/31.8°	0.2°	2°/1°
Decan	23.8	19.6°/19.6°	0.0°	1°/1°

achtenswerter, da weithin erwartet wurde, dass ein geringer Neigungswinkel einen hohen Rückzugskontaktwinkel erfordert. Zum Beispiel zeigt ein 3 μL großer Decantropfen einen Rückzugskontaktwinkel von $\theta_{\text{rec}} \approx 19^\circ$, gleitet aber bereits bei einem Neigungswinkel von 1° ab. Fast alle Flüssigkeiten gleiten einfacher von dieser als von jeder anderen Oberfläche ab (Abbildung 4).

PDMS mithilfe säurekatalysierter Polykondensation an Oberflächen zu pfropfen, ist eine einfache und schnell durchzuführende Methode, um omniphobe Oberflächen herzustellen. Tropfen zeigen eine geringe Kontaktwinkelhysterese und gleiten schon bei Neigungswinkeln von wenigen Grad ab. Die vorgestellte Methode benötigt weniger als eine Minute und kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Pfropfung erfolgt ohne zusätzlichen Energieaufwand; damit eignet sie sich für großflächige Anwendungen. Die nm-dicke PDMS-Schicht lässt sich weder abwaschen, noch können die Polydimethylsiloxan-Bürsten verdunsten. Allerdings hat auch diese Methode eine Einschrän-

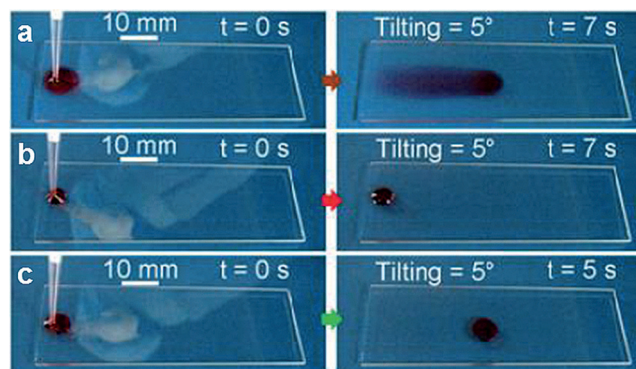


Abbildung 4: Vergleich der Mobilität von 20 μL großen Toluoltropfen auf um 5° geneigten Oberflächen (Tilting). a) Sauberes hydrophiles Glas, b) hydrophobes Glas, das mit $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ modifiziert wurde, und c) eine Oberfläche mit flüssigkeitsähnlichen Eigenschaften.^[10] Die Toluoltropfen wurden mit dem Azofarbstoff Oil Red O angefärbt.

kung: Sobald die Oberfläche beschädigt oder verunreinigt ist, steigt die Kontaktwinkelhysterese. Die Tropfen haften an den beschädigten oder verunreinigten Stellen. Dieses Problem ließe sich eventuell durch Verwendung einer säurekatalysierten Pfropf-Polykondensation von PDMS auf rauen Oberflächen, z. B. auf geätztem Siliciumglas oder geätzten Aluminiumoberflächen, reduzieren. Wir erwarten, dass diese Kombination von Topographie und der beschriebenen Pfropfreaktion neuartige Wege ebnet, um superflüssigkeits-abweisende Oberflächen herzustellen.

Danksagung

Wir danken der DFG (SPP 8173, D.V.), der EU (ERC advanced grant 340391-SUPRO) und der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Postgraduiertenstipendiums (S.W.).

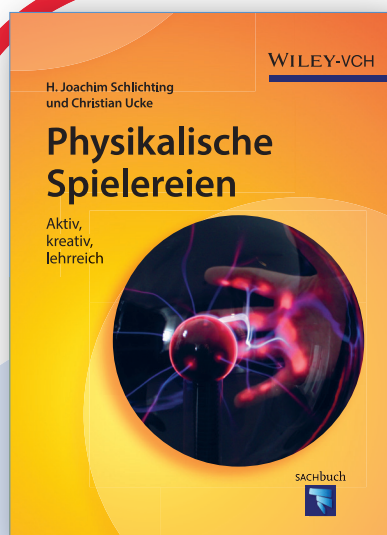
Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 6822–6824
Angew. Chem. **2016**, 128, 6934–6937

- [1] a) D. Quéré, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2008**, 38, 71–99; b) T. Jiang, Z. G. Guo, W. M. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 1811–1827.
- [2] L. C. Gao, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2006**, 22, 6234–6237.
- [3] a) C. W. Extrand, A. N. Gent, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 138, 431–442; b) E. B. Dussan, *J. Fluid Mech.* **1987**, 174, 381–397.
- [4] A. ElSherbini, A. Jacobi, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 299, 841–849.
- [5] C. H. Xue, S. T. Jia, J. Zhang, J. Z. Ma, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2010**, 11, 033002.
- [6] a) A. Tuteja, W. Choi, M. L. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, R. E. Cohen, *Science* **2007**, 318, 1618–1622; b) X. Deng, L. Mammen, H. J. Butt, D. Vollmer, *Science* **2012**, 335, 67–70.
- [7] T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, *Nature* **2011**, 477, 443–447.
- [8] F. Schellenberger, J. Xie, N. Encinas, A. Hardy, M. Klapper, P. Papadopoulos, H. J. Butt, D. Vollmer, *Soft Matter* **2015**, 11, 7617–7626.

[9] a) J. W. Krumpfer, T. J. McCarthy, *Faraday Discuss.* **2010**, 146, 103–111; b) J. W. Krumpfer, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2011**, 27, 11514–11519; c) D. F. Cheng, C. Urata, M. Yagihashi, A. Hozumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2956–2959; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3010–3013.

[10] L. Wang, T. J. McCarthy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 244–248; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 252–256.

Eingegangen am 4. Januar 2016
Online veröffentlicht am 9. Mai 2016



H. JOACHIM SCHLICHTING
UND CHRISTIAN UCKE

Physikalische Spielereien

Aktiv, kreativ, lehrreich

„Der Mensch ist nur da ganz Mensch, wo er spielt“: Dass dieses Motto von Friedrich Schiller auch und gerade im Zusammenhang mit der Physik gilt, zeigen Christian Ucke und H. Joachim Schlichting eindrucksvoll im Buch „*Physikalische Spielereien*“.

Der Forscherdrang und die Lust am Ausprobieren können hier voll ausgelebt werden und der Leser spürt so physikali-

sche Phänomene im Alltag auf. Die mehr als dreißig Kapitel, angereichert mit vielen tollen farbigen Abbildungen, verteilen sich auf die vier Bereiche Mechanik, Thermodynamik, Elektromagnetismus und Optik.

Das Buch mit dem Aha-Effekt – spielend lernen, kreativ denken und aktiv ausprobieren!

2016. 150 Seiten, ca. 250 Abbildungen, davon 250 in Farbe. Gebunden.
€ 29,90. ISBN: 978-3-527-33893-1

Visit www.wiley-vch.de

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim
Tel. +49 (0) 62 01-60 64 00 • Fax +49 (0) 62 01-60 61 84
E-mail: service@wiley-vch.de

WILEY-VCH