

Von Tropfen und Flüssigkeiten: Strukturbildung und Dynamik in makromolekularen Filmen

Karin Jacobs, Renate Konrad, Hubert Mantz, Daniel Podzimek, Anthony Quinn,
Martin Meier, Armin Nagel und Oliver Bäumchen

Experimentalphysik

Kenntnisse über charakteristische Entnetzungsstrukturen bzw. Tropfenmuster sind Voraussetzung, um Beschichtungsverhalten gezielt beeinflussen zu können. Wer schon einmal versucht hat, mit Wasserfarben auf einer Porzellan- oder Kunststoffoberfläche zu malen, der kennt die typischen Tropfenmuster, die entstehen, wenn ein flüssiger Film von einer Oberfläche abperlt, die er nicht benetzt. Meist ist das Abperlen eines flüssigen Films von einer Oberfläche - auch 'Entnetzen' genannt - unerwünscht. Im täglichen Leben trifft man auf viele unterschiedliche Arten von dünnen flüssigen Filmen, so beispielsweise bei Schmiermitteln oder Lacken.

Um zu verstehen, warum ein Film entnetzt oder nicht, ist es notwendig, die freie Energie zu betrachten, die die Flüssigkeit innerhalb ihrer Umgebung innehat. In Form eines dünnen Filmes existiert eine große Grenzfläche zwischen Film und Substrat und zwischen Film und Luft. Perlt die Flüssigkeit jedoch ab, so reduzieren sich beide Grenzflächen und mehr Flüssigkeitsmoleküle haben andere Flüssigkeitsmoleküle als Nachbarn. Jedoch wurde hierbei eine neue Grenzfläche erzeugt: diejenige zwischen Luft und Substrat. Die freie Energie, die bei der Erzeugung einer solchen Grenzfläche zwischen zwei Materialien aufgebracht werden muss, normiert auf den Zuwachs dieser Fläche, ist als Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung σ_{ij} definiert. Dabei bezeichnen die Indizes i und j die beteiligten Phasen. Gewinnt das System mehr Energie aus der Reduktion der Grenzflächen Substrat/Flüssigkeit und Flüssigkeit/Luft, als es kostet, die neue Grenzfläche Substrat/Luft zu erzeugen, so perlt der Film ab. Ziel unserer Studien ist es, aus den Strukturen, die bei der Entnetzung entstehen, und der Dynamik des Vorganges Rückschlüsse über

In den 1970er Jahren hat der Botaniker Wilhelm Barthlott begonnen, die Blätter von Pflanzen – beispielsweise der Akelei, der Tulpe und der Lotusblume – zu untersuchen, nachdem er beobachtet hatte, dass diese auffallend wenig verschmutzen. Er stellte fest, dass Mikronoppen auf den rauen, unbenetzbaren Blättern nicht nur die Adhäsion von Wasser, sondern auch die des Schmutzes verringern [1]. Rollt ein Tropfen über die nur lose aufliegenden Schmutzpartikel, werden sie vom Wasser benetzt und haften an der Tropfenoberfläche. Durch die geringe Adhäsion an die Oberfläche werden die Partikel mitgerissen und vom Blatt entfernt. So haften auf den Blättern der Lotusblume nicht einmal Honig oder Alleskleber auf Wasserbasis. Eine Tatsache, die die Industrie heute zu nutzen weiß: längst sind selbstreinigende Waschbecken und abwaschbare Lacke, die diesen „Lotus-Effekt“ nutzen, auf dem Markt erhältlich.

Eigenschaften des dünnen Filmes und der Flüssigkeit selbst zu ziehen. „Nebenbei“ erhalten wir auch Informationen darüber, wie man den Flüssigkeitsfilm stabilisieren kann [2,3].

In Filmen, die abperlen, bilden sich zunächst winzige Löcher, die anwachsen

und zunehmend die Oberfläche dominieren, bis schließlich nur noch isolierte Flüssigkeitstropfen zurückbleiben. Benetzt beispielsweise ein Lack die Unterlage nicht, perlt er ab und bildet einzelne Tropfen, bevor die Schicht ausgehärtet ist [4].

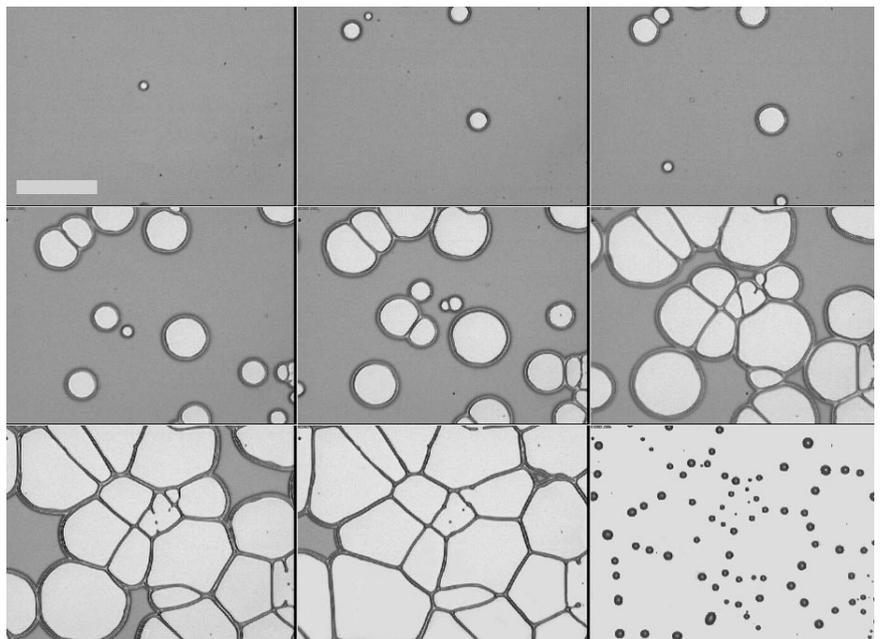


Abb 1: Zeitliche Abfolge der Entnetzung eines Polymerfilmes, beobachtet mit dem Lichtmikroskop. Zwischen den Bildern liegen einige Minuten. Die Balkenlänge links oben beträgt 100 μm .

Dynamische Eigenschaften und molekulare Wechselwirkungen

Der Prozess der Entnetzung, der einen ursprünglich homogenen Film in eine Anordnung isolierter Tropfen überführt, durchläuft mehrere Stadien, in denen jeweils unterschiedliche Strukturbildungsmechanismen miteinander konkurrieren. Um diese im Experiment klar und ohne Störeinflüsse beobachten zu können, muss zunächst ein sehr glatter Film auf ein geeignetes Substrat aufgebracht werden. Hierbei handelt es sich um Einkristallscheiben aus Silizium, sogenannte Wafer, die durch kovalente Anbindung von Alkylsilan-Monoschichten hydrophob gemacht wurden [5]. Die Polymerfilme werden durch Schleuderspinnen (spin coating) präpariert. Erwärmt man diese Filme über ihre Glasstemperatur, beginnt der Entnetzungsprozess, den man mit dem Rasterkraftmikroskop (scanning probe microscope, SPM) und mit dem optischen Mikroskop beobachten kann.

Frühstadium der Entnetzung

Im Frühstadium der Entnetzung wird die Oberfläche durch thermische Fluktuationen (Kapillarwellen) ausgelenkt, deren Amplitude jedoch meist nur im Angströmbereich liegt, weil die Oberflächenspannung als starke Rückstellkraft bewirkt. Da der Film stets viele

Atomlagen dick ist, können diese Fluktuationen in der Regel keine Entnetzung herbeiführen. Dabei gibt es eine wichtige Ausnahme: wenn die van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Filmmaterials und denen des Substratmaterials schwächer ist als die der Filmmoleküle mit ihresgleichen, ergibt sich eine vortreibende Kraft für die Auslenkungen der Oberfläche, die der rückstellenden Wirkung der Oberflächenspannung entgegenwirkt [6,7]. In diesem Fall gibt es einen begrenzten Wellenlängenbereich, in dem die Amplitude der Fluktuationen exponentiell anwächst, so dass die Filmoberfläche schließlich das Substrat erreicht und Löcher im Film entstehen. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass eine einzige Wellenlänge den Prozess dominiert, was am Entnetzungsmuster deutlich sichtbar wird. Abbildung 2 zeigt dies für einen Polystyrolfilm. Aus der Wellenlänge und der charakteristischen Zeitskala, in der das Muster entsteht, kann man nun Größen wie die Viskosität des Filmmaterials und dessen van der Waals-Wechselwirkung mit dem Substrat bestimmen [2,3,7,8].

Rheologie dünner Polymerfilme

Bei Polymeren ist vor allem die Viskosität dünner Filme von großem aktuellem Interesse. Seit einiger Zeit weiß man nämlich, dass die Glasstemperatur

(und damit die Viskosität) in Filmen dünner als ca. 100 nm erheblich reduziert sein kann [9]. Bei großen Molekulargewichten ist dies durchaus nicht verwunderlich: bei 500 kg pro Mol beispielsweise ist ein Polystyrolmolekül schon fast einen Mikrometer lang, wenn man es ausstreckt. Sperrt man solche Objekte in einen Film mit einer Dicke von 100 nm oder weniger ein, so kann man einen Einfluss auf die Dynamik erwarten. Erstaunlicherweise stellt man fest, dass die Erniedrigung der Glasstemperatur, zumindest für Molekulargewichte bis etwa 300 kg pro Mol, praktisch unabhängig vom Molekulargewicht ist [10], was mit dieser einfachen geometrischen Modellvorstellung nicht verträglich ist.

Um den Effekt noch klarer hervortreten zu lassen, haben wir den Extremfall untersucht: dünne Filme aus ataktischem Polystyrol mit einem Molekulargewicht von nur 2 kg pro Mol, das entspricht einem Gyrationradius (mittlere Ausdehnung eines Polymerknäuels) von nur etwa 1.3 nm. Über die Viskosität, die wir aus dem Entnetzungsverhalten erschließen konnten, ermittelten wir die Glasstemperatur extrem dünner Filme (< 10 nm). Messungen des Ausdehnungskoeffizienten lieferten uns die notwendigen Daten für größere Dicken (> 10 nm).

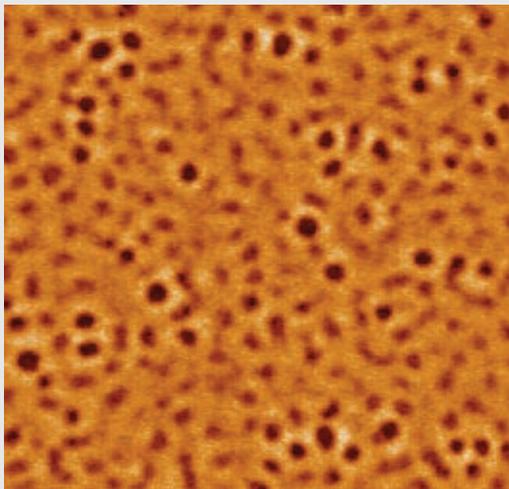


Abb. 2: Rasterkraftmikroskop-Bild eines Entnetzungsmusters in einem etwa 4 nm dicken Polystyrolfilm auf einem glatten Siliziumwafer, der eine dicke Oxidschicht an der Oberfläche aufweist [3]. Deutlich zu erkennen ist das undulative Muster, das auf instabile Oberflächenwellen zurückzuführen ist. Die Kantenlänge des Scans ist 10 µm.

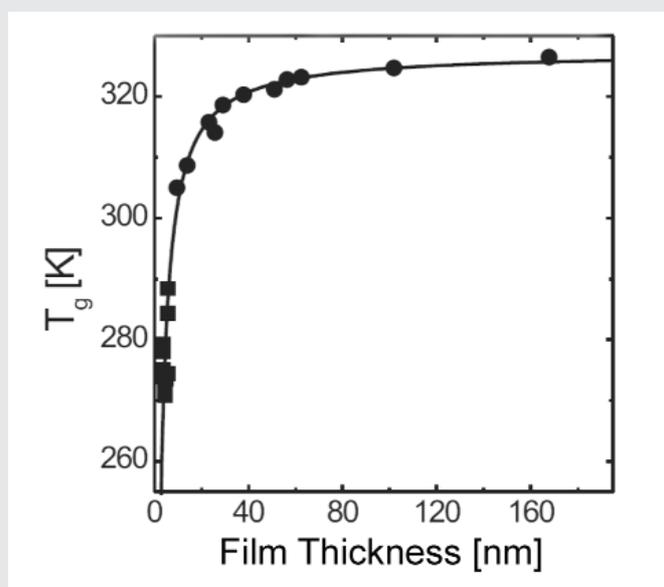


Abb. 3: Abhängigkeit der Glasstemperatur dünner Polystyrolfilme von der Filmdicke. Die durchgezogene Kurve repräsentiert den nach unserer Theorie erwarteten Verlauf.

Wie Abbildung 3 zeigt, nimmt die Glas-temperatur T_g bereits bei Dicken von ca. 50 nm deutlich ab, um bei den dünnsten Filmen schließlich um über 50 K reduziert zu sein. Keine der bisher vorgestellten Theorien, die alle die Dynamik des Einzelmoleküls im Blick haben, kann diesen Effekt zufriedenstellend erklären.

Welche kollektiven, geometrie-abhängigen Einflüsse auf diese Dynamik sind denkbar?

Die Kopplung der Konformationsfluktuationen einzelner Moleküle an die freie Filmoberfläche wird durch das Spektrum der viskoelastischen Eigenmoden des Films vollständig beschrieben. Dieses Spektrum in Kombination mit der für den Glasübergang bekannten Modenkopplungstheorie [11] ergibt einen Ausdruck, der die experimentellen Ergebnisse perfekt beschreibt [8]. Er liefert die durchgezogene Linie, die nicht nur sehr gut zu den Ergebnissen der eigenen Untersuchungen, sondern auch zu den Daten anderer Gruppen passt. Der einzige Anpassparameter ist der elastische Schermodul der Polymer-schmelze nahe der Glas-temperatur, für den eine gewisse Wahlfreiheit besteht, da er sich in diesem Temperaturbereich um mehrere Größenordnungen ändert. Der Erfolg dieses Modells legt die Vermutung nahe, dass die Erniedrigung der Glas-temperatur im dünnen Film tatsächlich eine direkte Folge der Kopp-

lung der Dynamik des Einzelmoleküls an die Deformationen der Filmoberfläche ist.

Viskoelastische Effekte

Neben der Entnetzungsdynamik gibt auch die Form der Löcher Aufschluss über die rheologischen Eigenschaften des Filmmaterials. Die Abbildung der Löcher gelingt mit einem Rasterkraftmikroskop (Abb. 4). Da die Polymerfilme oberhalb ihrer Glas-temperatur weich sind, erfordert die Abbildung besondere Sorgfalt, damit die Spitze die Form eines Loches nicht zerstört. Für solche „delikatene“ Fälle wird die Spitze des Rasterkraftmikroskops zu Schwin-

gungen angeregt und die Dämpfung der Schwingung mit Annäherung an die Probenoberfläche registriert (Tapping Mode [12]). Auf diese Weise kann man ein Topografiebild erhalten, ohne die Probe mit der Spitze zu berühren. So kann man auch flüssige Objekte wie Tropfen oder Löcher in flüssigen Filmen mit dem SPM abbilden. Abbildung 5 stellt SPM-Querschnitte von Lochrändern in unterschiedlichen Polymerfilmen vor. Deutlich kann man in Abbildung 5a auf der linken (Innen-) Seite den Punkt erkennen, an dem die Oberfläche das Substrat trifft. Rechts geht der Wulst stetig in den homogenen, noch unberührten Film über, was durchaus erstaunen kann. Schließlich

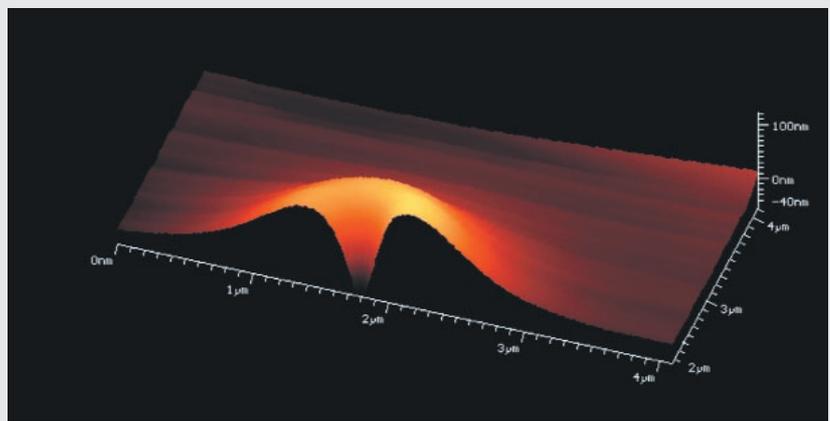


Abb. 4: Ausschnitt aus einem $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ SPM-Bild eines Loches in einem 40 nm dicken Polymerfilm. Da Materialerhaltung vorliegt, sammelt sich das zuvor im Bereich des Loches befindliche Material in Form eines fast 100 nm hohen Wulstes an, der das Loch umrahmt. (Man beachte die in dieser Darstellung stark überhöhte Höhengskala.)

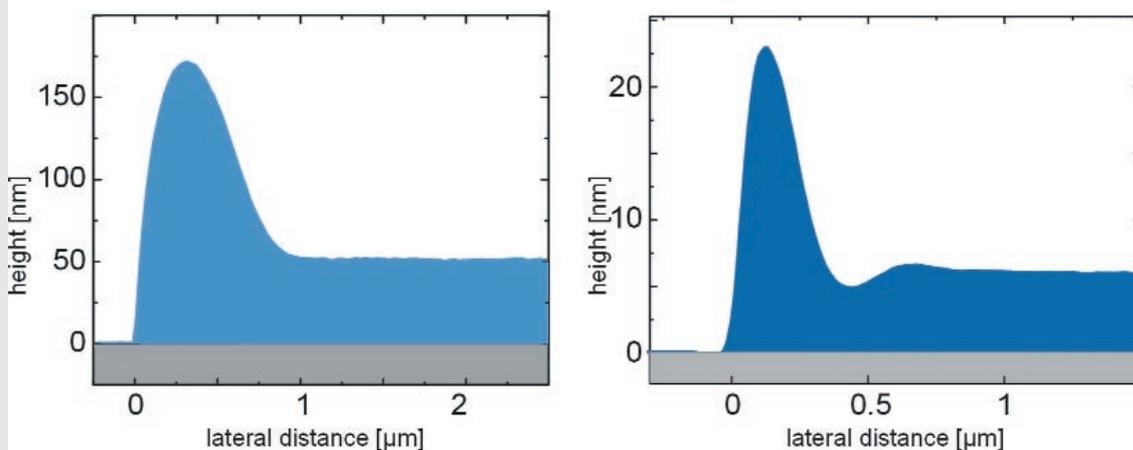


Abb. 5: Querschnitt durch zwei Löcher in Polystyrolfilmen unterschiedlicher Molekulargewichte, aufgenommen mit einem Rasterkraftmikroskop. Links: Polystyrol, 18 kg/Mol. Rechts: 2 kg/Mol; man erkennt eine oszillatorische Struktur rechts vom Wulst. (Wie in Abb. 4 ist auch hier die Höhengskala gegenüber der lateralen Skala deutlich gestreckt.)

stellt der Übergang auf der rechten Seite des Wulstes eine konkave Oberfläche dar, was aufgrund der Oberflächenspannung einen negativen Laplace-Druck im Film zur Folge hat. Es müsste demnach Material aus dem Wulst, aber auch aus dem noch unberührten Film dorthin strömen, wenn sich das Filmmaterial wie eine Newtonsche Flüssigkeit verhält. Die unweigerliche Schlussfolgerung, dass rechts vom

Wulst eine Senke im Film sein müsste, ist im Widerspruch zur Beobachtung.

Tatsächlich kann man diese Senke beobachten, wenn die Bedingungen richtig gewählt sind. Abbildung 5b zeigt ein solches Randprofil mit Senke, man erkennt sogar eine Art gedämpfter Oszillation, wie sie nach genauerer Rechnung auch theoretisch erwartet wird [13].

Wiederum ist die Berücksichtigung der viskoelastischen Effekte im Material der Schlüssel zum Verständnis. Elastische Effekte können, dies zeigt die Theorie, die Senke zum Verschwinden bringen. In der Tat ist der wesentliche Unterschied zwischen den zu Abbildung 5a und 5b gehörenden Proben das Molekulargewicht des Filmmaterials: 18 kg pro Mol für Abbildung 5a, und 2 kg pro Mol für Abbildung 5b. Bereits ein so kurzketziges Material wie das für Abbildung 5a verwendete ist offenbar elastisch genug, um die Senke zu verhindern. Wir sehen, dass die aufmerksame Beobachtung der Entnetzungs-morphologien uns wertvolle Informationen über die rheologischen Eigenschaften des Filmmaterials liefert [14,15]. Letztere können, unter Zuhilfenahme meist analytischer Theorie, im Prinzip aus den gemessenen Profilen quantitativ ermittelt werden, und zwar,

und das ist hier das Besondere, für Strukturen im Mikro- bis Nanometerbereich. Dass die Rheologie hier anders sein kann als auf makroskopischer Skala, hatten wir oben bereits feststellen können.

Spätstadium

Im weiteren Verlauf des Entnetzungsprozesses entstehen aus einem Film mit einzelnen Löchern schließlich einzelne Tropfen auf einem ansonsten trockenen Substrat (Abb. 2, letztes Bild rechts unten).

Abbildung 6 zeigt, wie die Randwülste zweier Löcher sich berühren und zu einem fast völlig geraden Wulst verschmelzen. Dieser repräsentiert eine zylindrische flüssige Oberfläche, die - wie von der Rayleigh-Plateau-Instabilität des Wasserstrahls bekannt ist und in eine Kette einzelner Tropfen zerfällt. Auf diese Weise entsteht das häufig ange-troffene Endstadium der Entnetzung: ein polygonales Netzwerk aus einzelnen Tropfenketten (vgl. Abb. 1b).

Je nach Material und Filmdicke kann auch die Form der einzelnen Löcher unterschiedlich ausfallen. Abbildung 7 zeigt zwei charakteristische Morphologien, wie man sie häufig beobachtet.

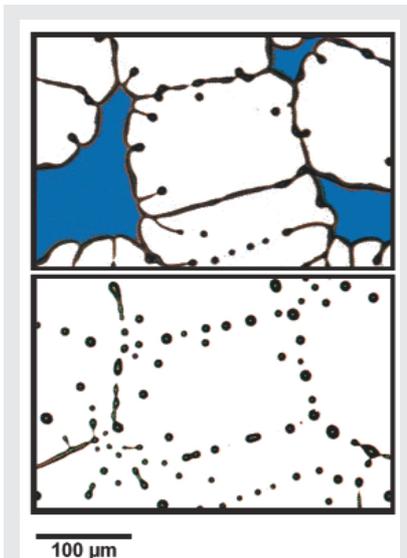


Abb. 6: Stoßen die Randwülste zweier Löcher aneinander, bilden sich zylindrische Kanäle aus (optische Mikroskopie) [16]

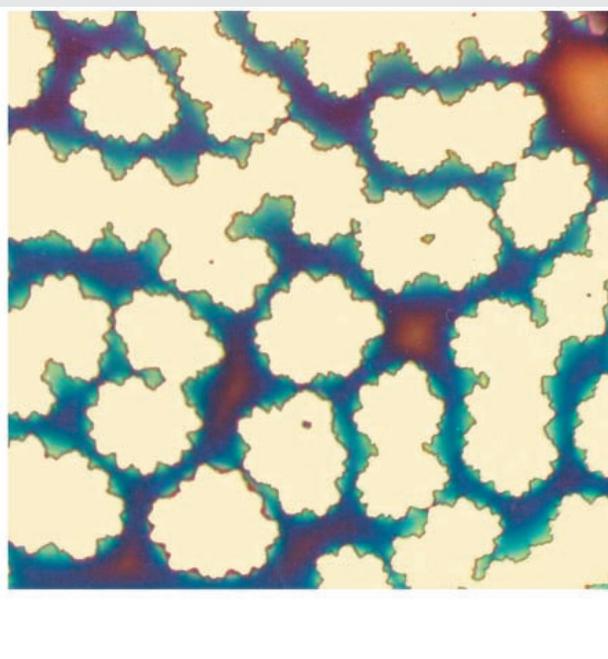
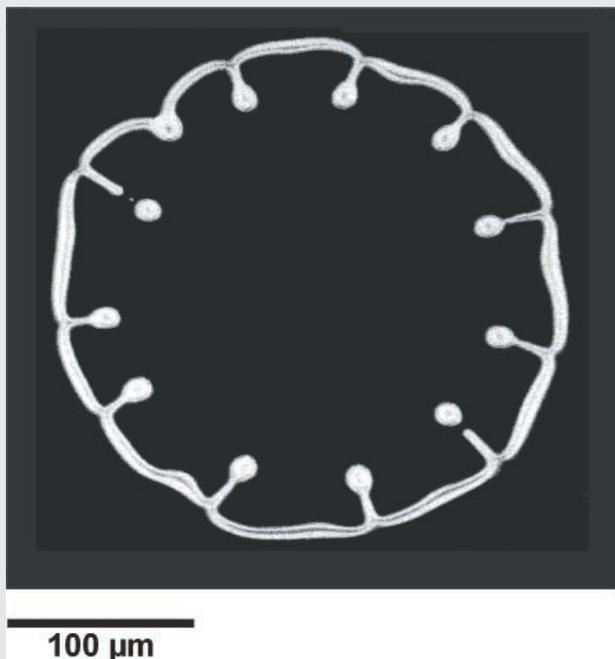


Abb. 7: Auch vor der Bildung zylindrischer Kanäle können die Lochränder im Polystyrolfilm instabil werden und charakteristische Strukturen entwickeln. Links: zwölfspeichrige Rosette (65 k/Mol, Dunkelfeldaufnahme). Rechts: Zickzack-förmige Löcher in einem langkettigen Polystyrolfilm (600 kg/Mol, Hellfeldaufnahme).

Links erkennt man, wie der Randwulst selbst instabil geworden und in ein regelmäßiges Tropfenmuster aufgebrochen ist. Solche Mechanismen, die bei eher kurzkettingen Polymeren auftreten, modifizieren natürlich auch die Tropfenanordnung des Endstadiums. In Abbildung 7 rechts ist eine für langkettige Polymere charakteristische Morphologie zu sehen. Statt der Tropfen ergibt sich ein zickzackförmiger Rand, eingerissen durch die in diesem Material dominierenden elastischen Kräfte.

Ausblick

Aus den beschriebenen Strukturen können dynamische Eigenschaften von Polymeren (z.B. die Viskosität) auf kleinem und kleinstem Maßstab abgeleitet werden. Lab-on-chip-Technologien, die es ermöglichen, kleinste Flüssigkeitsmengen zu transportieren und zu analysieren, scheitern bisher häufig an vermeintlich banalen Dingen: z.B. separiert ein Flüssigkeitsgemisch auf dem Weg durch den Chip und eine Phase fällt frühzeitig aus oder kleine Verunreinigungen ändern die Grenzflächenenergie und ein Mikro-Kanal „verstopft“. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG fördert im Rahmen eines großen interdisziplinären Schwerpunktprogrammes in Physik und Ingenieurwissenschaften die Forschung gezielt in diese Richtung (www.softmatter.de).

Neben weiteren Studien zur Nano- und Mikrofluidik erforscht unsere Gruppe die Adsorption von Biopolymeren auf Substraten, z.B. die Proteinadsorption auf Zähnen und Zahnersatzmaterialien. Hierzu wird ein zu prüfendes Material einer Proteinlösung ausgesetzt und mit Hilfe der Ellipsometrie, einer zerstörungsfreien optischen Methode, in situ der Dickenzuwachs der Proteinschicht bestimmt [17]. Die Dynamik der Adsorption ist hierbei abhängig von den Wechselwirkungen zwischen Protein, Lösung und Substrat. Änderungen der Substrat- oder der Lösungszusammensetzung haben deshalb eine direkte Auswirkung auf die Dicke der Proteinschicht. Kann eine Zahnbeschichtung die Proteinadsorption und die spätere Adhärenz von Bakterien verhindern? Kann ein Mundwasser schon den gewünschten Effekt hervorbringen? Gemeinsam mit unseren Kolleginnen und Kollegen an der Zahnklinik in Homburg (Prof. Dr. M. Hannig) suchen wir nach Antworten.



Professor Dr. Karin JACOBS studierte an der Universität Konstanz Physik und war im Anschluss als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Weizmann Institute of Science in Rehovot, Israel, tätig. 1997 schloss sie ihre Promotion in Konstanz ab, war von 1997 bis 1999 Postdoktorandin am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, 1999 Assistentin in der Abteilung Angewandte Physik an der Universität Ulm, 2001 Projektleiterin in der Zentralen Forschung bei der Bayer AG in Leverkusen, seit November 2002 Professorin an der Universität des Saarlandes.

Derzeit leitet sie u.a. das DFG-Schwerpunktprogramm „Nano- und Mikrofluidik: Von der molekularen Bewegung zur kontinuierlichen Strömung“

Wir möchten an dieser Stelle unseren ehemaligen Kolleginnen und Kollegen aus der Angewandten Physik der Universität Ulm (jetzt z.T. MPI für Strömungsforschung, Göttingen) danken für die schöne Zusammenarbeit.

Die Forschungsarbeiten werden unter anderem gefördert durch die DFG im Rahmen der Schwerpunktprogramme „Benetzung und Strukturbildung“ sowie „Nano- und Mikrofluidik“. Darüber hinaus möchten wir uns bei den folgenden Firmen für ihre Unterstützung bedanken: Bayer AG in Leverkusen, DataPhysics Instruments GmbH in Filderstadt, Nanofilm Technologie GmbH in Göttingen, Océ Printing Systems in München und Veeco Instruments GmbH in Mannheim.

Literatur

- [1] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* 202 (1997) 1.
- [2] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5534.
- [3] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs, *J. Phys. Cond. Mat.* 13 (2001) 4925.
- [4] G. Reiter, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 75.
- [5] S.R. Wasserman, Y. Tao, G.M. Whitesides, *Langmuir* 5 (1989) 1075.

[6] E. Ruckenstein, R.K. Jain, *Faraday Trans. II* 70 (1974) 132.

[7] S. Herminghaus et al., *Science* 282 (1998) 916.

[8] S. Herminghaus, K. Jacobs, R. Seemann, *Eur. Phys. J. E* 5 (2001) 531.

[9] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory, *Eur. Phys. Lett.* 27 (1994) 59.

[10] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, *Adv. Coll. Int. Sci.* 94 (2001) 167.

[11] W. Götze, Th. Voigtmann, *Phys. Bl.* 57 (2001) 41.

[12] Trademark Veeco Instruments, Santa Barbara, USA.

[13] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 196101.

[14] K. Jacobs, S. Herminghaus, K. R. Mecke, *Langmuir* 14 (1998) 965.

[15] C. Neto, K. Jacobs, *Physica A* 339 (2004) 66.

[16] Die Farben bei den Hellfeld-Mikroskopaufnahmen kommen durch die Weißlichtinterferenz an dünnen Schichten zustande.

[17] A. Eing and M. Vaupel, "Imaging Ellipsometry in Biotechnology" Verlag A. Gierspeck, Göttingen 2002, ISBN 3-98072796-3, www.nanofilm.de