

# Untersuchung zur Benetzung löslicher Polymersubstrate und einhergehender Oberflächenveränderungen am System Polystyrol-Toluol

**Investigation of the wetting of soluble polymer substrates and associated surface changes for the system polystyrene-toluene**

Zur Erlangung des Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Am Fachbereich Maschinenbau der Technischen Universität Darmstadt

Genehmigte Dissertation von Christian Wolf aus Lich

Tag der Einreichung: 23. Oktober 2023, Tag der Prüfung: 10. Januar 2024

1. Gutachten: Apl. Prof. Dr. Sc. Tatiana Gambaryan-Roisman
  2. Gutachten: Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt
  3. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Peter Stephan
- Darmstadt, Technische Universität Darmstadt



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Maschinenbau

MASCHINENBAU TTD  
We engineer future

Untersuchung zur Benetzung löslicher Polymersubstrate und einhergehender Oberflächenveränderungen am System Polystyrol-Toluol  
Investigation of the wetting of soluble polymer substrates and associated surface changes for the system polystyrene-toluene

Genehmigte Dissertation von Christian Wolf

Tag der Einreichung: 23. Oktober 2023

Tag der Prüfung: 10. Januar 2024

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-urn:nbn:de:tuda-tuprints-267801

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/26780>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

---

## **Erklärung zur Dissertation**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit, abgesehen von den in ihr ausdrücklich genannten Hilfen, selbständig verfasst habe.

Darmstadt, den 23. Oktober 2023

Christian Wolf





---

# Danksagung

---

Für das Vertrauen und die große Unterstützung während meiner Promotionszeit möchte ich Frau Apl. Prof. Dr. Sc. Tatiana Gambaryan-Roisman danken. In ihr hatte ich eine Betreuerin, die es stets verstand neue Erkenntnisse in einen größeren Zusammenhang zu setzen und wertstiftend zu diskutieren.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Herr Prof. Peter Stephan für die exzellenten Bedingungen am Institut für Technische Thermodynamik und bei Herr Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt für das Anfertigen des Korreferats bedanken. Ich hatte zu jeder Zeit das Gefühl die fachlich allerbesten Rahmenbedingungen zu erfahren.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung im Rahmen des Projektes *BO 2965/10-1 Dynamische Benetzung löslicher Oberflächen* sowie dem Bundesministerium für Wirtschaft und Umweltschutz für die Unterstützung des Projekts *03EN2026A-C LoTuS – Leistungsoptimierte Trocknung und Sauberkeit*.

Die vorliegende Arbeit fertigzustellen beendet eine Zeitspanne von sechs Jahren, in der ich wunderbare Kolleginnen und Kollegen kennenlernen sowie einzigartige Studenten und Studentinnen betreuen durfte, die entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Ihnen gilt mein Dank.

Bereits seit weit mehr als sechs Jahren habe ich das große Glück einen engen Familien- und Freundeskreis zu besitzen. Danke, dass ihr auch in herausfordernden Zeiten stets an meiner Seite steht. Ich freue mich darauf in Zukunft das eine oder andere Detail der Dissertation zu vergessen, aber euch stets einen großen Platz in meinem Herzen einzuräumen.



---

## Kurzfassung

---

In einer Vielzahl von technischen Produktionsprozessen werden Substrate durch Lösungsmittel benetzt, um Oberflächenveränderungen gezielt herbeizuführen. Neben breit etablierten Verfahren wie der Reinigung von Bauteilen, zählen dabei auch solche Herstellungsprozesse, bei denen nur ein örtlich begrenztes Gebiet eines Materials abgetragen werden soll, zu den möglichen Anwendungen.

Die Benetzung löslicher Polymersubstrate durch Lösungsmitteltropfen führt nach hinreichender Zeit zur Auflösung des Substrates unterhalb des Tropfens. Weil während der Tropfenverdunstung gelöstes Substrat an den Tropfenrand transportiert wird, ermöglicht dieser Vorgang gezieltes Abtragen von Polymermaterial unterhalb des Tropfenzentrums. Diese Benetzungsvorgänge sind somit neben den Anwendungen in der Lebensmittel- und Reinigungstechnik etwa auch für die Fertigung von Vertiefungen oder Durchbrüchen mittels tropfenbasierter Druckverfahren interessant. Im Rahmen dieser Arbeit wird die gesamte Lebensspanne von Toluoltropfen, die auf Polystyrolsubstrate platziert werden, unter Beobachtung von Kontaktradius und -winkel untersucht. Anschließend werden die Strukturen, die aus dem Abtragen des Polymermaterials hervorgehen, analysiert. Dabei werden sowohl glatte, raue und strukturierte Vollsubstrate als auch glatte Beschichtungen unterschiedlicher molarer Masse und Dicke eingesetzt.

Für die Herstellung der Vollsubstrate wird auf extrudierte Polystyrolplatten zurückgegriffen, die anschließend mechanisch bearbeitet werden, um gewünschte Oberflächenparameter einzustellen. Die Herstellung der Polymerbeschichtungen geschieht mittels Spin Coating, wobei ausgehend von Polystyrollösungen konstanter Konzentration durch Wahl der Substratwinkelgeschwindigkeit eine Variation der Schichtdicke von 150 nm bis 1800 nm erreicht wird. Die dabei verwendeten Polymere reichen hinsichtlich ihrer gewichtsgemittelten molaren Masse von  $18 \text{ kg mol}^{-1}$  bis  $925 \text{ kg mol}^{-1}$ .

Die Experimente zeigen auf, dass Ausbreitungsvorgänge von Lösungsmitteltropfen auf dünnen Beschichtungen für hinreichend dünne Beschichtungsdicken aus zwei qualitativ unterschiedlichen, zeitlich aufeinanderfolgenden, Phasen bestehen können. Während einer

---

initialen Ausbreitungsphase breiten sich Tropfen gemäß eines Potenzgesetzes aus, wie es für Vorgänge auf inerten Substraten bekannt ist. Eine darauf folgende Phase zeigt ein wesentlich langsames Fortschreiten der Kontaktlinie, auch im Vergleich zu dem von inerten Substraten bekannten viskos gehemmten Ausbreitungsregime. Für die quantitative Beschreibung der Ausbreitungskinetik in dieser Phase wird eine empirische Gleichung vorgeschlagen. Die Relevanz der späten Ausbreitung hinsichtlich der insgesamt benetzten Fläche nimmt mit abnehmender molarer Masse und Dicke der Beschichtung zu. Der Ausbreitungsvorgang auf rauen Vollsubstraten zeigt qualitative Ähnlichkeit zu den Vorgängen auf dünnen Beschichtungen. Für hinreichend raue Substrate zeigt sich auch dort eine zweite, langsamere Ausbreitungsphase, während der das Lösungsmittel die Rauheitstäler infiltriert. Der Vergleich mit anisotrop strukturierten Oberflächen zeigt auf, dass eine durch Rauheitstäler zusätzlich aufgeprägte Kapillarität den ausbreitungslimitierenden Einfluss von Lösungseffekten verzögern kann. Für Inhomogenitäten mit besonders großen räumlichen Abmessungen kommt es jedoch zur Separation vom Lösemittelreservoir, was die Ausbreitung behindert.

Die Untersuchung der resultierenden Oberflächen nach erfolgter Tropfenverdunstung zeigt, dass die Lösungs- und Verdunstungsprozesse zu ringförmigen Ablagerungen führen. Diese sind je nach Substratpolymer nahezu rotationssymmetrisch, oder zeigen Unregelmäßigkeiten in Ablagerungshöhe und -breite entlang des Umfangs. Die Gestalt der Ablagerungen ist von der molaren Masse und Dicke der Beschichtung und auf Vollsubstraten von deren Oberflächenrauheit abhängig. Hochmolare Beschichtungen zeigen bei einer Beschichtungsdicke von 1000 nm besonders glatte Ablagerungen. Die Verwendung geringerer molarer Massen oder die Variation der Beschichtungsdicke resultiert zumeist in einer regelmäßig in Höhe und Breite gestörten Ablagerungsgeometrie. Raue Vollsubstrate zeigen im Unterschied zu glatten Substraten ab einer kritischen mittleren arithmetischen Höhe keine Überhöhung entlang des Tropfenrandes. Für Beschichtungen und raue Vollsubstrate werden Mechanismen beschrieben, die ausgehend von hydrodynamischen Instabilitäten oder den Rauheitsspitzen selbst durch lokale Überschüsse des Laplace Drucks zu einer örtlich begrenzten Anhäufung von Polymermaterial führen.

Anhand der genannten Beobachtungen wird abgeleitet, wie der Benetzungsprozess auf den hier untersuchten Systemen qualitativ und quantitativ beschrieben werden kann. Dies erfolgt anhand der Identifikation wesentlicher physikalischer Prozesse, die während spezifischer Benetzungsphasen wirken. Darüber hinaus werden technische Parameter identifiziert und bewertet, die die Benetzung und angegliederte Prozesse quantitativ maßgeblich beeinflussen.

Als wesentliche physikalische Eigenschaften werden für die frühe Benetzungsphase Kapil-

---

larität und Massenträgheit identifiziert. Zum Ende der frühen beziehungsweise während der späten Benetzungsphase sind Rekondensations- und Lösungsprozesse maßgeblich beteiligt. Während der Tropfenverdunstung führt die ungleichmäßige Verdunstung entlang der Tropfenkappe zur Neustrukturierung der Polymeroberfläche. Molare Masse, Dicke und Rauheit des Polymersubstrats erweisen sich als geeignete technische Parameter, um die Größe eines abzutragenden Gebietes und die Gestalt dessen Randes einzustellen.



---

## Abstract

---

Wetting of soluble substrates are relevant for applications in food processing, cleaning and functional printing. For example, the production of via-holes for complex electrical circuits benefits from a detailed knowledge of these processes.

Wetting of soluble polystyrene substrates by drops of toluene invokes the dissolution of the substrate below the drop. When a polymer solution drop evaporates into the atmosphere substrate material is transported towards the outer edge of the drop. This allows a selective removal of polymer material below the center of the drop. Within this work, the entire lifespan of toluene drops placed on polystyrene substrates is examined. Subsequently, the structures which arise after the complete solvent evaporation are analyzed. Both smooth and rough and structured solid substrates as well as smooth coatings of different molar mass and thickness are considered.

Extruded polystyrene plates are used to manufacture the solid substrates, which are then mechanically processed in order to show the desired surface parameters. The polymer coatings are produced by means of spin coating, whereby, starting from polymer solutions of constant concentration, a variation in the layer thickness from 150 nm to 1800 nm is achieved by variation of the substrate angular velocity. The polymers range in terms of their weight-average molar mass from  $18 \text{ kg mol}^{-1}$  to  $925 \text{ kg mol}^{-1}$ .

The experiments show that the spreading processes of solvent droplets on thin coatings consist of two qualitatively different stages, if the coatings are sufficiently thin. During an initial spreading stage, droplets spread according to a power law, as already known for processes on inert substrates. A subsequent stage shows a much slower progression of the contact line. This progression is slow also in comparison to the viscosity-limited propagation regime known for inert substrates. An empirical equation is proposed for its quantitative description. The relevance of late spreading in terms of total wetted area increases with decreasing molar mass and coating density. The spreading process on rough solid substrates shows qualitative similarity to the processes on thin coatings. For sufficiently rough substrates, a second spreading stage is observed, during which the

---

---

solvent infiltrates the valleys of the rough substrate. The comparison with anisotropic structured surfaces shows that grooves lead to an additional capillarity. This delays the propagation-limiting influence of solution effects. However, inhomogeneities with particularly large spatial dimensions result in a separation from the solvent drop and thereby from the fluid reservoir, weakening the spreading.

The examination of the resulting surfaces after droplet evaporation shows that the deposition geometry on coatings depends on the molar mass and thickness of the coating as well as on the surface roughness. With a coating thickness of 1000 nm, high-molar coatings show particularly smooth deposits. The use of lower molar masses or the variation of the coating thickness usually results in a deposit geometry that is regularly disturbed in height and width. In contrast to smooth substrates, rough solid substrates show no elevation along the edge of the drop above a critical mean arithmetic height. From evaluation of surface height and curvature after solvent evaporation on coatings and rough solid substrates, mechanisms are derived, which, starting from hydrodynamic instabilities or the roughness peaks themselves, lead to a localized accumulation of polymer material due to local surpluses in Laplace pressure difference.

Based on the experimental observations, qualitative and quantitative descriptions of the wetting processes are given. For this, the essential physical processes are identified that take effect during specific wetting phases. In addition, parameters are identified and evaluated that have a significant quantitative influence on wetting and associated processes and which can be tuned to influence to outcome of corresponding production processes.



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Forschung und Ziele der Arbeit</b>	<b>5</b>
2.1 Statische Benetzung . . . . .	5
2.1.1 ... auf inerten Oberflächen . . . . .	5
2.1.2 ... auf löslichen Oberflächen . . . . .	11
2.2 Dynamische Benetzung . . . . .	12
2.2.1 ... auf inerten Oberflächen . . . . .	13
2.2.2 ... auf löslichen Oberflächen . . . . .	17
2.3 Ablagerungsbildung bei Tropfenverdunstung . . . . .	17
2.3.1 ... auf inerten Oberflächen . . . . .	18
2.3.2 ... auf löslichen Oberflächen . . . . .	20
2.4 Mechanismen der Polymerauflösung . . . . .	21
2.4.1 Charakterisierung von Polymeren . . . . .	21
2.4.2 Stofftransport . . . . .	25
2.4.3 Stofftransport polymerer Systeme . . . . .	25
2.5 Forschungslücke und in dieser Arbeit adressierte Forschungsfragen . . . . .	31
<b>3 Experimentelle Methodik</b>	<b>33</b>
3.1 Herstellung und Charakterisierung von Substraten und Beschichtungen . . . . .	33
3.1.1 Dünne Beschichtungen . . . . .	33
3.1.2 Dicke Substrate . . . . .	36
3.2 Versuchsaufbau und Durchführung . . . . .	40
3.3 Datenauswertung . . . . .	44
3.3.1 Kinetik von Tropfenausbreitung und -verdunstung . . . . .	44
3.3.2 Charakteristiken nach erfolgter Verdunstung . . . . .	49
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>51</b>
4.1 Ausbreitung von Lösungsmitteltropfen auf inerten Glassubstraten . . . . .	51

---

---

4.2	Ausbreitung von Lösungsmitteltropfen auf löslichen Oberflächen . . . . .	54
4.2.1	Ausbreitung auf dünnen, glatten Beschichtungen . . . . .	54
4.2.2	Ausbreitung auf dicken, strukturierten Substraten . . . . .	74
4.3	Verdunstungsgetriebene Topographieänderung löslicher Oberflächen . . .	92
4.3.1	Strukturveränderung von dünnen, glatten Beschichtungen . . . . .	92
4.3.2	Strukturveränderung von dicken, rauen Substraten . . . . .	104
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>111</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>117</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>126</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>130</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>133</b>
A.1	Initiale Benetzung auf glatten Substraten . . . . .	133
A.2	Initiale Benetzung auf rauen Substraten . . . . .	136

---

---

# Symbolverzeichnis

---

Tabelle 1: Abkürzungen

Symbol	Bedeutung	Einheit
CCA	Konstanter Kontaktwinkel	-
CCR	Konstanter Kontaktradius	-
PS	Polystyrol	-

Tabelle 2: Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bedeutung	Einheit
<i>Bo</i>	Bond-Zahl	-
<i>Ca</i>	Kapillar-Zahl	-
<i>Re</i>	Reynolds-Zahl	-
<i>Sc</i>	Schmidt-Zahl	-
<i>Sh</i>	Sherwood-Zahl	-
<i>We</i>	Weber-Zahl	-

Tabelle 3: Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
<i>A</i>	Fläche	$m^2$
<i>C</i>	Konstante	-
<i>c</i>	Konzentration	-
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient bzw. Distanz	$m^2 s^{-1}$ bzw. m
<i>F</i>	Freie Energie bzw. Kraft	J bzw. N
<i>f</i>	Kraft pro Länge	$N m^{-1}$
<i>g</i>	Erdbeschleunigungskonstante	$m s^{-2}$
<i>h</i>	Höhe	m
<i>j</i>	Auflösungsrate	$mol s^{-1}$
<i>k</i>	Zählvariable bzw. Fitting-Parameter	-
<i>L</i>	Charakteristische Länge	m
<i>M</i>	Molare Masse	$kg mol^{-1}$
<i>m</i>	Masse	kg
<i>N</i>	Stoffmenge	mol
<i>n</i>	Zählvariable	-
<i>p</i>	Druck bzw. Fitting-Parameter	Pa bzw. -
<i>R</i>	Ursprünglicher Tropfenradius bzw. Molekülradius	m
<i>R*</i>	Hauptkrümmung	m
<i>r</i>	Kontaktradius	m
<i>S</i>	Spreitungskoeffizient bzw. Rauheitshöhe	$N m^{-1}$ bzw. N
<i>T</i>	Charakteristische Zeit bzw. Temperatur	s bzw. K
<i>t</i>	Dicke bzw. Nutentiefe	m bzw. m
<i>U</i>	Geschwindigkeit	$m s^{-1}$
<i>V</i>	Volumen	$m^3$
<i>Z</i>	Polymerisationsgrad	-

Tabelle 4: Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\alpha$	Benetzungsexponent	-
$\beta$	Stoffübertragungskoeffizient bzw. Fitting-Parameter	$\text{m s}^{-1}$ bzw. -
$\gamma$	Grenzflächenenergie	$\text{N m}^{-1}$
$\delta$	Schicht(dicke)	m
$\epsilon$	Fitting-Parameter	-
$\zeta$	Fitting-Parameter bzw. Bildwinkel	- bzw. rad
$\eta$	Dynamische Viskosität	Pa s
$\theta$	Kontaktwinkel	rad bzw. °
$\iota$	Fitting-Parameter	-
$\kappa$	Oberflächenkrümmung	$\text{m}^{-1}$
$\nu$	Interaktionsmaß bzw. Volumenanteil	-
$\pi$	Kreiszahl	-
$\rho$	Dichte	$\text{kg mol}^{-1}$
$\tau$	Zeit	s
$\Phi$	Oberflächenanteil	-
$\phi$	Verhältnis aus rauher zu projizierter Fläche	-
$\chi$	Flory-Parameter	-

Tabelle 5: Indizes und Akzente

Symbol	Bedeutung
0	Gegenüber trockener Phase bzw. ursprünglich
*	Modifiziert bzw. berechnet
$\infty$	Statisch bzw. Endwert
a	arithmetisch
adv	Voranschreitend
cl	Kontaktlinie
crit	Grenzwert
cw	Perfekte Benetzung
d	Dispersiv
drop	Tropfen
evap	Verdunstung
g	Gasförmig bzw. Gravitation
glass	Glas
gyr	Gyration
i	Zählvariable
init	Initial bzw. früh
l	Flüssig
max	Maximum
min	Minimum
N	Norm bzw. Stichprobenanzahl
n	Stoffmenge
p	Polar bzw. Polymer
rec	Rückschreitend
rel	Relativ
rep	Reptation
s	Fest
t	Tanner
v	Vibration

---

# 1 Einleitung und Motivation

---

Wird auf einem Substrat ein Tropfen platziert, dessen Flüssigkeit für ebendieses Substrat ein Lösungsmittel darstellt, folgen, analog zu den Vorgängen auf inerten Substraten, Ausbreitung des Tropfens und, sofern die umliegende Atmosphäre nicht über- bzw. gesättigt ist, Verdunstung. Im Gegensatz zur Benetzung von inerten Substraten führt die Benetzung löslicher Oberflächen darüber hinaus dazu, dass Teile oder auch die Gesamtheit des benetzten Substrates in den Tropfen übergehen. Durch den Transport von Substratmolekülen in das Lösungsmittel und den Transport von Lösungsmittelmolekülen in das Substrat ändern sich die Stoffeigenschaften beider Phasen. Einhergehend mit dieser Migration und den tropfeninternen Strömungen, die während der Verdunstung des Tropfens aufkommen, entsteht eine Oberflächenveränderung des Substrates.

Ausbreitung und Verdunstung von Lösungsmitteltropfen und die einhergehende Oberflächenveränderung sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Das funktionelle Drucken, die chemische Reinigung von Oberflächen und die Wiederherstellung von Getränken aus getrockneten Pulvern sind drei prominente Beispiele, die durch Benetzungsprozesse auf löslichen (Polymer-)Oberflächen beherrscht werden [99, 31, 25]. So ist es für die klumpenfreie Zubereitung von Getränken zwingend, dass eine als Pulver vorliegende Zutat bei Mischung mit Wasser hinreichend schnell von diesem benetzt wird [25]. Bei der Reinigung von mechanisch sensiblen Bauteilen [31] ist die Ausbreitung einer Reinigungsflüssigkeit auf einer verschmutzten Oberfläche ohne mechanische Unterstützung maßgeblich für die Effektivität des Prozesses.

Das Streben nach gedruckter Elektronik wird indes durch die Prämisse einer energieeffizienten Wertschöpfungskette motiviert. Die konventionelle Herstellung von Photovoltaikpaneelen benötigt beispielsweise eine Energiemenge, die etwa 10 % der Menge entspricht, die ein Paneel während seiner Lebensdauer umsetzt [19]. Es bedarf demnach neuer Wege wie dem funktionellen Drucken, um solche Fertigungsprozesse effizienter zu gestalten. Dabei wird es durch die Verwendung von Prozessflüssigkeiten, welche imstande sind, das Substrat zu lösen, beim funktionellen Tintenstrahldruck erst möglich, integrierte Schaltkreise mit querverbundenen Leiterebenen herzustellen [99, 55].

Innerhalb einer Prozesskette folgt auf einen Benetzungs- oft ein Verdunstungsprozess,

---

während dem die flüchtigen Anteile des benetzenden Fluids in eine ungesättigte Atmosphäre entweichen. Bei konventionellen Druckprozessen trocknet Tinte, nachdem sie ein Substrat benetzt hat. Während Reinigungsschritten in der metallverarbeitenden Industrie wird eine Reinigungs-, Spül- oder Passivierungsflüssigkeit oft durch den Übergang in die Gasphase vom Bauteil entfernt [9]. Beim erwähnten Prozess des funktionellen Druckens müssen Lösungsmitteltropfen vom dann zum Teil aufgelösten Substrat verdunsten, bevor die gefertigte Elektronikkomponente verwendet werden kann.

Wenn eine verdunstende Flüssigkeit aus einer Mischung von flüchtigen und nichtflüchtigen Komponenten (bzw. einem flüssigen Reinstoff und einem festen Reinstoff) besteht, entstehen während der Trocknung charakteristische Ablagerungen der nichtflüchtigen Komponente auf dem Substrat. So hinterlässt ein Kaffeefleck eine ringförmige Struktur [23]. Trocknende Lösungsmitteltropfen können zur Fertigung von Arrays aus optischen Linsen verwendet werden [11]. Nachdem aus Blutproben der Wasseranteil verdunstet ist, formen sich Strukturen, welche Aufschluss über Erkrankungen des Blutspenders geben können [14]. Auch beim funktionellen Drucken führt erst die Umverteilung des gelösten Substrates während der Trocknung dazu, dass Durchkontaktierungen gedruckt werden können (vgl. Abbildung 1.1).

Benetzung und Verdunstung sowie gekoppelte Oberflächenveränderungen stellen demnach einen Themenkomplex von enormer technologischer Bedeutung dar. Für einige Materialpaarungen aus Substrat und benetzender Flüssigkeit existieren bereits Theorien, die imstande sind, einfache und komplexe Szenarien zu erklären [33, 12].

Für Materialpaarungen, bei denen die Flüssigkeit ein Lösungsmittel des Substrates ist, existieren vergleichsweise wenige Arbeiten, die für bestimmte Polymer-Lösungsmittel-Systeme Teilaspekte von Benetzung und Verdunstung beleuchten. Sie werden in Unterabschnitt 2.1.2, Unterabschnitt 2.2.2 und Unterabschnitt 2.3.2 vorgestellt. Die vorliegende Arbeit soll einen Erkenntnisgewinn zu Benetzung, Verdunstung und Oberflächenveränderung auf löslichen Oberflächen und deren Wechselwirkungen anhand des Systems Polystyrol-Toluol geben. Dazu werden die Prozesse vom initialen Inkontaktbringen von Lösungsmittel und Substrat bis zur vollständigen Verdunstung des volatilen Lösungsmittels ganzheitlich betrachtet und geometrische Parameter von dünnen Beschichtungen sowie strukturierten Vollsubstraten variiert.



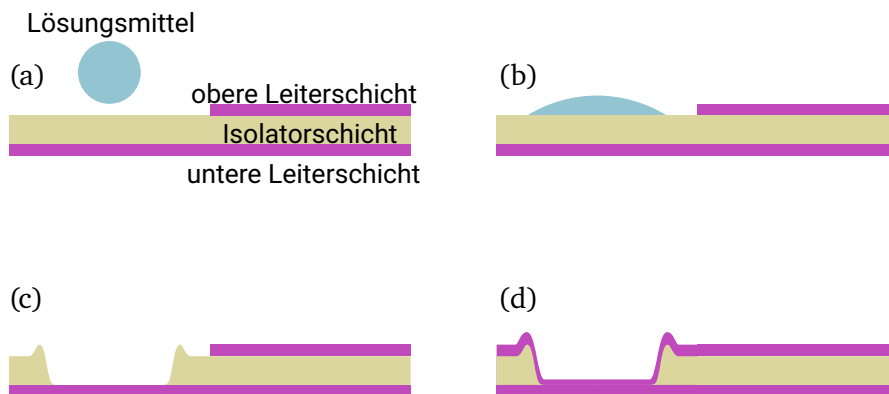


Abbildung 1.1: Nach [99] abgeleitete Skizze zur Fertigung von Durchkontaktierungen beim funktionellen Drucken. (a) Im Ausgangszustand liegen zwei Leiterschichten vor, die von einem Isolator getrennt sind. Ein Lösungsmitteltropfen wird auf einem unbeschichteten Teil des Isolators platziert. (b) Der Lösungsmitteltropfen breitet sich bis zu einem definierten Kontaktdurchmesser aus. Dabei beginnen Moleküle des Lösungsmittels in den Isolator zu diffundieren. Moleküle des Isolators lösen sich in den Lösungsmitteltropfen hinein. Anschließend verdunstet das flüchtige Lösungsmittel in die ungesättigte Atmosphäre. (c) Der verdunstete Tropfen hat ein Loch im Isolator hinterlassen, indem Teile des Isolators an den Rand des Tropfens transportiert wurden. (d) Mittels eines weiteren Beschichtungsschrittes wird Kontakt zwischen den ursprünglich getrennten Leiterbahnen hergestellt. Die Darstellung ist nicht maßstabsgetreu.



---

## 2 Stand der Forschung und Ziele der Arbeit

---

In diesem Kapitel wird dargelegt, auf welchem Wissensstand die vorliegende Arbeit aufbaut. Dazu werden der aktuelle Stand der Forschung zu statischen und dynamischen Aspekten der Benetzung, Ablagerungsbildung durch Tropfenverdunstung und Aspekte zu Lösungsvorgängen von Polymermaterialien dargestellt. Zuletzt wird aufgezeigt, welche Wissenslücken bestehen und wie die Arbeit dazu beitragen soll, diese zu schließen.

### 2.1 Statische Benetzung

Um die physikalischen Grundlagen von Benetzungsvorgängen zu beschreiben, wird zunächst auf den statischen Fall eingegangen, wie er etwa für einen sitzenden Tropfen vorliegt. Dabei werden zu Beginn Aspekte geschildert, die bereits unter Verwendung inerte Substrate auftreten und dennoch wichtig für die Vorgänge auf löslichen Substraten erscheinen. Vorliegendes Wissen zu Letzterem wird anschließend dargelegt.

#### 2.1.1 Statische Benetzung auf inerten Substraten

Ein geschlossenes System, dessen Zustandsgrößen Volumen und Temperatur konstant gehalten werden, nimmt im Gleichgewicht einen Zustand minimaler freier (Helmholtz-) Energie ein [104]. Für ein System, welches aus den drei Phasen fest ( $s$ ), flüssig ( $l$ ) und gasförmig ( $v$ ) besteht, tragen die Phasengrenzflächen  $A_{sl}$ ,  $A_{sv}$ ,  $A_{lv}$  durch ihre Grenzflächenenergien  $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{lv}$  jeweils einen Beitrag zur gesamten freien Energie des Systems bei [33]. Die Minimierung der gesamten freien Systemenergie  $\sum A_{ij}\gamma_{ij} + F_{\text{ngrenz}}$  mit den nicht aus Grenzflächen herrührenden weiteren freien Energien  $F_{\text{ngrenz}}$  begründet die Beobachtung, dass in solchen Systemen die Oberflächenbeträge und somit die Formen der Grenzflächen einen Präferenzzustand einnehmen, der gegenüber Störungen aufrechterhalten wird. Für das erwähnte Dreiphasensystem führt dies dazu, dass eine flüssige Phase ausreichend großer Masse die feste Phase entweder vollständig bedeckt (vollständige Benetzung), zu einem Teil bedeckt (partielle Benetzung) oder den Kontakt vollständig vermeidet (keine Benetzung). Unter Vernachlässigung weiterer Kräfte nimmt die Flüssigkeitsmasse im Fall

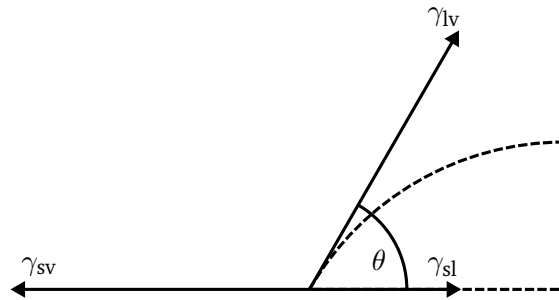


Abbildung 2.1: Kontaktwinkel Oberflächenenergien für einen partiell benetzenden Tropfen

der partiellen Benetzung auf der festen Phase die Form eines Kugelsegments ein, sodass die Oberfläche und damit auch die freie Oberflächenenergie gegenüber der gasförmigen Phase minimal ist. Je nach den beteiligten Oberflächenenergien stellt sich somit ein charakteristischer Kontaktwinkel  $\theta$  (vgl. Abbildung 2.1) zwischen Tropfenkontur und fester Oberfläche ein. Der Betrag dieses Winkels, der hier stets immer innerhalb der Flüssigkeit gemessen wird, folgt der Youngschen Gleichung [118]

$$0 = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta - \gamma_{sv}. \quad (2.1)$$

Aus dieser Beziehung lässt sich ein Kriterium herleiten, das sich zur Vorhersage von Szenarien mit vollständiger Benetzung verwenden lässt.

Ist die freie Oberflächenenergie  $\gamma_{sv}$  zwischen fester und gasförmiger Phase gleich der Summe der beiden anderen beteiligten Grenzflächenenergien, kann sich kein endlicher Kontaktwinkel  $\theta$  einstellen, für den Gleichung 2.1 erfüllt ist. Es kommt zur vollständigen Benetzung. Ist die freie Oberflächenenergie zwischen fester und gasförmiger Phase hingegen geringer, so stellt sich partielle Benetzung oder keine Benetzung ein. Ein Wert von  $\gamma_{sv} > \gamma_{ls} + \gamma_{lv}$  ist im thermodynamischen Gleichgewicht unerreichbar. Für diesen Fall würde sich unmittelbar ein Film der Oberflächenenergie  $\gamma_{ls} + \gamma_{lv}$  einfinden, der die freie Systemenergie herabsetzt. Eine eigentliche Grenzfläche zwischen fester und gasförmiger Phase würde somit nicht existieren [33].

Für Fälle außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts, etwa bevor oder beim Start eines Benetzungsprozesses, lässt sich mit der festen Grenzflächenspannung gegenüber der trockenen Gasphase  $\gamma_{s0}$  der Spreitungskoeffizient  $S$

$$S = \gamma_{s0} - (\gamma_{ls} + \gamma_{lv}) \begin{cases} \geq 0 & \text{vollständige Benetzung} \\ < 0 & \text{partielle oder keine Benetzung.} \end{cases} \quad (2.2)$$

---

definieren.

$S$  kann wie gezeigt bei bekannten Oberflächenenergien dazu genutzt werden, um zu beurteilen, ob eine Oberfläche von einer Flüssigkeit komplett benetzt wird. Wie aus der Unterscheidung zwischen  $\gamma_{sv}$  und  $\gamma_{s0}$  zu erwarten ist, variiert der Koeffizient mitunter während eines Benetzungsprozesses. Moleküle, welche aus der flüchtigen, flüssigen Phase verdunsten, können durch Adsorption an der festen Phase die Grenzflächenspannung zur gasförmigen Phase ändern [12].

Gemäß Gleichung 2.2 ist für eine gegebene Flüssigkeit mit  $\gamma_{lv}$  die Differenz  $\gamma_{sv} - \gamma_{ls}$  entscheidend, ob sie sich auf einer gegebenen Oberfläche komplett ausbreiten wird. Nach [119] ist  $\gamma_{sv} - \gamma_{ls}$  ausschließlich eine Eigenschaft der festen Phase und somit unabhängig von der verwendeten Flüssigkeit. Unter dieser Prämisse lassen sich für gegebene feste Oberflächen kritische Oberflächenenergien der flüssigen Phase

$$\gamma_{\text{crit}} = \gamma_{sv} - \gamma_{ls} \quad (2.3)$$

bestimmen, unterhalb derer die feste Oberfläche komplett benetzt wird. Dies geschieht durch Aufzeichnung von  $\cos \theta_{\infty}$  für unterschiedliche Flüssigkeiten und Auftragung über deren jeweiliger Oberflächenspannung  $\gamma_{lv,i}$ . Durch Extrapolation der Kontaktwinkel bis  $\cos \theta_{\infty} = 1$  erhält man  $\gamma_{\text{crit}} = \gamma (\cos \theta_{\infty} = 1)$ . Für Polystyrol (PS) ist dieser Wert zu  $32,8 \text{ mN m}^{-1}$  bis  $43,3 \text{ mN m}^{-1}$  bestimmt [119] und liegt damit über der Oberflächenspannung von Toluol ( $28 \text{ mN m}^{-1}$  [103]). Ohne Lösungseffekte wird für die Materialpaarung Polystyrol-Toluol demnach vollständige Benetzung erwartet.

Auf realen, inhomogenen Oberflächen werden andere Kontaktwinkel  $\theta^*$  gemessen als auf idealen, glatten Oberflächen. Die Inhomogenitäten können dabei geometrischer oder chemischer Natur sein. Für den Fall geometrischer Rauheiten, bei denen die tatsächlich benetzte Oberfläche multiplikativ über einen Faktor  $\phi > 1$  mit der projizierten theoretisch glatten Oberfläche skaliert, kann anhand einer einfachen Betrachtung der beteiligten Oberflächenenergien [116] die Wenzel-Gleichung

$$\cos \theta^* = \phi \cos \theta \quad (2.4)$$

abgeleitet werden. Nach dieser wird der makroskopisch messbare Kontaktwinkel  $\theta^*$  mit steigender Rauheit je nachdem, welcher Kontaktwinkel auf einer glatten Oberfläche für die vorhandene Materialpaarung vorliegt, unterschiedlich beeinflusst: Für Kontaktwinkel  $\theta < 90^\circ$  führt eine Wenzel-Rauheit zu einer Reduktion des gemessenen Kontaktwinkels  $\theta^* < \theta$ . Für Kontaktwinkel  $\theta > 90^\circ$  führt eine Wenzel-Rauheit zu einer Vergrößerung des gemessenen Kontaktwinkels  $\theta^* > \theta$ .

Die Wenzel-Gleichung ist dabei ausschließlich für Systeme gültig, bei denen alle Rauheiten der Oberfläche vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind und somit eine konstante

Grenzflächenenergie  $\gamma_{sl}$  unterhalb der Tropfenkappe auftritt. Liegen durch chemische Inhomogenitäten oder Luftporen statt dessen einzelne Inseln mit spezifischen Grenzflächenenergien  $\gamma_{i,sl}$  und  $\gamma_{i,sv}$  vor, trägt je nach Oberflächenanteil  $\Phi_i$  jede Komponente  $i$  der Oberfläche zum Gleichgewichtszustand bei. Für diesen Fall gilt die Cassie-Baxter Gleichung [15, 116]

$$\gamma_{lv} \cos \theta^* = \sum_1^n \Phi_i (\gamma_{i,sv} - \gamma_{i,sl}) \quad \text{bzw.} \quad (2.5)$$

$$\gamma_{lv} \cos \theta^* = \Phi_1 (\gamma_{1,sv} - \gamma_{1,sl}) + (1 - \Phi_1) (\gamma_{2,sv} - \gamma_{2,sl}) \quad \text{für } n = 2. \quad (2.6)$$

Bei Vorliegen des Cassie-Regimes können Inhomogenitäten, wie aus Gleichung 2.5 ersichtlich, zu einer Erhöhung oder einem Herabsenken des Kontaktwinkels führen.

Reale fest-flüssig Phasenpaarungen weisen keinen eindeutig definierten Kontaktwinkel auf. Stattdessen bleiben Tropfen auch dann im Gleichgewicht, wenn sich der Kontaktwinkel durch äußere Einflüsse in einem für das Benetzungssystem charakteristischen Bereich ändert. In der Folge setzen sich Tropfen auf einer schiefen Ebene erst dann in Bewegung, sobald eine Erhöhung des Neigungswinkels der Oberfläche zu einer ausreichend starken Deformation der Tropfen und einer einhergehenden Änderung der hangauf- und hangabwärts gelegenen Kontaktwinkel führt [88]. Ebenso ist die Beobachtung zu erklären, dass sessile Tropfen oftmals zunächst bei konstanter benetzter Fläche unter Verringerung ihrer Kontaktwinkel verdunsten, bevor sich ihre Kontaktlinien gegen Ende der Verdunstung zusammenziehen [85]. Der für ein gegebenes System maximale, stationäre Kontaktwinkel  $\theta_{adv}$  kann experimentell zum Beispiel dadurch bestimmt werden, dass einem sessilen Flüssigkeitstropfen weiterhin Flüssigkeit zugeführt wird bis sich dessen Kontaktradius vergrößert. Wird einem sessilen Flüssigkeitstropfen hingegen Flüssigkeit entzogen bis sich in der Folge dessen Kontaktradius verringert, kann der minimale stationäre Kontaktwinkel  $\theta_{rec}$  bestimmt werden.

Die Differenz aus  $\theta_{adv}$  und  $\theta_{rec}$  wird Kontaktwinkelhysterese genannt und in der Literatur mit Inhomogenitäten der benetzten festen Oberfläche assoziiert [30].

Für eine vollständige Charakterisierung eines Substrates bedarf es demnach der Bestimmung von  $\theta_{adv}$  und  $\theta_{rec}$ . In Experimenten gemessene, statische Kontaktwinkel, wie sie sich etwa nach einer spontanen Benetzung durch Tropfen einstellen, können aufgrund der Kontaktwinkelhysterese zumeist nicht alleinig für eine eindeutige Charakterisierung von fester Oberfläche oder flüssiger Phase dienen und zeigen lediglich einen möglichen Gleichgewichtszustand, dessen Geometrie sowohl von den Komponenten als auch der Geschichte des Systems (bzw. der Versuchsdurchführung) abhängig ist.

Mikroskopisch betrachtet sind freie Grenzflächenenergien und somit benetzte Fläche, Kontaktradius und -winkel an intermolekulare Wechselwirkungen gebunden, die ihrerseits in der Struktur von Atomen und Molekülen begründet sind. Nach Owens et al. [79] und Kaelble [51] können sie in polare und disperse Wechselwirkungen kategorisiert werden. Die Youngsche Gleichung 2.1 kann unter Aufteilung der Grenzflächenenergien in polare (p) und disperse (d) Anteile in die Owens–Wendt–Rabel–Kaelble (OWRK) Gleichung

$$1 + \cos \theta = \frac{2}{\gamma_{lv}} \left[ \left( \gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d \right)^{1/2} + \left( \gamma_{lv}^p + \gamma_{sv}^p \right)^{1/2} \right] \quad (2.7)$$

überführt werden [47, 79, 51]. Für Polystyrol wird eine freie Oberflächenenergie  $\gamma_s = 42 \text{ mN m}^{-1}$  berichtet, die fast vollständig aus einem dispersen Anteil  $\gamma_{sv}^p = 41,4 \text{ mN m}^{-1}$  besteht [79].

Sind die Wechselwirkungen zwischen fester und flüssiger Phase im Vergleich zu den kohäsiven Kräften der festen Phase besonders stark ausgeprägt, kommt es zur Infiltration der flüssigen Phase in die Matrix der festen Oberfläche. Untersuchungen an Oberflächen, welche durch eine Anlagerung von Polymerborsten modifiziert wurden [73], zeigen ein auf rein inerten Oberflächen nicht zu beobachtendes Benetzungsregime. Neben vollständiger und partieller Benetzung und keiner Benetzung kann auf diesen Oberflächen unter Verwendung von spezifischen Flüssigkeiten auch ein weiteres Regime auftreten, bei dem sich eine applizierte Flüssigkeitsmenge zwischen den Polymerborsten ausbreitet. Es wird für diese Systeme eine Präferenz zu Gunsten der partiellen Benetzung beobachtet, die mit Zunahme der Steifheit der Polymerborsten (bzw. der Borsten-Borsten-Interaktion) abnimmt [72] und in der Literatur entropischen Effekten zugeschrieben wird [71]. Eine Abnahme der Steifigkeit der Polymerbürsten führt zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels, was analog zu Beobachtungen auf spezifischen elastischen Oberflächen ist [17].

Gleichung 2.1 gilt ausschließlich für Systeme mit einer starren Phase. Bringt man ein Flüssigkeitsvolumen hingegen in Kontakt mit einem flüssigen Substrat, ergeben sich an der Kontaktlinie zwischen den drei Phasen zwei charakteristische Winkel und ein Ergänzungswinkel zu  $360^\circ$ . Die drei Winkel  $\theta_v, \theta_s, \theta_l$  stehen über die drei Gleichungen [62, 34]

$$\gamma_{\theta_v \theta_l} + \gamma_{\theta_l \theta_s} \cos \theta_l + \gamma_{\theta_v \theta_s} \cos \theta_v = 0 \quad (2.8)$$

$$\gamma_{\theta_v \theta_l} \cos \theta_l + \gamma_{\theta_l \theta_s} + \gamma_{\theta_v \theta_s} \cos \theta_s = 0 \quad (2.9)$$

$$\gamma_{\theta_v \theta_l} \cos \theta_v + \gamma_{\theta_l \theta_s} \cos \theta_s + \gamma_{\theta_v \theta_s} = 0 \quad (2.10)$$

in Bezug zu den drei beteiligten Oberflächenenergien (vgl. Abbildung 2.2). Nach Lester

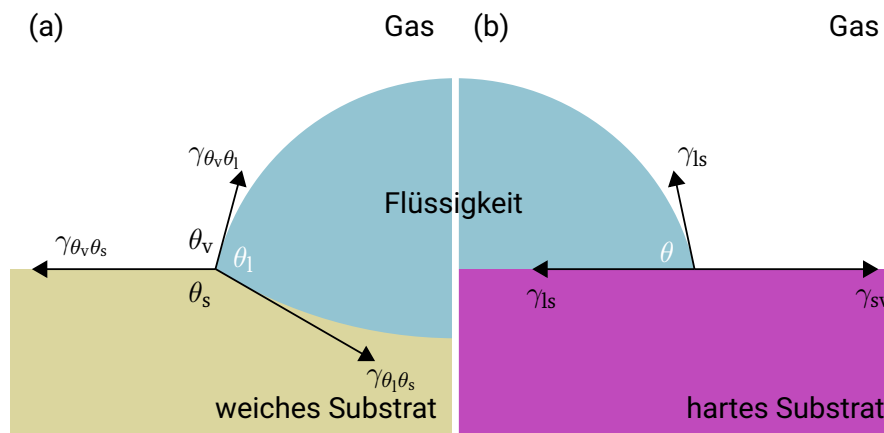


Abbildung 2.2: Winkel und zugeordnete Oberflächenenergien auf perfekt weichem (a) und hartem (b) Substrat

[62] gelten dieselben Sachverhalte auch für hinreichend elastisch deformierbare, feste Substrate. Die Anwendbarkeit von Gleichung 2.8 und die Abhängigkeit des makroskopischen Kontaktwinkels von der Elastizität der festen Phase sind Gegenstand aktueller Forschung [17, 3]. Aktuelle experimentelle Arbeiten zeigen eine Zunahme des gemessenen Kontaktwinkels für abnehmende Steifigkeiten elastischer Substrate [64, 65, 18]. Dahingegen finden sich analytische Modelle, die eine Abnahme des Kontaktwinkels für weiche Substrate voraussagen [97]. Für die Charakterisierung von Kontaktwinkeln auf elastischen Substraten ist die Angabe der betrachteten Längenskala essentiell. Für eine genauere Betrachtung der Benetzungssituation auf elastischen Oberflächen inklusive einer Unterscheidung anhand einer systemspezifischen elastokapillaren Längenskala wird auf die Literatur [17, 3] verwiesen.

Neben den aus den Oberflächenenergien hervorgehenden kapillaren Kräften wirken weitere Kräfte auf einen sitzenden Tropfen. Insbesondere Volumenkräfte können zu einer Deformation der Phasengrenzflächen führen. So prägt etwa die Gravitation maßgeblich die Form der flüssigen Masse, wenn für die Bond-Zahl

$$Bo \triangleq \frac{\text{Volumenkraft}}{\text{Kapillarkraft}} \approx \frac{\rho g (1 - \cos \theta) r}{\gamma_{lv} \sin \theta \kappa} \quad \text{bzw.} \quad (2.11)$$

$$Bo = \frac{\rho g r^2}{2\gamma_{lv}} \quad \text{für} \quad \theta = \pi/2 \quad (2.12)$$



mit dem Tropfenkappenkrümmungsradius  $1/\kappa$ , der Gravitationskonstanten  $g$  und dem benetzten Radius  $r$  die Bedingung  $Bo \gg 1$  gilt. In diesem Fall ist der Einfluss der Gravitation nicht vernachlässigbar und es werden abgeflachte Tropfen beobachtet. Nur für  $Bo \ll 1$  stellen sich kugel(kappen)förmige Tropfen ein.

Alle in diesem Unterkapitel beschriebenen Sachverhalte setzen thermodynamisches Gleichgewicht voraus. Systeme, die noch keinen Gleichgewichtszustand erreicht haben, unterscheiden sich unter Umständen von den bisher dargestellten Systemen. So kann etwa der Umstand, dass eine ungesättigte Gasatmosphäre vorliegt, zu einer verdunstungsinduzierten Modifikation des Kontaktwinkels führen [46, 2, 101].

Die hier dargelegten Gegebenheiten beziehen sich außerdem auf eine makroskopische Betrachtung von Kontaktwinkel und -radius. Mikroskopisch betrachtet lässt sich etwa für den Fall partieller statischer Benetzung ableiten, dass ein dünner (weniger als 100 nm dicker) Film der flüssigen Phase existiert, der die feste Oberfläche jenseits des makroskopischen Tropfens bedeckt, der für einige Systeme experimentell nachgewiesen ist [80, 87]. Je nach Flüchtigkeit der Flüssigkeit entsteht er durch Rekondensation von zunächst verdunsteten Flüssigkeitsmolekülen oder durch zweidimensionale Diffusion entlang der festen Oberfläche [87]. Wie in Abbildung 2.3 ersichtlich, resultiert aus dem Vorhandensein dieses Films eine Änderung der Oberflächenkrümmung der flüssigen Phase in der Nähe der makroskopischen Dreiphasenkontaktlinie. Der Abstand des Wendepunkts der Oberflächenkontur von der festen Phase eignet sich zur Unterscheidung zwischen mikro- und makroskopischen Längenskalen.

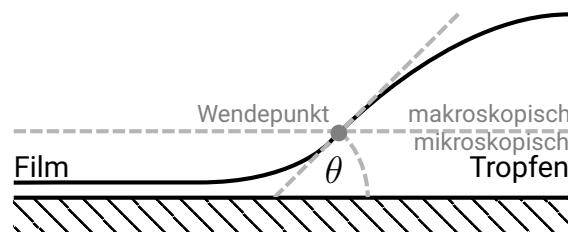


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines adsorbierten Films im Gleichgewichtszustand bei partieller Benetzung

### 2.1.2 Statische Benetzung auf löslichen Oberflächen

Sind die Wechselwirkungen zwischen fester und flüssiger Phase im Vergleich zu den kohäsiven Kräften der festen Phase besonders stark ausgeprägt, kommt es zur Infiltration

---

der flüssigen Phase in die Matrix der festen Oberfläche. In der Folge verlassen Moleküle der festen Phase ihren Verbund und gehen in Lösung.

Solange diese Infiltrations- und Lösungsvorgänge andauern, liegt kein thermodynamisches Gleichgewicht vor. Der Begriff der *statischen* Benetzung bezieht sich hier daher ausschließlich auf Beobachtungen, die auf löslichen Oberflächen bei ruhender Kontaktlinie gemacht wurden.

Ein solches Szenario involviert zusätzliche Aspekte, die für das Benetzungsverhalten der besprochenen Dreiphasensysteme relevant werden. Besteht die feste Phase etwa aus einer für das Lösungsmittel grenzflächenaktiven Substanz (engl. surfactant), so können die gelösten Moleküle die Oberflächenenergien der flüssigen Phase verändern und so den Spreitungskoeffizienten und den sich einstellenden statischen Kontaktwinkel beeinflussen [89]. Weiterhin führt die Infiltration der festen Matrix zu einer Veränderung der rheologischen Eigenschaften der festen Phase, die in Abschnitt 2.4 beschrieben werden. Effekte, wie sie auch bei der Benetzung von weichen Oberflächen beobachtet werden und in Unterabschnitt 2.1.1 beschrieben sind, können auftreten.

Bonaccorso et al. [11] platzierten Lösungsmitteltropfen auf Polymeroberflächen, um konkave Mikrolinsen bzw. Mikrogefäße herzustellen. Nach ihnen kann die Formänderung des Substrates darauf zurückgeführt werden, dass der partiell benetzende Lösungsmitteltropfen das Polymer aufweicht und infolgedessen der erhöhte (Laplace-)Druck unterhalb des Tropfens und die Oberflächenspannung entlang der Dreiphasenkontaktlinie das weiche Substrat verformen. Der zeitliche Verlauf des Verformungsprozesses wurde nicht beschrieben. Muralidhar et al. [75] berichten für die Materialpaarung Polystyrol - Toluol statische Kontaktwinkel von  $12^\circ$  bis  $15^\circ$ . Weitere Autoren [74, 67] haben für unterschiedliche Polymere und Lösungsmittel ebenfalls partielle Benetzung mit endlichem statischen Kontaktwinkel  $\theta > 0$  gemessen. Diese Beobachtungen stehen der Überlegung gegenüber, dass die an die Solvation der Festphasenmoleküle gebundene freie Energie im Allgemeinen die freie Grenzflächenenergie übersteigt und somit zur kompletten Benetzung von löslichen Oberflächen mit einem Kontaktwinkel von  $\theta = 0$  führen sollte [39, 107]. Für polare Lösungsmittel in Kontakt mit Polymeren wird dies mitunter dem Phänomen zugeschrieben, dass sich vermehrt apolare Teile der Polymermoleküle an der Grenzfläche zwischen fester und gasförmiger Phase ansammeln und somit die feste Oberfläche weniger löslich erscheint [107].

## 2.2 Dynamische Benetzung

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ergeben sich durch die Präsenz von Grenzflächen und deren assoziierten freien Grenzflächenenergien in einem Mehrphasensystem Gleichgewichts-

---

zustände, die ausgehend von Nichtgleichgewichtszuständen außerhalb der Kontaktwinkelhysterese ohne weitere Arbeitszufuhr in das System eingenommen werden. In diesem Kapitel wird zusammengefasst, was über die Prozesse bekannt ist, die genannte Nichtgleichgewichtszustände in Gleichgewichtszustände überführen. In Unterabschnitt 2.2.1 werden zunächst etablierte Theorien für die dynamische Benetzung auf inerten Oberflächen zusammengefasst. Durch die Beteiligung von löslichen festen Oberflächen am Benetzungsprozess entstehen weitere physikalische Vorgänge, die Einfluss auf das Ausbreitungsverhalten von Tropfen nehmen. Sie werden in Unterabschnitt 2.2.2 dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit werden insbesondere die Verhältnisse betrachtet, wie sie sich bei einer freien, spontanen Benetzung einstellen. Die kinetische Energie der flüssigen Phase ist in diesen Fällen vor dem Kontakt mit der festen Phase vernachlässigbar. Die Bewegung der Kontaktlinie resultiert ausschließlich aus Prozessen, wie sie aus den systemeigenen Prozessen zum Einnehmen der Gleichgewichtszustands hervorgehen. Insbesondere wird keine mechanische Arbeit eingebracht, die zur Kontaktlinienbewegung führt. Für Benetzungsszenarien, die nicht diesen Kriterien entsprechen, wird auf die Literatur verwiesen [36, 93, 25].

### 2.2.1 Dynamische Benetzung auf inerten Oberflächen

Wird ein zunächst kugelförmiger Tropfen Flüssigkeit in Kontakt mit einer festen, harten, inerten Oberfläche gebracht, treten, sofern im Gleichgewicht partielle bzw. vollständige Benetzung vorliegt, kapillare Kräfte in der Region der Dreiphasenkontaktlinie auf, die die Benetzung vorantreiben. Dabei ändern sich sowohl der Kontaktradius  $r$  als auch der Kontaktwinkel  $\theta$  mit der Zeit, bis die Benetzung abgeschlossen ist. Zur einfacheren Unterscheidung zwischen dynamischen und statischen Kontaktwinkeln werden statische Kontaktwinkel im weiteren Verlauf dieser Arbeit als  $\theta_\infty$  bezeichnet. Pro Länge der Kontaktlinie und pro bewegter Länge in Ausbreitungsrichtung beträgt die durch das Voranschreiten der Kontaktlinie verrichtete Arbeit  $p \cdot h(x) + f_{cl}$ . Dabei ist der kapillare Beitrag  $f_{cl} = \gamma_{lv} (\cos \theta_\infty - \cos \theta)$ . Zusätzlich ist  $p \cdot h(x)$  die mechanische Arbeit, die durch das Verschieben der Kontaktlinie entlang des Tropfenquerschnitts geleistet wird, wobei  $x$  die zur Bestimmung des makroskopischen Kontaktwinkels genutzte Position,  $h(x)$  die zugehörige Tropfenhöhe an dieser Position und  $p$  der dort durch Oberflächenkrümmung und/ oder Hydrostatik erhöhte Druck innerhalb des Tropfens sind [12].

Für hinreichend große Tropfen prägt auch der hydrostatische Druck  $p_g = \rho gh$  mit der Tropfenkappenhöhe  $h$  am Tropfenfuß den Ausbreitungsvorgang. Weitere fördernde Faktoren treten für Spezialfälle (beschleunigtes Substrat, elektrostatische Aufladungen) auf. Die Kontaktliniengeschwindigkeit wird wiederum durch dissipative Kräfte und, insbesondere in den frühesten Phasen der Benetzung, von der Trägheit der flüssigen Masse gehemmt.

Um für die frühesten Phasen der Benetzung einen Ausdruck für die transiente Tropfenausbreitung zu erhalten, stellen Bianco et al. [8] eine Impulsbilanz des sich ausbreitenden Tropfenfußes auf.

Allgemein gilt mit der Tropfenfußmasse  $m$

$$F = \frac{\partial}{\partial \tau} \left( m \cdot \frac{\partial r}{\partial \tau} \right). \quad (2.13)$$

Die die Benetzung antreibende Kraft  $F$  lässt sich zu

$$F \sim \gamma r \quad (2.14)$$

bestimmen [8]. Mit dem Radius des benetzenden Tropfens  $R$ , wie er vor dem Benetzungstart vorliegt, und unter der Annahme, dass die im Tropfenfuß vorhandene Flüssigkeitsmasse als

$$m \sim \frac{\rho r^4}{R} \quad (2.15)$$

abgeschätzt werden kann [8], folgt somit aus Gleichung 2.13 die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left( r^4 \frac{\partial r}{\partial \tau} \right) = \frac{\gamma R}{\rho} r, \quad (2.16)$$

welche die Lösung

$$r(\tau) \sim \sqrt{\frac{\gamma R}{\rho}} \tau^{1/2} \quad (2.17)$$

besitzt. Aus ihr kann direkt abgelesen werden, dass sich der Kontaktradius proportional zur Quadratwurzel der Zeit  $\tau$  seit Benetzungsbeginn ausbreitet. Bird et al. [10] normieren und verallgemeinern die Gleichung zu

$$\frac{r(\tau)}{R} = C \left( \frac{\tau}{T_v} \right)^\alpha \quad (2.18)$$

mit der Periodendauer eines frei schwingenden Tropfens  $T_v = \sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}}$  und dem Spreitungsexponenten  $\alpha$ . Für perfekt benetzende Systeme mit  $\theta_\infty = 0$  ist  $\alpha = 1/2$  experimentell nachgewiesen [8, 10]. Untersuchungen mit partiell benetzenden Systemen zeigen hingegen Spreitungsexponenten, die mit zunehmendem statischen Kontaktwinkel abnehmen und etwa für  $\theta_\infty = 117^\circ$  auf  $\alpha = 1/4$  absinken [10].

Nach hinreichend großer Zeit werden die absolute, gemittelte Geschwindigkeit der Tropfenflüssigkeit und deren zeitliche Ableitungen so gering, dass die Massenträgheit keinen

maßgeblichen Widerstand für die Ausbreitung des Tropfens darstellt. Dahingegen steigen mit zunehmender Abflachung des Tropfens die Geschwindigkeitsgradienten der Tropfenflüssigkeit in vertikaler Richtung. Die viskosen Schubspannungen nehmen damit einhergehend zu und stellen etwa nach der Zeit

$$\tau_{\text{init}}^* = \left( \frac{\rho\gamma R}{\eta^2} \right)^{1/8} T_v \quad (2.19)$$

die dominant hemmende Kraft für die Tropfenausbreitung dar [8].

Die viskose Kraft für die eindimensionale Tropfenausbreitung skaliert mit  $f_\eta \sim \eta r \dot{r}/h$ . Die treibende kapillare Kraft lässt sich indes auch mittels einer Taylorreihenentwicklung der Kosinusfunktion für vollständig benetzende Systeme bis zum zweiten Glied um  $\theta = 0$  gemäß

$$f_{\text{cl}} = \gamma_{\text{lv}} (\cos \theta_\infty - \cos \theta) = \gamma_{\text{lv}} (1 - \cos(\theta)) \quad (2.20)$$

$$\cos \theta = 1 - \frac{1}{2}\theta^2 + \dots \quad (2.21)$$

$$f_{\text{cl}} \approx \frac{1}{2}\gamma_{\text{lv}} (\theta^2) \quad (2.22)$$

annähern, sodass für perfekt benetzende Systeme angenähert  $f_{\text{cl}0} \sim \theta^2$  gilt. Mithilfe geometrischer Beziehungen für Kugelkappen führt Gleichsetzen von  $f_\eta$  und  $f_{\text{cl}}$  und Umformen [16] auf

$$r \sim R^{9/10} \left( \frac{\gamma}{\eta} \tau \right)^{1/10}, \quad (2.23)$$

was in Analogie zu Gleichung 2.18 auch als

$$\frac{r(\tau)}{R} \sim \left( \frac{\tau}{T_t} \right)^{1/10} \quad (2.24)$$

mit  $T_t = \eta R \gamma^{-1}$  dargestellt werden kann. Die enthaltene Beziehung  $r \sim \tau^{0,1}$  lässt sich dabei auf die Arbeit von Tanner [105] zurückführen.

Für besonders große Tropfen können Volumenkräfte die kapillaren Kräfte  $f_{\text{cl}}$  an der Kontaktlinie übersteigen. Wird dadurch etwa der hydrostatische Druck  $\rho gh$  zum dominant treibenden Faktor der Ausbreitung, führt dies zu [16]

$$r \sim R^{9/8} \left( \frac{\rho g}{\eta} \tau \right)^{1/8}, \quad (2.25)$$

was in Analogie zu Gleichung 2.18 auch als

$$\frac{r(\tau)}{R} \sim \left( \frac{\tau}{T_g} \right)^{1/8} \quad (2.26)$$

mit  $T_g = \eta(\rho Rg)^{-1}$  dargestellt werden kann. Die enthaltene Beziehung  $r \sim \tau^{0,125}$  lässt sich dabei auf die Arbeit von Lopez et al. [66] zurückführen.

Alle hier dargestellten, für die dreidimensionale Tropfenausbreitung abgeleiteten, Ausbreitungsexponenten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Für eine ausführliche Darstellung wird auf die Literatur [12] verwiesen.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Koeffizienten für dreidimensionale Tropfenausbreitungen gemäß  $r \sim \tau^\alpha$  für unterschiedliche Fälle [8, 12, 16, 27, 45, 70]

Treibende Kraft	Hemmende Kraft	Ausbreitungskoeffizient $\alpha$
Kapillarkraft	Viskosität	1/10
Gravitation	Viskosität	1/8
Kapillarkraft	Trägheit	1/2

Wie aus Gleichung 2.20 ersichtlich, existiert ein Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Kontaktlinienbeschleunigung und damit Kontaktliniengeschwindigkeit. Je höher die Kontaktliniengeschwindigkeit, desto weiter ist das System vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt und desto größer ist die Differenz aus dynamischem und statischem Kontaktwinkel [100]. Eine Entdimensionalisierung des Zusammenhangs ist mittels dynamischer Viskosität und Oberflächenenergie möglich, sodass mit der Kapillanzahl  $Ca = \frac{\eta U}{\gamma}$  gilt  $\theta = \theta(Ca)$ . In der Literatur findet sich eine Vielzahl von analytischen und (semi-)empirischen Modellen, die den sich einstellenden Kontaktwinkel für eine gegebene Kapillanzahl unter Berücksichtigung der Ausbreitungsgeometrie (2D/3D), insbesondere für kleine  $Ca$  vorhersagen [56, 43, 50, 13, 94].

Jenseits der dargestellten makroskopischen Betrachtungen des Ausbreitungsprozesses breiten sich bei einigen (insbesondere bei perfekt benetzenden) Systemen auf mikro- bzw. mesoskopischer Ebene über die Tropfenkappe hinweg dünne Filme von höherer Geschwindigkeit aus [87, 12]. Die Filme sind in der Literatur als *precursor* bekannt, unterdrücken die Singularität der viskosen Reibung an der Dreiphasenlinie [91, 86] und sind experimentell nachgewiesen [6, 4, 53, 61].

---

## 2.2.2 Dynamische Benetzung auf löslichen Oberflächen

Wie in Unterabschnitt 2.1.2 geschildert, kommt es bei der Benetzung mit einem Lösungsmittel zur Mischung von flüssiger und fester Phase in bzw. unterhalb des Tropfens. Neben der bereits erwähnten Modifikation der rheologischen Eigenschaften der festen Phase und einer möglichen Veränderung der Oberflächenenergien führt die Mischung auch zur Veränderung der Viskosität. So ist es etwa bekannt, dass die relative dynamische Viskosität  $\eta_{\text{rel}} = \eta(c)/\eta(c = 0)$  einer moderat verdünnten Polystyrol-Benzol-Lösung mit der Volumenkonzentration  $c$  des Polymers und der mittleren molaren Masse  $\overline{M}_w$  gemäß  $\eta_{\text{rel}} \sim \overline{M}_w^{3,1} c^{4,6}$  ansteigt [1].

Wenn die Löseprozesse nach Inkontaktbringen eines löslichen Substrates mit einem Lösungsmitteltropfen ähnlich schnell oder schneller ablaufen als der Benetzungsprozess, ist es somit ersichtlich, dass Löseprozesse einen Einfluss auf das dynamische Ausbreitungsverhalten des Tropfens besitzen.

Muralidhar et al. [75] beobachten bei der Ausbreitung von Toluoltropfen auf dicken (ursprüngliche Dicke  $t_0 \geq 1$  mm) Polystyrolsubstraten eine einheitliche Ausbreitungsphase mit  $\alpha \approx 0,5$  und ein vollständiges Erliegen der Kontaktlinienbewegung nach  $\tau_{\text{init}} \approx 10$  ms bei einem statischen Kontaktwinkel von  $\theta_\infty = 12^\circ$  bis  $15^\circ$ .

Tay et al. [108] und Dupas et al. [26] verwendeten wasserlösliche Beschichtungen aus Poly-Dimethylacrylamid bzw. Polysaccharid unterschiedlicher Dicke, um den Einfluss von Schichtdicke und Benetzungsgeschwindigkeit auf den dynamischen Kontaktwinkel von Wasser zu charakterisieren. Je nach Schichtdicke und Benetzungsgeschwindigkeit werden unterschiedliche Ausbreitungsregime berichtet. Für mäßige Geschwindigkeiten und Beschichtungsdicken wird eine direkte Abhängigkeit des Kontaktwinkels von dem Produkt aus Kontaktliniengeschwindigkeit  $U$  und Beschichtungsdicke  $t_0$  beobachtet ( $\theta = \theta(t_0 U)$ ) [108, 25]. Für höhere Geschwindigkeiten bzw. Beschichtungsdicken ist der Kontaktwinkel dann zunächst eine allgemeine Funktion von der Beschichtungsdicke ( $\theta = \theta(t_0, U)$ ) [25], für noch höhere Geschwindigkeiten dann unabhängig von der Beschichtungsdicke ( $\theta = \theta(U)$ ) [25]. Für besonders geringe Geschwindigkeiten bzw. Beschichtungsdicken ist kein Zusammenhang  $\theta(t_0, U)$  nachgewiesen.

## 2.3 Ablagerungsbildung bei Tropfenverdunstung

Finden Benetzungsprozesse auf löslichen Oberflächen in vom Lösemittel nicht gesättigter Atmosphäre statt, geht mit der Lösemittelausbreitung auch die Verdunstung des Lösemit-

---

tels und im Fall eines endlichen Lösemittelvolumens die Ablagerungsbildung der gelösten Substratmoleküle einher. Im Rahmen dieser Arbeit wird darauf eingegangen, welche Prozesse zur Ablagerungsbildung führen und untersucht, welche technischen Parameter sich zur gezielten Beeinflussung der Ablagerungsbildung eignen.

### **2.3.1 Ablagerungsbildung bei Tropfenverdunstung auf inerten Oberflächen**

Im Folgenden wird zunächst knapp geschildert, was bereits über die Ablagerungsbildung bei Tropfenverdunstung auf inerten Oberflächen bekannt ist. Ablagerungsbildende Stoffe können dabei sowohl suspendierte Feststoffe als auch gelöste Stoffe sein.

#### **Ablagerungsbildung bei Tropfenverdunstung auf inerten Oberflächen durch Suspensionen**

Von trocknenden Kaffeeflecken ist bekannt, dass der übermäßige Verdunstungsmassenstrom entlang der Dreiphasenkontaklinie [44] dazu führt, dass die suspendierten Feststoffe zum Tropfenäußeren transportiert werden, sodass nach Abschluss der Verdunstung des Wassers eine ringförmige Struktur verbleibt [23]. Solche Erscheinungen werden beobachtet, wenn tropfeninterne Strömungen Partikel zum Tropfenäußeren tragen und keine ausreichend großen Rückströmungen existieren, die die Partikel zurückführen.

Wie bereits erwähnt, ist die ungleichmäßige Verdunstung entlang einer Tropfenkappe eine mögliche Ursache für solche Strömungen. Dort, wo besonders viel Flüssigkeit verdunstet, muss zum Aufrechterhalten der Tropfenform Flüssigkeit nachströmen. Für kugelhappenförmige Tropfen mit Kontaktwinkeln von  $\theta < 90^\circ$  ist die Verdunstung in der Nähe der Dreiphasenkontaklinie maximal [44]. Die dadurch zentrifugal gerichtete Strömung ist als Deegan-Strömung [23] bekannt.

Ein weiterer Vorgang, der Strömungen innerhalb eines trocknenden Tropfens hervorrufen kann, ist die lokale Änderung der Oberflächenspannung. Ein Gradient der Oberflächenspannung führt dazu, dass Flüssigkeitsmoleküle an der Flüssig-Gas-Grenzfläche in Richtung der höheren Oberflächenspannung gezogen werden. Die induzierten Strömungen sind als Marangoni-Strömungen bekannt und können durch lokale Temperatur- oder Konzentrationsunterschiede hervorgerufen werden [68].

Je nach Kontaktwinkelhysterese, die durch die Adhäsion zwischen Substrat, Ablagerungen und flüssiger Phase erhöht sein kann, verharrt die Kontaklinie während der Verdunstung zunächst beim maximal erreichten Benetzungsradius. Dieser Verdunstungsmodus, bei dem sich die Massenabnahme des Tropfens lediglich in einer Reduktion des Kontaktwinkels zeigt, ist als Constant Contact Radius Modus (CCR) bekannt. Sobald ein Grenzwinkel



erreicht ist, weicht die Kontaktlinie zurück, sodass sich der Kontaktradius verringert. Dieser Grenzwinkel wird Receding Contact Angle ( $\theta_{rec}$ ) genannt. Bleibt während des Zurückweichens der Kontaktlinie der Kontaktwinkel konstant, spricht man vom Constant Contact Angle Modus (CCA). Je nach System wird nach einer initialen Verdunstungsphase im CCR ein zyklisches Zurückziehen und Rasten der Kontaktlinie beobachtet. Dieses Phänomen ist als Haftgleiteffekt (Stick-Slip-Effekt) bekannt [98].

Für Verdunstung im CCR Modus mit induzierter Marangoni-Strömung zum Tropfenmittelpunkt beobachten Deegan et al. [22] einen Strömungsstauungspunkt auf der Tropfenoberfläche in der Nähe der Dreiphasenkontaktlinie. Er ergibt sich aus dem Gleichgewicht des Oberflächenspannungsgradienten und der mit abnehmender Tropfenkappenhöhe zunehmenden, entgegengerichteten Scherspannung, die aus der Deegan-Strömung resultiert. Zentrifugal hinter diesem Stauungspunkt existiert kein Mechanismus, der nach außen transportierte Partikel wieder zum Tropfenmittelpunkt zurückbefördert (vergleiche Abbildung 2.4). Ursache für Gradienten in der Oberflächenspannung von Tropfen aus Gemischen können sowohl lokale Unterschiede in der Temperatur oder Konzentration von oberflächenaktiven Stoffen sein.

Für Verdunstung im CCA Modus sagen Berteloot et al. [7] die Existenz einer Stauebene voraus, hinter der kontaktliniennahe Flüssigkeit ausschließlich zentripetal von der Kontaktlinie abströmt.

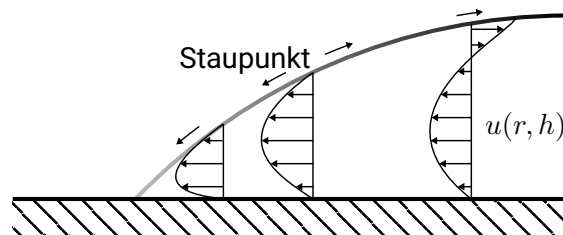


Abbildung 2.4: Aus [22] angepasste schematische Darstellung des oberflächlichen Stauungspunktes, wie er sich aus dem Gleichgewicht aus Oberflächenspannungsgradient und Scherspannung ergibt.

### **Ablagerungsbildung bei Tropfenverdunstung auf inerten Oberflächen durch Polymerlösungen**

Seo et al. [96] zeigen, dass eine verdunstungsinduzierte Anhäufung von oberflächenaktiven Polymermolekülen (Polyethylenglycol) entlang der Dreiphasengrenze dazu genutzt werden kann, um den Kaffeeringeffekt zu unterdrücken. Eine solche Anhäufung führt zu

---

einer ausgeprägten Marangoni-Strömung, die durch die Deegan-Strömung nach außen getragene Partikel, bzw. eine disperse Phase, wieder in das Tropfenzentrum transportiert. In solchen Fällen hängt es vom Haftgleitverhalten der Kontaktlinie ab, ob nach vollständiger Verdunstung eine gleichmäßige Ablagerung über die gesamte benetzte Fläche, oder eine Anhäufung im Zentrum entsteht [96].

### 2.3.2 Ablagerungsbildung bei Tropfenverdunstung auf löslichen Oberflächen

Wird ein lösliches Substrat von einem Lösungsmittel benetzt, unterscheiden sich die tropfeninternen Vorgänge vor und während der Ablagerungsbildung von solchen auf inerten Oberflächen. So ist das Solvat für eine Ablagerungsbildung erst verfügbar, nachdem es aus dem Substrat herausgelöst wurde. Stellt das Solvat eine oberflächenaktive Substanz dar, wird sich dessen strömungsinduzierende Wirkung erst nach einer Verzögerung einstellen, die vergeht, bis es an die Tropfenoberfläche transportiert wurde. Außerdem stellt der Oberflächenabtrag durch Auflösen des Substrates ebenfalls eine Veränderung der Oberfläche dar, wie sie auf inerten Substraten nicht beobachtet wird.

Bonaccorso et al. [11] untersuchen die Struktur von dicken Polystyrolsubstraten, nachdem diese mit Toluoltropfen benetzt wurden. Sie beobachten Krater mit kreisförmigen Überhöhungen am Kraterrand. Sowohl die maximale Tiefe des Kraters, die im Mittelpunkt der Struktur liegt, als auch die Höhe des Kraterrands, können durch das Aufbringen weiterer Tropfen, oder der Erhöhung des Tropfenvolumens verstärkt werden. Neben der Deegan-Strömung machen die Autoren auch den Laplace-Druck unter der Tropfenkappe für die Oberflächenveränderung verantwortlich. Das vom Lösungsmittel aufgeweichte Polymersubstrat wird von diesem nach unten gedrückt.

Li et al. [63] verwenden für ähnliche Untersuchungen Polystyrolsubstrate unterschiedlicher molarer Masse und beobachten eine Abhängigkeit der verbleibenden Oberflächenstruktur von der molaren Masse des Substrates. Niedrige molare Massen ( $20,9 \text{ kg mol}^{-1}$  bis  $24,3 \text{ kg mol}^{-1}$ ) führen zu scharfen Überhöhungen an den äußeren Strukturrändern und weiteren Materialanhäufungen in der Mitte der Struktur. Mittlere molare Massen ( $29,6 \text{ kg mol}^{-1}$  bis  $643 \text{ kg mol}^{-1}$ ) führen zu breiteren äußeren Strukturen und einem Verschwinden der inneren Materialanhäufung. Besonders hohe molare Massen ( $1445 \text{ kg mol}^{-1}$ ) führen zu unsymmetrischen Strukturen ohne erkennbare Regelmäßigkeiten.

Unterschiedliche Autoren [55, 54, 99, 29, 60] haben die Ablagerungsbildung nach Benetzung dünner Beschichtungen aus Polymer untersucht. Die resultierende Oberflächenveränderung geht mit einer Anhäufung des Polymermaterials an den tropfenäußeren Bereichen einher, die dem Kaffeeringeffekt ähnelt, und kann dazu führen, dass lösliche

---

Beschichtungen ( $t_0 = 500 \text{ nm}$ ) bis auf das Grundmaterial abgetragen werden [99]. Diese Strukturen sind sowohl vom eingesetzten Lösungsmittel [38, 37] als auch den atmosphärischen Bedingungen [37] abhängig. Gemäß Gonuguntla et al. [37] führt ein Anstieg der Verdunstungsrate zu einer stärkeren Ausprägung von Unregelmäßigkeiten innerhalb der Anhäufungen entlang deren Umfang.

## 2.4 Mechanismen der Polymerauflösung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt, ändern Lösungsvorgänge das beobachtete Verhalten bei Tropfenausbreitung und -benetzung gegenüber der Verwendung von inerten Substraten und begründen eine Oberflächenveränderung während der Tropfenausbreitung und -verdunstung. Im Folgenden wird zusammengefasst, was über den Mechanismus der Polymerauflösung bekannt ist.

### 2.4.1 Charakterisierung von Polymeren

Ein Polymer besteht aus aneinandergereihten, sich wiederholenden, Bausteinen, die Monomere genannt werden. Diese werden durch eine Synthese (Polymerisation) miteinander verknüpft. Ein Schaubild des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polystyrol ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Je höher die Anzahl an Monomeren, die Polymerisationsgrad  $Z$  genannt wird, desto höher ist die molare Masse des Polymers. Mit steigendem Polymerisationsgrad steigt auch die Anzahl der Freiheitsgrade innerhalb der Polymerkette, wenn die Monomere drehbar miteinander verbunden sind. Daraus ergibt sich, dass die räumliche Ausdehnung  $R_{\text{gyr}}$  eines einzelnen Polymersmoleküls nicht linear mit dem Polymerisationsgrad steigt.

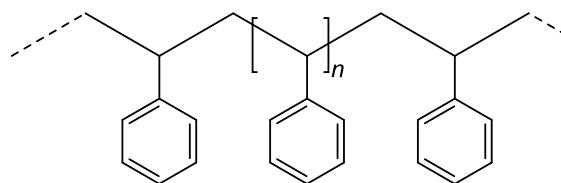


Abbildung 2.5: Skelettformel des aus  $n$  Monomeren aufgebauten Polymers Polystyrol (PS)

---

Für ein einzelnes Polymermolekül in Abwesenheit einer umgebenden Phase ergibt sich stattdessen theoretisch (unter Betrachtung der Tatsache, dass sich einzelne Kettenbausteine nicht überlappen können) eine Abhängigkeit gemäß  $R_{\text{gyr}} \sim Z^\nu$  mit  $\nu = 3/5$ , die durch numerische Untersuchungen annähernd bestätigt wurde ( $\nu_{\text{num}} = 0,588$ ) [24].

Ist ein einzelnes Polymermolekül hingegen umgeben von einem anderen Stoff (Lösungsmittel), so ist es von den Wechselwirkungen zwischen

- Polymersegmenten untereinander
- Polymersegmenten und Lösungsmittelmolekülen
- Lösungsmittelmolekülen untereinander

abhängig, ob sich die mittleren Abmaße der Polymerkette im Vergleich zum ungestörten Zustand erweitern oder schrumpfen. Das Verhältnis vom mittleren Abmaß einer Polymerkette  $R$  zu ihrem mittleren Abmaß im ungestörten Zustand (unter Vernachlässigung der Tatsache, dass sich einzelne Kettenbausteine nicht überlappen können)  $R_0$  gilt

$$\left(\frac{R}{R_0}\right)^5 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \sim \nu(T) \sqrt{Z}, \quad (2.27)$$

wobei  $\nu$  vom eingesetzten Lösungsmittel abhängt [24]. In einem guten Lösungsmittel ist  $\nu$  positiv. In einem schlechten Lösungsmittel ist  $\nu$  negativ. Dabei ist  $\nu$  auch von der Temperatur des Systems abhängig. Ist  $\nu(T)$  genau 0, so spricht man von der  $\Theta$ -Temperatur des Polymer-Lösungsmittel-Systems. Die räumlichen Abmessungen des gelösten Polymermoleküls entsprechen dann denen im ungestörten Zustand. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel Toluol, dessen Skelettformel in Abbildung 2.6 gegeben ist, ist nach Mark [69] für Temperaturen von  $T \approx 20^\circ\text{C}$  ein gutes Lösungsmittel für Polystyrol.

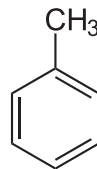


Abbildung 2.6: Skelettformel Toluol

Durch Synthese von Polymeren unterschiedlicher Polymerisationsgrade können unter Verwendung des gleichen Polymers mechanische und thermodynamische Eigenschaften

von Substraten bzw. Polymerlösungen beeinflusst werden. Die aus ihrer Synthese hervorgehenden Polymere besitzen jedoch zumeist keinen einheitlichen Polymerisationsgrad. Neben Polymere der Zielkettenlänge fallen auch Moleküle mit größerer und kleinerer Kettenlänge an. Abbildung 2.7 zeigt beispielhaft eine real vorliegende Molmassenverteilung

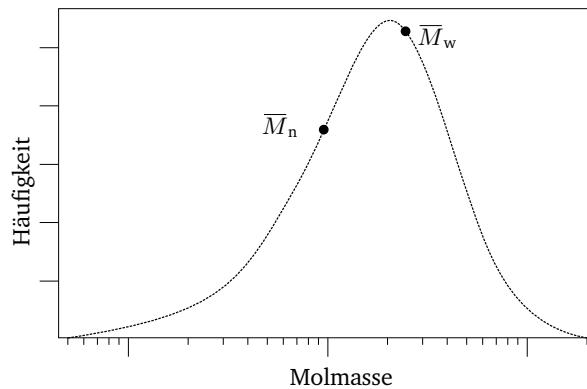


Abbildung 2.7: Molmassenverteilung der für die Herstellung dicker Polymersubstrate zugekauften Polystyrolplatten

lung eines Polymers. Die in der Abbildung gezeigten Kenngrößen  $\bar{M}_i$  können für eine Charakterisierung der Molmassenverteilung genutzt werden. Mit der Stoffmenge  $n_i$  eines Moleküls des Polymerisationsgrades  $Z = i$  und dessen (molarer) Masse ( $M_i$ )  $m_i$  sind

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (2.28)$$

das Zahlenmittel bzw. das erste Moment der Molmasse  $\bar{M}_n$  und

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i \cdot M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i} \quad (2.29)$$

das Massenmittel bzw. das zweite Moment der Molmasse  $\bar{M}_w$ .

Für manche Eigenschaften eines Polymers bzw. einer Polymerlösung existieren direkte Abhängigkeiten von einem der genannten Momente. In diesen Zusammenhängen ist eine Angabe des spezifischen Moments für die Charakterisierung des Polymers hinsichtlich ebendieser Eigenschaft besonders sinnvoll. Wie aus Abbildung 2.7 hervorgeht, genügt die Angabe einer einzelnen Kennzahl jedoch nicht aus, um die Molmassenverteilung eines Polymers umfassend zu beschreiben. Im Rahmen dieser Arbeit werden Polymere

---

zumeist unter Angabe von  $\overline{M}_w$  und einer Angabe zur Breite der Molmassenverteilung charakterisiert. Eine Kennzahl, die zur Beurteilung der Breite einer Molmassenverteilung verwendet werden kann, ist die sogenannte Polydispersität (*PDI*). Sie ist das Verhältnis aus Massen- und Zahlenmittel

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}. \quad (2.30)$$

Die molekulare Struktur eines Polymers besitzt direkten Einfluss auf dessen Stoffeigenschaften. So nimmt etwa die Glasübergangstemperatur  $T_{\text{glass}}$  bei Verringerung der Flexibilität der Polymerketten ab.  $T_{\text{glass}}$  ist dabei eine für die Beurteilung des Einsatzgebietes eines Polymermaterials wichtige Charakteristik. Sie stellt die Temperatur dar, bei der sich die mechanischen Eigenschaften eines (teil-)amorphen Polymermaterials sprunghaft ändern. Unterhalb dieser Temperatur ist der Verbund innerhalb des Materials so stark, dass von außen aufgeprägte elastische Formänderung ausschließlich zu einer Erhöhung der inneren Energie führt. Die erzielbaren maximalen Dehnungen sind in diesem Fall vergleichsweise gering. Das Polymermaterial ist spröde. Oberhalb  $T_{\text{glass}}$  hingegen führen elastische Formänderungen mehrheitlich zu einer Neuordnung der Polymerketten in Richtung der Kraft. Diese Form der Elastizität wird Entropieelastizität genannt. Die in diesem Fall erzielbaren elastischen Formänderungen liegen mehrere Größenordnungen oberhalb derer, die für das gleiche Material unterhalb  $T_{\text{glass}}$  beobachtet werden. Für reines Polystyrol wurde die Glasübergangstemperatur zu  $T_{\text{glass}} \approx 100^\circ\text{C}$  bestimmt [69]. Für einen amorphen, thermoplastischen Werkstoff, wie er in dieser Arbeit vorliegt, bedeutet ein Überschreiten von  $T_{\text{glass}}$  gleichsam den Übergang in den Fließbereich, sodass nicht mehr von einem Feststoff gesprochen werden kann.

Die Glasübergangstemperatur sinkt mit zunehmender Lösungsmittelkonzentration in der Polymermatrix. Das Vorliegen eines Lösungsmittels führt so zu einem Aufweichen des Materials. Für Polystyrol-Toluol-Gemische nimmt  $T_{\text{glass}}$  für geringe Massenanteile des Lösungsmittels ( $< 0,3$ ) mit zunehmendem Toluolanteil nahezu linear ab. Bei einem Toluolanteil von 0,2 beträgt die Glasübergangstemperatur  $T_{\text{glass}} \approx 20^\circ\text{C}$  [49].

Oberhalb der Glasübergangstemperatur ist für die Viskosität des Polymers seine molare Masse entscheidend. Für geringe molare Massen steigt sie linear mit Zunahme der molaren Masse. Ab einer kritischen molaren Masse  $M_{\text{crit}}$  kommt es zu Verschlaufungen (engl: *entanglements*) der Polymerketten untereinander, welche zu einer überproportional starken Erhöhung der Viskosität führen. Für Polymere mit  $M > M_{\text{crit}}$  skaliert die Viskosität dann mit  $M^{3,4}$ . Für Polystyrol wurde die kritische molare Masse zu  $M_{\text{crit,PS}} \approx 35 \text{ kg mol}^{-1}$  bestimmt [69].

---

## 2.4.2 Stofftransport

Ist ein Stoff (Solvat) in einem anderen Stoff (Solvent) (unendlich) löslich, so stellt sich bei hinreichend großer Zeit nach Kontakt der Stoffe ein Konzentrationsgleichgewicht in den (der) entstehenden Phase(n) ein. Der Vorgang, bei der der Solvent aufgrund energetisch bevorzugter Wechselwirkung in die ursprünglich homogene Struktur des Solvats durchsetzt, wird Solvatisierung genannt. Die Geschwindigkeit, mit der sich anschließend beide Stoffe miteinander vermischen, hängt von den strömungstechnischen Begebenheiten der Phasen ab. Für ruhige Bedingungen und somit ausschließlich diffusiven Stofftransport beschreiben die Fickschen Gleichungen die Mischungsdynamik. Sind die Phasen aufgrund natürlicher oder erzwungener Konvektion hingegen nicht in Ruhe, können makroskopische Fluidbewegungen zu einer starken Erhöhung der Durchmischung führen. Das Verhältnis von konvektivem Stofftransport zu Diffusionsvermögen von Lösungsvorgängen

$$Sh = \frac{\beta L}{D} \quad (2.31)$$

mit dem Stoffübergangskoeffizient  $\beta$ , einer charakteristischen Länge  $L$  und der Diffusionskonstante  $D$  wird Sherwood-Zahl ( $Sh$ ) genannt. Sind die strömungstechnischen Begebenheiten bekannt, kann man somit, insbesondere für vernachlässigbare Dissipationsleistungen in der Strömungsgrenzschicht, Massenkräfte und dem Ausbleiben chemischer Reaktionen, anhand von existierenden Korrelationen für  $Sh$  den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta = \dot{N} / (A \cdot \Delta c)$  und somit für den vorliegenden Konzentrationsunterschied  $\Delta c$  den resultierenden Stoffstrom  $\dot{N}$  berechnen [5].

## 2.4.3 Stofftransport polymerer Systeme

Ist bei einem Löseprozess das Solvat ein Polymer, unterscheidet sich der Solvatisierungsprozess erheblich von denen monomerer Moleküle. Beim in dieser Arbeit verwendeten Stoffsystem Polystyrol-Toluol beträgt die molare Masse des Polymers in etwa das 10 000-fache des Lösungsmittels. Es ist damit bereits ersichtlich, dass die Zeit, bis ein Polymermolekül vollständig solvatisiert und aus dem Polymerverbund gelöst ist, vergleichsweise groß ist. In den nachfolgenden Abschnitten wird aufgezeigt, welche Besonderheiten sich für das Auflösungsverhalten ergeben und welche Auswirkungen das gelöste Polymer auf die Stoffeigenschaften der entstehenden Lösung hat.

### Auflösungsvorgänge an polymeren Systemen

Im Gegensatz zu den Gegebenheiten bei Prozessen, bei denen ein zunächst festes, monomeres, Solvat in ein Lösungsmittel gelöst wird, unterscheiden sich bei der Auflösung

---

von Polymeren Solvat und Lösungsmittel beträchtlich hinsichtlich ihrer räumlichen Abmessungen. Das hat zur Folge, dass die Solvatisierung, also die initiale Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen um das Solvat herum, vergleichsweise viel Zeit benötigt. Da gleichzeitig aber auch die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen in tiefer gelegene Stellen des noch festen Polymermaterials stattfindet, kann man die Auflösung von vielen Polymeren in die zwei Phasen *Quellen* und *Auflösung* aufteilen.

## Quellen

Ist die Infiltrationsrate des Lösungsmittels in das Solvat höher als die Auflösungsrate an der Polymer-Lösungsmittelgrenzschicht, kommt es zu einem Anstieg der Lösungsmittelkonzentration in den tieferen Bereichen der festen Phase. Dies führt wie oben besprochen zu einem Herabsetzen der Glasübergangstemperatur und damit zu einer Änderung der rheologischen Eigenschaften des Polymers. Außerdem nimmt das spezifische Volumen der festen Phase durch das Vorhandensein von Lösungsmittelmolekülen zu. Es kommt zum Quellen der festen Phase. Ueberreiter et al. [110] unterteilen für Auflösungsprozesse, die unter dem Einfluss einer Scherströmung stehen, vier qualitativ unterschiedliche polymerhaltige Schichten der Dicken  $\delta_i$ . Mit zunehmender Polymerkonzentration sind dies

- $\delta_1$  flüssige Schicht. Die aus der Scherströmung resultierende Strömungsgrenzschicht enthält herausgelöste Polymermoleküle. Es sind Geschwindigkeitskomponenten sowohl in Wandrichtung (Diffusion der solvatisierten Polymermoleküle) als auch parallel zur Wand (Einfluss der Scherströmung) zu beobachten. Fernab von  $\delta_1$  werden keine Geschwindigkeitsgradienten beobachtet. Es ist anzunehmen, dass die Dicke dieser Schicht mit abnehmender Geschwindigkeit der freien Parallelströmung abnimmt. Ohne Parallelströmung liegt aber der Grenzfläche zwischen  $\delta_1$  und  $\delta_2$  ein reiner Diffusionsprozess vor, der durch Angabe des Diffusionskoeffizienten des Polymers im Lösemittel charakterisiert werden kann.
- $\delta_2$  entropieelastische Schicht. Die Lösungsmittelkonzentration ist so hoch, dass die Glasübergangstemperatur überschritten wird. Es liegt kein streng festes Substrat mehr vor. Auf der lösungsmittelzugewandten Seite sind die Polymere gerade nicht mehr in der Lage ihre relative Position zueinander zu verändern. Am polymerzugewandten Ende der Schicht liegt der Glasübergang vor.
- $\delta_3$  feste gequollene Schicht. Es finden sich ausreichend viele Lösungsmittelmoleküle zwischen dem Polymerverbund, um die feste Phase zu quellen. Die Glasübergangstemperatur wird dabei allerdings noch nicht überschritten.



- 
- $\delta_4$  Grenzglasschicht. Es sind gerade so viele Lösungsmittelmoleküle im Feststoff vorhanden, dass dieser noch nicht aufquillt.

Peppas et al. [84] unterscheiden in ihrem Modell zur Polymerauflösung hingegen lediglich zwischen Schichten, deren Lösungsmittelkonzentration ausreichend hoch ist, um bei hinreichender Zeit Polymerketten aus ihrem Verbund herauszulösen und solchen Bereichen, bei denen die Konzentration zu niedrig hierfür ist.

Dupas [25] diskutiert die Transportmechanismen, über die Lösungsmittelmoleküle während einer Tropfenausbreitung auf einem löslichen Substrat zum festen Material gelangen und so zur Solvatisierung bzw. zum Quellen beitragen. Durch Verdunstung entlang der Tropfenkappe, Diffusion bzw. Konvektion in der Gasphase und anschließender Rekondensation an der festen Phase können Lösungsmittelmoleküle auch fernab des Tropfens zum Quellen der oberen festen Schichten führen. Eine anschließende vertikale Diffusion führt bei hinreichender Zeit zu einer Homogenisierung der Lösungsmittelkonzentration im Substratmaterial in Dickenrichtung. Darüber hinaus könnte die direkte Diffusion von Lösungsmittel aus dem Tropfen in das feste Material zu einer weiteren Anreicherung des Lösungsmittels im Substrat führen.

Insbesondere für dünne Schichten identifizieren Tay et al. [106] und Dupas [25] jedoch die Diffusion bzw. Konvektion von Lösungsmittel über die Gasphase als dominanten Transportmechanismus. Eine durch direkte Diffusion induzierte weitere Steigerung der Lösungsmittelkonzentration im Polymer würde demnach durch Verdunstung an der Oberfläche unterdrückt. Letzteres gilt insbesondere für Regionen fernab der Kontaktlinie. Für Regionen nahe der Kontaktlinie kann hingegen für geringe Kontaktliniengeschwindigkeiten die Diffusion innerhalb der Polymerbeschichtung den dominanten Anteil des Lösungsmittelstromes in das Polymer darstellen [25]. Ob die Verdunstung von Lösungsmittel entlang der festen Oberfläche den Lösungsmittelgehalt im Polymer limitieren kann, ist überdies systemabhängig. Für dicke Substrate und bei geringer Diffusionskonstante des Lösungsmittels im Polymer kann die Lösungsmittelverdunstung stattdessen zu einer inhomogenen Verteilung des Lösungsmittelanteils entlang der Substratdicke führen.

## Auflösung

Sobald eine für die Solvatisierung kritische Lösungsmittelkonzentration überschritten ist, ist nach Peppas et al. [84] ausschließlich die Zeit, die ein einzelnes Polymermolekül benötigt, um sich aus der gequollenen Polymermatrix durch Eigenbewegungen zu befreien, für die weitere Auflösungs-dynamik charakteristisch. Diese Zeit ist als Reptationszeit  $\tau_{rep}$  bekannt. Sie beschreibt die Zeit, die eine einzelne Polymerkette im Mittel benötigt, um durch

Brownsche Molekularbewegung soweit innerhalb der Polymermatrix voranzuschreiten, dass ihre zurückgelegte Distanz gerade ihrer Kettenlänge gleicht. Es ist

$$\tau_{\text{rep}} \sim M^\epsilon \nu_p^\zeta \quad (2.32)$$

mit der molaren Masse  $M$  und dem Volumenanteil des Polymers  $\nu_p$  [84]. Idealisiert kann für ein reines Polymer  $\tau_{\text{rep}} \sim M^3$  abgeleitet werden [24, 32]. Experimentell wurde sie zu  $\tau_{\text{rep}} \sim M^{3,4}$  [24, 77] bestimmt. Im Gegensatz zu den Bedingungen in einer Polymerschmelze ist der Polymeranteil in einem sich auflösenden Polystyrolgefüge inhomogen anisotrop. Peppas et al. [84] wählen für diesen Fall  $\epsilon = 2$  und erreichen eine gute Übereinstimmung zwischen ihren Experimenten und Modellen. Für langkettiges Polystyrol in Benzol variiert  $\tau_{\text{rep}}$  innerhalb des Intervalls von 0,7 Gew.-% bis 8 Gew.-% zwischen 0,1 s und 40 s. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Toluol ist wie Benzol ein gutes ( $\nu > 0$ ) Lösungsmittel für Polystyrol.

Das Vorhandensein einer solchen charakteristischen Zeit führt dazu, dass sich insbesondere in kurzen Zeiten nach dem Inkontaktbringen von Polymer und Lösungsmittel zwei Grenzflächen zwischen glasigem und gequollenem Polymer sowie zwischen gequollenem Polymer und freiem Lösungsmittel zunächst voneinander entfernen (siehe Abbildung 2.8) und damit das Volumen des ungelösten Polymermaterials zunimmt.

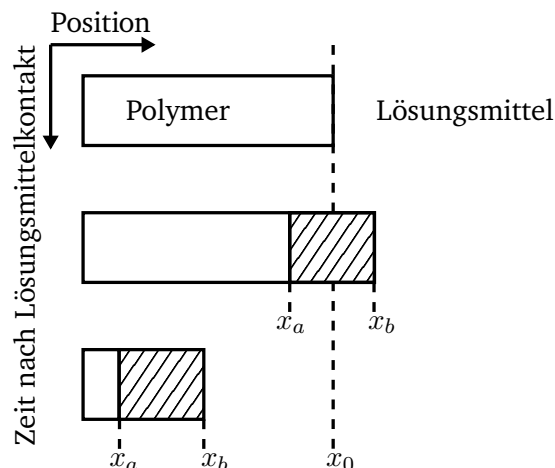


Abbildung 2.8: Entwicklung der Übergangsorte zwischen glasigem und gequollenem Polymer ( $x_a$ ) sowie gequollenem Polymer und freiem Lösungsmittel ( $x_b$ ) nach Inkontaktbringen von Polymer und Lösungsmittel gemäß [84]. Gestrichelte Bereiche zeigen Orte gequollenen Materials.

Peppas et al. [84] finden für den allgemeinen, stationären Fall eines gequollenen Polymers

mit dem Anpassungsparameter  $\iota$  und der Annahme  $\tau_{\text{rep,quell}} \sim M_w^\iota$ , dass die gesamte Quellschicht bis zu einer Dicke von  $\delta \sim M_w^{\iota/2}$  anwächst und die Auflösungsrate  $j \sim M_w^{-\iota/2}$  ebenfalls von der molaren Masse des Polymers abhängt. Die Quellschichtdicke nimmt also mit steigender molaren Masse des Polymers zu, die Auflösungsrate nimmt hingegen ab. Weitere Autoren haben ähnliche Modelle publiziert [59, 81, 41, 76]. Die Existenz gequollener Schichten bei der Auflösung von Polystyrol wurde experimentell nachgewiesen [110, 111, 78].

Für Auflösungsexperimente unter Einfluss einer Scherströmung beobachten Ueberreiter et al. [111] eine Grenzschicht, die etwa zehnmal größer als diejenige, die man bei äquivalenten Experimenten mit mikrokristallinen Stoffen beobachtet. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit nimmt insbesondere die Dicke der gequollenen Schicht ab und es gilt für Polystyrol mit  $M_w = 32 \text{ kg mol}^{-1}$

$$Sh = 0,1 \cdot (Re \cdot Sc)^{0,37}. \quad (2.33)$$

### Auflösungsinduzierte Änderungen von Fluid- und Polymereigenschaften

Durch die Mischung von Polymer und Lösungsmittel ändern sich Eigenschaften der polymeren Moleküle und es stellen sich Stoffeigenschaften der Lösung ein, die sich von denen des puren Lösungsmittels unterscheiden. Durch die Interaktion mit einem guten Lösungsmittel weiten sich etwa die mittleren Durchmesser der einzelnen Polymermoleküle auf. Für hohe Polymerkonzentrationen lässt sich die Zunahme im (Gyrations-)Radius gemäß

$$R_{\text{gyr}} \sim c^{-1/8} \quad (2.34)$$

darstellen [24]. Dies ist zum einen eine weitere Ursache für das oben bereits diskutierte Quellen von Polymermaterial nach Kontakt mit Lösungsmittel. Zum anderen besteht die Vermutung, dass nach einem Benetzungsexperiment aufgrund der Zunahme in  $R_{\text{gyr}}$  nach vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels eine Erhöhung des Volumens der festen Phase beobachtet wird [11]. Letzteres ist dann eine valide Annahme, wenn die Zeit zum Herauswandern der Lösungsmittelmoleküle aus der Polymermatrix und deren Verdunstung geringer ist als die Relaxationszeit der Polymerketten.

Ferner kann es während bzw. nach dem Lösevorgang, je nach Polymer-Lösungsmittel-Gemisch, zu einer Phasenseparation kommen, bei der eine polymerarme als auch eine polymerreiche Phase koexistieren [24, 109]. Liegt jedoch der Interaktionsparameter  $\chi$  (als Maß für die Lösungsmittel-Polymer-Bindungsenergien im Vergleich zu Polymer-Polymer-Bindungsenergien und Lösungsmittel-Lösungsmittel-Bindungsenergien) unterhalb eines

kritischen Wertes  $\chi_{\text{crit}}$ , findet nie eine Phasenseparation statt [109]. Lösungen jeglicher Polymerkonzentration sind dann stabil. Für Polymere geringen Polymerisationsgrads ist  $\chi_{\text{crit}}$  vergleichsweise hoch. Mit steigendem Polymerisationsgrad nähert er sich asymptotisch dem Wert  $\chi_{\text{crit}\infty} = 0,5$  [109]. Corneliussen et al. [20] berichten Interaktionsparameter von  $\chi_{\text{pstol}} \approx 0,4$  für die Stoffpaarung Polystyrol-Toluol. Es kann also davon ausgegangen werden, dass alle im Rahmen der vorliegenden Benetzungsexperimente entstehenden Lösungen stabil sind und keine Phasentrennung innerhalb der flüssigen Phase auftritt.

Aufgrund der großen räumlichen Abmessungen von Polymermolekülen, die für Polystyrol in Toluol gemäß

$$\frac{R_{\text{gyr}}}{\text{nm}} = 0,01234 \cdot \left( \frac{M \cdot \text{mol}}{\text{g}} \right)^{0,5936} \quad (2.35)$$

mehrere Nanometer betragen [109], kommt es auch noch bei geringen Polymerkonzentrationen zu Überlappungen zwischen Kettensegmenten. Die kritische Konzentration, unterhalb derer Polymere nicht mehr überlappen, skaliert gemäß

$$c_{\text{diluted}} \sim M^{-0,8} \quad (2.36)$$

und beträgt für Polystyrol mit einer molaren Masse  $M = 1000 \text{ kg mol}^{-1}$  lediglich 0,5 Gew.-% [24]. Dieser Wert ist im Rahmen dieser Arbeit relevant, da er nahe an dem Verhältnis von 0,2 Gew.-% liegt, welches einem Massenverhältnis entspricht, das bei vollständiger Auflösung einer Polystyrolbeschichtung von 600 nm Dicke in einer kreisrunden Toluolkappe mit Basisdurchmesser von 1,5 mm und einem Volumen von 1  $\mu\text{L}$  vorliegt.

Hinsichtlich der Stoffeigenschaften der Lösung hängt insbesondere die Viskosität von der Kettenlänge der Polymere und deren Konzentration ab. Für Konzentrationen  $c_{\text{diluted}} < c \ll 1$  skaliert die dynamische Viskosität gemäß [1]

$$\eta \sim M_w^{3,1} \cdot c^{4,6}. \quad (2.37)$$

Jarusuwannapoom et al. [48] stellen einen Anstieg der dynamischen Viskosität von Polystyrolösungen von 0,52 mPa s für pures Toluol auf 1098 mPa s bei einem Polystyrolanteil von 25,7 Gew.-% fest.

Bei hinreichend hohen Scherraten zeigen Lösungen von Polystyrol in Toluol scherverdünnendes Verhalten [57, 58]. Die kritische Scherrate, ab der eine Abweichung vom Newtonschen Verhalten feststellbar ist, hängt sowohl von der molaren Masse des PS als auch von dessen Konzentration in der Lösung ab. Für höhere molare Massen als auch für

---

höhere Konzentrationen wird ein früheres Einsetzen der Scherverdünnung beobachtet. Polystyrol mit  $\overline{M}_w = 23\,600 \text{ kg mol}^{-1}$  zeigt für einen Anteil von 3 Gew. -% bereits bei einer Scherrate von  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  scherverdünnendes Verhalten. Bei einem Anteil in der Lösung von 0,5 Gew. -% zeigt es hingegen bis zu einer Scherrate von  $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  Newtonsches Verhalten [58].

Hinsichtlich der Oberflächenspannung von Polymerlösungen messen Ueberreiter et al. [112] ein zeitabhängiges Absenken für Benzollösungen nach Zugabe von Polystyrol. Dabei senken Polystyrole mit höherem Polymerisationsgrad die Oberflächenspannung stärker herab. Eine Erhöhung des Polymeranteils führt insbesondere bis zu einem Molanteil von  $5 \times 10^{-5}$  zu einer stärkeren Absenkung der Oberflächenspannung. Bei einer Temperatur von  $27,1 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde innerhalb der Messreihe eine minimale Oberflächenspannung von  $25 \text{ mN m}^{-1}$  festgestellt, was einer Reduktion von  $2,5 \text{ mN m}^{-1}$  gegenüber purem Benzol entspricht. Eine Reduktion auf 50 % der minimal gemessenen Oberflächenspannung wird dabei für hochmolare Polymere erst nach bis zu 10 h beobachtet. Polymere mit vergleichsweise geringer molarer Masse zeigen hingegen ein Absenken auf den Minimalwert bereits nach wesentlich geringerer Zeit (2 h). Die ermittelte Zeitabhängigkeit scheint demnach nicht durch während der Messung auftretende Verdunstungsströme (und damit ein Anstieg der Polymerkonzentration) begründet zu sein. Ueberreiter et al. [112] argumentiert stattdessen, dass die Neuausrichtung der adsorbierten Polymere entlang der Oberfläche, welche für langkettige Moleküle besonders lang andauert, die Zeitabhängigkeit begründet. Wie in Unterabschnitt 2.2.1 und Abschnitt 2.3 geschildert, besitzen sowohl Viskosität als auch Oberflächenspannung einen direkten Einfluss auf das dynamische Ausbreitungsverhalten von Tropfen und deren Ablagerungsbildung bei Verdunstung.

## 2.5 Forschungslücke und in dieser Arbeit adressierte Forschungsfragen

Wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt, liegen in der Literatur bereits Untersuchungen zu einzelnen Aspekten der Benetzung polymerer Substrate durch Lösungsmittel vor. Es existiert bis heute allerdings noch kein etabliertes Modell, das das zeitliche Ausbreitungsverhalten etwa des Benetzungsradius über eine initiale Phase hinaus beschreibt. Es besteht weiterhin die Frage, wie Dicke und Oberflächenbeschaffenheit einer Beschichtung bzw. eines polymeren Vollsubstrates Ausbreitung, Verdunstung und Strukturveränderung der Oberfläche beeinflussen. Insbesondere für die Stoffpaarung Toluol-Polystyrol, die ansonsten gut hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften untersucht ist, ist die dynamische Tropfenausbreitung nur lückenhaft untersucht. Auf dünnen Beschichtungen fehlt eine systematische Untersuchung der resultierenden Polymermaterialstrukturen

---

nach erfolgter Lösungsmitteltropfenverdunstung. Bis zum heutigen Zeitpunkt liegt keine Arbeit vor, die gleichsam Tropfenausbreitung und -verdunstung sowie die angegliederte Oberflächenveränderung des Polymermaterials darstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden durch Experimente Lücken in den bestehenden Untersuchungen geschlossen und für das System Polystyrol-Toluol der gesamte Lebenszyklus eines Lösungsmitteltropfens von initialer Benetzung bis zum Ende seiner Verdunstung sowie die durch ihn hervorgerufenen Änderungen an der festen Oberfläche nachvollzogen. Dieses Vorgehen trägt dazu bei, die nachfolgenden Forschungsfragen zu beantworten.

*Welche technologischen Parameter beeinflussen in welchem Maße die Benetzung (und angegliederte Prozesse)?*

*Wie lässt sich der komplette Benetzungsprozess - vom Kontakt bis zur vollständigen Verdunstung - qualitativ und quantitativ beschreiben?*

*Welche physikalischen Prozesse wirken während der Benetzung hauptsächlich auf idealen und realen Oberflächen?*

Antworten auf diese Fragen werden benötigt, um Entwicklungen in diversen technologischen Zweigen zu fördern. Erst durch die gezielte Einstellung der Prozessparameter wird es beispielsweise möglich werden, komplexe elektronische Schaltungen mit Durchkontaktierungen zu drucken. Die Identifikation der wirkenden physikalischen Prozesse kann weitergehend genutzt werden, um die Reinigung sensibler Bauteile zu verbessern. Ausgehend von einer sauberen Beschreibung des kompletten Benetzungsprozesses können zukünftig tiefgreifende Untersuchungen zu weiteren spezifischen Polymer-Lösungsmittel-Systemen angestellt werden.

---

## 3 Experimentelle Methodik

---

Für die Diskussion der in dieser Arbeit generierten Erkenntnisse wird zunächst vorgestellt, mit welchen experimentellen Methoden die Ergebnisse gewonnen werden. Dazu wird in Abschnitt 3.1 auf die Herstellung löslicher Substrate eingegangen, wie sie in den Experimenten genutzt werden. Dabei werden sowohl die in dieser Arbeit als *dick* bezeichneten Vollsubstrate mit vertikalen Abmessungen von über 1 mm als auch die *dünnen* Beschichtungen, welche sich über den Nano- bzw. Mikrometerbereich erstrecken, charakterisiert. Anschließend wird der Versuchsaufbau in Abschnitt 3.2 beschrieben, sodass die Methodik der Rohdatengenerierung, als auch die Umgebungsbedingungen, wie sie während den Experimenten vorliegen, ersichtlich werden. Abschließend wird in Abschnitt 3.3 darauf eingegangen, mit welchen Verfahren auswertbare Daten abgeleitet, agglomeriert und beurteilt werden. Dort findet sich auch eine Analyse zu auftretenden Messunsicherheiten.

### 3.1 Herstellung und Charakterisierung von Substraten und Beschichtungen

In dieser Arbeit werden auf zwei Arten von Substraten komplette Tropfenlebenszyklen von Deposition bis erfolgter Verdunstung untersucht: Glatte Beschichtungen und raue Vollsubstrate. Es werden *dünne* Polymerbeschichtungen mit Dicken von  $150 \text{ nm} \leq t_0 \leq 1800 \text{ nm}$  durch Spin Coating von Polystyrollösungen hergestellt. Diese sind in Unterabschnitt 3.1.1 beschrieben. Für die Untersuchung auf *dicken* Vollsubstraten mit Dicken von  $t_0 \approx 1 \text{ mm}$  werden konventionell verfügbare Polystyrolplatten erworben und durch mechanische Bearbeitung strukturiert. Deren Herstellung und geometrische Eigenschaften sind in Unterabschnitt 3.1.2 dargestellt.

#### 3.1.1 Dünne Beschichtungen

Für die Untersuchung von Tropfenausbreitung, Verdunstung und Oberflächenveränderung von bzw. durch Lösungsmitteltropfen auf glatten Oberflächen werden Polymerbeschichtungen verwendet, die mittels Spin Coating hergestellt werden. Im Folgenden werden

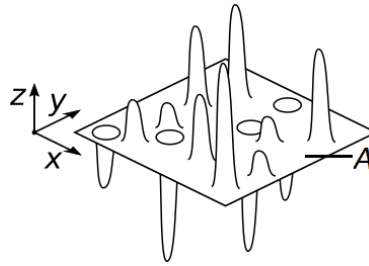


Abbildung 3.1: Veranschaulichung der in Gleichung 3.1 genutzten Koordinaten

der Herstellungsprozess beschrieben und die Ergebnisse der Substratcharakterisierung vorgestellt.

Als Beschichtungsmaterial werden Lösungen aus Polystyrol und Toluol (Carl Roth GmbH) mit einem Polymeranteil von 6 Gew.-% hergestellt. Die verwendeten Polystyrol-Polymere unterscheiden sich hinsichtlich ihrer gemittelten Kettenlänge und Kettenlängenverteilung. Eine Auflistung der verwendeten Makromoleküle ist in Tabelle 3.1 gegeben. Die Lösungen werden vor der Weiterverwendung gelagert bis optisch keine Phasengrenzen mehr zu erkennen sind und immer mindestens eine Woche. Als Beschichtungsträger werden Zuschnitte von Natron-Kalk-Glas (DWK Life Sciences) mit den Abmessungen 25 mm x 20 mm x 1 mm verwendet. Vor der Weiterverarbeitung werden diese in einem mehrstufigen Verfahren in Aceton und Ethanol in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend in einem Stickstoffstrahl (99,999 %) getrocknet. Die gereinigten Beschichtungsträger zeigen optisch keine Verunreinigungen oder scharfen Rauheitsspitzen, eine mithilfe eines Konfokalprofilometers (Piezo-getriebenes digitales Konfokalmikroskop mit Nipkow-Scheibe, NanoFocus µsurf expert) und mit den Koordinaten gemäß Abbildung 3.1 gebildete typische mittlere arithmetische Höhe

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| \, dx dy \quad (3.1)$$

von 5 nm und Kontaktwinkel von 26° mit Reinstwasser ( $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ).

Es werden zwei unterschiedliche Spin Coating Verfahren genutzt, um die Beschichtungen auf die Beschichtungsträger aufzubringen. Die Verfahren unterscheiden sich darin, wie die Polymerlösungen auf den Beschichtungsträger platziert werden. Beim statischen Beschichten wird der bereits im Spin Coater gesicherte Träger vollständig mit Lösungsmittel benetzt. Anschließend wird die geplante Winkelgeschwindigkeit möglichst schnell ange-



---

fahren und über 60 s aufrechterhalten. In dieser Zeit verdunstet das Lösungsmittel und es bleibt das trockene Polymer auf dem Beschichtungsträger zurück. Dieses Verfahren eignet sich besonders gut für die Herstellung glatter Beschichtungen mit Dicken  $t_0 > 500$  nm. Insbesondere für die Herstellung von Beschichtungsdicken  $t_0 < 500$  nm wird auf das dynamische Beschichten zurückgegriffen. Dabei wird der Beschichtungsträger bereits auf die geplante Winkelgeschwindigkeit beschleunigt bevor die Polymerlösung appliziert wird. Diese wird dann auf den sich drehenden Beschichtungsträger aufgebracht, indem sie aus einer Handpipette in einem dünnen Strahl knapp oberhalb der Mitte der Trägeroberfläche gedrückt wird. Nach Applikation der Polymerlösung wird der Träger weitere 60 s rotiert, sodass auch bei diesem Verfahren lediglich das trockene Polymer auf dem Beschichtungsträger zurückbleibt.

Um unterschiedliche Dicken der hergestellten Beschichtungen beim Spin Coating einzustellen, können sowohl die Winkelgeschwindigkeit des Coaters als auch die Viskosität der Polymerlösung durch Variation der initialen Polymerkonzentration und molaren Masse des Polymers variiert werden [21]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich die Winkelgeschwindigkeiten im Bereich  $10 \text{ s}^{-1}$  bis  $130 \text{ s}^{-1}$  (600 bis 7800 RPM) variiert. In Richtung geringer Schichtdicken ( $t_{0,\text{min}} = 150$  nm) ist dieses Fertigungsverfahren durch die maximal erreichbaren Drehzahlen des Spin Coating Apparats begrenzt. Für dickere Beschichtungen ist es nicht mehr möglich, eine ebene Oberfläche zu erzeugen ( $t_{0,\text{max}} = 1800$  nm).

Bei beiden Beschichtungsverfahren ist eine saubere, trockene Umgebung für eine reproduzierbare Beschichtungsqualität Voraussetzung. Staubkörner, die sich vor oder während des Beschichtungsprozesses auf der Oberfläche ablagern, führen zu kometenförmigen Fehlstellen (siehe Abbildung 3.2). Bei hoher Luftfeuchte kommt es zur tropfenförmigen Kondensation des atmosphärischen Wassers an der noch flüssigen Phasengrenze der Polymerlösung. Dies führt zu kreisrunden Fehlstellen, die in der Literatur zur Herstellung strukturierter Substrate verwendet werden [42]. Darüber hinaus muss beim dynamischen Beschichten zwingend darauf geachtet werden, dass der Strahl aus der Handpipette das Substrat mittig trifft und die Pipette so nah über das Substrat gehalten wird, dass der Strahl noch nicht in Einzeltropfen aufgebrochen ist. Um fehlerhafte Beschichtungen auszuschließen und die erreichte Beschichtungsdicke zu messen, wird jede Beschichtung mithilfe des genannten Konfokalprofilometers charakterisiert.

Die Oberflächen der angefertigten Substrate werden dazu an drei jeweils 5 mm x 5 mm messenden Stellen unter Verwendung einer zehnfach vergrößernden Optik aufgezeichnet. Aus diesen Aufnahmen werden die mittleren arithmetischen Höhen gemäß Gleichung 3.1 zur Beurteilung der Oberflächengüte bestimmt. Substrate, welche Rauheiten von  $S_a > 10$  nm oder sonstige Defekte aufweisen, werden als Ausschuss aussortiert. Zur Beurteilung der tatsächlichen Schichtdicke wird an jedem Substrat an zwei Stellen das

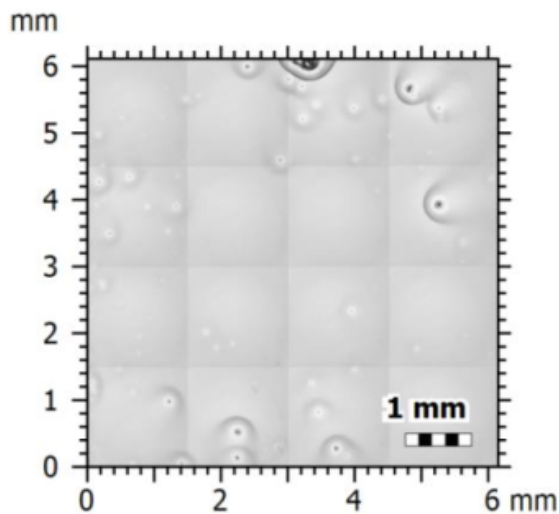


Abbildung 3.2: Zusammengesetzte Aufnahme des Konfokalprofilometers einer fehlerhaften Polystyrolbeschichtung mit einer Vielzahl kometenförmiger Fehlstellen infolge von Verschmutzungen

Polymer mittels Skalpell bis zum Beschichtungsträger abgetragen. Diese Stellen werden wiederum mithilfe des Konfokalprofilometers untersucht, sodass sich aus der Höhendifferenz zwischen Beschichtungsträger und Beschichtungsfläche die Beschichtungsdicke  $t_0$  im Rahmen der Messgenauigkeit des eingesetzten Profilometers ( $\pm 2$  nm) bestimmen lässt.

Eine Übersicht über alle in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen findet sich in Tabelle 3.1.

### 3.1.2 Dicke Substrate

Um die Lösungsmittelausbreitung und die einhergehende Oberflächenveränderung auf technischen Oberflächen zu untersuchen, werden isotrop raue und anisotrop strukturierte Substrate hergestellt. Als Grundlage für beide Substrattypen dient Plattenmaterial der Stärken  $h_{\text{platte}} \geq 2$  mm aus extrudiertem ataktischen Polystyrol (Goodfellow GmbH). Zur Bewertung der Molmassenverteilung wurde eine Analyse mittels Gel-Permeations-Chromatographie beauftragt. Als Lösungsmittel im Eluent wird 1,2,4-Trichlorbenzol bei einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  verwendet.

Die gemessene molare Masse beträgt im Massenmittel  $\bar{M}_{w,\text{Platte}} = 235 \text{ kg mol}^{-1}$ . Die zah-

Tabelle 3.1: Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Polystyrolbeschichtungen

Mittlere Molmasse $\bar{M}_w$	Polydispersität $PDI$	Beschichtungsdicken $t_0$	
in $\text{kg mol}^{-1}$	-	in $\mu\text{m}$	
18	1,04	0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6	
192	2	0,3; 0,5; 0,6	
280	2	0,6	
320	2	0,3; 0,4; 0,5; 0,6	
335	1,04		0,7
524	1,04		0,6
925	1,04	0,3; 0,4; 0,5;	0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8

lengemittelte molare Masse beträgt gemäß Messung  $\bar{M}_{n,Platte} = 96 \text{ kg mol}^{-1}$ , sodass eine Polydispersität  $PDI_{Platte} = 2,45$  abgeleitet werden kann. Das Plattenmaterial wird zur Herstellung der rauen bzw. strukturierten Substrate mechanisch bearbeitet. In Abbildung 3.3 sind die Fertigungsabläufe grafisch zusammengefasst und in den nächsten Abschnitten detailliert ausgeführt.

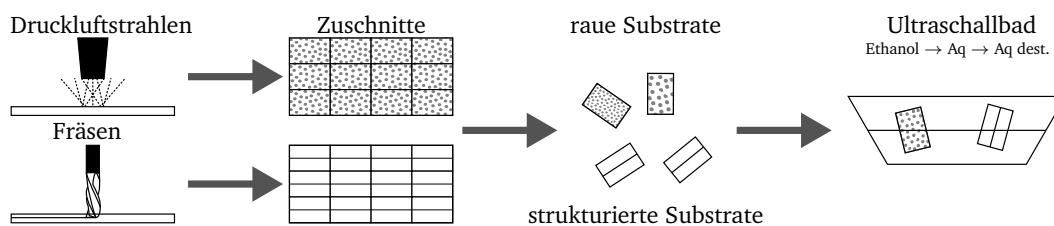


Abbildung 3.3: Fertigungsablauf der rauen bzw. strukturierten Substrate

### Raue Substrate

Für die Herstellung rauer Substrate wird das Plattenmaterial in quadratische Stücke der Kantenlänge 150 mm gesägt. Anschließend werden die Oberflächen der Stücke Druckluft bestrahlt. Durch Variation der Körnung des festen Strahlmittels und des angelegten Drucks werden dabei Rauheiten im Bereich  $0,055 \mu\text{m} \leq S_A \leq 16,03 \mu\text{m}$  erzielt. Anschließend werden die quadratischen Stücke in rechteckige Substrate mit den Kantenlängen

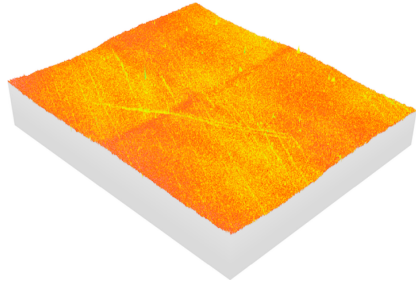
25 mm x 20 mm gesägt und entgratet. Die Verunreinigungen, die aus dem Druckluftstrahlen resultieren, werden innerhalb 30 min in einem Ultraschallbad aus Ethanol von den Substraten entfernt. Anschließend folgen weitere Reinigungsschritte in Wasser und ionisiertem Wasser, um beim Herstellungsprozess hervorgegangene Oberflächenladungen zu entfernen. Abschließend werden die Substrate im Stickstoffstrahl getrocknet. Jedes der gewonnenen Substrate wird an drei Stellen der Abmaße 5 mm x 5 mm hinsichtlich der erzielten Oberflächenrauheit, wie in Unterabschnitt 3.1.1 dargestellt, untersucht, um die Homogenität der rauen Oberfläche zu überprüfen. Eine Auflistung der verwendeten Druckluftstrahlparameter und der resultierenden rauen Substrate ist in (Tabelle 3.2) gegeben. In Abbildung 3.4 finden sich bildliche Darstellungen der untersuchten Rauheitsklassen.

Tabelle 3.2: In dieser Arbeit untersuchte raue Substrate

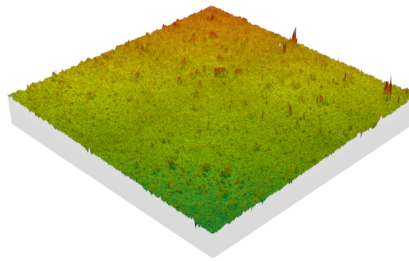
Druck	Korngröße des Strahlguts gemäß Verpackungsaufschrift	$S_a$
in bar	in $\mu\text{m}$	in $\mu\text{m}$
-	-	$0,0055 \pm 0,003$
1,0	100 bis 200	$1,12 \pm 0,07$
1,0	500 bis 700	$4,60 \pm 0,14$
3,0	500 bis 700	$9,50 \pm 0,19$
1,5	1000 bis 1400	$12,20 \pm 1,77$
2,0	1000 bis 1400	$16,03 \pm 0,30$

### Anisotrop strukturierte Substrate

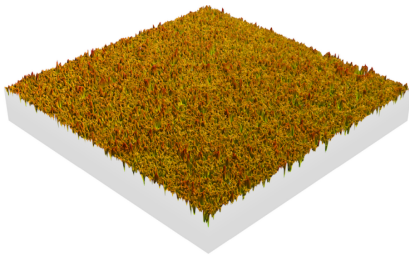
Für den zweiten Typ dicker Substrate werden Nuten unterschiedlicher Tiefe in das Plattenmaterial gefräst. Um ein Aufquellen des Polymermaterials zu vermeiden, wird das Werkzeug dabei ausschließlich mittels Druckluft gekühlt, sodass auf Kühlschmiermittel verzichtet werden kann. Je nach Zweck werden dabei Einzelnuten oder drei parallel verlaufende Nuten mit einem Abstand von 1 mm aufgebracht. Die Nutenbreite beträgt in jedem Fall 500  $\mu\text{m}$ . Anschließend werden die Platten in 25 mm x 20 mm breite Rechtecke gefräst. Die so gewonnenen Substrate werden im Ultraschallbad für 30 min in Ethanol und anschließend in Wasser und destilliertem Wasser gereinigt. Sie werden im Stickstoffstrahl getrocknet. Ein Überblick über die verwendeten Substrate findet sich in Tabelle 3.3.



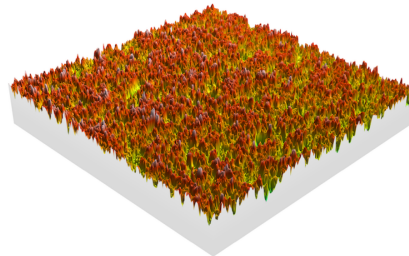
(a)  $S_a = 0,05 \mu\text{m}$  bis  $0,06 \mu\text{m}$



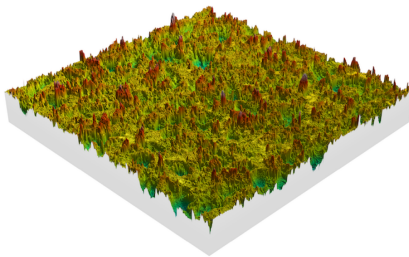
(b)  $S_a = 1,05 \mu\text{m}$  bis  $1,18 \mu\text{m}$



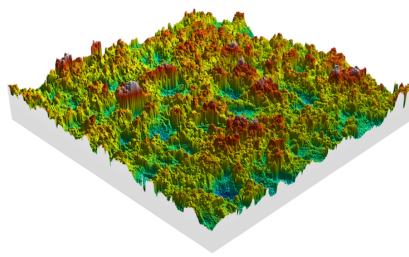
(c)  $S_a = 4,45 \mu\text{m}$  bis  $4,47 \mu\text{m}$



(d)  $S_a = 9,31 \mu\text{m}$  bis  $9,69 \mu\text{m}$



(e)  $S_a = 11,03 \mu\text{m}$  bis  $13,57 \mu\text{m}$

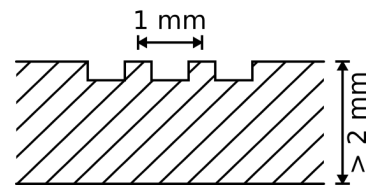
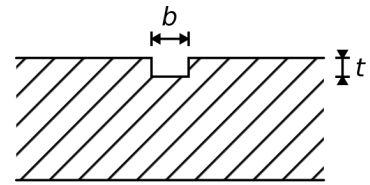


(f)  $S_a = 15,73 \mu\text{m}$  bis  $16,33 \mu\text{m}$

Abbildung 3.4: Mittels Konfokalprofilometer aufgenommene qualitative Darstellung der untersuchten Rauheitsklassen

Tabelle 3.3: In dieser Arbeit verwendete strukturierte Substrate

Nuten- anzahl	<i>PDI</i>	$\overline{M}_w$	Nuten- breite <i>b</i>	Nuten- tiefe <i>t</i>
-	-	in kg mol <sup>-1</sup>	in μm	in μm
1	2,45	235	500	50
				100
				300
				500
3	2,45	235	500	50
				100
				300
				500



### 3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Benetzungsexperimente werden in einer Versuchszelle durchgeführt, welche im Rahmen der Arbeit zunächst konzipiert und aufgebaut wurde und in Abbildung 3.5 skizziert ist.

Die Zelle hat ein Volumen von etwa 1,8 L, ist gegenüber der Laborumgebung geschlossen und besitzt einen Stickstoffzugang zur Spülung der Versuchsatmosphäre.

Sie weist in ihrer Mitte (Bildausschnitt A) eine Apparatur zur Initialisierung von Benetzungsexperimenten auf. Diese besteht aus einer Vollmetallkanüle mit einem Außendurchmesser von 500 μm (*b*), deren Ende von einem Schlauch aus Polytetrafluorethylen (PTFE) ummantelt ist.

Die relative Position von Kapillare und Substrathalter (*d*) kann mittels einer mechanischen Durchführung rotatorisch und axial verstellt werden. Die Handbedienung dieser Durchführung ist am unteren Rohrfortsatz (*e*) angeflanscht. Auf einen Niederhalter, der die Substrate auf dem Substrathalter fixiert, wird aufgrund des ausreichend großen Gewichts der Substrate und der im Vergleich dazu geringen Kontaktkraft zwischen Lösemitteltröpfchen und Substratoberfläche verzichtet.

Die weiteren Rohrfortsätze (*h*) und (*g*) dienen der Unterbringung der Lösungsmittelzufuhr, dem oberen optischen Zugang (beides *h*) und der Unterbringung eines Temperaturfühlers (*g*).

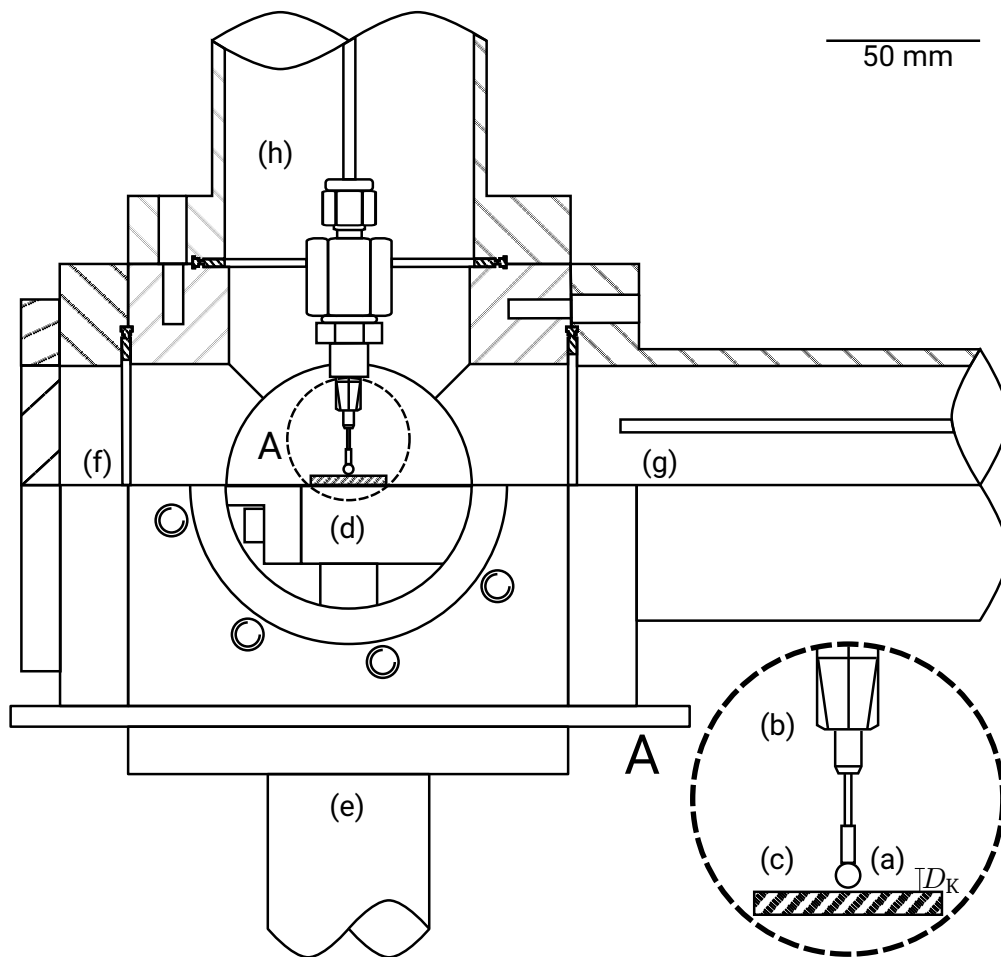


Abbildung 3.5: Zeichnung der Versuchszelle mit (a) Lösemitteltropfen (b) Kapillare (c) untersuchtes Substrat (d) Substrathalter (e) mechanische Durchführung (f) Flansch (g) Temperaturfühler (h) weiterer Rohrfortsatz

---

Die Zelle besitzt vier optische Zugänge, die die Beobachtung der Tropfenausbreitung und -verdunstung aus seitlicher und oberer Perspektive ermöglichen. Dazu wird das Experiment seitlich von einer kollimierten und von oben von einer diffusiven Lichtquelle beleuchtet. Das gestreute Licht wird im Sensor der am Flansch (h) montierten Kamera des Typs MotionBLITZ EoSens Cube7 (Mikrotron GmbH) gesammelt. Die räumliche Auflösung der von oben aufgenommenen Kamerabilder beträgt  $22 \mu\text{m px}^{-1}$ . Je nach Versuch und den dort beobachteten Phänomenen werden Bilder mit einer Frequenz von 50 Hz bis 1000 Hz aufgezeichnet. Eine seitlich montierte Hochgeschwindigkeitskamera des Typs FASTCAM SA-X2 (Photron) mit telezentrischem Objektiv zeichnet die transiente Tropfenkontur im Schattenwurfverfahren auf. Die räumliche Auflösung der seitlich aufgenommenen Kamerabilder beträgt  $11 \mu\text{m px}^{-1}$  bis  $14 \mu\text{m px}^{-1}$ . Bilder werden mit einer Frequenz von 50 Hz bis 300 000 Hz aufgezeichnet. Die optische Achse des seitlichen Objektivs steht dabei nahezu senkrecht zur Zeichnungsebene von Abbildung 3.5. Beide Kameras zeichnen vor und während der Experimente Graustufenbilder mit einer Farbtiefe von 8 bit im Ringspeicherbetrieb auf.

Um ein Aufsättigen der Versuchszelle mit verdunstendem Lösungsmittel zu vermeiden, wird die Versuchszelle vor und während der Experimente mit einem Normvolumenstrom von  $\dot{V}_N = 0,5 \text{ L s}^{-1}$  Stickstoff (99,999 %) gespült.

Für den Start eines Experiments wird ein Lösungsmitteltropfen (a) am Ende einer Vollmetallkapillare mit einem Außendurchmesser von  $500 \mu\text{m}$  (b) erzeugt und weiter mit Lösungsmittel beschickt. Dabei geschieht das Hinzuführen von Lösungsmittel in den Tropfen mittels einer Mikrometerschraube, die an einer mit Lösungsmittel gefüllten Glasspritze befestigt ist und deren Kolben verschiebt.

Je nach eingestellter Distanz  $D_K$  zwischen Kapillare und dem untersuchten Substrat (c) können zwei unterschiedliche Experimente durchgeführt werden. Ist  $D_K$  hinreichend groß, fällt ein schwerer Tropfen von  $V_0 = 9,5 \mu\text{L} \pm 0,5 \mu\text{L}$  auf das Substrat hinab und startet somit eine Benetzung des Substrates. Ansonsten spannt der, noch an der Kapillare haftende, Tropfen letztlich die gesamte Distanz zwischen Kapillare und Substrat, sodass eine Benetzung durch sanfte Deposition in Gang gesetzt wird, während welcher der Tropfen von der Kapillare getrennt wird. Dabei wird durch die geringe Oberflächenenergie der PTFE-Ummantelung vermieden, dass Versuchsfluid an der Kanüle emporwandert. Stattdessen sammelt sich das dispensierte Lösungsmittel vollständig als hängender Tropfen unterhalb der Kanüle. Somit definiert der eingestellte Abstand zwischen Kapillare und Substrat bei dieser Art von Experiment auch den initialen Tropfendurchmesser  $D_K \approx 2R$ , sodass es möglich ist, Experimente mit Tropfendurchmessern  $2R \geq 1,2 \text{ mm}$  durchzuführen. Bei weiterer Verringerung des Abstands zwischen Kanüle und Substratoberfläche löst sich der Tropfen während der Benetzung nicht mehr von der Kanüle ab, sodass die Benetzung von



---

der Kanüle stark beeinflusst würden und eine freie Verdunstung der Tropfen nicht möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Abstand für die sanfte Deposition zu  $D_K = 1,2 \text{ mm}$  eingestellt, was einem initialen Tropfenvolumen von  $V_0 \approx 1 \text{ }\mu\text{L}$  entspricht.

Sobald ein Experiment beendet ist, wird ein Handauslöser betätigt, woraufhin die Datenaufnahme der Kameras beendet wird. Um das Innenvolumen der Versuchszelle und der angeschlossenen Flansche  $V_{\text{innen}} = 1,8 \text{ L}$  bei einer Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  mit Toluoldampf zu sättigen, genügt es eine Lösungsmittelmasse von  $M_{\text{TOL,sat}} = 6,14 \text{ mg}$  zu verdunsten, was sieben Tropfen des für die Versuche charakteristischen Volumens von  $1 \text{ }\mu\text{L}$  entspricht. Eine Aufsättigung der Atmosphäre würde zu einer Verlangsamung der Verdunstungsrate der Lösungsmitteltropfen führen. Außerdem würden vermehrt Lösungsmittelmoleküle an unbenetzter Polymeroberfläche kondensieren, was zu einer Veränderung der Substratoberfläche führen würde. Alle Versuche werden im Temperaturbereich  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, sodass Toluol für alle Experimente ein gutes Lösungsmittel oberhalb der  $\Theta$ -Temperatur darstellt und kein starker Einfluss der Temperaturvariation auf die Stoffwerte der Polymerlösung existiert.

Jedes, wie hier dargestellt durchgeführte, Experiment verursacht einen Migrationsprozess des Substratpolymers in den Lösungsmitteltropfen hinein. Zusammen mit weiteren physikalischen Phänomenen, die in Kapitel 2 dargestellt sind, führt dies zu einer Oberflächenveränderung. Zur Untersuchung der Oberflächenveränderung werden die Substratoberflächen von erfolgreich durchgeführten Experimenten mithilfe des Konfokalprofilometers als 3D-Daten aufgezeichnet und für eine in Unterabschnitt 3.3.2 erläuterte Charakterisierung gespeichert. In Abbildung 3.6 ist eine Darstellung einer so aufgenommenen Oberfläche gegeben. Die laterale Auflösung der erzeugten Bilder beträgt  $1,36 \text{ }\mu\text{m} \times 1,35 \text{ }\mu\text{m}$ , die Auflösung in Höhenrichtung ist  $< 10 \text{ nm}$ .

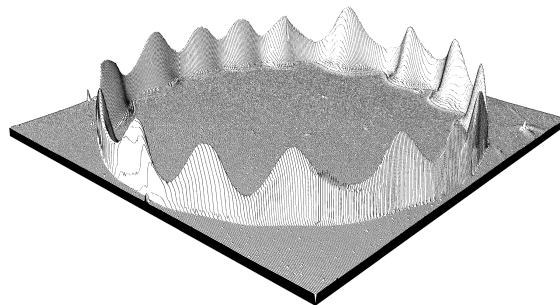


Abbildung 3.6: Nicht maßstabstreue Beispieldarstellung einer mit Konfokalprofilometer aufgenommenen Substratoberfläche nach erfolgter Lösemittelverdunstung

---

Zusätzlich zu den Experimenten auf den in Tabelle 3.1, Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3 zusammengefassten Substraten werden Benetzungsexperimente mittels sanfter Deposition auf bloßen Natron-Kalk-Gläsern, den Grundsubstraten der untersuchten Polymerbeschichtungen, durchgeführt.

### 3.3 Datenauswertung

Um Ergebnisse aus den zuvor dargestellten Versuchen abzuleiten, müssen die gewonnenen Rohdaten zunächst aufbereitet und ausgewertet werden. Die entsprechenden Methoden für die Auswertung der Kamerabilder, wie sie während der Benetzungs- und Verdunstungsversuche gesammelt werden, ist in Unterabschnitt 3.3.1 dargestellt. Eine Erläuterung zum Vorgehen bei den vorliegenden 3D-Messdaten zur Charakterisierung der Oberflächenveränderung folgt in Unterabschnitt 3.3.2.

#### 3.3.1 Kinetik von Tropfenausbreitung und -verdunstung

Für die Identifikation relevanter geometrischer Größen werden Rohbilder mittels (semi-)automatischer Matlab-Routinen zunächst auf die Bereiche zugeschnitten, in denen der Lösemitteltropfen zu erkennen ist, im Kontrast gespreizt und binarisiert. Falls erforderlich, werden die Bilder in Zwischenschritten nachträglich stabilisiert, sodass kleine Schwingungen des Laborbodens und die einhergehende Verschiebung des optischen Bilds auf dem Kamerasensor kompensiert werden. Bei der Auswertung der von oben aufgenommenen Bilder wird zusätzlich von jedem Bild des untersuchten Experiments ein Hintergrundbild subtrahiert, sodass nur der voranschreitende Lösungsmitteltropfen auf den bearbeiteten Bildern verbleibt. Anhand der Binärbilder werden Kontaktradien, -winkel, Tropfenhöhen und verwandte Größen wie Kontaktliniengeschwindigkeit und Tropfenvolumen ermittelt. Kontaktradien  $r$  werden sowohl mittels Aufnahmen der oberen als auch seitlichen Kamera ausgewertet. Die Kontaktradienauswertung von der Seite geschieht anhand der Suche nach *true*-Werten in den binarisierten Bildern entlang eines zuvor definierten Benetzungshorizonts. Bei der Auswertung von oben bedingten schlechtere Beleuchtungsverhältnisse eine reduzierte Automatisierung der Auswertung. Für diese ergibt sich ein Kontaktradius durch Anpassung eines Kreises durch drei, vom Benutzer für jedes Einzelbild identifizierte, Punkte entlang der Dreiphasenkontaktlinie.

Kontaktwinkel  $\theta$  können nur bei Betrachtung der seitlichen Perspektive abgeleitet werden. Je nach betrachteter Phase der Benetzung bzw. Verdunstung kommen dafür zwei unter-

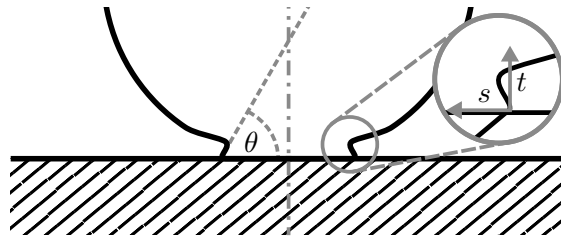


Abbildung 3.7: Schaubild zu frühen Zeiten der Benetzung

schiedliche Verfahren zur Anwendung. Für die frühen Phasen der Benetzung, in denen die Tropfenkontur noch von starken Oberflächenkrümmungen gezeichnet ist und nicht als Kreis angenähert beschrieben werden kann, wird der Kontaktwinkel als Schnittwinkel zwischen Benetzungshorizont und der angenäherten Tangente der Flüssigphasengrenze im Schnittpunkt mit dem Benetzungshorizont berechnet. Auf der linken Seite von Abbildung 3.7 ist die zu Beginn der Benetzung vorliegende Tropfensilhouette skizziert. Aufgrund der endlichen Auflösung und der Binarisierung der Bilder kann es dabei vorkommen, dass die Steigung der konstruierten Sekante und damit der berechnete Kontaktwinkel von Bild zu Bild schwankt. Die Präzision der Kontaktwinkelmessung wird dadurch eingeschränkt. Der so verursachte maximale Diskretisierungsfehler  $d\theta_{\max}$  kann mit den in Abbildung 3.7 eingeführten Koordinaten abgeschätzt werden, indem für die Bestimmungsgleichung

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{t}{s} \right), \quad (3.2)$$

mit den Koordinaten gemäß Tabelle 3.4, ihr Differential

$$d\theta = \frac{\partial\theta}{\partial t} dt + \frac{\partial\theta}{\partial s} ds = \frac{s dt - t ds}{s^2 + t^2} \quad (3.3)$$

gebildet wird. Die Differentiale  $dt$  und  $ds$  liegen aufgrund der genannten Fehler jeweils im Intervall  $\{d_i \in \mathbb{R} \mid -1 \leq d_i \leq 1\}$ . In Tabelle 3.4 ist eine Auflistung der Differentiale  $d\theta_{i,j}$  für  $d_i = -1 \text{ px} \vee 0 \text{ px} \vee 1 \text{ px}$  gegeben. Die Entfernung zwischen dem Dreiphasenkontaktpunkt und der zu detektierenden Phasengrenze ist dort zu  $s = 4 \text{ px}$  gewählt, da mit diesem Wert für das im Rahmen dieser Arbeit generierte Bildmaterial besonders stabil Messergebnisse generiert werden. Aus Abbildung 3.8 ist ersichtlich, dass die Kombinationen  $dt = 1 \text{ px}, ds = -1 \text{ px}$  und  $dt = -1 \text{ px}, ds = 1 \text{ px}$  für jeden Ist-Kontaktwinkel in den betraglich größten Differentialen  $|d\theta_{i,j}|$  resultieren. Sie weisen bei einem Ist-Kontaktwinkel von  $22,5^\circ$  ihr Maximum auf und betragen dort  $d\theta_{\max} = 17,2^\circ$ . Unter

Tabelle 3.4: Differentiale der Gleichung 3.2 in Abhängigkeit der Phasengrenzhöhe  $t$  bei einem typischen Abstand zum Dreiphasenkontaktpunkt  $s = 4 \text{ px}$  für alle Kombinationen der auftretenden Binärisierungsfehler

$\begin{matrix} dt \\ \backslash ds \end{matrix}$	-1 px	0 px	1 px
-1 px	$\frac{t-4}{16+t^2}$	$\frac{t}{16+t^2}$	$\frac{t+4}{16+t^2}$
0 px	$\frac{-4}{16+t^2}$	0	$\frac{4}{16+t^2}$
1 px	$\frac{-t-4}{16+t^2}$	$\frac{-t}{16+t^2}$	$\frac{-t+4}{16+t^2}$

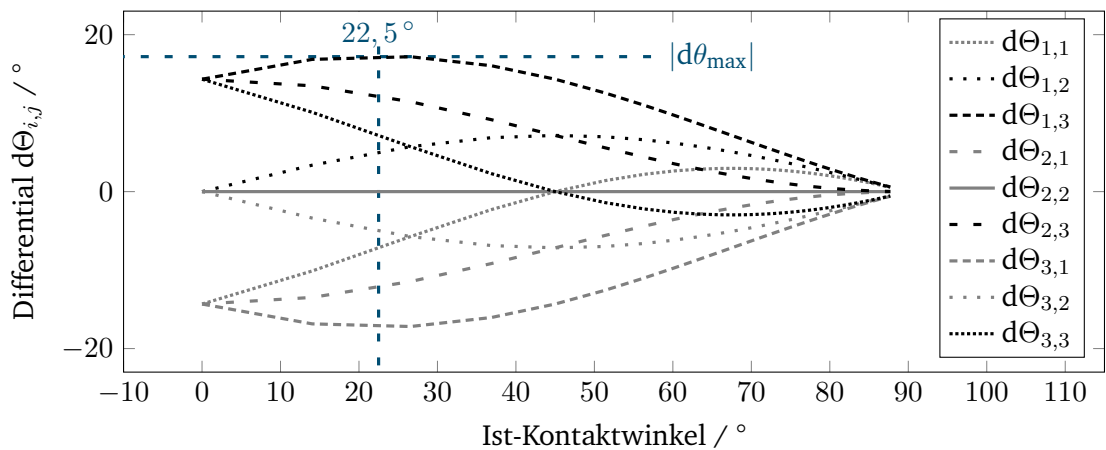
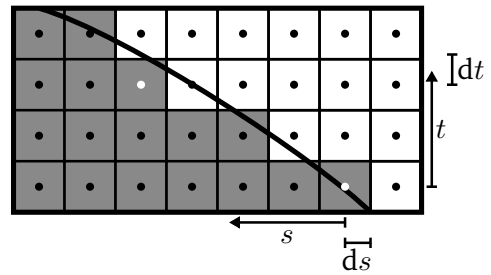


Abbildung 3.8: Werte der in Tabelle 3.4 dargestellten Differentiale in Abhängigkeit des Ist-Kontaktwinkels, wobei die Indizes  $d\Theta_{i,j}$  gerade den Zeilen und Spalten in ebendieser Tabelle entsprechen

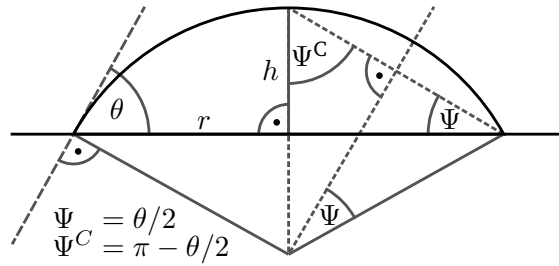


Abbildung 3.9: Winkel an einem Kreissegment

der Annahme, dass jede Kombination aus  $dt$  und  $ds$  gleich häufig bei der Ermittlung der Kontaktwinkel auftritt, ist der arithmetische Mittelwert  $\bar{\theta} = \frac{1}{N} \sum_k \theta_k$  aufgrund der symmetrischen Verteilung von  $d\theta_{i,j}$  gemäß Abbildung 3.8 eine erwartungstreue Schätzfunktion des Ist-Kontaktwinkels. Für Experimente, bei denen ein starkes Rauschen des gemessenen Kontaktwinkels auftritt, ist demnach eine Mittelung über mehrere Messungen gerechtfertigt. Der Standardfehler eines arithmetischen Mittelwerts beträgt  $\sigma(\bar{\theta}) = \frac{\sigma(\theta)}{\sqrt{N}}$ . Für einen Standardfehler  $\sigma(\bar{\theta}) \leq 1^\circ$  bedarf es also bei einer konservativen Abschätzung  $\sigma(\theta) = d\theta_{\max}$  einen benötigten Stichprobenumfang von  $N = 296$ . Eine derart große Wiederholungsanzahl einzelner Messungen kann im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des immens hohen experimentellen Aufwands nicht geleistet werden. Stattdessen werden ausreichend hohe Bildaufnahmezeiten, also kleine Zeiten  $d\tau$  zwischen Einzelaufnahmen, während der Experimente gewählt, sodass  $\frac{\partial\theta}{\partial\tau} d\tau$  hinreichend klein ist. Mittels eines gleitenden Mittelwerts  $\tilde{\theta}(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{\Delta\tau=-N/2}^{N/2} \theta(\tau + \Delta\tau)$  der Fensterweite  $N$  kann so eine gute Schätzung des Ist-Kontaktwinkels für ein Einzelexperiment erreicht werden. Dieses Verfahren findet im Rahmen dieser Arbeit Anwendung bei der in Unterabschnitt 4.2.1 definierten initialen Benetzungsphase, also für zeitlich hoch aufgelöste Aufnahmen der ersten 10 ms nach Benetzungsstart. Für die darauf folgenden späten Phasen der Benetzung und Verdunstung wird auf diese Vorgehensweise verzichtet. Dort stellt sich wegen des geringen Tropfenvolumens eine Grenzfläche von Kugelsegmentform zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ein. Für diesen Fall kann der Kontaktwinkel bestimmt werden, indem ein Kreissegment gefittet und dessen Schnittwinkel mit der Benetzungsgerade errechnet wird. Die Bestimmungsgleichung lautet in diesem Fall

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left( \frac{h}{r} \right) \quad (3.4)$$

mit der Tropfenhöhe  $h$  und dem Kontaktradius  $r$ , wie sie aus Abbildung 3.9 ersichtlich werden. Beide Größen werden automatisiert für jedes Bild ermittelt. Für  $r$  erfolgt dies wie

bereits für Gleichung 3.2 beschrieben. Zur Identifikation von  $h$  wird in entlang der Symmetrieachse des Tropfens, die aus der Mittelsenkrechten der Verbindungsgeraden zwischen linker und rechter Kontaktlinienposition hervorgeht, der Scheitelpunkt des Tropfens ermittelt. Aufgrund der Ähnlichkeit zu Gleichung 3.2 können die Differentiale analog gebildet werden. Die Kontaktradien für die späte Phase liegen in der Größenordnung  $r = 100$  px. Damit stellt sich für den Ist-Kontaktwinkel von  $22,5^\circ$  der größte anzunehmende Fehler  $d\theta_{\max} = 1,38^\circ$  ein. Dieser Wert ist wesentlich geringer als derjenige, der sich durch das oben dargestellte Tangenten-Fitting ergibt. Für die Kontaktwinkelauswertung der späten Phase wird daher auf die zweite Methode zurückgegriffen. Kontaktliniengeschwindigkeiten werden gemäß

$$U = \frac{r_1 - r_0}{\tau_1 - \tau_0} \quad (3.5)$$

mit dem aktuellen Zeitschritt  $\tau_1$ , dem vorherigen Zeitschritt  $\tau_0$  und den zugehörigen Kontaktradien  $r_1 = r(\tau_1)$  bzw.  $r_0 = r(\tau_0)$  berechnet. Das Differential der errechneten Geschwindigkeit ist demnach

$$dU = U \left( \frac{dr_1 - dr_0}{r_1 - r_0} - \frac{d\tau_0 - d\tau_1}{\tau_1 - \tau_0} \right). \quad (3.6)$$

Auffällig ist, dass eine Erhöhung der zeitlichen Auflösung zu höheren absoluten Fehlern bei gleicher räumlicher Auflösung führt. Mit höher zeitlicher Auflösung sinken  $\tau_1 - \tau_0$  und die zwischen zwei aufeinander folgenden Bilder abgewanderte Strecke der Kontaktlinie auf dem Sensor  $r_1 - r_0$ . Bei gleichbleibenden Diskretisierungsfehler  $dr_i$  nimmt  $dU$  also zu. In der Praxis ist der zweite Term in der Klammer von Gleichung 3.6 aufgrund der stabilen Aufnahmezeit der Kameras zu vernachlässigen. In Abbildung 3.10 ist ein beispielhafter Verlauf  $r(\tau)$  und ein direkt mittels Gleichung 3.5 erzeugter zugehöriger Verlauf der Kontaktliniengeschwindigkeit  $U(\tau)$  skizziert. Es ist ersichtlich, dass für eine realitätsnahe Berechnung  $\bar{U}(\tau)$  zusätzlich ein Filter, wie ein gleitender Mittelwert, verwendet werden muss. Um das in Abbildung 3.10(a) ersichtliche Rauschen zu unterdrücken und keine Informationen zu verschmieren, müsste die Fensterweite des Mittelwerts mit sinkender Geschwindigkeit steigen. Da die Kontaktliniengeschwindigkeit a priori nicht bekannt ist, wird dieses Verfahren verworfen. Stattdessen wird im Rahmen dieser Arbeit zunächst ein stetig differenzierbarer Verlauf  $\tilde{r}(\tau)$  anhand der in Kapitel 4 dargestellten Modellgleichungen (siehe Abbildung 3.10(b)) erstellt. Die Kontaktliniengeschwindigkeit ergibt sich dann zu  $U(\tau) = \frac{\partial \tilde{r}}{\partial \tau}$ . Die Abweichung der ermittelten Geschwindigkeit von der Ist-Geschwindigkeit ist dann von der Güte des Kontaktradiusverlaufs  $\tilde{r}$  geprägt.

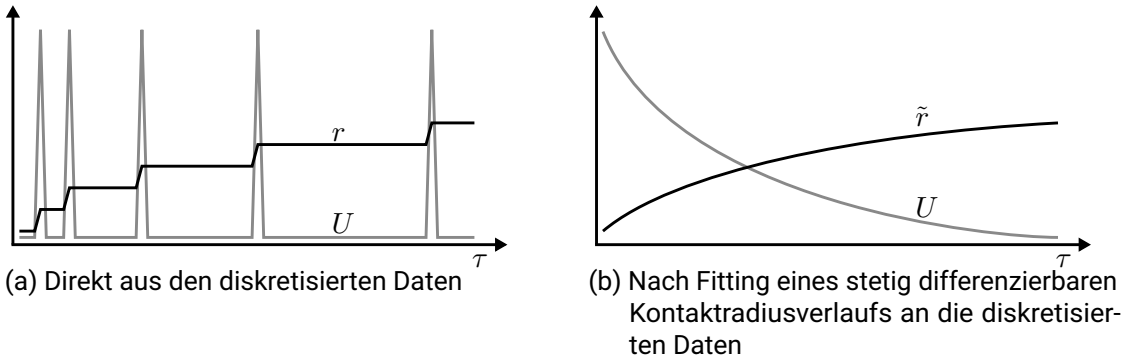


Abbildung 3.10: Ermittlung der Kontaktliniengeschwindigkeit

### 3.3.2 Charakteristiken nach erfolgter Verdunstung

Unebenheiten des Messtischs oder Staubpartikel zwischen Messtisch und Substratunterseite können zu einer Schräglage des Substrates während der Vermessung am externen Konfokalmikroskop führen. Die dadurch erzeugten linearen Abweichungen in der ermittelten Oberfläche der restrukturierten Polymersubstrate entlang der Koordinatenachsen liegen im Mikrometerbereich. Die Höhen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturen liegen ebenfalls in diesem Längenbereich. Die Aufnahmen der Substratoberfläche nach erfolgter Lösungsmittelverdunstung müssen vor der weiteren Verwendung daher zunächst ausgerichtet werden. Dies geschieht durch die Konstruktion einer Ausgleichsebene

$$\vec{E} = \vec{P}_1 + s (\vec{P}_2 - \vec{P}_1) + t (\vec{P}_3 - \vec{P}_1) \quad (3.7)$$

mittels drei Punkten  $\vec{P}_i$ , die auf dem unbenetzten Bereich des ebenen Substrates liegen. Die ausgerichtete Substrathöhe

$$\vec{H}_\perp = \vec{H} - \vec{E} \quad (3.8)$$

ergibt sich aus der Differenz zwischen gemessener Höhe  $\vec{H}$  und der Ausgleichsebene. Anschließend wird  $\vec{H}_\perp$  um den Minimalwert entlang der Höhenrichtung verschoben, sodass für alle lateralen Koordinaten  $x, y$  gilt  $h(x, y) > 0$ .

Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, beträgt die laterale Auflösung der Bilder  $1,36 \mu\text{m} \times 1,35 \mu\text{m}$ , die Auflösung in Höhenrichtung ist  $< 10 \text{ nm}$ .

Zentral in der Beobachtung der Auswirkungen von Lösungsmitteltropfen aus löslichen Polymeroberflächen sind, wie in Unterabschnitt 2.3.2 und Abbildung 3.6 dargestellt, ringförmige Ablagerungen. Um diese zu beurteilen, müssen sie zunächst im Bild gefunden werden. Dazu wird auf einen etablierten Algorithmus [102] zurückgegriffen. Dessen

---

Implementation in ImageJ [92] von [114] liefert die lateralen Koordinaten der Strukturen in sub-pixel Auflösung, die genutzt werden, um für die Bewertung der nach der Tropfenverdunstung vorliegenden Strukturen mittlere Durchmesser (gemäß kleinster Fehlerquadrate) abzuleiten. Außerdem können die lateralen Koordinaten genutzt werden, um die Höheninformationen der Strukturen aus den aufgenommenen Bilder abzulesen.



---

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Die Ausbreitung von Lösungsmitteln auf löslichen Polymeren, wie auch die Veränderung der einhergehenden Oberflächentopographie, ist abhängig von der eingesetzten molaren Masse des Polymers, der (Beschichtungs-)Dicke des Substrats und von der Oberflächenrauheit bzw. -struktur des Substrats.

Indem im Folgenden die Einflüsse dieser Größen quantifiziert werden, wird die erste der in Abschnitt 2.5 formulierten Forschungsfragen („*Welche technologischen Parameter beeinflussen in welchem Maße Benetzung (und angegliederte Prozesse)?*“) beantwortet.

Aus dieser Betrachtung ergeben sich klare Grenzen zwischen einzelnen Phasen der Benetzung und Verdunstung, sodass zur Beantwortung der zweiten Forschungsfrage „[...] *der komplette Benetzungsprozess - von Kontakt bis vollständiger Verdunstung - qualitativ und quantitativ beschrieben werden kann*“.

In Abschnitt 4.2 werden Erkenntnisse hinsichtlich der statischen und dynamischen Benetzung von Toluoltropfen auf Polystyrolsubstraten vorgestellt. Abschnitt 4.3 beinhaltet die Erkenntnisse bezüglich der Topographieänderung der Polymersubstrate nach erfolgter Verdunstung von Lösungsmitteltropfen.

In beiden Abschnitten wird zur Beantwortung der dritten hier adressierten Forschungsfrage darauf eingegangen, „[...] *welche physikalischen Prozesse während der Benetzung hauptsächlich wirken*“.

Zur Charakterisierung der für die Beschichtungen genutzten Grundsubstrate und die Validierung der Messmethoden werden in Abschnitt 4.1 jedoch zunächst knapp Ergebnisse zur Benetzung auf Glassubstraten dargestellt.

### 4.1 Ausbreitung von Lösungsmitteltropfen auf inerten Glassubstraten

Die Benetzung von inerten Substraten durch Newtonsche Flüssigkeiten ist ausführlich untersucht und in der Literatur beschrieben [12, 33]. Da nach (und potentiell während) der Ausbreitung des Lösungsmitteltropfens die Flüssigkeit in direkten Kontakt mit dem

gläsernen Grundsubstrat kommt, werden hier die Benetzungseigenschaften des Grundsubstrates charakterisiert.

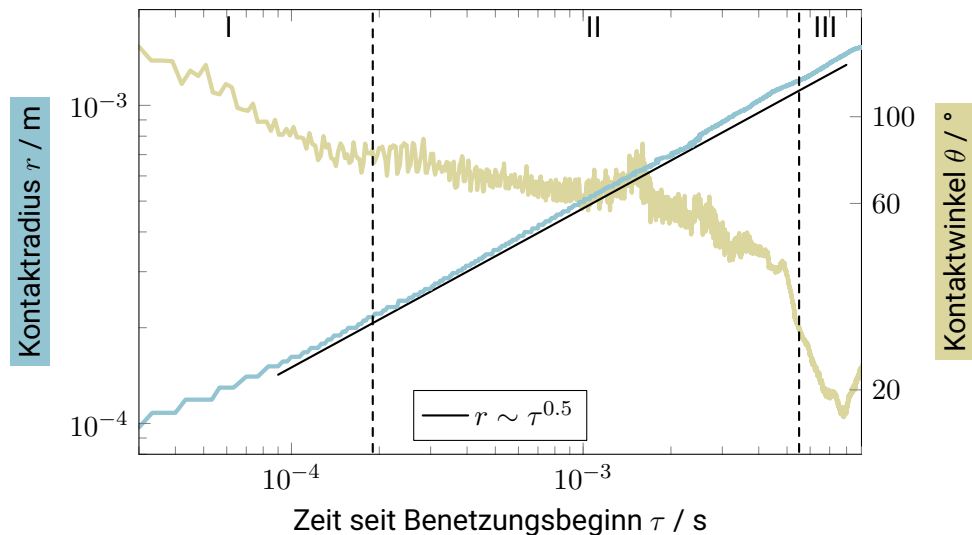


Abbildung 4.1: Ausbreitung von Toluoltropfen auf Glassubstraten in doppelt logarithmischer Darstellung

In Abbildung 4.1 ist die Ausbreitung von Toluoltropfen in doppelt logarithmischer Darstellung gezeigt. Der dargestellte Zeitraum reicht von  $30 \mu\text{s}$  bis zum Ende der von [8] beschriebenen initialen Benetzungsphase ( $\approx 10 \text{ ms}$ ). Die Einteilung in die Phasen I bis III ist dabei vorwiegend für den Vergleich zu den später behandelten Ergebnissen zu löslichen Beschichtungen interessant.

Kontaktradius und, für separate Zeitabschnitte, Kontaktwinkel sind angenähert als Geraden zu erkennen, was zeitlichen Entwicklung gemäß Potenzgesetzen entspricht. Für den Kontaktradius ist zum Vergleich in schwarz ein Verlauf gegeben, der einer Ausbreitung gemäß  $r \sim \tau^{0.5}$  entspricht und das Verhalten widerspiegelt, wie es beim Vorliegen vollständiger Benetzung erwartet wird [8, 10]. Die Messung bestätigt somit eine erwartungstreue Ausbreitung von Toluol auf den hier verwendeten Glassubstraten und eine Eignung der gewählten Auswerteverfahren.

In Abbildung 4.2 sind die ermittelten dynamischen Kontaktwinkel des Experiments über der Kapillarzahl aufgetragen. Da während der Benetzungsexperimente die Kontaktlinien-

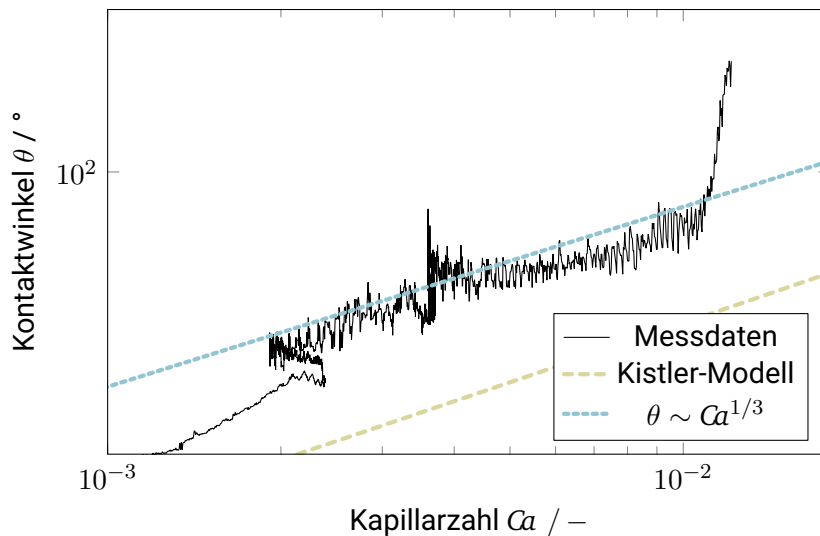


Abbildung 4.2: Gegenüberstellung von Kontaktwinkel und Kontaktliniengeschwindigkeit bzw. Kapillarzahl für unbeschichtete Basissubstrate

geschwindigkeit, und damit auch die Kapillarzahl, kontinuierlich bis zum Benetzungsende abnimmt, liest sich das Diagramm von links nach rechts antichronologisch.

Im Kurvenverlauf sind drei Abschnitte zu erkennen. Lange Zeit nach der Benetzung, und damit für geringe  $Ca < 2 \cdot 10^{-3}$ , sinkt der Kontaktwinkel mit sinkender Kapillarzahl. Im doppelt logarithmischen Diagramm ist eine Gerade zu erkennen. Darauf folgend schließt sich für mäßige Kapillarzahlen  $2 \cdot 10^{-3} \leq Ca \leq 10^{-2}$  ein ebenfalls gerader Verlauf mit verringerter Steigung an. In der frühen Phase der Benetzung ( $Ca > 10^{-2}$ ) ist ein steiler Anstieg des Kontaktwinkels zu erkennen.

Die Abweichungen zu dem Modell nach Kistler sind erwartbar. Dieses leitet sich unter der Annahme einer konstanten Ausbreitungsgeschwindigkeit ohne Beschleunigung der Kontaktlinienbewegung ab und ist nur für kleine Winkel gültig. Ebenso beeinflusst die Verdunstung des volatilen Lösungsmittels den sich einstellenden Kontaktwinkel [46]. Größere Verdunstungsströme führen zu höheren Kontaktwinkeln und damit zu einer Abweichung vom Kistler-Modell.

Insbesondere die mittlere Phase zeigte eine Abhängigkeit  $\theta \sim Ca^{1/3}$ , die dem Hoffman-Voinov-Tanner-Gesetz entspricht und damit weiterhin die erwartungstreue Ausbreitung von Toluol auf dem inerten Grundsubstrat bestätigt.

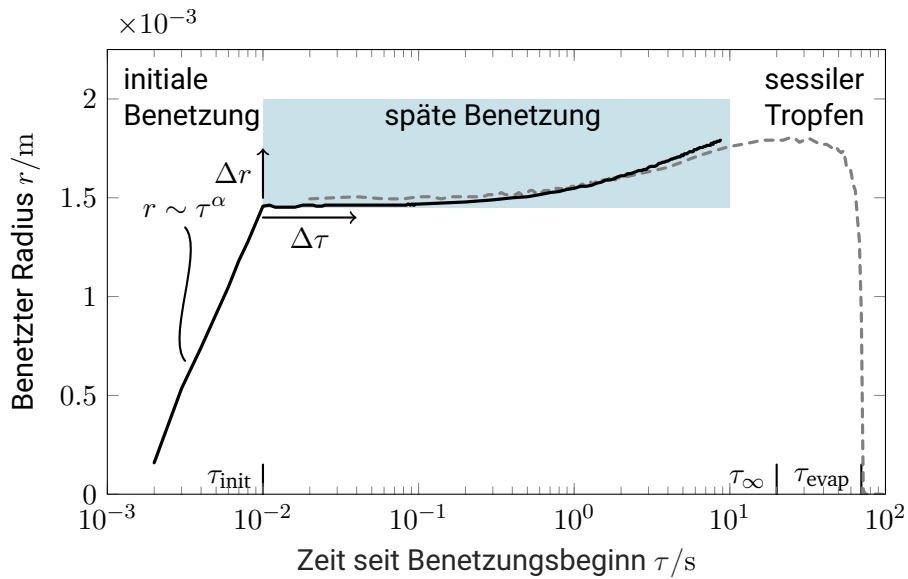
---

## 4.2 Ausbreitung von Lösungsmitteltropfen auf löslichen Oberflächen

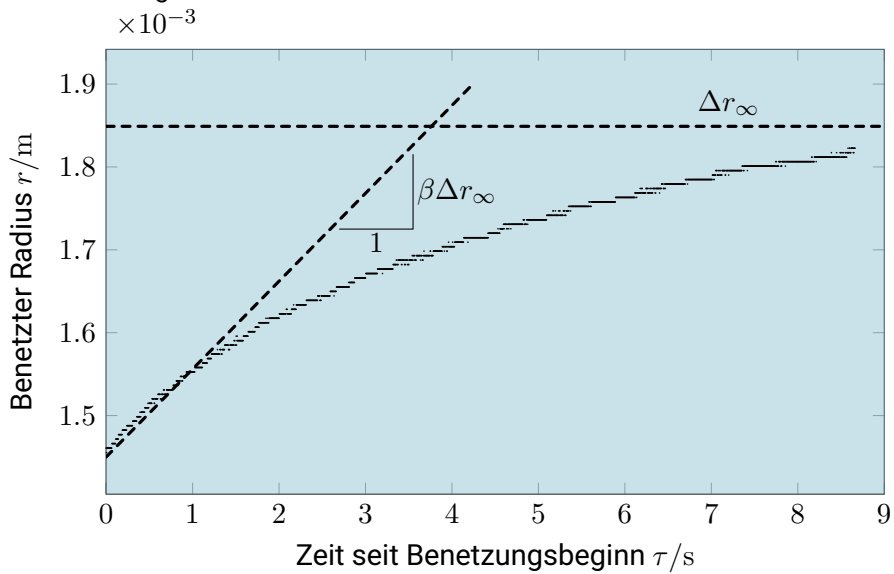
Um die Benetzung löslicher Polymeroberflächen zu charakterisieren, werden Kontaktwinkel, -radius und -geschwindigkeit wie in Abschnitt 3.3 dargestellt ausgewertet. Dabei werden die Auswertungszeiträume auf die zu betrachtende Phase der Benetzung angepasst. Sie reichen etwa von den ersten Millisekunden nach Substratkontakt für die schnelle frühe Benetzungsphase über etwa 10 s für die komplette Zeit vor dem Erliegen der Kontaktlinienbewegung bis etwa 100 s und damit zur erfolgten Verdunstung des volatilen Lösungsmittels. Es werden sowohl Experimente auf dünnen, glatten Beschichtungen, als auch auf dicken, rauen bzw. strukturierten Vollsubstraten durchgeführt, sodass die maßgeblichen Parameter zur Benetzung auf glatten und technischen Oberflächen identifiziert werden können. Unterabschnitt 4.2.1 widmet sich den Vorgängen auf dünnen Beschichtungen. Unterabschnitt 4.2.2 beinhaltet sowohl Ergebnisse für isotrop strukturierte (raue) Substrate, als auch Ergebnisse für anisotrop strukturierte Substrate, wie sie in Unterabschnitt 3.1.2 geschildert sind.

### 4.2.1 Ausbreitung auf dünnen, glatten Beschichtungen

In Abbildung 4.3(a) ist die zeitliche Entwicklung des Kontaktradius von Toluoltropfen auf Polystyrolbeschichtungen von  $320 \text{ kg mol}^{-1}$  und einer Dicke  $t_0 = 600 \text{ nm}$  für den Fall einer sanften Deposition ohne anfängliche Geschwindigkeit in einfach logarithmischer Darstellung gezeigt. Die durchgezogene schwarze Linie und die gestrichelte graue Linie repräsentieren zwei charakteristische Messungen, die mit unterschiedlichen zeitlichen Auflösungen bei ansonsten gleichen Versuchsparametern durchgeführt wurden. Abbildung 4.3(b) zeigt die Entwicklung des Kontaktradius von  $\tau \approx 10 \text{ ms}$  bis  $\tau \approx 10 \text{ s}$  in linearer Darstellung. Die gestrichelten schwarzen Linien veranschaulichen die anfängliche Benetzungsgeschwindigkeiten zu Beginn der späten Benetzung und den (modellierten) finalen Benetzungsradius. Sie werden in Unterabschnitt 4.2.1 detailliert diskutiert. Es ist ersichtlich, dass sich die Ausbreitung von Toluoltropfen auf diesen dünnen Polystyrolbeschichtungen in zwei qualitativ klar abgrenzbaren Phasen vollstreckt. Der Tropfenradius  $r(\tau)$  nimmt nach erfolgtem Kontakt des Tropfens auf dem Substrat zunächst schnell mit der Zeit  $\tau$  zu. Nach einer Zeit  $\tau_{\text{init}} \approx 10 \text{ ms}$  nimmt die Kontaktliniengeschwindigkeit stark ab. Die Kontaktlinie schreitet dann nur noch langsam um den zusätzlichen Betrag  $\Delta r$  ( $\Delta\tau$ ) voran bis sie nach  $\tau_{\infty} \approx 10 \text{ s}$  den maximalen Radius  $r_{\infty}$  (bzw. maximalen zusätzlichen Radius  $\Delta r_{\infty}$ ) erreicht hat. Mit diesem Kontaktradius verharrt der Tropfen auf dem Substrat bis er nach  $\tau_{\text{evap}} \approx 100 \text{ s}$  vollständig verdunstet ist. Auf etwa 10 % der Substrate wird



(a) Benetzungsradius über die komplette Zeit von Deposition bis Verdunstungsende in logarithmischer Darstellung



(b) Benetzungsradius in der späten Benetzungsphase in linearer Darstellung

Abbildung 4.3: Benetzungsradius eines Toluoltropfens auf einer 600 nm dicken PS-Beschichtung von  $320 \text{ kg mol}^{-1}$

---

einige Sekunden vor Abschluss der Verdunstung (wie in Abbildung 4.3(a) gezeigt) ein sprunghafter Abfall des Kontaktradius infolge eines Ablösen der Kontaktlinie vom Ort der maximalen Ausbreitung beobachtet. Innerhalb dieser Fälle kommt es bei etwa 50 % der Experimente zum Haftgleiteneffekt (engl.: stick-slip) der Kontaktlinie, bevor der Tropfen vollständig verdunstet ist. Im Folgenden werden sowohl die initiale, als auch die späte Benetzungsphase voneinander getrennt betrachtet.

### Initiale Phase der Benetzung

Die erste, schnelle Phase der Ausbreitung lässt sich in guter Näherung mittels des von [10] vorgeschlagenen und in Kapitel 2 nach Gleichung 2.18 beschriebenen Potenzgesetzes mit dem Ausbreitungsfaktor  $C$  und dem Ausbreitungsexponenten  $\alpha$  für einen ursprünglichen Tropfendurchmesser  $R$  beschreiben.

In Abbildung 4.4 sind die beiden charakteristischen Parameter für unterschiedliche Dicken und molare Massen dargestellt, die für Depositionsversuche auf Polystyrolbeschichtungen gemessen wurden.

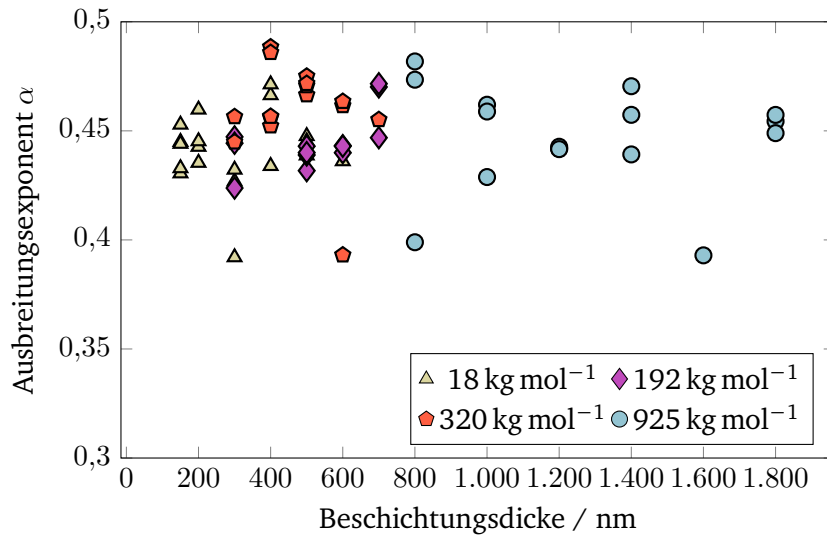
Der Exponent  $\alpha$  zeigt weder von der Dicke noch der molaren Masse der Beschichtungen eine ausgeprägte Abhängigkeit und beträgt im Mittel mit Standardabweichung  $\alpha = 0,45 \pm 0,02$ . Alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Ausbreitungskoeffizienten sind geringer als  $\alpha_{cw} = 0,5$ . Benetzungsexponenten  $\alpha \leq 0,5$  stimmen mit Berichten aus der Literatur für die Benetzung inerter Oberflächen überein [10].

Nach den Beobachtungen von Bird et al. [10] tritt  $\alpha_{cw} = 0,5$  als Grenzfall für Fluid-Substrat-Paarungen auf, die vollständige Benetzung  $\theta_{\infty} = 0^{\circ}$  zeigen.

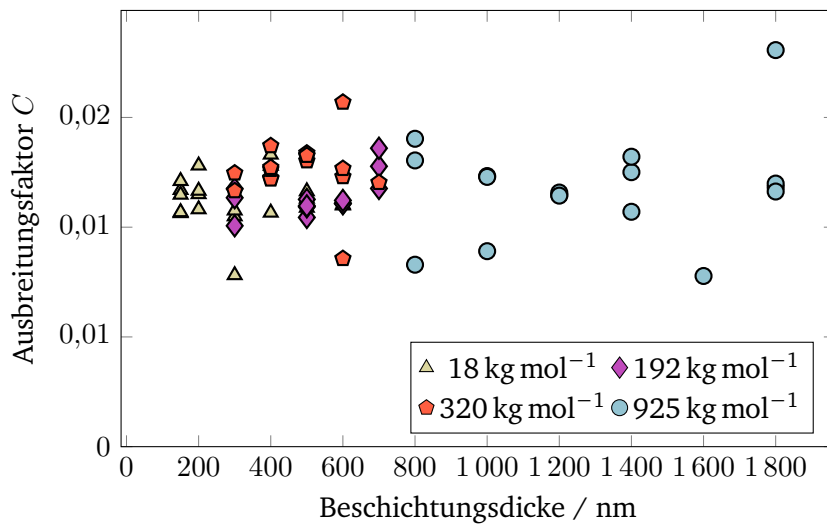
Während den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten auf löslichen Beschichtungen treten hingegen übereinstimmend bis zur erfolgten Verdunstung endliche Kontaktwinkel (vgl. Abbildung 4.6) auf. Die beobachteten Exponenten sind damit im Vergleich zu den Literaturwerten für  $\alpha$  ein Indiz, dass Toluol einen endlichen Kontaktwinkel auf PS einnehmen würde, wenn die Auflösungsprozesse nicht stattfänden (z.B. auf Polymerbürsten).

Dies steht im Widerspruch zu den in Kapitel 2 dargestellten Arbeiten [39, 107], wonach die freie Energie der Solvatisierung eine komplette Benetzung löslicher Substrate begründen sollte.

Endliche Kontaktwinkel für Toluol auf PS sind in der Literatur bereits auf dicken Vollsubstraten beschrieben [75]. Dort werden zwar ebenfalls Exponenten berichtet, die unabhängig von der molaren Masse des Substrats erscheinen, allerdings weichen die von dort dargestellten Benetzungsexponenten von  $0,47 < \alpha < 0,54$  von den hier auf Polystyrolbe-



(a)



(b)

Abbildung 4.4: Ausbreitungsexponent (a) und -faktor (b) während der initialen Ausbreitungsphase

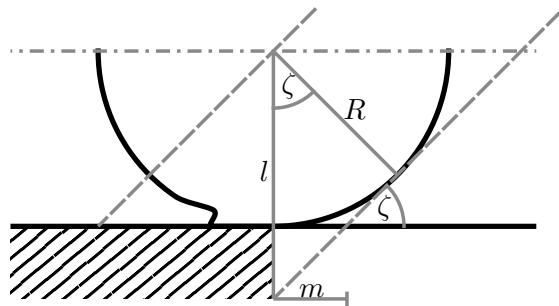


Abbildung 4.5: Aus einer Neigung der optischen Achse resultierende Einschränkung bei der Identifikation der Dreiphasenkontaktlinie in frühen Zeiten der Benetzung

schichtungen gemessenen Ergebnissen ab und übertreffen den theoretischen Grenzfall für vollständige Benetzung (auf inerten Oberflächen)  $\alpha = 0,5$  [10].

Die Unterschiede zwischen den in der Literatur und in dieser Arbeit dargelegten Ergebnisse können anhand einer Fehlerbetrachtung diskutiert werden.

Die Bestimmung von  $\alpha$  ist sehr sensibel gegenüber des Zeitpunkts des Benetzungsstarts. Damit können erhöhte Messfehler durch die endliche Bildfrequenz, wie sie bei der Verwendung von CCD- bzw. CMOS-Sensoren auftritt, und außerdem durch eine Neigung der Kamera zur Substratebene auftreten.

Im ungünstigsten Fall führt die Bildfrequenz  $f_{\text{cam}}$  allein zu einer Fehleinschätzung des Benetzungsbeginns von  $1/f_{\text{cam}}$  s. Für den Fall einer zeitlichen Auflösung von den in [75] genutzten 36 kHz führt dies bei einem Ist-Exponenten von  $\alpha_{\text{ist}} = 0,5$  im Zeitraum 0 ms bis 10 ms und einem Fitting zur Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate zu einer Abweichung im Exponenten von  $\pm 0,018$ . Bei Verbesserung der zeitlichen Auflösung auf die hier typisch verwendeten 300 kHz verringert sich diese Abweichung zu  $\pm 0,004$ . Die zeitliche Auflösung der von [10] genutzten Kamera beträgt 96 kHz.

In Abbildung 4.5 ist eine weitere Fehlerquelle skizziert, die Abweichungen der ermittelten  $\alpha$  verursachen kann. Eine Neigung der optischen Achse um den Winkel  $\zeta$  wird in der Literatur zum Teil bewusst gewählt, um bessere Kontraste in den entstehenden Bildern zu erreichen. Dies führt jedoch dazu, dass der Bereich des Tropfenfußes für kurze Zeiten nach Benetzungsbeginn vom Tropfenbauch verdeckt wird. Der Abstand

$$m = \frac{\frac{1}{\cos(\zeta)} - 1}{\tan(\zeta)} R \quad (4.1)$$



---

von der Symmetrieachse, der sich so der Beobachtung verwehrt, steigt linear mit dem initialen Tropfenradius  $R$  und nahezu linear mit  $\zeta$  an. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Parallelität von optischer Achse zu Substratoberfläche optimiert, indem die gemessene Kontaktfläche zu Benetzungsbeginn iterativ minimiert wurde. Der initiale Tropfendurchmesser  $R$  variiert konstruktionsbedingt zwischen den einzelnen Experimenten. Zwischen den Experimenten wird der Substrathalter ((d) in Abbildung 3.5) einige Grad verdreht, sodass ein nächstes Experiment auf einer unbenetzten Fläche der Beschichtung stattfinden kann. Aufgrund der Fertigungsgenauigkeiten von Substrathalter und Durchführung kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Abstand zwischen Kanüle und Substratoberfläche, und damit der initiale Tropfenradius, bei diesem Verdrehen um  $\Delta R = 0,1$  mm verändert wird. Dadurch ergibt sich gemäß Gleichung 4.1 eine Verschiebung des kleinsten detektierbaren Tropfenfußradius um  $4 \mu\text{m}$ . Weiterhin ist der Ausbreitungsfaktor  $C \sim R^{0,5}$  [8] geringfügig vom initialen Tropfenradius abhängig.

Der Ausbreitungsfaktor  $C$  aus Gleichung 2.18 ist in Abbildung 4.4(a) dargestellt. Auch für diesen Parameter ist keine starke Abhängigkeit von Dicke oder molarer Masse der Beschichtung zu erkennen. Im Mittel beträgt er mit Standardabweichung  $\bar{C} \approx 1,2 \pm 0,16$ . Für Wasser-Glycerin-Mischungen auf inerten Oberflächen zeigen Bird et al. [10], dass  $C$  mit zunehmender Viskosität des Tropfens bzw. zunehmendem statischen Kontaktwinkel sinkt. Unter der Annahme der Übertragbarkeit dieser Erkenntnisse auf das System Toluol-PS weist der Vergleich zu den hier vorliegenden Ergebnissen darauf hin, dass weder Viskosität noch statischer Kontaktwinkel der Lösungsmitteltropfen von molarer Masse und Dicke der Beschichtung in der initialen Ausbreitungsphase abhängen.

Anhand der geschilderten Beobachtungen bezüglich der Parameter  $\alpha$  und  $C$  ist also ersichtlich, dass diese nahezu unabhängig von der molaren Masse und Dicke der Beschichtungen sind. Aufgrund des in Abschnitt 2.4 geschilderten konzentrations- und kettenlängenabhängigen Einflusses von gelöstem Polymer auf die Stoffeigenschaften von Lösungsmittel-Polymergemische (z.B. deren Viskosität) ist somit auszuschließen, dass Lösungsprozesse eine dominante Rolle während der initialen Benetzungsphase in den angebotenen Experimenten spielen. Würden hingegen während der initialen Benetzungsphase bereits Polymermoleküle zu einer Erhöhung der Viskosität ( $\eta \sim \bar{M}_w^{3,1}$  [1]) des Tropfens führen, wäre eine Abnahme von  $C$  mit steigender molarer Masse der Beschichtung zu erwarten [8]. Es ist daher davon auszugehen, dass die Auflösung der Polymerbeschichtung in die flüssige Phase hinein innerhalb  $\tau_{\text{init}}$  noch nicht einsetzt.

Darauf aufbauend zeigen die Ergebnisse, dass eine Änderung von Dicke oder molarer Masse von Polymerbeschichtungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wird, keinen messbaren Einfluss auf die Oberflächenenergie der Substrate hat.

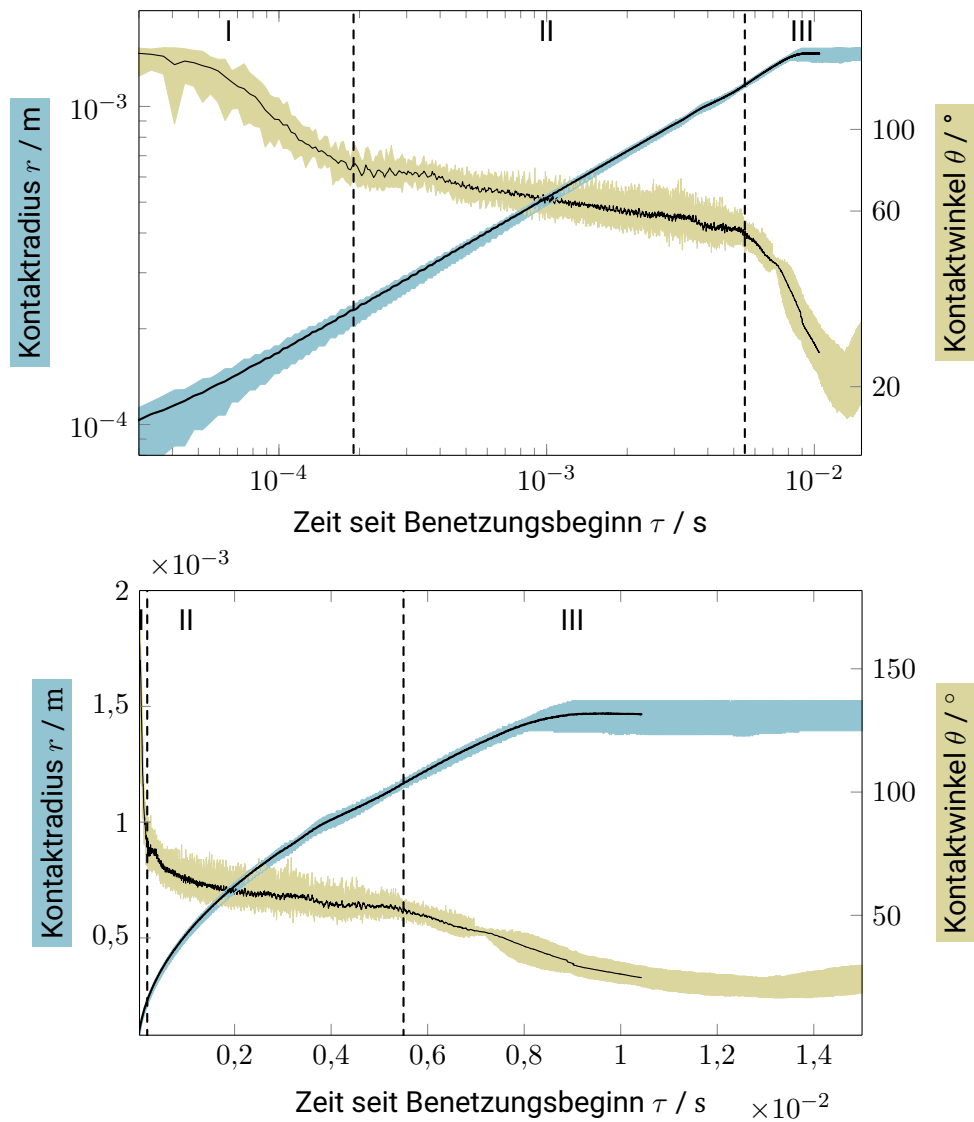


Abbildung 4.6: Relaxation des Kontaktwinkels während der initialen Benetzungsphase bei gleichzeitiger Darstellung der Kontaktradien in linearen (unten) und doppelt logarithmischen (oben) Achsen auf PS-Beschichtungen mit mittlerer molaren Masse von  $192 \text{ kg mol}^{-1}$

---

In Abbildung 4.6 sind neben den Kontakttradien auch die Kontaktwinkel als Funktion der Zeit für die initiale Benetzungsphase dargestellt. Die farbigen Flächen stellen dort jeweils die Minimal- bzw. Maximalwerte der gemittelten Versuche auf Beschichtungen der Dicken 300 nm, 500 nm, 600 nm und 700 nm dar. Die schwarzen Linien repräsentieren die Mittelwerte dieser. In der doppelt logarithmischen Darstellung sind drei Zeitabschnitte (I bis III) der Kontaktwinkelentwicklung zu erkennen. Während Zeitabschnitt I sinkt der gemessene Kontaktwinkel innerhalb von 0,2 ms rapide auf etwa 80°. Anschließend sinkt der Kontaktwinkel für etwa 6 ms konstant, bevor er, im späteren Teil der initialen Benetzungsphase, erneut schneller zurückgeht und im weiteren Benetzungsverlauf (nicht dargestellt) nahezu konstant bleibt. Da zu diesen Zeiten keine Kontaktlinienbewegung mehr stattfindet, könnte man den Kontaktwinkel auch als den statischen Kontaktwinkel  $\theta_{\infty}$  bezeichnen, wie er sich nach einer spontanen Benetzung auf Polystyrol einstellt. Diese Betrachtung erscheint allerdings zweifelhaft. Zum einen ist, wie später ersichtlich wird, die Kontaktwinkelhysterese sehr hoch, sodass die Identifikation eines einzelnen statischen Kontaktwinkels nur eine schwache Charakterisierung der Situation darstellt. Zum anderen finden, wie bereits festgestellt, erst nach dem Ende der initialen Benetzungsphase Lösungsprozesse maßgeblich statt. Darüber hinaus verdunstet das Lösungsmittel in die ungesättigte Atmosphäre. Es kann zu diesem Zeitpunkt also nicht von einem thermodynamischen Gleichgewicht gesprochen werden, sodass auf die Identifikation von statischen Kontaktwinkeln verzichtet wird. Darstellungen wie Abbildung 4.6 für weitere Beschichtungen zeigen ähnliches Verhalten und finden sich in Anhang A.1.

Verläufe, wie sie sich für die Benetzung auf inerten Substraten (vgl. Abbildung 4.1) ergeben, sind sowohl qualitativ als auch quantitativ ähnlich zu den in Abbildung 4.6 dargestellten Ergebnissen. Dies ist somit ein weiterer Grund zur Annahme, dass Lösungseffekte während der initialen Phase keine Rolle spielen. Lediglich die Transition von Zeitabschnitt II zu Zeitabschnitt III tritt auf unbeschichteten Substraten etwa 3 ms später ein und fällt für diese mit dem Ende der frühen Benetzungsphase zusammen.

In Abbildung 4.7 sind die Kontaktwinkel über die entdimensionalisierte Kontaktliniengeschwindigkeit (die Kapillarzah  $Ca$ ) aufgetragen. Unter der durch die dargelegten Beobachtungen begründete Annahme, dass während der initialen Benetzungsphase Löslichkeitseffekte keine dominante Rolle spielen, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Stoffwerte der flüssigen Phase in der dargestellten Zeit nicht ändern. Daher wurden für die Bildung der Kapillarzahlen Werte für Oberflächenspannung und dynamische Viskosität verwendet, wie sie in der Literatur für reines Toluol zu finden sind.

In der Abbildung spiegeln Markierungen der Zeitabschnitte I bis III die gleichen Bereiche wie diejenigen in Abbildung 4.6 wider. Der Übergang zwischen Zeitabschnitt I und

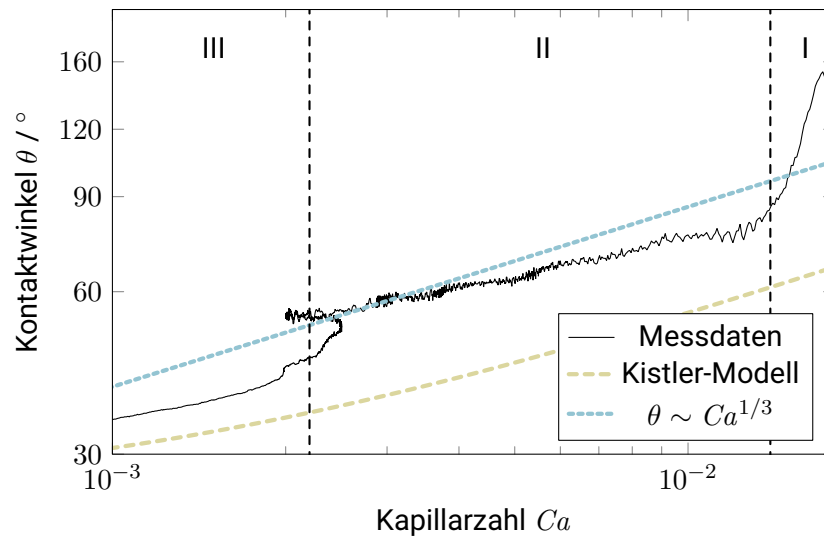


Abbildung 4.7: Gegenüberstellung von Kontaktwinkel und Kontaktliniengeschwindigkeit bzw. Kapillarzahl für die gemittelten Messergebnisse aus Abbildung 4.6

Zeitabschnitt II verläuft gleichmäßig, während der Übergang zwischen den Zeitabschnitten II und III durch Oszillationen von Kontaktwinkel- und Kontaktliniengeschwindigkeit geprägt ist. Diese Oszillationen sind auch in den bewegten Videoaufnahmen deutlich zu erkennen. Dort wird ersichtlich, dass sie aus einer trägheitsinduzierten Schwingung der Tropfenkontur resultieren.

In allen drei Zeitabschnitten sind im doppelt logarithmischen Plot lineare Verläufe von Kontaktwinkel über Kapillarzahl zu erkennen, also  $\theta \sim Ca^n$ . Die Steigungen, also die Exponenten  $n$ , variieren mit dem Zeitabschnitt. Genähert betragen die Exponenten  $n_I \approx 3,8$ ,  $n_{II} \approx 0,2$  und  $n_{III} \approx 0,2$ .

Für die Zeitabschnitte II und III lassen sich die Kontaktwinkel demnach in guter Näherung gemäß des Hoffman-Voinov-Tanner-Gesetz (HVT) [113]  $\theta \sim Ca^{1/3}$  darstellen. Es ist in der Abbildung durch die eng gestrichelte Linie dargestellt. In Zeitabschnitt I weicht der Exponent hingegen erheblich von demjenigen im HVT-Gesetz ab.

Als zweites Vergleichsmodell ist das empirische Modell nach Kistler [56] mit dem hier zum Ende der initialen Benetzungsphase vorliegenden Kontaktwinkel von  $25^\circ$  als statischen Kontaktwinkel ausgewertet worden und in der Abbildung eingetragen. Es nähert die Kon-

taktwinkel in Zeitabschnitt III gut und in Zeitabschnitt II mäßig. In Zeitabschnitt I versagt das Modell für das hiesige Benetzungsszenario. Ein Überblick über die Abweichungen gibt Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Abweichungen des Kistler-Modells zu den ermittelten Kontaktwinkeln aus Abbildung 4.6

Phase	Kapillarzahlbereich	Mittlere Kontaktwinkelabweichung
I	$Ca < 0,002$	$\Delta\theta \approx 4^\circ$
II	$0,002 < Ca < 0,013$	$\Delta\theta \approx 20^\circ$
III	$Ca > 0,013$	$\Delta\theta \approx 70^\circ$

Wie besprochen, zeigen unbeschichtete Basissubstrate qualitativ ähnliches Verhalten, was ein weiteres Indiz für die Unabhängigkeit der initialen Benetzungsphase von Lösungsprozessen ist (siehe Abbildung 4.2).

Nach 8 ms bis 10 ms endet die initiale Benetzungsphase auf allen untersuchten Beschichtungen. Ihr Ende ist in Abbildung 4.3(a) als klarer Knick im Kontaktradienverlauf erkennbar. Im Vergleich zu den für inerte Substrate bekannten und in Unterabschnitt 2.2.1 geschildertem Verhalten ist es bemerkenswert, dass der Kontaktradienverlauf bis zum Ende der initialen Phase einheitlich mit  $r \sim \tau^{0,5}$  beschrieben werden kann. Eine viskose Phase mit  $\alpha = 0,1$  bleibt aus.

Wie aus Abbildung 4.8 ersichtlich wird, hängt die Dauer der initialen Phase weder von der Dicke noch der molaren Masse der Beschichtung ab. Sie schwankt über alle Beschichtungen hinweg zwischen 8 ms und 10 ms. Die in der Abbildung ersichtlichen Streuungen können dabei durch die Wiederholgenauigkeit der Versuche hinsichtlich des initialen Tropfendurchmessers begründet werden. Gemäß Gleichung 2.19 skaliert das Ende der initialen Benetzungszeit auf inerten Oberflächen mit  $R^{13/8}$  und ist somit sehr sensitiv hinsichtlich des ursprünglichen Tropfendurchmessers. Es ergibt sich rechnerisch eine Ausbreitungsdauer von  $\tau_{\text{init}} = 9,7$  ms. Für die Bestimmung wurde der ursprüngliche Tropfendurchmesser zu  $2R = 1,2$  mm gewählt, was der einzustellenden Distanz zwischen Substrat und Kanüle entspricht. Wie bereits erwähnt, streut der initiale Tropfenradius konstruktionsbedingt um  $\Delta R = 0,1$  mm. Für einen initialen Tropfendurchmesser von  $2R' = 1$  mm ergibt sich gemäß Gleichung 2.19 eine theoretische Benetzungsdauer von  $\tau'_{\text{init}} = 7,2$  ms, für  $2R'' = 1,4$  mm ergibt sich  $\tau''_{\text{init}} = 12,4$  ms. Alle im Rahmen dieser Arbeit

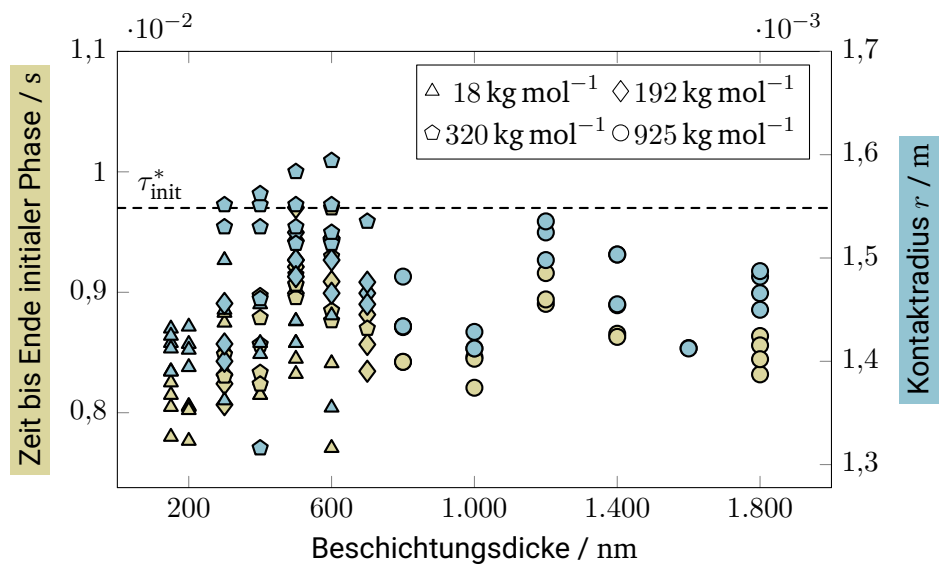


Abbildung 4.8: Kontaktradius am Ende der initialen Benetzung und zugehörige Dauern der initialen Benetzungsphase im Vergleich zum anhand von Gleichung 2.19 ermittelten Zeitpunkt  $\tau_{init}^*$

---

aufgezeichneten Dauern der initialen Benetzung liegen im Bereich zwischen  $\tau'_{\text{init}}$  und  $\tau''_{\text{init}}$ . Gleichung 2.19 stellt demnach also eine quantitativ treffende Abschätzung der Dauer der initialen Benetzung dar, auch für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten löslichen Oberflächen.

Die These, dass beim vorliegenden Kontaktwinkel am Ende der initialen Phase  $\theta_{\text{init}}$  Gleichung 2.1 erfüllt ist, kann mittels der vorliegenden Ergebnisse weder validiert noch verworfen werden.

Aufgrund der individuellen Auflösungsraten für Beschichtungen mit unterschiedlichen molaren Massen und dem gleichsam Ausbleiben einer Abhängigkeit der in Abbildung 4.8 dargestellten Größen, liegt jedoch die Vermutung nahe, dass das Ende der initialen Benetzungsphase nicht von Löseprozessen der Beschichtungsmoleküle in den Lösungsmitteltropfen eingeleitet wird.

Hingegen erscheint es möglich, dass die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen in der Gasphase und deren anschließende Rekondensation auf dem Substrat einen Einfluss auf den Ausbreitungsprozess besitzen [25, 75]: Kurz vor dem abrupten Ende der initialen Benetzungsphase bewegt sich die Kontaktlinie mit einer Geschwindigkeit von etwa  $44 \text{ mm s}^{-1}$  fort. Die nach der Verdunstung beobachtbaren und in Unterabschnitt 4.3.1 berichteten Randüberhöhungen mit Breiten von etwa  $150 \text{ }\mu\text{m}$  würde die Kontaktlinie bei konstanter Geschwindigkeit innerhalb von  $3 \text{ ms}$  überschreiten. Innerhalb dieser Zeit erreichen entlang der Kontaktlinie verdunstete Lösungsmittelmoleküle mit einer Diffusionskonstante von  $8 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [63] gemäß  $\Delta x = \sqrt{2D\Delta\tau}$  Orte auf der Polymeroberfläche, die bis zu  $200 \text{ }\mu\text{m}$  entfernt sind. Diese Distanz liegt nahe an der Weite der Ablagerungsstrukturen und könnte ein Kriterium darstellen, unterhalb welcher Kontaktliniengeschwindigkeit eine hinreichend starke Oberflächenmodifikation durch Lösungsmittelkondensation vorliegt, die zu einer Reduktion der freien Oberflächenenergie (und/oder weiterer relevanter Oberflächeneigenschaften) führt und den Ausbreitungsprozesses beendet.

### Späte Phase der Ausbreitung

Auf die initiale Benetzungsphase folgt für hinreichend dünne Beschichtungen eine zweite, späte Phase der Ausbreitung. Ihr Verlauf ist innerhalb Abbildung 4.3 sowohl in einfach logarithmischer als auch linearer Darstellung gezeigt. Die in dieser Phase auftretenden Kontaktliniengeschwindigkeiten sind wesentlich geringer als während der initialen Benetzung auf löslichen Oberflächen und betragen maximal  $150 \text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ . Auch im Vergleich zu den für inerte Oberflächen bekannten späten Benetzungsvorgängen (Gleichung 2.2.1 und Gleichung 2.26) geschieht die Ausbreitung in dieser Phase damit bemerkbar langsam.

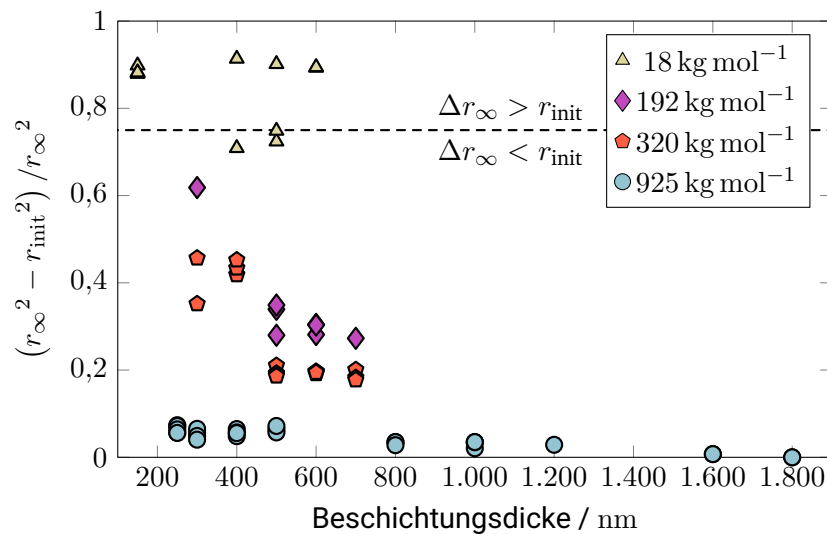


Abbildung 4.9: Anteil der späten Benetzung an der insgesamt benetzten Fläche für unterschiedliche molare Massen und Dicken von PS-Beschichtungen. Die gestrichelte Linie entspricht der Grenze oberhalb welcher die späte Benetzung mehr als 50 % am benetzten Radius ausmacht.

In Abbildung 4.9 ist der Anteil der späten Benetzung an der insgesamt benetzten Fläche aufgetragen. Für Beschichtungen von  $192 \text{ kg mol}^{-1}$  bis  $925 \text{ kg mol}^{-1}$  wurde die insgesamt benetzte Fläche mithilfe des Fitting-Parameters  $r_\infty$  gemäß Gleichung 4.2 (siehe unten) bestimmt, der dort eine gute Näherung des tatsächlichen finalen benetzten Radius darstellt. Aufgrund einer über den Umfang unregelmäßigen späten Ausbreitung ist dieses Vorgehen für Beschichtungen von  $\bar{M}_w = 18 \text{ kg mol}^{-1}$  nicht applizierbar. Stattdessen wurden die Flächen für diese Substrate anhand der in Unterabschnitt 3.3.2 näher betrachteten Konfokalprofilometeraufnahmen evaluiert.

Der Anteil der späten Benetzung an der gesamten benetzten Fläche ist substratspezifisch. Er hängt sowohl von der molaren Masse, als auch von der Dicke der verwendeten Beschichtung ab. In Abbildung 4.9 ist ersichtlich, dass Beschichtungen mit hoher molarer Masse und Dicke nur eine geringe, bzw. keine späte Benetzung zeigen. Hingegen ist die späte Benetzung auf Beschichtungen von geringer molarer Masse und Dicke derart ausgeprägt, dass sie die Hälfte der insgesamt benetzten Fläche ausmacht. Sowohl Beschichtungen mit gemittelten molaren Massen von  $192 \text{ kg mol}^{-1}$  als auch  $320 \text{ kg mol}^{-1}$  führen zu einer starken Abhängigkeit der benetzten Fläche von der Beschichtungsdicke. Für Beschichtungen



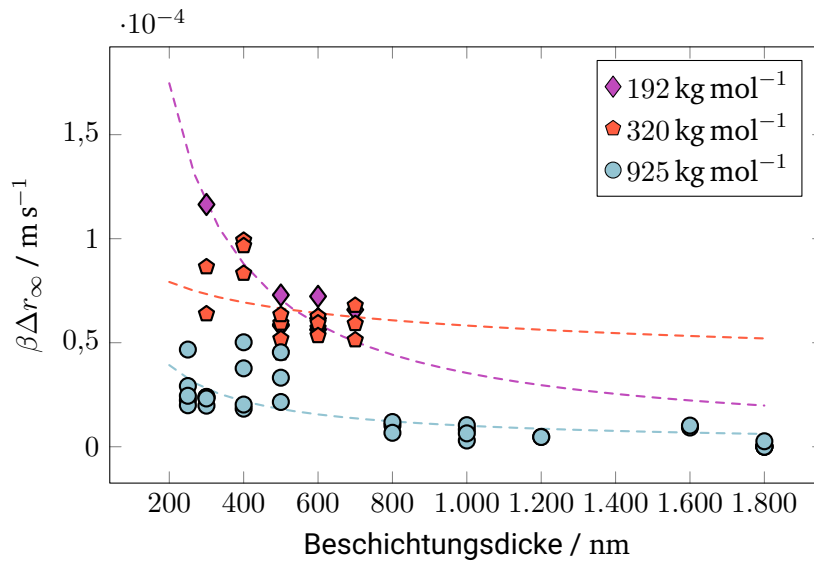


Abbildung 4.10: Kontaktliniengeschwindigkeit gemäß Fit von Gleichung 4.2 zum Start der späten Benetzungsphase für unterschiedliche molare Massen und Dicken von PS-Beschichtungen

von 925 kg mol<sup>-1</sup> ist diese Abhängigkeit ebenfalls erkennbar, aber wesentlich schwächer ausgeprägt. Für diese Beschichtungen kann eine ursprüngliche Dicke  $t_{0\text{crit},925} \approx 1800$  nm identifiziert werden, oberhalb der keine späte Benetzung auftritt. Für die restlichen in dieser Arbeit verwendeten Polymere konnten keine ausreichend Dicken Beschichtungen hergestellt werden, um individuelle kritische Beschichtungsicken  $t_{0\text{crit},i}$  zu finden. Empirisch kann der zeitliche Verlauf der Benetzungsfront mittels einer Modellgleichung

$$\Delta r(\Delta\tau) = \Delta r_\infty \left(1 - e^{-\beta\Delta\tau}\right) \quad (4.2)$$

angenähert werden [117]. Die Größen  $\Delta r$  und  $\Delta r_\infty$  beschreiben den zusätzlichen Kontaktradius nach Ende der initialen Benetzungsphase  $\Delta r = r - r_{\text{init}}$  und dessen Maximalwert nach abgeschlossener Benetzung  $\Delta r_\infty = r_\infty - r_{\text{init}}$ . Das Produkt  $\beta\Delta r_\infty$  entspricht der Kontaktliniengeschwindigkeit zu Beginn der späten Benetzungsphase ( $\Delta\tau = 0$  s) und dient im Weiteren der Beurteilung der Kontaktliniendynamik für unterschiedliche Beschichtungen. Die physikalische Bedeutung der in Gleichung 4.2 enthaltenen Größen ist in Abbildung 4.3(b) aufgegriffen. Die späte Benetzungsphase erstreckt sich, sofern sie auftritt (vgl. Abbildung 4.9), typischerweise über einen Zeitraum von  $\Delta\tau_\infty \approx 10$  s.

---

In Abbildung 4.10 ist die Kontaktliniengeschwindigkeit von Toluoltropfen zum Start der späten Benetzungsphase gemäß Gleichung 4.2 für unterschiedliche molare Massen und Dicken von PS-Beschichtungen dargestellt. Die gestrichelten Linien sind die genäherten Verläufe  $C_1 \cdot t_0^{C_2}$ , die die geringsten quadratischen Abweichungen zu den Messwerten besitzen. Die 95 % Vertrauensintervalle dieser genäherten Parameter sind in der gleichen Größenordnung von  $C_i$ . Sie dienen demnach nicht zu quantitativen Beschreibung der Kontaktliniengeschwindigkeit, sondern ausschließlich zur Orientierung im Diagramm.

Es ist ersichtlich, dass die Verwendung von hochmolarem ( $925 \text{ kg mol}^{-1}$ ) Polystyrol und dicken Beschichtungen zu geringen Benetzungsgeschwindigkeiten führt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus Abbildung 4.9. Im direkten Vergleich mit dieser Abbildung ist außerdem bemerkenswert, dass die gemessenen Kontaktliniengeschwindigkeiten der Beschichtungen mit  $925 \text{ kg mol}^{-1}$  für geringe Beschichtungsdicken ( $t_0 < 600 \text{ nm}$ ) zwar nahe an, aber weiterhin unter denen von niedermolaren Beschichtungen liegen. Auch für die Beschichtungen der molaren Masse  $192 \text{ kg mol}^{-1}$  und  $320 \text{ kg mol}^{-1}$  nehmen die dargestellten Geschwindigkeiten mit zunehmender Beschichtungsdicke ab. Für diese Substrate ist die Abhängigkeit der Kontaktliniengeschwindigkeit von der molaren Masse der Beschichtung schwächer ausgeprägt.

Die genannten Ergebnisse, die eine Abhängigkeit der Kontaktliniendynamik von den Größen Beschichtungsdicke und molare Masse während der späten Ausbreitung zeigen, legen die Vermutung nahe, dass Löseprozesse zu diesen Zeiten der Benetzung eine nennenswerte Rolle spielen. Mit dem verwendeten Versuchsaufbau lässt es sich dabei nicht direkt experimentell klären, ob für das Fortschreiten der Dreiphasenkontaktlinie in der späten Benetzungsphase

- (A) die Diffusion des Lösungsmittels in bzw. die Adsorption des Lösungsmittels auf die Polymermatrix und die damit verbundene Änderung der Oberflächenenergie des Substrats oder
- (B) der Auflösungsprozess des Polymers in den Lösungsmitteltropfen

dominant verantwortlich ist. Beide Mechanismen sind prinzipiell geeignet, um als zusätzlicher treibender Faktor die Benetzung zu fördern. Die ihnen zugeordneten Kontaktlinienposition in Relation zur Gel-flüssig Phasengrenze ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

Die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen in die Polymermatrix über den benetzten Bereich hinweg und die damit einhergehende Anreicherung von Toluol an der Substratoberfläche kann zu einer Herabsenkung der freien Oberflächenenergie zwischen fester

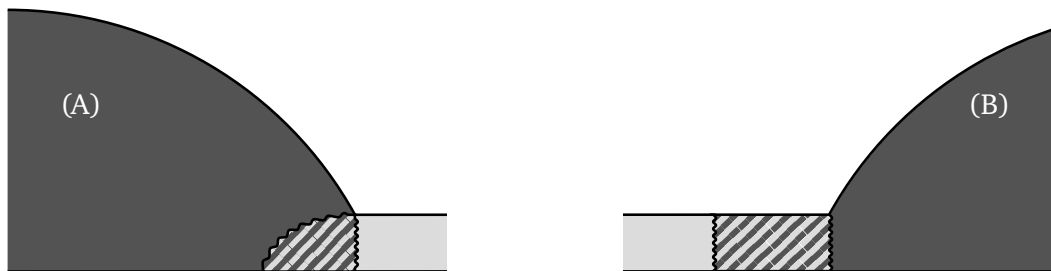


Abbildung 4.11: Kontaktlinienpositionen gemäß Hypothesen (A) und (B) während der späten Benetzungsphase mit Regionen der Beschichtungen, in denen die Glasübergangstemperatur überschritten ist (schraffiert)

und flüssiger Phase und damit zu einer Erhöhung des Spreitungskoeffizienten gemäß Gleichung 2.2 führen (A).

Die Diffusion von Polymermolekülen in den Lösungsmitteltropfen hinein (B) führt hingegen zu einer Abtragung der benetzten Beschichtung. Demnach wäre es, unter Vernachlässigung weiter unten diskutierter Aspekte, eine begründete Hypothese, dass die Ausbreitung eines Lösungsmitteltropfens in der späten Benetzungsphase vollständig durch die auflösungsgetriebene Verlagerung der fest(Polymer)-flüssig Grenzfläche charakterisiert wird.

Wie in Kapitel 2 beschrieben, ist bekannt, dass sich der Auflöseprozess von festem, ataktischem Polystyrol hinein in flüssiges Toluol in zwei Schritten vollzieht: Zunächst entsteht durch die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen in die Polymermatrix eine zusätzliche, gelartige Phase, die sich in ihren rheologischen Eigenschaften stark vom festen Polystyrol unterscheidet. Bevor aus dem gelartigen Verbund einzelne Polymerketten in Lösung übergehen, müssen diese zuvor aus der verflechtungsreichen Matrix entfliehen [32, 90]. Je nach Kettenlänge und der mit ihr verbundenen Anzahl an Verflechtungspunkten der einzelnen Polymere geschieht dies innerhalb der charakteristischen Zeit  $\tau_r$ .

Gemäß Gleichung 2.32 und der bekannten Abhängigkeit von Polymerauflösungsprozessen von der molaren Masse ist anzunehmen, dass die radiale Auflösung der Beschichtungen drei Eigenschaften zeigt:

- (B.1) Die Auflösung beginnt anschließend an den Kontakt mit der flüssigen Lösungsmitelphase erst nach einer Totzeit.
- (B.2) Der Beginn der Auflösung variiert mit der mittleren molaren Masse der Beschichtung.

(B.3) Die Auflösung läuft für Beschichtungen mit hoher molarer Masse langsamer ab.

Abbildung 4.12 zeigt den zeitlichen Verlauf der späten Benetzungsphase auf Beschichtungen mit einer Dicke von  $h = 500$  nm und unterschiedlicher molarer Masse. Dort ist ersichtlich, dass die Benetzung nach der initialen Phase unverzüglich stattfindet. Die erwarteten Eigenschaften (B.1 - B.2) werden also nicht beobachtet. Die Eigenschaft (B.3) spiegelt sich wiederum in den Verläufen der Abbildung wider. Unter der starken Vereinfachung

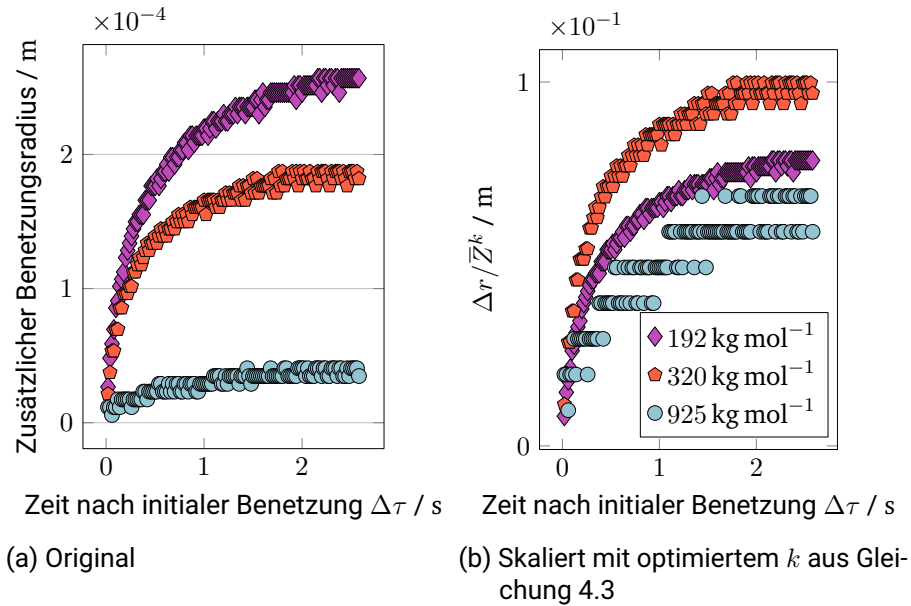


Abbildung 4.12: Zeitlicher Verlauf der späten Benetzung unmittelbar nach Ende der initialen Benetzung für unterschiedliche molare Massen bei einer Beschichtungsdicke  $t_0 = 500$  nm

chung, dass die Polymerkonzentration im Tropfen mit der Zeit nicht zunimmt, kann der im Modell für ein unendliches Lösungsmittelvolumen in [84] etablierte Zusammenhang  $r(\tau) \sim \bar{Z}^k$  mit dem Polymerisationsgrad  $Z$  und einem Anpassungsparameter  $k$  übernommen werden. Für nicht monodisperse Polymere sei genähert  $r(\tau) \sim \bar{M}_n^k$ .

Dann lässt sich durch Vergleich der gemittelten Kontaktradienverläufe  $r(\tau)$  auf Beschichtungen zweier unterschiedlicher molarer Massen und konstanter Beschichtungsdicke der gemeinsame Exponent

$$k = \frac{1}{\tau_\infty - \tau_{\text{init}}} \int_{\tau_{\text{init}}}^{\tau_\infty} \frac{\ln \frac{r_1(\tau)}{r_2(\tau)}}{\ln \bar{Z}_{n,1} - \ln \bar{Z}_{n,2}} d\tau \quad (4.3)$$

---

ermitteln, sodass mit  $\bar{Z}^k$  der Verlauf des Benetzungsradius in der späten Benetzungsphase für zwei Beschichtungen zweier unterschiedlicher molarer Massen normiert werden kann. Ergebnisse einer solchen Normierung sind auf der rechten Seite von Abbildung 4.12 dargestellt. Für die Verläufe in der Abbildung wurde  $k$  als arithmetisches Mittel der zuvor paarweise berechneten  $k_i$  berechnet.

Es ist ersichtlich, dass die normierten Verläufe enger beieinander liegen als die der Originaldaten. Allerdings besteht noch immer eine Abweichung unter den Verläufen, die zum Teil über 30 % liegt.

Der mittlere Polymerisationsgrad  $\bar{Z}$  eignet sich demnach nicht als alleiniges Mittel, um Ausbreitungsverläufe auf konstant dünnen Beschichtungen in der späten Benetzungsphase zu normieren.

Es ist bekannt, dass bei Lösungsprozessen nicht-monodisperser Polymere die einzelnen Moleküle einen unterschiedlich starken Widerstand gegen die Auflösung leisten. Insbesondere führt bereits das Auftreten einzelner stark überdurchschnittlich langer Moleküle dazu, dass die Anzahl intermolekularer Überschneidungspunkte wesentlich zunimmt und so Auflösungsprozesse dominiert. Demnach genügt die Kenntnis einer mittleren molaren Masse bzw. mittleren Kettenlänge nicht aus, um *a priori* auf die Auflösungsdynamik eines gegebenen Polymers schließen zu können. Für nicht monodisperse Polymere muss dementsprechend auch davon ausgegangen werden, dass sich  $\bar{M}_n$  der Beschichtung während des Auflösungsprozesses ändert. Die schnellere Solvatisierung und Diffusion kurzkettiger Moleküle führt dazu, dass vermehrt langkettige Moleküle in der Auflösungsgrenzschicht verbleiben und somit  $\bar{M}_n$  anwächst. Des Weiteren hat auch die unter den Experimenten leicht streuende Initialmasse des Lösungsmitteltropfens einen direkten Einfluss auf die Polymerkonzentration im Tropfen und damit auf den Benetzungsradius. Diese Streuung tritt jedoch unabhängig von den Polymerbeschichtungen auf und wird durch die Mittelung der Einzelversuche gemildert.

Für eine weitere Charakterisierung der späten Ausbreitung und der Überprüfung von These (B) können die experimentell ermittelten Verläufe mit einem vereinfachten Auflösungsmodell verglichen werden. Allgemein gilt für den diffusionsgetriebenen Massenstrom über eine Grenzfläche des Konzentrationsunterschiedes  $\Delta c$  hinweg

$$\dot{m} \sim \Delta c. \quad (4.4)$$

Für den Fall einer radialen Auflösung ohne Schwellung des Polymermaterials bedeutet dieser Massenstrom eine Verlagerung der Grenzfläche (vgl. Grenze zwischen dunkel-grau und schraffiert auf rechter Seite von Abbildung 4.11) gemäß

$$\dot{m} \sim \dot{V}. \quad (4.5)$$

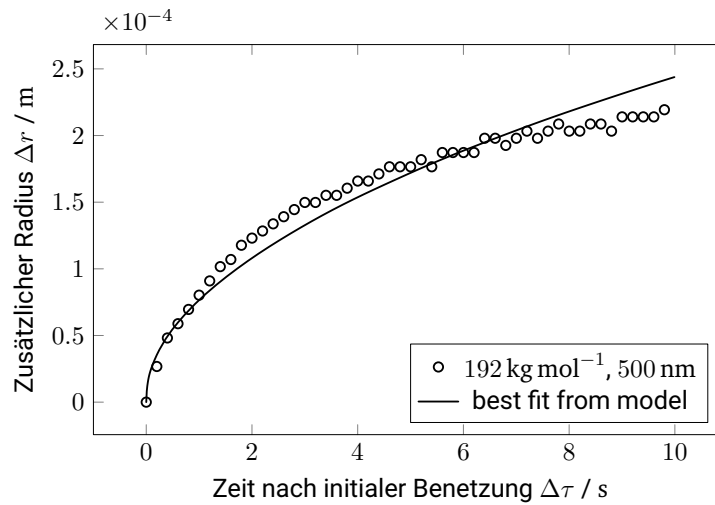


Abbildung 4.13: Gegenüberstellung von Experiment und Modell gemäß Gleichung 4.9, bei dem  $A$  so gewählt wurden, dass die Fehlerquadrate minimal sind

Bei einer homogenen Schichtdicke und rotationssymmetrischer Ausbreitung bedeutet dies wiederum

$$\dot{m} \sim \frac{\partial \Delta r^2}{\partial \tau}, \quad (4.6)$$

bzw.

$$\dot{m} \sim \frac{\partial \Delta r^2}{\partial \Delta r} \frac{\partial \Delta r}{\partial \tau} \quad (4.7)$$

$$\dot{m} \sim \frac{\partial \Delta r}{\partial \tau} \Delta r. \quad (4.8)$$

Unter der stark vereinfachenden und  $\Delta c$  überschätzende Annahme, dass die gelöste Polymermasse im Tropfen zu jeder Zeit perfekt durchmischt ist, leitet sich durch Einsetzen von Gleichung 4.4 in Gleichung 4.8 die Modellgleichung zur Bestimmung des in der späten Benetzung zusätzlich entstehenden Benetzungsradius

$$\frac{\partial \Delta r}{\partial \tau} = A (\bar{X}_n) \frac{1}{\Delta r} \left[ 1 - \frac{\pi (r_{\text{init}} + \Delta r)^2 h \rho_{\text{PS}}}{V_{\text{drop}} \rho_{\text{Tol}} + \pi (r_{\text{init}} + \Delta r)^2 h \rho_{\text{PS}}} \right] \quad (4.9)$$

mit dem Fitting-Parameter  $A (\bar{X}_n)$  ab.

---

In Abbildung 4.13 ist die numerische Lösung der homogenen, nicht-linearen Differentialgleichung experimentellen Ergebnissen für eine Beschichtungsdicke  $t_0 = 500$  nm und einer mittleren molaren Masse  $\bar{M}_w = 192$  kg mol<sup>-1</sup> gegenübergestellt. Dabei wurde der Fitting-Parameter  $A$  so gewählt, dass die mittlere quadratische Abweichung der beiden Verläufe minimal ist. Es ist zu erkennen, dass Gleichung 4.9 den Verlauf des Benetzungsradius zu späten Zeiten überschätzt und zu frühen Zeiten unterschätzt. Dies entspricht den Erwartungen, die aus den Vereinfachungen im Modell hervorgehen. Aus den Beobachtungen früherer Arbeiten [11, 75, 26] und den in Abschnitt 4.3 beschriebenen Ergebnissen ist bekannt, dass sich im Laufe der Ausbreitung bzw. Verdunstung Polymermaterial in der Nähe der Dreiphasenkontaktlinie anreichert. Die angenommene perfekte Vermischung ist also gerade zu späten Zeiten der Benetzung nicht gegeben. Eine Anhäufung von Polymermaterial in der Nähe der Dreiphasenkontaktlinie - und damit in der Nähe der Gel-Flüssigkeit Grenzfläche - bedingt dort eine Absenkung des Konzentrationsgefälles und somit auch eine Absenkung des Polymermassenstroms aus dem Beschichtungsverbund heraus. Darüber hinaus steigt der Stoffmengenanteil des Polymers im Tropfen während des Experiments mit der Zeit auch durch die Lösungsmittelverdunstung an. Deren Einfluss ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass sie für Kontaktwinkel  $\theta < 90^\circ$  überwiegend in der Nähe der Dreiphasenkontaktlinie stattfindet [44] und auch so das Konzentrationsgefälle an der Gel-Flüssigkeits Grenzfläche verringert. Die Diskrepanz zwischen Modell und Experiment in den frühen Zeiten (Unterschätzung des Benetzungsradius) ergibt sich dadurch, dass in Gleichung 4.9 lediglich ein Fitting-Parameter  $A$  existiert und dieser so gewählt wurde, dass die mittlere quadratische Abweichung über die gesamte späte Benetzungsphase minimal ist.

### Verdunstung

Nach erfolgter später Benetzung liegt eine Tropfenkappe mit zunächst konstantem Benetzungsradius vor (vgl. Abbildung 4.3(a)). Während und nach der Ausbreitung verdunstet Lösungsmittel in die ungesättigte Stickstoffatmosphäre. Wie in früherer Arbeit gezeigt [117], nimmt das Volumen des Tropfens während und nach der Benetzung nahezu linear mit  $\dot{m} \approx 7$  µg s<sup>-1</sup> ab, was qualitativ und quantitativ mit dem etablierten Modell von Hu et al. [44] für Kontaktwinkel  $\theta < 40^\circ$  und Stoffwerten von reinem Toluol übereinstimmt.

### Bezug bisheriger Erkenntnisse zu Forschungsfragen

Für die qualitative Beschreibung des kompletten Tropfenlebenszyklus wird zusammenfassend festgestellt, dass sich die Ausbreitung von Toluoltropfen auf dünnen Polystyrolbeschichtungen über zwei Phasen erstreckt.

---

In einer initialen Phase folgt der Kontaktradius dabei dem für inerte Substrate etablierten Zusammenhang  $r \sim \tau^\alpha$ . Er ist unabhängig von molarer Masse oder Dicke der Beschichtung. Es ist demnach ersichtlich, dass innerhalb der Zeit bis zum Abschluss der ersten Benetzungsphase  $\tau_{\text{init}}$  Lösungsprozesse keinen Einfluss auf die Benetzungsmechanik zeigen. Für hinreichend dünne Beschichtungen schließt sich eine späte Benetzungsphase an, die sich anhand der empirischen Gleichung  $\Delta r = \Delta r_\infty (1 - e^{-\beta \Delta \tau})$  beschreiben lässt. Die späte Benetzung ist sowohl von molarer Masse als auch Dicke der Beschichtung abhängig, was auf den Einfluss von Lösungsprozessen zurückgeführt wird.

Molare Masse und Dicke der Beschichtung sind somit als mögliche technologische Steuergrößen identifiziert, deren Einfluss auf anwendungskritische Größen wie benetzte Fläche und Zeitdauer bis zur erfolgten Benetzung im Rahmen der in dieser Arbeit verwendeten Parameter quantifiziert ist.

#### 4.2.2 Ausbreitung auf dicken, strukturierten Substraten

Die Ausbreitung von Toluol auf dicken, glatten Vollsubstraten bildet den Grenzfall der Ausbreitung auf Polystyrolbeschichtungen für unendlich dicke Beschichtungen ab. Die in Abbildung 4.9 dargestellten Ergebnisse für besonders dicke Beschichtungen bestätigen die in der Literatur [75] dokumentierte Beobachtung, dass für diesen Fall die Kontaktlinienbewegung bereits nach der initialen Ausbreitungsphase beendet ist. Daher wird hier auf eine weitere Darstellung von Untersuchungen auf glatten Vollsubstraten verzichtet.

Um die in Abschnitt 2.5 formulierte Frage nach den technologischen Parametern zu adressieren, die den Benetzungsprozess auf löslichen Oberflächen beeinflussen können, wird dennoch auf dicke Vollsubstrate zurückgegriffen. Sie eignen sich für die Herstellung von Substraten mit initialen Oberflächenstrukturen, die ihrerseits den Einfluss von Rauheiten auf reale Bauteiloberflächen abbilden sowie durch eine Vergrößerung der Flüssig-Fest Grenzfläche den Einfluss von Lösungsvorgängen beeinflussen können.

Die Ausbreitung von Lösungsmitteltropfen auf dicken, strukturierten Substraten wird im Rahmen dieser Arbeit auf zwei unterschiedlichen Arten von Polymersubstraten untersucht. Zum einen werden anisotrop strukturierte Substrate verwendet, die durch spanende Bearbeitung aus glatten Vollsubstraten gewonnen werden. Zum anderen wird die Tropfenausbreitung auch auf isotrop rau strukturierten Substraten betrachtet, die aus einer Bearbeitung von Vollsubstraten mittels Druckluftstrahlen hervorgehen. Beide Herstellungsverfahren sind detaillierter in Unterabschnitt 3.1.2 beschrieben. Für beide Fälle wird der Einfluss von Lösungsvorgängen auf das Ausbreitungsverhalten diskutiert. Zusätzlich



---

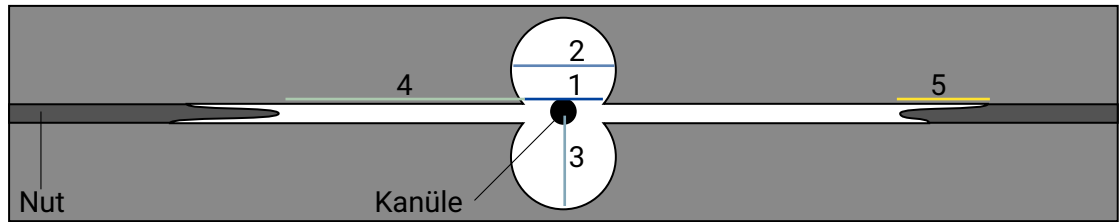
wird aufgezeigt, wie Erkenntnisse der Untersuchungen auf Substraten mit Nuten für die Interpretation der komplexen Ausbreitungsvorgänge auf rauen Substraten genutzt werden können.

### Ausbreitung auf anisotrop strukturierten Substraten

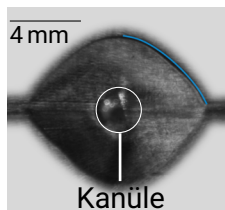
Wie zuvor beschrieben, erfolgen die Benetzungsexperimente für Substrate mit Nuten auf zwei Sorten unterschiedlich präparierter Polystyrolplatten. Versuche auf Substraten, die in Tabelle 3.3 mit einer Nut dargestellt sind, werden gemäß der angewandten Tropfendeposition im Folgenden mit *fallend* bezeichnet. Es ist  $We_{\text{fallend}} \approx 1$ . Versuche auf Substraten mit mehreren parallelen Nuten werden hingegen mittels der weiteren in Kapitel 3 beschriebenen Technik benetzt und mit dem Attribut *platziert* bezeichnet. Es gilt  $We_{\text{platziert}} \approx 0$ .

In Abbildung 4.14(a) sind Längenmaße dargestellt, die während bzw. nach der Lösungsmittelausbreitung beobachtet werden können und im weiteren Verlauf der Arbeit diskutiert werden. Das als *Rückstandslänge* bezeichnete Merkmal 1 stellt die Breite der vom Lösungsmittel benetzten Fläche auf der unbearbeiteten Polystyroloberfläche dar, welche an die Nut angrenzt. Das als *Tropfenbreite* bezeichnete Merkmal 2 ist die maximale Länge der benetzten Fläche auf der unbearbeiteten PS-Oberfläche, parallel zur Nut gemessen. Es kann mit der *Rückstandslänge* übereinstimmen. Das als *Tropfenlänge* bezeichnete Merkmal 3 ist die maximale Länge der benetzten Fläche auf der unbearbeiteten PS-Oberfläche, senkrecht zur Nut, und bis zur Mittellinie der Nut, gemessen. Das als *Lauflänge* bezeichnete Merkmal 4 ist die Distanz zwischen dem Schnittpunkt der Kanülenachse und der Nutenfläche, und dem Ort in der Nut, dessen Grundfläche gerade noch über deren gesamte Breite vom Lösungsmittel benetzt ist. Diese Länge kann für beide Benetzungsfronten einzeln ermittelt werden. Das als *Schenkellänge* bezeichnete Merkmal 5 ist die Entfernung zwischen dem gerade noch über die gesamte Breite benetzten Ort der Nut und dem am weitesten von der Kanüle entfernten, benetzten, Punkt in Nutrichtung. Dieses Merkmal kann, je nach Benetzungssituation an bis zu vier Stellen auftreten.

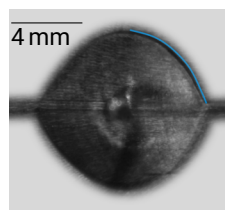
In Abbildung 4.14(b) bis Abbildung 4.14(e) sind beispielhaft Benetzungsszenarien dargestellt, wie sie nach abgeschlossener Lösungsmittelausbreitung je nach Nutentiefe vorliegen. Sie stammen aus den Bildern der ausgewerteten Videosequenzen und sind im Bereich der blanken Polystyroloberfläche retuschiert, sodass die Position der Dreiphasenkontaktlinie klarer ersichtlich ist. Es ist zu erkennen, dass sich in Abhängigkeit der Nutentiefe unterschiedliche Tropfenkappenformen auf der unbearbeiteten Polystyroloberfläche einstellen. Geringe Nutentiefen von  $50 \mu\text{m} \leq t \leq 100 \mu\text{m}$  führen am Ende der Benetzung zu einer einzelnen abgeschlossenen Tropfenkappe, die in Richtung der Nut elongiert ist.



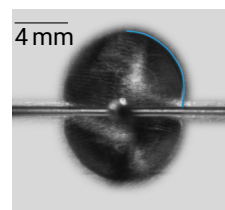
(a) Längen während bzw. nach der Lösemittelausbreitung auf genuteten Substraten; 1: Rückstandslänge 2: Tropfenbreite 3: Tropfenlänge 4: Lauflänge 5: Schenkellänge(n)



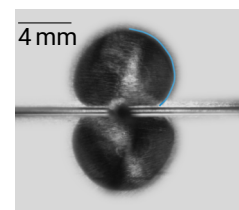
(b) 50  $\mu\text{m}$ , fallend



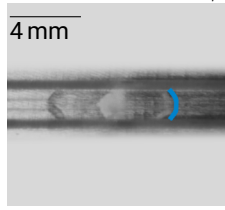
(c) 100  $\mu\text{m}$



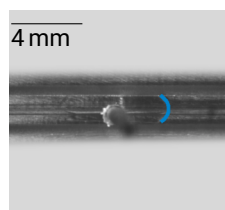
(d) 300  $\mu\text{m}$



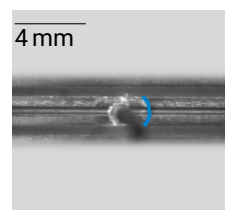
(e) 500  $\mu\text{m}$



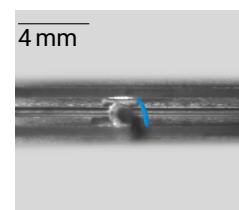
(f) 50  $\mu\text{m}$ , platziert



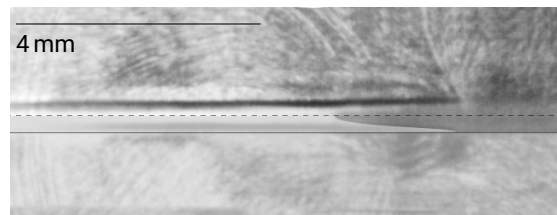
(g) 100  $\mu\text{m}$



(h) 300  $\mu\text{m}$



(i) 500  $\mu\text{m}$



(j) Beispielhaftes Benetzungsende in einer Nut mit nachgezeichneter unteren Bildhälfte

Abbildung 4.14: Überblick über die Benetzungsgestalten nach vollendeter Lösemittelausbreitung auf genuteten dicken Substraten

---

---

Wie in Tabelle 4.2 ersichtlich, zeigen insbesondere Substrate mit Nutentiefen  $t = 50 \mu\text{m}$

Tabelle 4.2: Verhältnis von Tropfenlänge zu Tropfenbreite gemäß Definitionen in Abbildung 4.14 für mit fallenden Tropfen durchgeführte Versuche auf genuteten Substraten

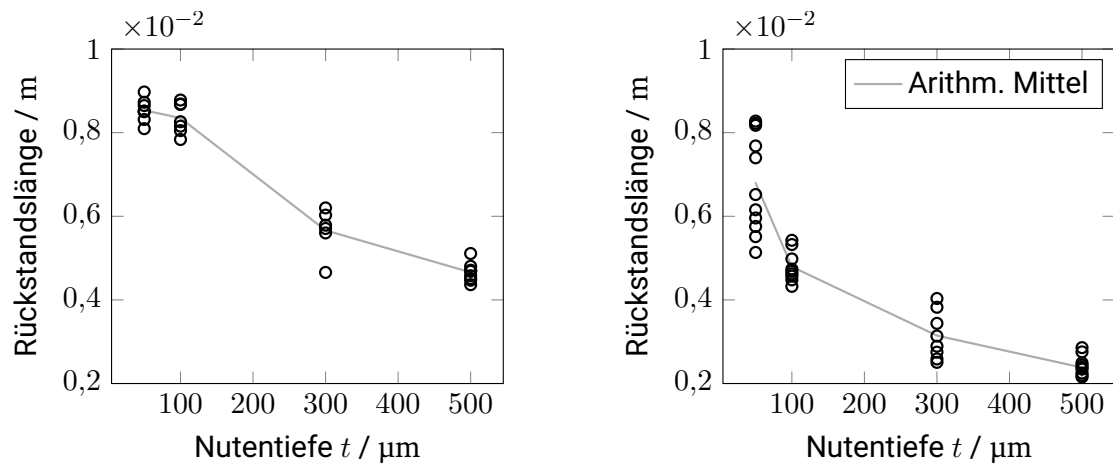
Nutentiefe / $\mu\text{m}$	Mittleres Verhältnis von Tropfenbreite zu Rückstandslänge ( $\pm$ Standardabweichung)
50	0,39( $\pm$ 0,05)
100	0,43( $\pm$ 0,03)
300	0,76( $\pm$ 0,05)
500	0,99( $\pm$ 0,1)

am Ende der Benetzung wesentlich geringere Tropfenlängen als -breiten. Nutentiefen von  $t \geq 300 \mu\text{m}$  führen zum Ende der Benetzung zu zwei entlang der Nut separierten Lösungsmittelvolumina, die nicht in die Nut hineinragen. Für Substrate mit  $t = 500 \mu\text{m}$  ist die Dreiphasenkontaktlinie dieser Volumina in Nähe der Nut stärker positiv gekrümmt als entlang des restlichen Umfangs, sodass eine Einschnürung der Volumina entlang der Nut beobachtet wird.

Auf den Substraten, die den *platziert* durchgeführten Versuchen zuzuordnen sind, sind die qualitativen Unterschiede in der Tropfenform nach erfolgter Lösungsmittelausbreitung schwächer ausgeprägt. In der zur benetzten Nut senkrechten Richtung pinnen alle Tropfen an der Kante der nebenliegenden parallelen Nut. Unterschiede zwischen den Substraten zeigen sich damit nur in der Rückstandslänge. Diese sinkt mit steigender Nutentiefe, was unten detaillierter dargestellt ist.

Zum Abschluss der qualitativen Bewertung der Phasengrenzen am Ende der Benetzung ist in Abbildung 4.14(j) beispielhaft die Form der Benetzungsfront in einer Nut abgebildet, wie sie sich von oben betrachtet darstellt. In dem dort dargestellten Fall hat sich das Lösungsmittel für eine gewisse Strecke von links nach rechts über die gesamte Breite der Nut ausgebreitet. Über diese Strecke hinaus ragen an den vorderen Kanten der Nut weitere Lösungsmittelschenkel in die unbenetzte Nut hinein. Die Gestalt der Schenkel variiert zwischen den Versuchen und wird im Folgenden detaillierter diskutiert.

In Abbildung 4.15 ist dargestellt, wie sich die Größe *Rückstandslänge* (1 in Abbildung 4.14(a)) bei Variation der Nutentiefe verändert. Für beide Tropfenplatzierungsstrategien sinkt diese Länge mit zunehmender Nutentiefe. Versuche, die mit *fallenden* Tropfen durchgeführt



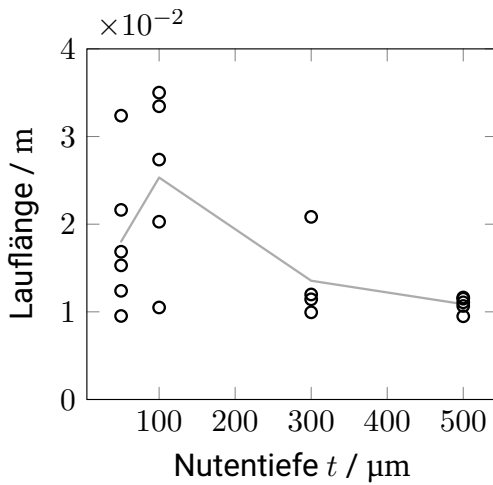
(a) Fallende Tropfen ( $We \approx 1$ )

(b) Platzierte Tropfen ( $We \approx 0$ )

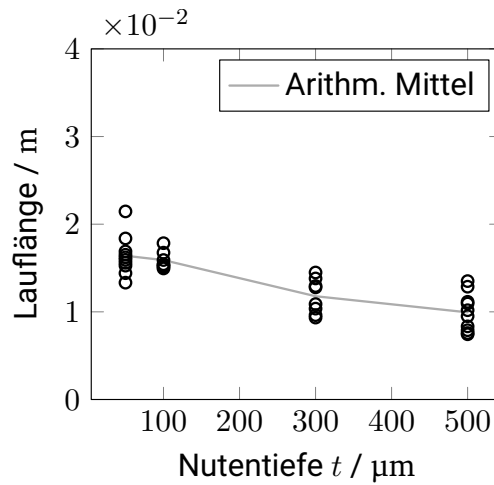
Abbildung 4.15: Rückstandslängen am Ende der Benetzung in Abhängigkeit der Nutentiefe

wurden, zeigen höhere Rückstandslängen als Versuche, deren Tropfen *platziert* wurden. Erstere führen zu Rückstandslängen zwischen 4 mm und 10 mm. Nach fallenden Tropfen werden hingegen Längen zwischen 2 mm und 9 mm beobachtet. Bei diesen Versuchen fällt eine starke Streuung der Ergebnisse für Nutentiefen von  $t = 50 \mu\text{m}$  auf. Während *platzierte* Tropfen zu einer kontinuierlich abnehmenden Rückstandslänge für ansteigende Nutentiefen führen, kann man für Experimente mit *fallenden* Tropfen einen stärkeren Abfall der Rückstandslänge zwischen  $t = 100 \mu\text{m}$  und  $t = 300 \mu\text{m}$  beobachten. Dieses Verhalten spiegelt sich in den bereits beschriebenen Beobachtungen in Abbildung 4.14(c) und Abbildung 4.14(d) wider. Ab einer kritischen Nutentiefe  $100 \mu\text{m} \leq t_{\text{crit}} \leq 300 \mu\text{m}$  kommt es zu einem Umschlag im Benetzungsverhalten des Lösungsmitteltropfens. Für Nutentiefen  $t > t_{\text{crit}}$  trennt sich der Lösungsmitteltropfen, der das Reservoir für den Lösungsmitteltransport in die Nut darstellt, während der Benetzung in zwei einzelne Volumina auf. Infolgedessen ändert sich auch die Rückstandslänge sprunghaft.

In der Nut lässt sich dieser Umschlag insbesondere an der Streubreite der gemessenen Lauflängen erkennen. Abbildung 4.16 zeigt über beide Symmetriehälften gemittelte *Lauflängen* (4 in Abbildung 4.14(a)) unter Variation der Nutentiefe. Für die Experimente mit fallenden Tropfen zeigt sich eine überaus starke Streuung der gemessenen Größen bei geringen Nutentiefen von  $t < 300 \mu\text{m}$ . Die Standardabweichungen dieser Messungen



(a) Fallende Tropfen ( $We \approx 1$ )



(b) Platzierte Tropfen ( $We \approx 0$ )

Abbildung 4.16: Lauflänge am Ende der Benetzung in Abhängigkeit der Nutentiefe

betragen 8 mm für  $t = 50 \mu\text{m}$  bzw. 10 mm für  $100 \mu\text{m}$ . Abgesehen von einem Ausreißer liegt eine wesentlich geringere Streuung der ermittelten Laufängen auf den restlichen Substraten vor. Die Standardabweichung beträgt für  $t = 500 \mu\text{m}$  etwa 0,861 mm. Im Mittel ergibt sich eine höhere Lauflänge in den Nuten mit  $t \leq 100 \mu\text{m}$  als auf den restlichen Substraten mit tieferen Nuten für fallende Tropfen. Insbesondere für  $t \leq 100 \mu\text{m}$  zeigen sich in den beobachteten Laufängen große Streuungen, deren Ursache offen ist. Die initialen Tropfenvolumina betragen gemäß optischer Auswertung  $V_0 = 9,5 \mu\text{L} \pm 0,5 \mu\text{L}$ . Darüber hinaus korrelieren die ermittelten initialen Volumina nicht mit der Lauflänge, sodass die Streuung der Laufängen nicht durch eine Streuung der initialen Volumina begründet werden kann. Während der spanenden Bearbeitung entstandene Oberflächeninhomogenitäten, die zu einem verfrühten Pinning der Kontaktlinie führen können, können hingegen nicht ausgeschlossen werden. Zwar wurde durch Kontrolle gewährleistet, dass keine geometrischen Inhomogenitäten oberhalb der Auflösungsgrenze des Konfokalmikroskops bestehen, jedoch konnte nicht überprüft werden, ob durch die Reibung mit den metallenen Fräs Werkzeugen chemische Inhomogenitäten eingebracht wurden, die nicht durch den in Unterabschnitt 3.1.2 beschriebenen Reinigungsprozess entfernt werden konnten.

Für die Experimente mit platzierten Tropfen zeigt sich jedoch über alle Experimente hinweg eine mäßige Streuung der ermittelten Laufängen von 1 mm bis 2 mm. Im Mittel

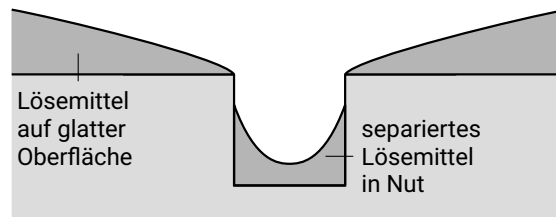


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung zur Separierung der Lösungsmittelvolumina auf strukturierten Substraten

wird dort eine Abnahme der Lauflänge mit zunehmender Nutentiefe beobachtet, was mit der Zunahme des Nutenvolumens bei steigender Nutentiefe korreliert.

Stellt man den Verlauf aus Abbildung 4.15(a) den Bildern in Abbildung 4.14(b) - Abbildung 4.14(e) gegenüber, wird ersichtlich, dass eine hohe Streuung der Lauflänge mit dem Ausbleiben separierter Lösungsmittelvolumina korreliert. Für Fälle, bei denen separierte Volumina vorliegen ( $t \geq 300 \mu\text{m}$ ), werden hingegen gleichbleibend geringe Lauflängen gemessen. Es ist naheliegend, dass das Auftreten separierter Volumina die Lösungsmittelausbreitung in der Nut einschränkt, sodass alle betroffenen Experimente in gleichbleibend geringen Lauflängen resultieren. Bei diesen Versuchen trennt sich im Laufe der Lösungsmittelausbreitung der Tropfen, und damit das Reservoir an frischem Lösungsmittel, von der Lösungsmittelmasse in der Nut. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.17 skizziert. Ein weiteres Fortschreiten der Lösungsmittelfront ist in den Nuten dann nur noch durch Umverteilung des bereits in der Nut befindlichen Lösungsmittels möglich. Bei Experimenten, bei denen sich keine Separierung des Lösungsmittelreservoirs einstellt, kann unter diesem Gesichtspunkt stattdessen während der gesamten Benetzung Lösungsmittel zur Benetzungsfront in der Nut nachfließen. Anhand der zusätzlichen Beobachtungen *a) für alle Nutentiefen werden endliche Lauflängen beobachtet* und *b) zum Ende jeder Benetzung steht noch flüssiges Lösungsmittel im Reservoir zu Verfügung* muss im Hinblick auf die große Streuung bei fallenden Tropfen jedoch festgestellt werden, dass weitere Effekte existieren, die das Ende der Lösungsmittelausbreitung in der Nut herbeiführen können. Auf dicken Vollsubstraten gilt, ebenso wie auf dünnen Beschichtungen, dass sich Polymermaterial nach einer gewissen Reptationszeit in das flüssige Lösungsmittel löst und dort zu einer Änderung der Stoffeigenschaften des Polymer-Lösungsmittel-Gemischs führt. Insbesondere die dynamische Viskosität ändert sich stark mit zunehmender Volumenkonzentration des Polymers im Lösungsmittel (PS in Benzol:  $\eta \sim c^{4,6}$  [1]). Kommt es zu einer lokalen Anhäufung von Polymer im Lösungsmittel, erfolgt dort auch eine wesentliche Erhöhung der

Viskosität, während an den betroffenen Stellen der Polymertransport in das Lösungsmittel unvermindert fortgesetzt wird. Wie bereits in Unterabschnitt 4.2.1 dargelegt, kommt es an der Dreiphasenkontaktklinie für Kontaktwinkel  $\theta < 90^\circ$  zu einer verstärkten Verdunstung. Dies kann zu einer Anhäufung des Polymers an der Benetzungsfrent führen und damit eine Abschwächung der Lösungsmittelausbreitung begründen.

Der Transport von Lösungsmittelmolekülen in den Polymerverbund hinein und das damit verbundene Anschwellen des Polymermaterials kann auf dicken Vollsubstraten, je nach Verhältnis von Reptations- zu Diffusionszeiten, mit wesentlich stärkeren Formänderungen des Substrates einhergehen als auf dünnen Beschichtungen, da initial mehr Material vorliegt, welches geschwollen werden kann. Dementsprechend können diese Formänderung zu einer Veränderung der Nutengeometrie bereits während der Benetzung führen. Geschieht dies in Bereichen, über die das Lösungsmittel bereits fortgeschritten ist, ändert sich die Strömungsführung zur Kontaktklinie. Geschieht eine Formänderung direkt an, oder durch Lösungsmittelrekondensation sogar vor der Dreiphasenkontaktklinie, kann dies zum Pinning bzw. dem Ende der Lösungsmittelausbreitung führen.

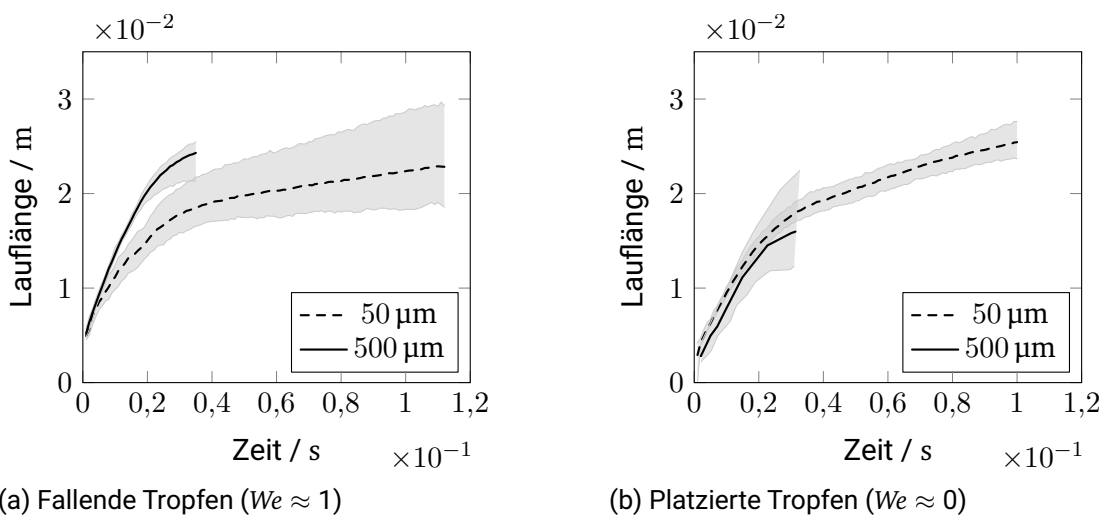


Abbildung 4.18: Lauflänge über Zeit

In Abbildung 4.18 ist für die größten und kleinsten untersuchten Nutentiefen dargestellt, wie sich die Benetzungsfrent innerhalb der Nut über die Zeit ausbreitet. Für Versuche, bei denen die Benetzung durch fallende Tropfen initiiert wird, lässt sich beobachten, dass sich das Lösungsmittel in den tiefsten Nuten zunächst schneller ausbreitet als in den

---

flachsten Nuten. Dies ist für Versuche, bei denen der Tropfen in der Nut platziert wurde, nicht der Fall. Bei diesen Versuchen wird eine zunächst gleich schnelle Ausbreitungsdynamik, unabhängig von der Nutentiefe, beobachtet. Für beide Fälle wird unmittelbar nach dem Benetzungsstart zunächst eine vergleichsweise schnelle Ausbreitung ( $\dot{r} \approx 0,6 \text{ m s}^{-1}$ ) beobachtet, die nach etwa 20 ms bedeutend langsamer ( $\dot{r} \approx 0,1 \text{ m s}^{-1}$ ) wird. Je nach Nutentiefe dauert die dann einsetzende zweite Phase der Nutenbenetzung unterschiedlich lang an. Für Experimente mit einer Nutentiefe von  $t = 500 \mu\text{m}$  kommt die Benetzungsfront für beide Depositionsarten bereits nach etwa 35 ms zum Erliegen. In flachen Nuten mit  $t = 50 \mu\text{m}$  dauert die Benetzung wesentlich länger an. Für diese Experimente werden Ausbreitungsdauern von 100 ms bis 120 ms gemessen.

Die Messung der Längen, die in Abbildung 4.16 gezeigt sind, wird nach erfolgter Benetzung und Lösungsmittelverdunstung anhand der Oberflächenveränderung in der Nut mittels Konfokalmikroskop durchgeführt. Die Position der Kontaktlinie beim Pinning ist dabei scharf zu erkennen und entspricht, wo auswertbar, der Gestalt, wie sie auf den jeweils letzten Bildern der Kameraaufnahmen zu erkennen sind. Für diese Evaluation stehen alle benetzten Substrate zur Verfügung.

Hingegen wird die zeitlich aufgelöste Entwicklung der Lauflängen für Abbildung 4.18 mittels Kameraaufnahmen ausgewertet. Einige Benetzungsexperimente zeigten Benetzungsdauern von  $> 200 \text{ ms}$ , welche bei der benötigten zeitlichen Auflösung nicht vollständig im Kameraspeicher abgebildet werden konnten. Dies führt zu Diskrepanzen hinsichtlich der finalen Lauflängen in Abbildung 4.16 gegenüber Abbildung 4.18. Abbildung 4.18 ist daher vornehmlich für den quantitativen Vergleich der Ausbreitungsgeschwindigkeit geeignet.

Innerhalb der Nuten kommt es für das System Toluol-PS mit den bekannten Kontaktwinkeln  $\theta < 90^\circ$  aufgrund der betragsmäßig höheren mittleren Krümmung und der damit einhergehenden Erhöhung der Differenz im Laplace-Druck in den Ecken zu einer stärkeren/ schnelleren Ausbreitung. In der Folge bilden sich Schenkel aus. Anders als die Lauflänge, die sich gemäß Abbildung 4.18 gleichmäßig entwickelt, wechseln die *Schenkellängen* (5 in Abbildung 4.14(a)) zwischen gleichförmigem und sprunghaftem Anstieg während der späten Ausbreitung, insbesondere in Nuten von geringer Tiefe. So treten in 80 % der Experimente auf Nuten mit  $t = 50 \mu\text{m}$  finale Schenkellängen auf, die sich untereinander um mehr als 50 % unterscheiden. Auf Substraten von  $t = 100 \mu\text{m}$  treten derart ausgeprägte Abweichungen noch in jedem zweiten Experiment auf, für  $t = 300 \mu\text{m}$  lediglich in 15 % der Fälle. Für  $t = 500 \mu\text{m}$  wurden keine derartigen Abweichungen beobachtet.

In Abbildung 4.19 ist dieses Verhalten auf einem Substrat mit einer Nutentiefe von  $100 \mu\text{m}$  dargestellt. Zum Zeitpunkt  $\tau = 150 \mu\text{s}$  liegt eine zur Nutmittellinie symmetrische Benet-



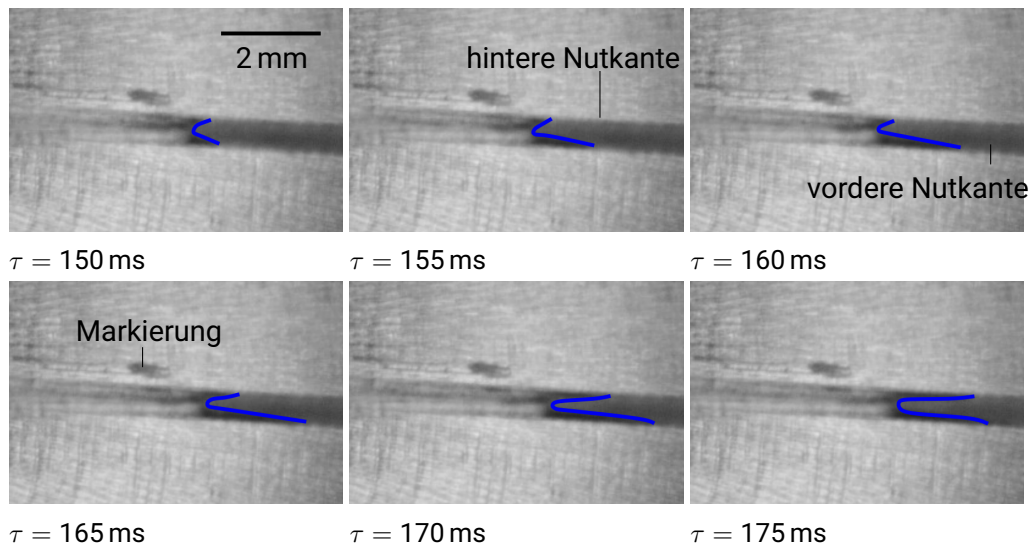


Abbildung 4.19: Bilder des qualitativen Ausbreitungsverhaltens der Benetzungsfrent in einer Nut von  $t = 100 \mu\text{m}$

zungsfrent vor. In den folgenden 10 ms breitet sich das Lösungsmittel ausschließlich entlang der vorderen Innenkante der Nut aus, während die Benetzungsfrent an der hinteren Innenkante pinnt. Danach kommt die vordere Hälfte der Benetzungsfrent (zwischenzeitlich) zum Stillstand, während die obere Hälfte wieder mobil ist und die Benetzung weiter vorantreibt.

Eine Erklärung dieses Phänomens liefert die zeitliche Betrachtung der mittleren Krümmungen  $\kappa = 1/R_1^* + 1/R_2^*$  für beide Schenkel mit den Hauptkrümmungsradien  $R_{*i}$ . Wie aus den Bildern hervorgeht, nimmt die Oberfläche in der Bildebene eine konkave Form ein. Ohne bildlichen Nachweis wird angenommen, dass die Oberfläche auch senkrecht zur Bildebene konkav ausgeformt ist. Somit führt die Oberflächenspannung in den Schenkeln zu einem Druckdefizit gegenüber dem Flüssigkeitsgroßteil und damit zu einer die Ausbreitung antreibenden Kraft. Bei Symmetrie ( $\tau = 150 \text{ ms}$ ) besitzen beide Schenkel die gleiche mittlere Oberflächenkrümmung und einhergehend den gleichen ausbreitungsfördernden (Laplace-)Druck, sodass sie parallel in der Nut voranschreiten. Wenn die Ausbreitung eines Schenkels etwa durch Pinning an einer Inhomogenität zum Stillstand kommt, wird der weiterlaufende Schenkel entlang der Nutrichtung gestreckt ( $\tau = 160 \text{ ms}$ ). Der Betrag seiner mittlere Krümmung nimmt ab. Dadurch sinkt der Beitrag des Laplace-Drucks an dessen Ausbreitung, wodurch bereits kleinste Inhomogenitäten

---

zum Pinning der Kontaktlinie des zunächst weiterlaufenden Schenkels führen können ( $\tau = 165$  ms). (Auch) durch das Voranschreiten des weiterlaufenden Schenkels verschiebt sich der Mittelpunkt der Benetzungsfront weiter, während die Kontaktlinie des nicht-mobilen Schenkels weiterhin pinnt. Der Betrag dessen mittlerer Krümmung und seine Laplace-Druck-Differenz steigt infolge an. Sobald dieser Anstieg ausreichend groß ist, wird das Pinning-Hindernis überwunden und der Schenkel breitet sich weiter aus ( $\tau = 170$  ms).

Nach 25 ms ist ersichtlich, dass beide Schenkellängen merklich angewachsen sind. Anhand der Markierung oberhalb der Nut lässt sich außerdem erkennen, dass sich während des gesamten Prozesses der Mittelpunkt der Benetzungsfront, also die *Lauflänge* weiterbewegt. Im Vergleich zu Experimenten auf den dicksten in dieser Arbeit untersuchten glatten Beschichtungen (vgl. Abbildung 4.8) ist ersichtlich, dass die Benetzung in Nuten nach platzierter Aufbringung von Toluoltropfen etwa zehnmal weiter voranschreitet. Dies ist bemerkenswert, da für die Experimente auf strukturierten Substraten ein höheres Oberflächen-Volumen-Verhältnis zwischen PS und Toluol besteht. Würden Lösungseffekte frühzeitig eine dominant hemmende Rolle bei der Ausbreitung der Benetzungsfront spielen, käme die Kontaktlinie besonders früh zum Erliegen. Stattdessen zeigt auch der Vergleich der Benetzungsdauern zwischen glatten Substraten und Substraten mit Nuten einen starken Unterschied. Die Benetzung in den Nuten dauert mitunter 20-mal so lange an wie auf glatten Oberflächen.

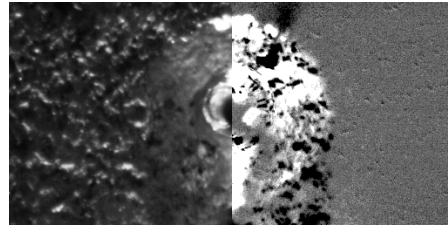
Wie in Unterunterabschnitt 4.2.1 beschrieben, spielt eine Schwellung des Polymermaterials vor der Kontaktlinie durch Rekondensation erst eine Rolle, wenn die Kontaktliniengeschwindigkeit im Vergleich zum Diffusionsprozess des volatilen Lösungsmittels in der Gasphase gering ist. Die über mehrere Zehntelsekunden konstante mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit in den Nuten ist demnach zu groß ( $\dot{r} \approx 0,1 \text{ m s}^{-1}$  gegenüber  $\dot{r} \approx 0,04 \text{ m s}^{-1}$  vor dem Ende der initialen Phase auf glatten Beschichtungen), um das Ende der Kontaktlinienbewegung durch Rekondensation und Schwellung zu ermöglichen.

Der Transport von gelöstem Polymermaterial zur Dreiphasenkontaktlinie und eine damit verbundene lokale Erhöhung der dynamischen Viskosität wird, falls vorhanden, für bis über 200 ms durch die zusätzliche Differenz im Laplace-Druck überwogen.

Abschließend ist festzuhalten, dass das Aufbringen einer gerichteten Rauheit in Form einer Nut auch für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substrate benetzungsfördernd wirkt. Weiterhin wird bestätigt, dass Lösungseffekte erst nach einer Totzeit zum Ende der Ausbreitung führen.



(a) Von der Seite



(b) Von oben (rechts: nach Hintergrundsubtraktion)

Abbildung 4.20: Bilder des Ausbreitungsvorgangs auf rauem Substrat von  $S_a \approx 16 \mu\text{m}$ .

### Ausbreitung auf isotrop rauem Substraten

Neben den zuvor beschriebenen anisotrop strukturierten Substraten werden auch Vollsubstrate untersucht, die mittels Druckluftstrahlen (siehe Abschnitt 3.1) bearbeitet werden, sodass sie eine isotrop raue Oberfläche aufweisen. Einen Überblick über diese Substrate geben Tabelle 3.2 und Abbildung 3.4.

Abbildung 4.20 zeigt Aufnahmen eines Benetzungsvorgangs, wie er sich auf einem eben-solchen Substrat darstellt. Die Bestimmung des Benetzungsradius mittels Schattenwurf (Abbildung 4.20(a)) ist für diese Substrate mit Fehlern behaftet, die aus der Ausbreitung des Lösungsmittels in den Rauheiten hervorgehen. Mit der oberhalb der Kanüle angebrachten Kamera steht eine zweite Möglichkeit zur Verfügung, Benetzungsradii zu ermitteln. Die linke Hälfte von Abbildung 4.20(b) zeigt eine Originalaufnahme der oberen Kamera, die synchron zur besprochenen Schattenwurfaufnahme erzeugt wurde. Ohne nachträgliche Bearbeitung ist es aufgrund vieler Glanzlichter, die von den Rauheiten gestreut werden, auch hier schwierig, die Position der Kontaktlinie zu bestimmen. Die Situation verbessert sich, wenn nachträglich, wie auf der rechten Seite von Abbildung 4.20(b) dargestellt, das erste Bild des Benetzungsvideos von allen darauf folgenden Bildern subtrahiert wird, sodass die statischen Glanzlichter eliminiert werden. Aufnahmen der oben angebrachten Kamera stehen nur für einzelne der nachfolgend diskutierten Experimente zur Verfügung.

In Abbildung 4.21 sind Kontaktradienverläufe dargestellt, wie sie sich aus der Betrachtung durch die seitliche Kamera ergeben.

Nach einer zunächst raschen Ausbreitung kommt die Kontaktlinie für alle Substrate innerhalb von  $\tau_{\text{pin}} = 10 \text{ ms}$  bis  $12 \text{ ms}$  zum Erliegen. Dieser Wert liegt nahe an der gemäß Gleichung 2.19 für inerte Substrate prognostizierten Zeitskala ( $0,97 \text{ ms}$ ), die sich bei der

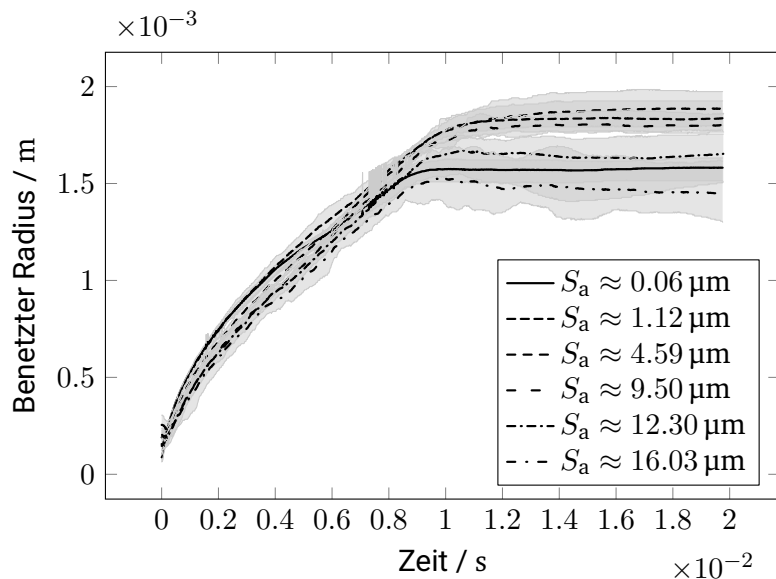


Abbildung 4.21: Zeitlicher Verlauf des Benetzungsradius  $r_{\text{oben}}$  von platzierten Tropfen auf rauen Substraten wie mittels seitlicher Kamera ermittelt

Benetzung dünner, löslicher Beschichtungen als Umschlagpunkt zwischen initialer und später Ausbreitung erweist.

In den ersten Millisekunden der Ausbreitung ist ein qualitativ ähnlicher Ausbreitungsprozess auf allen Substraten zu beobachten. Lediglich die final benetzten Flächen variieren mit der Oberflächenrauheit. Dies wird auch mittels der Kontaktradienverläufe bestätigt, die für einige wenige Versuche mit oben angebrachter Kamera (und fallenden, großen Tropfen) durchgeführt und händisch ausgewertet wurden (siehe Anhang A.2).

Für eine Beurteilung der Abhängigkeit der insgesamt benetzten Fläche von der Oberflächenrauheit sind in Abbildung 4.22 Radien nach  $\tau_{\text{pin}}$  über  $S_A$  dargestellt.

Die unteren beiden Kurven sind Benetzungsradien, wie sie anhand der seitlichen Kameraaufnahmen errechnet werden.

Innerhalb dieser beiden Kurven stellt  $r_{\text{oben}}$  den Verlauf dar, wie er sich unmittelbar aus der Ermittlung des scheinbaren Kontaktradius ohne Berücksichtigung der Rauheiten ergibt. Unter der vereinfachenden Annahme, dass sich zum Ende der Benetzung eine Flüssig-Gas-Grenzfläche von Kugelkappenform einstellt, die auch noch in die Rauheitstäler hineinragt, kann man bei Kenntnis der Höhe  $h_r$ , die vom rauen Substrat verdeckt wird, einen extrapolierten Kontaktradius  $r_{\text{unten}}$  berechnen, wie er unter dieser Annahme am

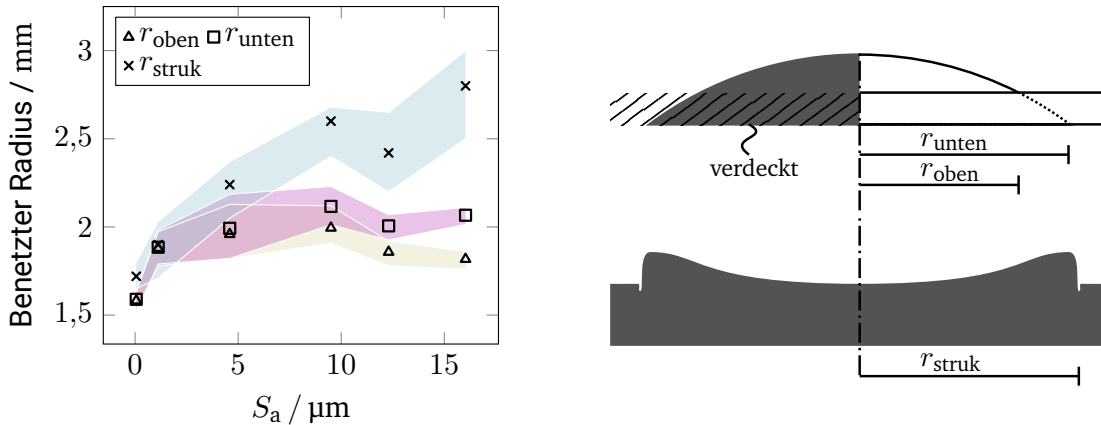


Abbildung 4.22: Abhängigkeit des benetzten Radius von der Oberflächenrauheit für unterschiedliche Ermittlungsmethoden

Grund der Rauheiten vorliegt. Er ergibt sich mit dem Krümmungsradius der Kugelkappe  $\kappa^{-1}$  zu

$$r_{\text{unten}} = \sqrt{\kappa^{-2} - \left( \sqrt{R^2 - r_{\text{oben}}^2} - h_r \right)}. \quad (4.10)$$

Für den in Abbildung 4.22 dargestellten Verlauf von  $r_{\text{unten}}$  wurde die verdeckte Höhe konservativ zu  $h_r = 2 \cdot S_a$  gewählt. Bei der Betrachtung von  $r_{\text{oben}}$  und  $r_{\text{unten}}$  zeigt sich, dass bereits die geringste zusätzlich aufgeprägte Rauheit zu einer messbaren Steigerung des benetzten Radius führt. Bis zu einer arithmetischen Mittelrauheit von  $S_a = 9,50 \mu\text{m}$  führt eine Steigerung der Rauheit zu einer weiteren, mäßigen Zunahme des benetzten Radius. Eine weitere Steigerung führt zu einem Absinken der gemessenen  $r_{\text{oben}}$ . Wie der Vergleich mit  $r_{\text{unten}}$  zeigt, wird dieses Absinken durch die fehlerbehaftete Identifikation der Kontaktlinie oberhalb der Rauheiten überschätzt.

Die gemäß Gleichung 4.10 korrigierten Daten zeigen für Rauheiten  $S_a \geq 10 \mu\text{m}$  einen nahezu konstanten Verlauf der finalen Kontaktradien.

Aufgrund der im vorherigen Abschnitt geschilderten Beobachtungen zu Untersuchungen auf Substraten mit Nuten muss davon ausgegangen werden, dass die Annahme einer Flüssig-Gas Grenzfläche in Form einer Kugelkappe im Bereich der Rauheiten nicht wahrheitsgemäß ist. Stattdessen sind negativ gekrümmte Finger zu erwarten, die in die Rauheitstäler hineinreichen. Dieser Prozess ist für das Benetzen poröser Substrate als Imbibition bekannt (vgl. [40, 35]). Damit kann auch der Verlauf von  $r_{\text{unten}}$  nicht die

---

tatsächliche Position der Lösungsmittelfront auf dem rauen Polymersubstrat exakt widerspiegeln.

Diese These erscheint beim Vergleich mit  $r_{\text{struk}}$  in Abbildung 4.22 bestätigt.  $r_{\text{struk}}$  zeigt nachträglich außerhalb der Versuchszelle mittels Konfokalprofilometer ermittelte Radien der Strukturen auf den Polymersubstraten, wie sie sich nach erfolgter Verdunstung des Lösungsmittels ergeben und in Abschnitt 4.3 detaillierter besprochen werden. Der mittlere Radius der Strukturen, die sich infolge der Lösungsmittelverdunstung auf den rauen Substraten ergeben, steigt wesentlich stärker mit zunehmendem  $S_a$  der Oberfläche als die Messungen mit seitlicher Kamera vermuten lassen.

Nichtsdestotrotz ist allen drei Verläufen in Abbildung 4.22 gemein, dass sich die Zunahme der gemessenen Benetzungsradien für Oberflächenrauheiten zwischen  $9,50 \mu\text{m}$  und  $16,03 \mu\text{m}$  verlangsamt bzw. umkehrt.

Es ist demnach naheliegend, dass die Aufbringung einer Oberflächenrauheit auf löslichen Oberflächen zum Auftreten weiterer Benetzungsmechanismen führt, die die Lösungsmittelausbreitung auf Polymeroberflächen, je nach Rauheit, mehr oder weniger stark fördern bzw. hemmen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Benetzung auf Substraten mit Nuten gibt Erklärungsansätze.

Beiden Substratarten ist gemein, dass sie größere benetzte Flächen fördern als solche, die auf glatten Substraten vorliegen. Wie zuvor geschildert, kann dies für Substrate mit Nuten auf eine Erhöhung der Differenz im Laplace-Druck zurückgeführt werden, die sich infolge der Benetzung in einer Kante einstellt. Dieses Verhalten kann auch auf isotrop rauen Substraten den Anstieg der benetzten Fläche gegenüber glatten Substraten erklären, insbesondere beim Vorliegen hoher Oberflächenkrümmungen der Substratoberfläche. Der Rückgang des benetzten Radius zwischen  $S_A = 9,5 \mu\text{m}$  und  $S_A = 12,2 \mu\text{m}$  spiegelt sich wiederum in der Beobachtung, dass eine Erhöhung der Nuttiefe zu einer Verringerung der benetzten Strecke auf Substraten mit Nuten führt. Möglicherweise gibt es auch hier eine kritische Höhendifferenz zwischen Rauheitstal und -berg, ab der eine Separation von Fluidvolumina wie in Abbildung 4.17 (hier möglicherweise durch ein Wachstum der Quellschicht bis zur Rauheitstälbreite) zu einer Hemmung der Lösungsmittelausbreitung führt. Aus der Literatur [95] ist bekannt, dass das Auftreten unterschiedlicher Benetzungsmorphologien in Nuten nicht lediglich von der Nutentiefe, sondern auch dem Verhältnis aus Nutentiefe und -breite bestimmt wird. Auf den vorliegenden Oberflächen steigen mit steigendem  $S_A$  neben der Tiefe auch die lateralen Ausmaße der Rauheiten. Steigen die lateralen Ausmaße stärker als die Höhendifferenzen, kann dies die Separation von Fluidvolumina (hier das Wachstum der Quellschicht bis auf Rauheitstalbweite) unterdrücken.

In Abbildung 4.23 ist links die Benetzungssituation gezeigt, wie sie sich nach der in-

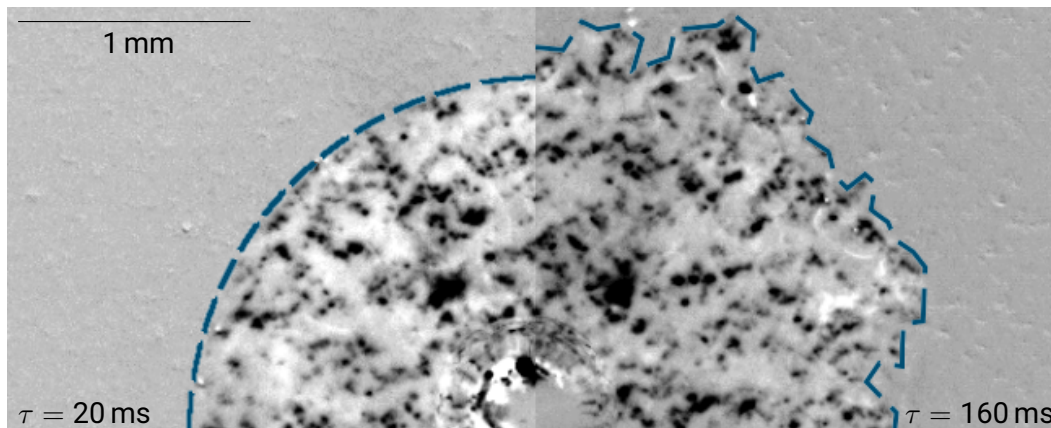


Abbildung 4.23: Vergleich der Kontaktlinien für frühe und späte Zeiten auf rauen Substraten, hier beispielhaft mit  $S_a \approx 16 \mu\text{m}$

initialen Benetzung eines Substrats mit  $S_A = 16 \mu\text{m}$  von oben betrachtet darstellt. Rechts ist für das selbe Experiment die Situation abgebildet, wie sie 160 ms nach Benetzungsbeginn, also lange nach dem initialen Pinning der Kontaktlinie, vorliegt. Die Position der Kontaktlinie ist gestrichelt nachgezeichnet. Die im Tropfen zu erkennenden Unregelmäßigkeiten spiegeln die Struktur des rauen Substrates vor der Benetzung wider. Sie ist abseits des Lösungsmitteltropfens durch die Differenzbildbildung zur Kontraststeigerung beseitigt worden.

Auf der linken Hälfte des Bildes wird eine nahezu kreisrunde Lösungsmittelmasse beobachtet, deren Kontaktlinie gleichförmig auf dem rauen Substrat verläuft. Dahingegen zeigt die rechte Bildhälfte, dass sich das Lösungsmittel weiter auf dem Substrat ausgebreitet hat. Die unregelmäßige Form der Kontaktlinie bestätigt die These, dass diese zweite Phase der Benetzung auf rauen Substraten in den Rauheitstälern geschieht.

Ergänzend zu den Beobachtungen des Kontaktradius ist in Abbildung 4.24 der gemessene Kontaktwinkel während der initialen Benetzungsphase in Abhängigkeit der entdimensionalisierten Kontaktliniengeschwindigkeit dargestellt. Die Winkel wurden mithilfe der seitlichen Kamera und dem in Unterabschnitt 3.3.1 (Gleichung 3.2) beschriebenen Vorgehen ermittelt. Die dünnen schwarzen Linien in Abbildung 4.24 stellen die Vergleichsmodelle aus Abbildung 4.7 dar. Die Substratklasse mit  $S_a \approx 0,06 \mu\text{m}$  stellt die unbearbeiteten, in dieser Arbeit als *glatt* bezeichneten, Rohsubstrate dar.

Es fällt auf, dass analog zu den Beobachtungen für Polystyrolbeschichtungen mehrere Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen im doppeltlogarithmischen Diagramm identifi-



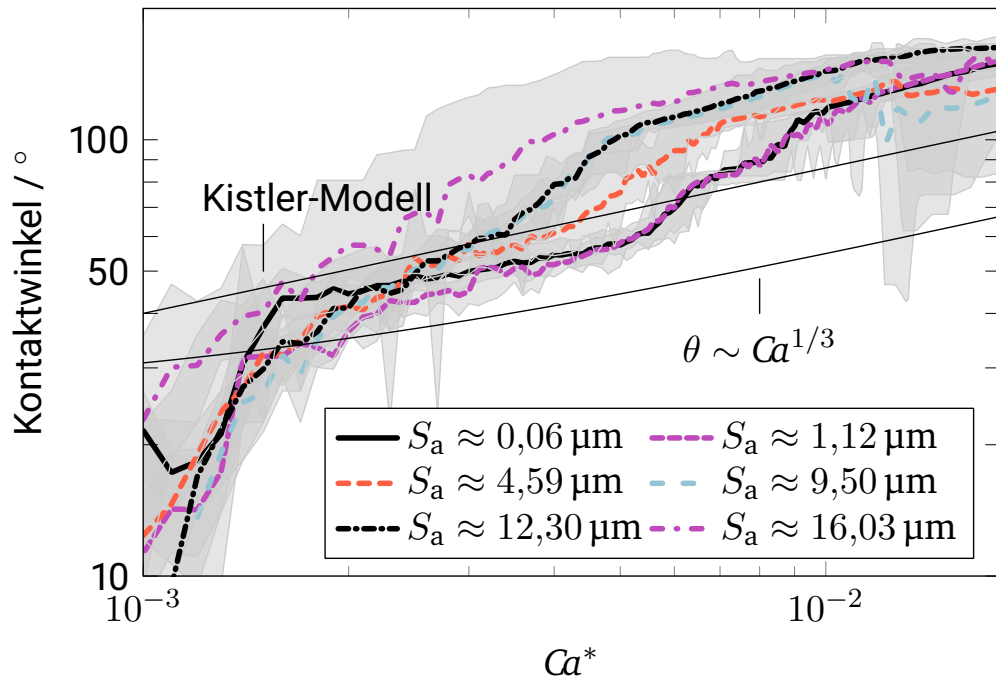


Abbildung 4.24: Während der initialen Benetzungsphase gemessene Kontaktwinkel über der mit den initialen Stoffwerten gebildeten Kapillarzahl auf unterschiedlich rauhen Substraten im Vergleich zu den Referenzmodellen aus Abbildung 4.7 für glatte Oberflächen in doppelt logarithmischer Darstellung



---

ziert werden können, insbesondere für *glatte* und nur schwach raue Oberflächen. Stark raue Substrate führen zu einer qualitativ unterschiedlichen Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Kontaktliniengeschwindigkeit. Sie zeigen weniger stark ausgeprägte Bereiche und eine stärkere Zunahme bei Erhöhung der Kontaktliniengeschwindigkeit, insbesondere für kleine Kapillardzahlen. Insgesamt führen glatte Vollsubstrate zu Kontaktwinkeln, die denen auf dünnen, glatten Beschichtungen quantitativ ähneln (vgl. Abbildung 4.7). Die gemessenen Kontaktwinkel auf rauen Substraten mit  $Sa > 1,12\ \mu\text{m}$  sind über die gesamte Benetzungsdauer höher, was erwartungsgemäß ist [115, 70, 16]. McHale et al. [70] prognostizieren für Substrate mit einer Wenzel-Rauheit einen linearen Beitrag der Kontaktliniengeschwindigkeit am Kontaktwinkel, sodass für  $\theta \sim Ca^p$  nur auf glatten Substraten  $p = 1/3$  gilt. Für perfekt raue Wenzel-Substrate sei stattdessen  $p = 1$ . Dieses Verhalten wird bei den vorliegenden Experimenten nicht beobachtet. Ein Fitting der Daten ergibt stattdessen  $p = 1/3$  für gering raue Substrate und  $p = 1/10$  für die rauesten in dieser Arbeit untersuchten Substrate.

Die Diskrepanzen zwischen Literaturmodellen und den hier dargestellten Ergebnissen können auf mehrere Gründe zurückgeführt werden.

Zunächst sind die zum Vergleich herbeigezogenen Modelle nur für vergleichsweise konstante Kontaktliniengeschwindigkeiten gültig. Daneben gibt es nach Kenntnis des Autors außerhalb der vorliegenden Arbeit keine Untersuchungen zur Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Kontaktliniengeschwindigkeit auf rauen, löslichen Substraten. Alle Vergleichsmodelle zur Benetzung auf rauen Substraten sind lediglich auf inerten Substraten validiert. Für die späten Phasen der Benetzung ist es aber aus den Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel anzunehmen, dass Lösungs- bzw. Quelleffekte einen Einfluss auf das Ausbreitungsverhalten von Toluoltropfen auf Polystyroloberflächen nehmen können. Aus den vorne geschilderten Beobachtungen muss ebenfalls gefolgert werden, dass in der späten Benetzungsphase keine reine Wenzel-Rauheit vorliegt. Aufgrund der anzunehmenden Rekondensation von Lösungsmittel ist ein gleichzeitiges Auftreten von Cassie-Baxter-Inhomogenitäten anzunehmen. Für eine quantitative Auswertung des Einflusses dieser Inhomogenitäten steht eine Bestimmung des Lösungsmittelanteils entlang der unbenetzten Oberfläche aus.

Daneben können die geschilderten experimentellen Herausforderungen bzgl. der Identifikation der Kontaktlinienlage bei rauen Substraten zu Messfehlern führen. Zum einen ist bekannt, dass raue Oberflächen zu Pinning-Ereignissen der Kontaktlinie führen [52]. Während eines Pinnings, welches nicht bei der Bestimmung von  $Ca$  berücksichtigt wird, kann sich dadurch kurzfristig ein hoher Kontaktwinkel  $\theta_{\text{adv}}$  einstellen, der im Mittel zu einem größeren gemessenen dynamischen Kontaktwinkel führt. Zum anderen verhindern die ins Bild ragenden Rauheiten die Bestimmung des Phasengrenzwinkels direkt an der

---

Kontaktlinie, da diese verdeckt ist.

### 4.3 Verdunstungsgetriebene Topographieänderung löslicher Oberflächen

Jedes in Abschnitt 4.2 geschilderte Experiment endet mit der erfolgten Verdunstung des volatilen Lösungsmittels und liefert somit eine Datengrundlage für die Untersuchung der vom Tropfen herbeigeführten Topographieänderung auf diesen Oberflächen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Strukturen untersucht, wie sie auf unterschiedlich dünnen Beschichtungen und dicken, strukturierten Vollsubstraten hervorgehen. Deren Vergleich wird genutzt um Parameter zu identifizieren, welche die Form der finalen Strukturen maßgeblich beeinflussen, sodass etwa eine zielgerichtete Fertigung von Durchkontaktierungen durch Polystyrolbeschichtungen ermöglicht wird. Es wird außerdem besprochen, welche physikalischen Prozesse zum Entstehen der Strukturen maßgeblich beitragen.

In Unterabschnitt 4.3.1 finden sich die entsprechenden Ergebnisse für dünne, glatte Beschichtungen. In Unterabschnitt 4.3.2 folgenden die entsprechenden Ergebnisse für raue, bzw. strukturierte Vollsubstrate. Sie werden wie in Unterabschnitt 3.3.2 dargelegt gewonnen.

#### 4.3.1 Strukturveränderung von dünnen, glatten Beschichtungen

Die Benetzung und anschließende Verdunstung von Lösungsmitteltropfen auf Polystyrolbeschichtungen von mittleren molaren Massen  $\overline{M}_w = 192 \text{ kg mol}^{-1}$  bis  $925 \text{ kg mol}^{-1}$  führt zu lateral runden Strukturen. Ein Überblick über die auftretenden Formen ist in Abbildung 4.25 gegeben. Die Abbildungen 4.25(a) bis 4.25(c) dienen der qualitativen Erfassung von Phänomenen, Gemeinsamkeiten sowie Gegensätzen und sind untereinander nicht maßstabsgetreu. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass je nach Dicke und Polymer der Beschichtung unterschiedliche Strukturen beobachtet werden. Mittlere Beschichtungsdicken  $t_0$  führen für Polymere von mittlerer Kettenlänge zu besonders gleichmäßigen Strukturen (siehe Abbildung 4.25(b)). Niedrige Beschichtungsdicken führen für Polymere von vergleichsweise kurzer Kettenlänge zu regelmäßigen hochfrequenten Störungen entlang der hinterlassenen Struktur (siehe Abbildung 4.25(a)). Hohe Beschichtungsdicken führen für Polymere von vergleichsweise hoher Kettenlänge zu regelmäßigen, niedrigfrequenten Störungen entlang der hinterlassenen Struktur (Abbildung 4.25(c)).

Allen vermessenen Strukturen ist gemein, dass sie scharfe Übergänge sowohl zur unbenetzten Beschichtung als auch zum innenliegenden Bereich zeigen. Der innenliegende Bereich

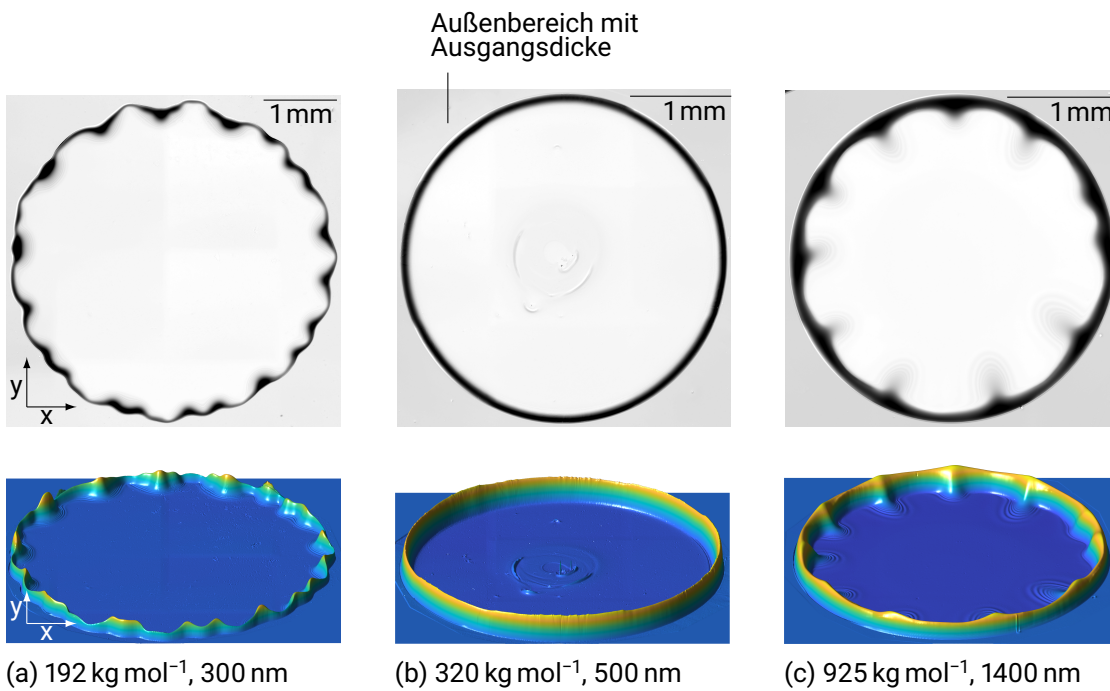


Abbildung 4.25: Qualitativer Überblick über beobachtete Oberflächentopographien nach erfolgter Lösungsmittelverdunstung, die unteren Bilder sind zehnfach in Höhenrichtung gestreckt. Oben: Mikroskopaufnahmen. Unten: Aufnahmen mit Konfokalprofilometer

---

erscheint in den oberen Teilabbildungen von Abbildung 4.25 heller als die unbenetzte Beschichtung außerhalb der Struktur. Da die Helligkeit der Abbildungen mit der, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, gemessenen Oberflächenhöhe  $h(x, y)$  skaliert, wird erkenntlich, dass Polymermaterial während der Benetzungs- und Verdunstungsprozesse vom gesamten benetzten Bereich nach außen transportiert wird. In dem in Abbildung 4.25(b) abgebildeten Beispiel erkennt man innerhalb des Rings zusätzlich schwach ausgebildete, konzentrische Nebenansammlungen von Polymermaterial in der Nähe des Mittelpunktes. Abseits dieser Nebenansammlungen kann im Innenbereich der Strukturen mit dem eingesetzten Konfokalprofilometer kein auf dem Grundsubstrat verbliebenes Polymermaterial nachgewiesen werden. Die Höhendifferenz zwischen unbenetzter Beschichtung und der innenliegenden Oberfläche beträgt im Rahmen der Messfehler stattdessen stets die ursprüngliche Beschichtungshöhe  $t_0$ . Da das Polymermaterial nicht in die gasförmige Phase übergeht, liegt das Beschichtungsmaterial nach erfolgter Verdunstung restlos an den genannten Strukturen vor.

Um im Folgenden weitere Beobachtungen prägnant beschreiben zu können, sind in Abbildung 4.26 Begrifflichkeiten definiert, die bei der Beschreibung der Strukturen hilfreich sind. Zwischen dem unbenetzten Substrat und dem benetzten und wieder getrockneten Substrat liegt der Bereich, an dem das verlagerte Polymermaterial vorliegt. Aufgrund seiner Ähnlichkeit zu Gebirgsformationen wird der geschlossene Körper dieser Polymeranhäufung *Grat* genannt. Die geschlossene Linie, die zuoberst des Grates verläuft, ist die *Gratlinie*. Der Übergang zwischen unbenetztem Substrat zum Grat ist der *Gratansatz*.

Der Gratansatz ist auch in Abbildung 4.27 scharf zu erkennen. Im Diagramm ist ein Höhenprofil der verbleibenden Struktur entlang dessen Durchmesser gegeben. Es ist ersichtlich, dass die Entfernung von Gratansatz zu Gratansatz in diesem Fall etwa 3,75 mm beträgt. Die Gratlinie ragt in etwa 5  $\mu\text{m}$  über die ursprüngliche Beschichtungsdicke hinaus. Trotz der gleichmäßigen Gestalt des untersuchten Grates in Abbildung 4.27(b) wird keine konstante Höhe des Grates beobachtet. Auf der linken Seite ist der Grat niedriger als auf der rechten Seite des Graphs von in Abbildung 4.27(a). Die maximale Höhendifferenz entlang der Gratlinie beträgt für ebendieses Substrat 1,4  $\mu\text{m}$ . Eine detailliertere Beschreibung der Höhenfluktuationen innerhalb der Gratlinien in Abhängigkeit der Beschichtungen folgt weiter hinten.

Im Bereich zwischen linkem und rechtem Grat sind in Abbildung 4.27 die erwähnten Nebenablagerungen zu erkennen. Deren Höhe liegt im Bereich der ursprünglichen Beschichtungsdicke von  $t_0 = 500 \text{ nm}$ . Der restliche Bereich der vom Lösungsmitteltröpfchen benetzten Fläche zeigt nach der Trocknung eine glatte Oberfläche, deren Distanz von der Beschichtungsebene die ursprüngliche Beschichtungsdicke  $t_0$  beträgt. In diesen Bereichen

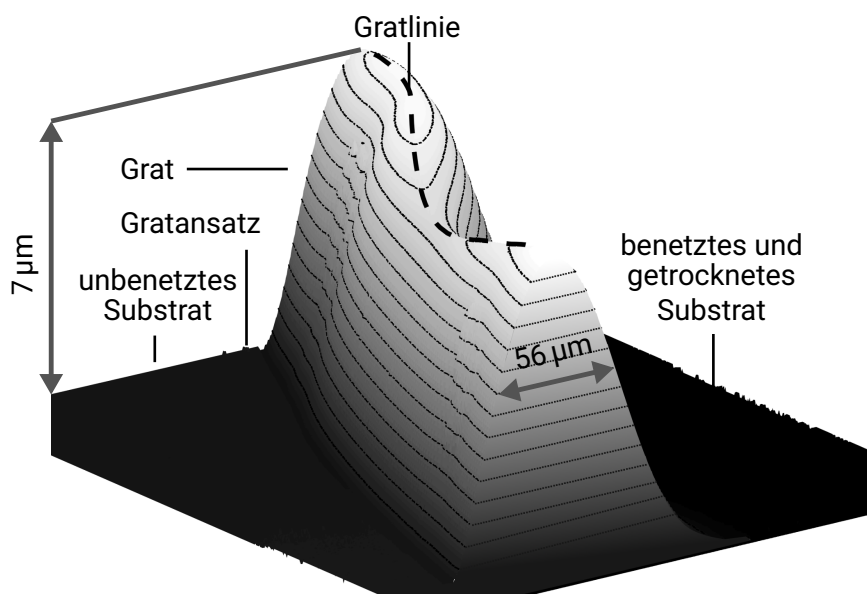


Abbildung 4.26: Darstellung der Begriffe *Grat* und *Gratlinie* anhand einer Detailaufnahme einer Beschichtung ( $335\ \text{kg mol}^{-1}$ ,  $700\ \text{nm}$ ) nach erfolgter Restrukturierung in der Nähe der Dreiphasenkontaktlinie [117]

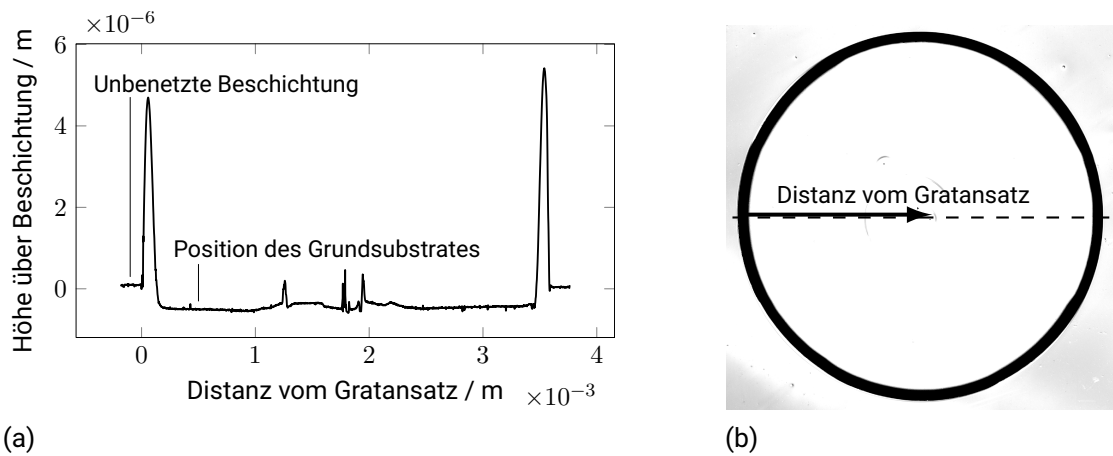


Abbildung 4.27: Höhenprofil einer restrukturierten Polymeroberfläche (a) entlang des in der Draufsicht (b) eingezeichneten Durchmessers auf einer Beschichtung von  $192 \text{ kg mol}^{-1}$  und  $500 \text{ nm}$

wurde die Beschichtung demnach bis auf das gläserne Grundsubstrat abgetragen.

Wie oben gezeigt, sind die Formen der hinterlassenen Strukturen von den verwendeten Polymerbeschichtungen abhängig. Der Einfluss von molarer Masse und Dicke der Beschichtungen auf den mittleren Durchmesser der Gratlinie ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Für die Bestimmung der Gratliniendurchmesser wurde für alle Substrate, wie sie aus Benetzungsexperimenten hervorgehen, durch das in Unterabschnitt 3.3.2 beschriebene Verfahren zunächst die laterale Lage der Gratlinien ermittelt, durch Minimierung der Abweichungsquadrate Kreise angenähert, und deren Durchmesser für jede Substratklasse gemittelt. Für jede Substratklasse liegen mindestens fünf Messungen vor. In der Abbildung ist erkennbar, dass der mittlere Gratliniendurchmesser für molare Massen der Beschichtung von  $192 \text{ kg mol}^{-1}$  und  $320 \text{ kg mol}^{-1}$  mit zunehmender Dicke sinkt. Die Abnahme ist dabei insbesondere im Bereich  $300 \text{ nm}$  bis  $500 \text{ nm}$  stark ausgeprägt. Für die restlichen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Beschichtungsdicken von  $t_0 \geq 600 \text{ nm}$  fällt sie weniger stark aus. Der maximale relative Unterschied im Gratliniendurchmesser innerhalb einer Gruppe desselben Polymers liegt bei etwa  $30 \%$ . Beschichtungen einer gemittelten molaren Masse von  $925 \text{ kg mol}^{-1}$  führen zu keiner klaren identifizierbaren Abhängigkeit des Gratliniendurchmessers von der ursprünglichen Beschichtungsdicke. Nach einem kurzen Abfall zwischen  $250 \text{ nm}$  und  $400 \text{ nm}$  steigt der Durchmesser für diese Beschichtungen mit zunehmender Beschichtungsdicke geringfügig an. Der maximale relative Unterschied

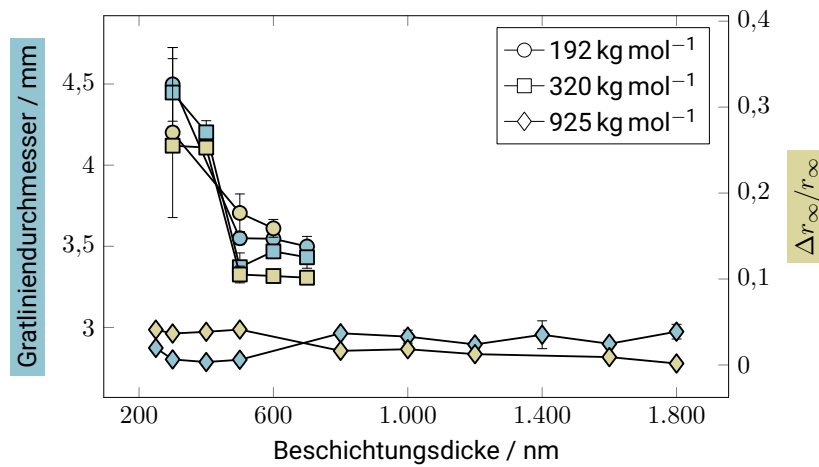


Abbildung 4.28: Mittlerer Gratliniendurchmesser nach erfolgter Verdunstung und Anteil der späten Benetzung an Gesamtbenetzung  $\Delta r_{\infty}/r_{\infty}$

im Gratliniendurchmesser für dieses Polymers liegt bei etwa 7%. Bemerkenswert ist bei der Betrachtung der Ergebnisse für Beschichtungen mit  $925 \text{ kg mol}^{-1}$  ebenfalls der Vergleich zu den in grün dargestellten Benetzungsanteilen der späten Benetzung. Für große Beschichtungsdicken von  $t_0 \geq 800 \text{ nm}$  korreliert für diese Substrate eine Abnahme der späten Benetzung mit einer Zunahme des mittleren Gratliniendurchmessers. Für alle anderen Substrate wird hingegen eine Zunahme des mittleren Gratsdurchmessers mit steigendem spätem Ausbreitungsdurchmesser  $\Delta r_{\infty}$  beobachtet. Setzt man geometrische Ähnlichkeit der Grate voraus, entspricht letztere Beobachtung dem zu erwartenden Verhalten: Große finale Benetzungsdurchmesser, wie sie durch ein ausgeprägtes Auftreten der späten Benetzung hervorgehen, resultieren in großen Gratliniendurchmessern der verdunstungsinduzierten Strukturen.

Ohne weitere Kenntnis der Ablagerungsprofile liegt die Vermutung nahe, dass besonders hohe Beschichtungsdicken zu steilen äußeren Flanken der Grate führen. Beim Auftreten steiler Außenflanken verlagerte sich der ermittelte Gratliniendurchmesser nach außen gegenüber Graten, die ein sanftes Profil zeigen.

In Abbildung 4.29 sind zur Überprüfung dieser These Profilschnitte für Beschichtungen von 400 nm und 1800 nm über den Abständen zu den Gratansätzen aufgetragen. Dabei sind die Höhen mit der für die jeweiligen Gratlinien maximal auftretenden Höhen normalisiert. Die Abstände vom Gratansatz sind durch den jeweiligen Benetzungsdurchmesser normalisiert.

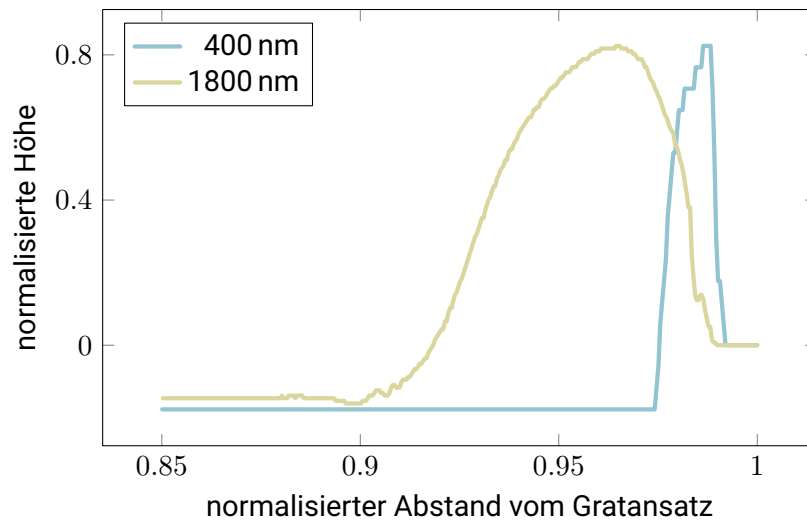


Abbildung 4.29: In Höhe und Breite normierte Profilschnitte von hinterbliebenen Strukturen auf Beschichtungen von  $925 \text{ kg mol}^{-1}$

Die Kurve für 400 nm zeigt einen schmalen Grat, dessen Außenflanke steiler als die Innenflanke ist. Die Gratlinie verläuft in diesem Fall nahe am Gratansatz. Die Kurve für 1800 nm zeigt hingegen einen breiten, gleichmäßigen Grat. Insbesondere Beschichtungen von geringer Dicke führen dagegen zu steilen Gratflanken am äußeren Bereich der Struktur und damit zu einer Verlagerung der Gratlinie nach außen.

Bei gleichen Außendurchmessern der Strukturen führen demnach Strukturen auf dünnen Beschichtungen zu vergleichsweise großen Gratliniendurchmessern.

Für weitere Untersuchungen der hinterbliebenen Strukturen werden im Weiteren Kennzahlen und Verläufe dargestellt, die durch Evaluation der Grathöhe entlang der Gratlinie entstanden sind.

In Abbildung 4.30(a) ist die mittlere Höhe der Gratlinie unter Variation von Beschichtungsdicke und -polymer dargestellt. Es ist ersichtlich, dass diese Größe tendenziell sowohl mit zunehmender Dicke, als auch mit abnehmender molarer Masse der Beschichtung ansteigt. Das Verhältnis von mittleren Gratlinienhöhen auf derselben Beschichtungsdicke sollte sich unter der Annahme von geometrisch ähnlichen Gratprofilen streng monoton steigend mit dem benetzten (und gelösten) Radius ändern. Schließlich gilt für das aufgelöste Volumen

$$V_{\text{solv}} = \pi t_0 r_\infty^2 \quad (4.11)$$



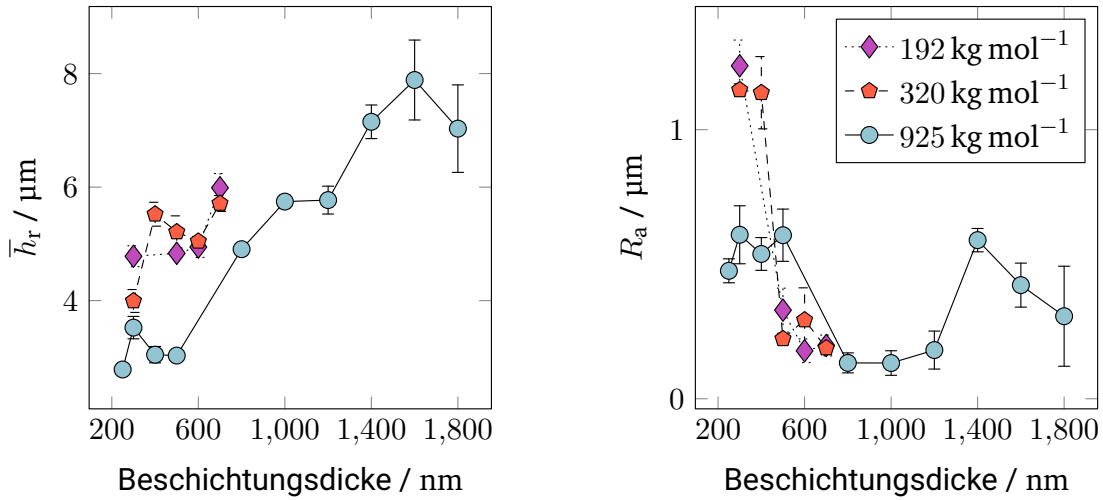


Abbildung 4.30: Mittlere Höhe und mittlere arithmetische Linienrauheit der vermessenen Gratlinien

und für das Volumen des gesamten Grates

$$V_{\text{Grat}} = \oint A_{\text{Grat}} \, ds \approx 2\pi r_{\infty} \bar{A}_{\text{Grat}} \quad (4.12)$$

mit einer gemittelten Querschnittsfläche des Grates  $\bar{A}_{\text{Grat}}$ . Unter den Annahmen, dass nahezu die gesamte Stoffmenge an Polymer nach der Verdunstung im Grat zu finden ist, der Anteil an verbliebenem Lösungsmittel im Grat minimal ist, und die Polymerdichte sich nicht stark ändert gilt  $V_{\text{solv}} \approx V_{\text{Grat}}$ . Also

$$\bar{A}_{\text{Grat}}(\bar{h}) \sim r_{\infty}. \quad (4.13)$$

Somit führt unter den genannten Annahmen eine Erhöhung des Benetzungsradius zu einer Erhöhung der mittleren Gratlinienhöhe. Bei Vergleich mit den Daten aus Abbildung 4.28 scheint diese These bestätigt.

Hinsichtlich der in Abbildung 4.30(b) dargestellten mittleren Rauheit

$$R_a = \frac{1}{2\pi r_{\infty}} \oint_{\text{Gratlinie}} |h| \, ds \quad (4.14)$$

der Gratlinie fällt auf, dass Beschichtungen von geringer Beschichtungsdicke und geringer molarer Masse zu besonders irregulären Gratlinien führen. Dies bestätigt die qualitativ gesammelten Eindrücke durch Abbildung 4.25 und Beobachtungen zur Toluoltropfenverdunstung auf dünnen Schichten Polymethylmethacrylat (PMMA) [37]. In beiden zeigen sich besonders irreguläre Strukturen auf dünnen Beschichtungen.

Hingegen sind in den Daten für Beschichtungen von  $925 \text{ kg mol}^{-1}$  minimale Gratlinienrauheiten bei Beschichtungsdicken von 800 nm bis 1300 nm zu erkennen. Abseits dieser Dicken werden wesentlich höhere Rauheiten beobachtet. Die Absolutwerte reichen dabei für Beschichtungen von  $925 \text{ kg mol}^{-1}$  jedoch für keine Beschichtungsdicke an die für geringere molare Massen maximal beobachteten Beschichtungen heran. Diese sind etwa doppelt so groß wie die größten Rauheitswerte der Beschichtungen von  $925 \text{ kg mol}^{-1}$ .

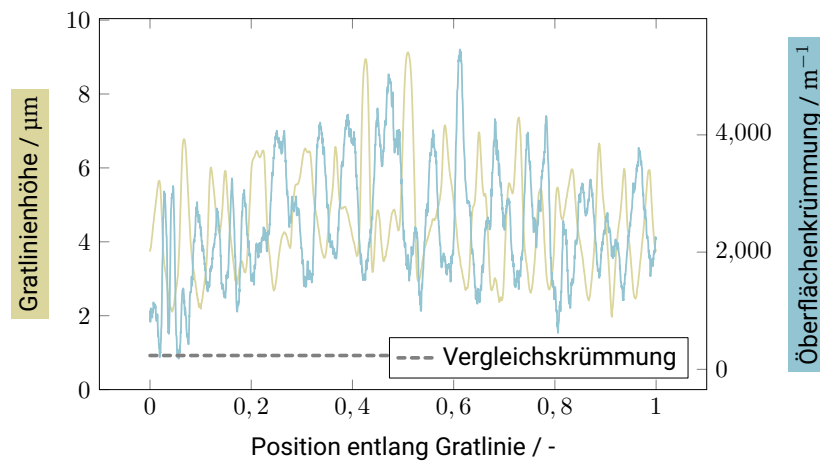


Abbildung 4.31: Höhen- und Krümmungsverlauf entlang der Gratlinie nach Lösemittelverdunstung auf einer Beschichtung von  $192 \text{ kg mol}^{-1}$  und 300 nm mit Vergleich zur Oberflächenkrümmung einer Halbkugel vom Durchmesser der zurückgebliebenen Struktur

In Abbildung 4.31 ist beispielhaft ein Höhenverlauf entlang der Gratlinie über einer Beschichtung von  $192 \text{ kg mol}^{-1}$  und 300 nm dargestellt. Ebenfalls ist die zugehörige mittlere Oberflächenkrümmung des Grates gemäß  $\kappa = 1/R_1^* + 1/R_2^*$  mit den Hauptkrümmungsradien  $R_i^*$  abgebildet. Das Vorzeichen der Krümmung wurde dabei so gewählt, sodass positive Werte eine Erhöhung des Laplace-Drucks innerhalb des Grates bedeuten. Die als gestrichelte Linie eingefügte Vergleichskrümmung dient als Maßstab und

---

entspricht derjenigen Krümmung, die eine Halbkugel aufweist, deren Durchmesser der Gratliniendurchmesser ist. Diese Krümmung liegt auf der Oberfläche von sessilen Tropfen mit  $\theta = 90^\circ$  vor. Die Gratlinie der vorliegenden Struktur erscheint regelmäßig gestört mit Schwankungen von bis zu  $7\ \mu\text{m}$  in der Höhe. Der Betrag der Oberflächenkrümmung beträgt minimal gerade die Oberflächenkrümmung der Vergleichshalbkugel. Maximal liegt sie beim 22-fachen dieses Wertes und schwankt mit der Gratlinienhöhe nahezu in Gegenphase. Besonders hohe Beträge der Oberflächenkrümmung treten dort auf, wo die Gratlinienhöhe besonders gering ist. Innerhalb des Grates entsprechen die Unterschiede zwischen benachbarten Minima und Maxima der Krümmung bis zu  $4000\ \text{m}^{-1}$ . Bestünde die Phasengrenze aus purem Toluol, verursachte dies eine Laplace-Druckdifferenz von  $220\ \text{Pa}$ , was dem 285-Fachen des von einem Toluoltropfen mit  $r = 1,5\ \mu\text{m}$  und  $\theta = 20^\circ$  gewirkten hydrostatischen Druck entspricht.

Diese Druckdifferenz könnte während der Verdunstung des Lösungsmitteltropfens als treibende Kraft zur Erzeugung von Hügeln entlang des Grates wirken. Das Entstehen von Hügeln und die nach Abbildung 4.31 mit ihm verbundene Reduktion des Oberflächenkrümmungsbetrages würde zu einem weiteren Anstieg der Druckdifferenz im Grat und damit einer weiteren Anhäufung von Polymermaterial an den bereits vorhandenen Hügeln führen. Somit wäre dieser im Rahmen dieser Arbeit nicht direkt nachweisbare Mechanismus selbstverstärkend, sobald er durch initiale Störungen entlang des Grates in Gang gesetzt würde.

Das Auftreten von Unregelmäßigkeiten in der Gratgestalt kann unter dieser Annahme auf zu Beginn der Strukturveränderung vorliegende Störungen zurückgeführt werden. Da alle untersuchten Beschichtungen auf glatte Grundsubstrate der gleichen Art aufgebracht werden, aber eine Abhängigkeit der Gratgestalt von molarer Masse und Dicke der Beschichtungen beobachtet wird, kann ein Einfluss von Unregelmäßigkeiten der Grundsubstrate selbst jedoch ausgeschlossen werden. Stattdessen ist es naheliegend, dass die initialen Störungen während der späten Ausbreitungs- oder frühen Verdunstungsphase entstehen, bevor sie durch den oben beschriebenen Mechanismus verstärkt werden.

Obgleich die Randbedingungen andere sind, zeigen die Vorgänge während Verdrängungsversuchen zwischen zwei parallelen Platten (Hele-Shaw-Zellen), dass zweiphasige radiale Strömungsvorgänge sowohl mit inerten [83] als auch mischbaren [82] Phasen unterschiedlicher Viskosität zur Ausprägung von Instabilitäten in Form von Fingern führen können.

Aufgrund der Lösungsvorgänge bei den hier besprochenen Benetzungsversuchen kommt es wie bereits besprochen zur Zunahme der Viskosität der Tropfenflüssigkeit. In der Folge kommt es zu einer Scherung zwischen Schichten hoher und niedriger Viskosität

---

von unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die Scherung von Fluidphasen unterschiedlicher Geschwindigkeit ist Ausgangspunkt für die Kelvin-Helmholtz-Instabilität (KH-Instabilität) [28]. Das Auftreten der KH-Instabilität führt zu wellenförmigen Störungen der Phasengrenzfläche senkrecht zur Scherrichtung.

Hele-Shaw- als auch KH-Instabilitäten sind von Stoffwerten bzw. Geschwindigkeiten der beteiligten Phasen abhängig, sodass beim Auftreten dieser Phänomene die unterschiedlichen Strukturausprägungen in Abhängigkeit der Beschichtungen erwartbar sind.

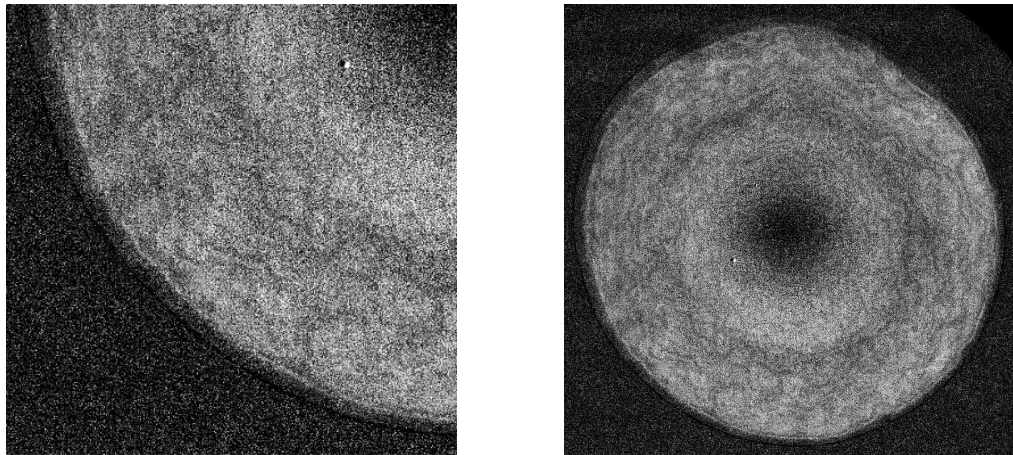


Abbildung 4.32: Draufsicht Lösemitteltropfen nach Differenzabbildung während früher Verdunstungsphase  $\tau \approx 2$  s

In Abbildung 4.32 ist ein Bild dargestellt, das mithilfe eines Durchlichtmikroskops aufgenommen und mittels Differenzabbildung im Kontrast gesteigert wurde. Zu sehen ist die Nahaufnahme eines Toluoltropfens, wie er gegen Ende der späten Ausbreitungsphase auf einer Polystyrolbeschichtung vorliegt. Innerhalb des Tropfens sind konzentrische, wurmförmige Strukturen zu sehen, die bis zu dem bereits angelegten Grat reichen. Es geht aus diesen Bildern nicht eindeutig hervor, an welcher Stelle im Tropfen diese Konzenturen auftreten. So ist es nicht auszuschließen, dass es sich um Polymeranhäufungen an der Lösungsmitteloberfläche handelt. Sind es hingegen volumetrische Strukturen im Tropfeninneren, wären sie ein Hinweis auf das Vorliegen der geschilderten Strömungsinstabilitäten.

Ähnliche Strukturen werden von Gonuguntla et al. [37] für einige Verdunstungsversuche von Lösungsmitteln auf PMMA berichtet. Dort treten sie für Beschichtungsdicken  $t_0 = 250$  nm und einem mittels atmosphärischer Lösungsmittelbeladung reduziertem

---

Verdunstungsmassenstrom von Toluoltropfen nach erfolgter Verdunstung als bleibende Strukturen auf. Im Gegensatz zu dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten System PS-Toluol zeigt das System PMMA-Toluol über die gesamte Verdunstungsphase hinweg eine mobile Dreiphasenkontaktlinie. Während der Entzetzung hinterlässt der Toluoltropfen dicht gepackt konzentrische Strukturen, deren radialer Abstand voneinander etwa 20  $\mu\text{m}$  beträgt. Es fehlt jedoch der Nachweis, ob die Strukturen bereits im Inneren des Tropfens angelegt werden oder erst an der zurückschreitenden Dreiphasenkontaktlinie entstehen.

Ein weiterer Erklärungsansatz für die Entstehung der Unregelmäßigkeiten kann aus [25] abgeleitet werden. Für das System Wasser-Maltodextrinbeschichtung werden dort zwar keine bleibenden Strukturen nach vollständiger Verdunstung des Tropfens berichtet. Jedoch werden bereits während der Tropfenausbreitung mit Unregelmäßigkeiten (Falten) beaufschlagte Strukturen beobachtet, die innerhalb des Tropfens, ausgehend von der Kontaktlinie, etwa 100  $\mu\text{m}$  in das Tropfeninnere reichen. Mit zunehmender Entfernung von der Kontaktlinie nimmt die Wellenlänge der Falten zu. Dupas [25] kommt zu der Annahme, dass diese Strukturen die vom festen Substrat abgelösten, zum Teil bereits aufgelösten, Maltodextrinbeschichtungen sind. Diese seien nicht an der Tropfenoberfläche adsorbiert und aufgrund des Quellvorgangs in alle Raumrichtungen ausgedehnt. Letzteres führt zur Ausprägung von Falten (Unregelmäßigkeiten).

Durch Vergleich von Beschichtungsdicke und Grathöhe kann für die vorliegende Arbeit ausgeschlossen werden, dass es sich bei den hier dargestellten Strukturen ausschließlich um solche mit Falten beaufschlagte Substratablösungen handelt. Jedoch könnten auch solche Falten als initiale Unregelmäßigkeiten dienen, die dann, wie oben diskutiert, während der Verdunstungsphase verstärkt werden. Dabei eröffnet die Tatsache, dass die Faltenstrukturen aus [25] zentripetal geringere Wellenlängen zeigen, eine weitere Deutungsmöglichkeit bzgl. der Substratabhängigkeit der Unregelmäßigkeiten:

Liegen zum Ende der späten Benetzung solche Strukturen in der Nähe der Kontaktlinie vor, bestimmt die Lage des Oberflächenstaupunkts nach Deegan et al. [23] (vgl. Abbildung 2.4), welcher Teil dieser Struktur während der Verdunstung zunächst wieder ins Tropfeninnere transportiert wird. Nur der verbleibende äußere Teil der Faltenstruktur kann dann als initiale Unregelmäßigkeit während der Wachstumsphase genutzt werden. Die Variation von Beschichtungspolymer und -dicke hat direkten Einfluss auf Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung und somit auf die Lage des Oberflächenstaupunktes. Ein Nachweis für das Vorhandensein einer solchen Faltenstruktur für das System Toluol-Polystyrol und deren konsequente Charakterisierung könnte also die Beobachtungen in Abbildung 4.30 erklären. Ein solcher Nachweis konnte im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht erbracht werden.

---

Es bedarf somit weiterer Untersuchungen, um den Ursprung von Unregelmäßigkeiten der resultierenden Strukturen nach erfolgter Verdunstung von Lösungsmitteltropfen auf Polymerbeschichtungen zu identifizieren. Eine interessante Möglichkeit zur Beurteilung des Einflusses von hydrodynamischen Instabilitäten bestünde in einer systematischen Untersuchungen von Befüllungsexperimenten von Hele-Shaw-Zellen, deren untere Platten löslich beschichtet sind.

Zusammenfassend sind sowohl Dicke als auch molare Masse von Polymerbeschichtungen als technologische Parameter zum Einstellen der dreidimensionalen Struktur identifiziert, die aus erfolgter Lösungsmitteltropfenverdunstung auf dünnen Beschichtungen hervorgeht. Sowohl besonders dünne als auch besonders dicke Beschichtungen führen zu Unregelmäßigkeiten entlang der Gratlinie, die sich sowohl in Abweichungen des lokalen Abstands vom Mittelpunkt als auch Höhe der Gratlinie äußern. Zur zukünftigen Klärung des Ursprungs der Unregelmäßigkeiten sind sowohl potentiell beteiligte Phänomene als auch zum Nachweis dieser geeignete experimentelle Methoden genannt.

#### **4.3.2 Strukturveränderung von dicken, rauen Substraten**

Während auf den in dieser Arbeit untersuchten dünnen Beschichtungen nach erfolgter Lösungsmittelverdunstung stets Strukturen mit einem äußeren Grat und einem scharfen Übergang zum inneren, blanken Bereich vorliegen, werden auf den Vollsubstraten je nach vorliegender Rauheit qualitativ unterschiedliche Strukturen beobachtet.

In Abbildung 4.33 ist ein grafischer Überblick über ebendiese Strukturen gegeben. In Abbildung 4.34 sind die zugehörigen Höhenprofile dargestellt, die entlang der Strukturdurchmesser ermittelt wurden. Dort wurden die Daten in Richtung der Abszisse gestreckt, sodass die Profile lediglich in Ordinatenrichtung auch quantitativ miteinander vergleichbar sind.

Für unbearbeitete, nahezu glatte Substrate (Abbildung 4.33(a)) ergeben sich rundliche, konkave Strukturen und einen an deren Außenbereich angrenzenden breiten, konvexen Grat mit scharfem Übergang zum unbenetzten Substrat. Sie ragen in Gänze über das Niveau der Substratebene hinaus und gleichen den bereits aus der Literatur bekannten Beobachtungen [11]. Für diejenigen Substrate mit der kleinsten zusätzlich aufgebrachtten Rauheit bleibt die generelle Gestalt der hinterbliebenen Struktur erhalten. Jedoch erscheinen die Grate für diese Substrate im Vergleich schmaler in Relation zur gesamten veränderten Fläche. Darüber hinaus werden auf der Strukturoberfläche Inhomogenitäten beobachtet, deren Längenskala denen des unbenetzten Substrates ähneln. Mit zunehmender Rauheit des ungestörten Substrates ändert sich das Aussehen der hinterbliebenen



---

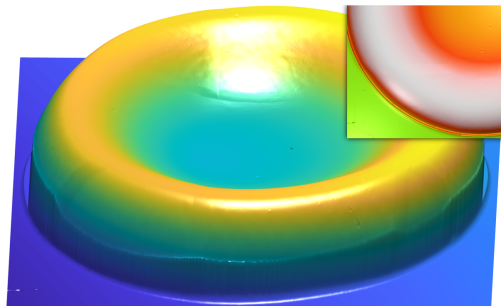
Strukturen wesentlich. Die Randüberhöhung wird schwächer. Ein Grat ist ab  $S_a = 9,5 \mu\text{m}$  nicht mehr zu identifizieren. Der konkave innere Teil der Strukturen ist zunächst für  $S_a = 4,59 \mu\text{m}$  eine nahezu plane Fläche und weist für noch rauere Substrate eine zerklüftete Oberfläche auf, deren Amplituden bis zur maximal verwendeten Substratrauheit von  $S_a = 16,03 \mu\text{m}$  zunimmt. Die höchste Erhebung nach abgeschlossener Lösungsmittelverdunstung stellt für Substrate bis zu  $S_a = 9,5 \mu\text{m}$  der Grat dar. Für Substrate größerer Rauheit sind auch Erhebungen aus dem Innenbereich der ehemals benetzten Fläche ähnlich hoch. Mit zunehmender Rauheit sinkt die Differenz zwischen Grathöhe und innenliegender Höhe.

Für alle in Abbildung 4.34 dargestellten Profile ergibt sich eine positive mittlere Höhendifferenz zum unbenetzten Substrat. Es kann also für alle Substrate eine Zunahme des Polymervolumens beobachtet werden, was den bereits in der Literatur beschriebenen Erkenntnissen entspricht [11].

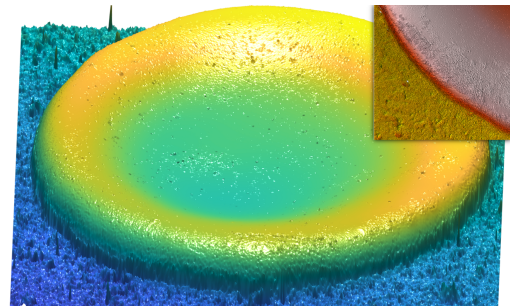
In Abbildung 4.35 ist der Kontaktwinkel zum Ende der frühen Benetzung für alle vorliegenden Oberflächenrauheiten gegeben. Es ist eine starke Abnahme des gemessenen Kontaktwinkels von nahezu  $20^\circ$  bis unter  $5^\circ$  bei Zunahme der Oberflächenrauheit zu erkennen.

In der Literatur [12, 17] werden für das Auftreten von peripheren Graten bei der Benetzung von (visko-)elastischen Substraten drei Mechanismen verantwortlich gemacht: die Laplacedruckdifferenz aufgrund der Tropfenkrümmung, die vertikale Komponente der Oberflächenspannung entlang der Dreiphasenkontaktlinie und die Deegan-Strömung. Alle genannten Mechanismen kommen auch für die Entstehung von Graten nach Lösungsmittelverdunstung auf löslichen Oberflächen infrage. Im Vergleich zur Situation auf nicht-löslichen, elastischen bzw. visko-elastischen Substraten führt das Aushärten der Lösung während der Verdunstung jedoch dazu, dass die ausgebildeten Grate bleibend sind und nicht mit der Verdunstung des Tropfens verschwinden.

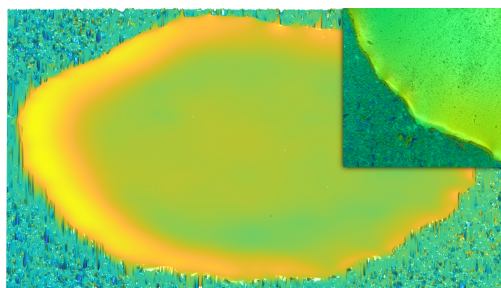
Sowohl die vertikale Komponente der Oberflächenspannung als auch die Laplacedruckdifferenz nehmen mit abnehmendem Kontaktwinkel bzw. ansteigendem Kontaktradius (und einhergehender Verringerung der Oberflächenkrümmung) ab. Darüber hinaus stellen Rauheiten ein Hindernis dar, die tropfeninterne Strömungen wie die Deegan-Strömung beeinflussen. Die in Abbildung 4.33 und Abbildung 4.34 erkennbare verringerte Ausprägung von Graten für Substrate von höherer Oberflächenrauheit entspricht demnach dem zu erwartenden Verhalten. Ob der verringerte Anteil der vertikalen Oberflächenspannung oder die Beeinflussung der Deegan-Strömung durch Rauheiten innerhalb der Tropfenkappe maßgeblich bei der Hemmung der Gratentstehung ist, kann allein unter den hier erbrachten Experimenten nicht bewertet werden. Um den Einfluss auf die Deegan-Strömung von



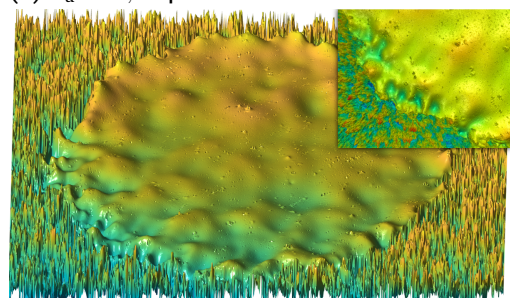
(a)  $S_a = 0,055 \mu\text{m}$



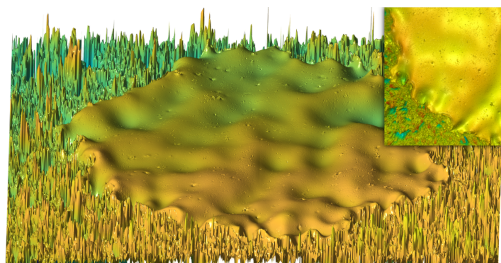
(b)  $S_a = 1,12 \mu\text{m}$



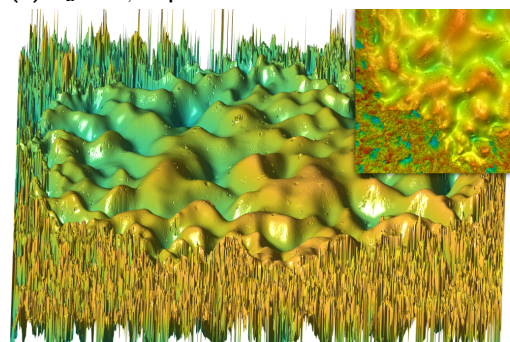
(c)  $S_a = 4,59 \mu\text{m}$



(d)  $S_a = 9,50 \mu\text{m}$



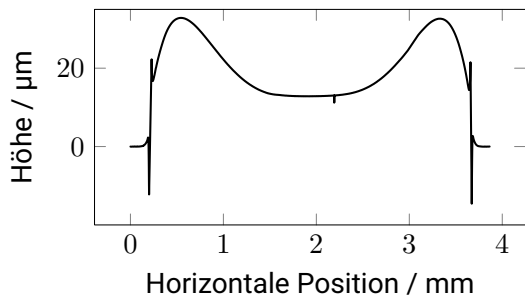
(e)  $S_a = 12,3 \mu\text{m}$



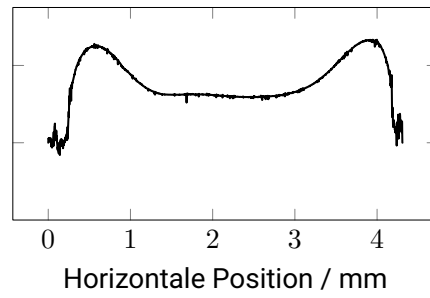
(f)  $S_a = 16,03 \mu\text{m}$

Abbildung 4.33: Qualitativer Überblick über beobachtete Oberflächentopographien nach erfolgter Lösemittelverdunstung auf rauen Substraten, nicht maßstabsgetreu und in Höhenrichtung gestreckt

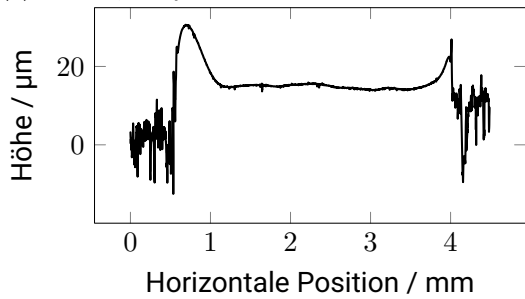




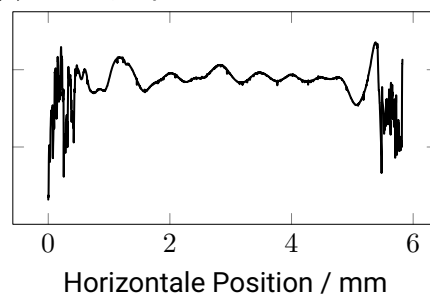
(a)  $S_a \approx 0,055 \mu\text{m}$



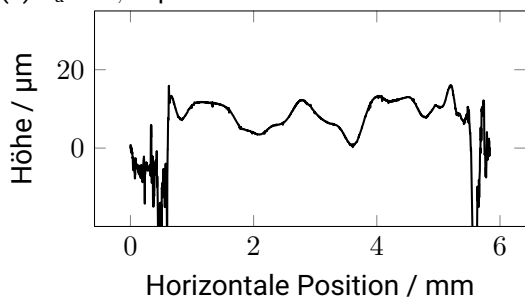
(b)  $S_a \approx 1,12 \mu\text{m}$



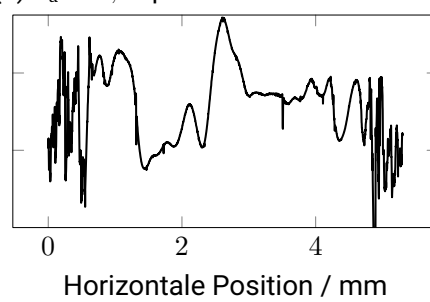
(c)  $S_a \approx 4,59 \mu\text{m}$



(d)  $S_a \approx 9,50 \mu\text{m}$



(e)  $S_a \approx 12,3 \mu\text{m}$



(f)  $S_a \approx 16,03 \mu\text{m}$

Abbildung 4.34: Höhenprofile nach Verdunstung auf rauen Substraten

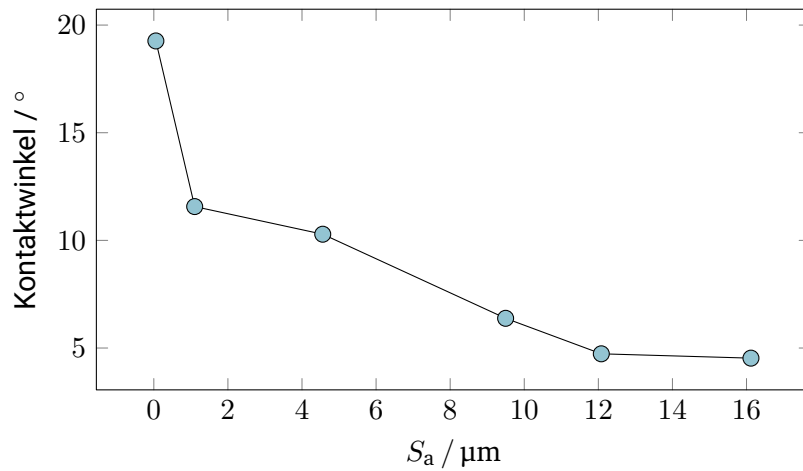


Abbildung 4.35: Kontaktwinkel am Ende der frühen Ausbreitung auf rauen Substraten

den sich einstellenden Kontaktwinkeln auf rauen Substraten zu trennen, benötigte es komplexere Substrate. Denkbar sind etwa Substrate mit einer örtlich begrenzten Rauheit, die so gewählt ist, dass sie nach Benetzung ausschließlich im Inneren des Tropfens, aber nicht an der Kontaktlinie auftritt. Das Anfertigen von Substraten mit örtlich begrenzter Rauheit und das dann benötigte gezielte Platzieren von Lösungsmitteltropfen geht über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus.

Um die innenliegende Struktur weiter zu charakterisieren, sind in Abbildung 4.36 deren mittlere arithmetischen Höhen in Abhängigkeit der mittleren arithmetischen Höhe des unbenetzten Substrates dargestellt. Für diese Darstellung wird zunächst die makroskopische Form der hinterbliebenen Struktur durch ein Polynom vierten Grades angenähert und dann von der Oberfläche subtrahiert. Es ist ersichtlich, dass diese zunächst moderat und ab einer initialen Oberflächenrauheit von  $S_a > 10 \mu\text{m}$  stark ansteigt. Die Zunahme der verbleibenden Rauheit korreliert mit der zuvor diskutierten verminderten Ausbildung von Graten. Dies unterstützt weiter die These, dass eine Unterdrückung der Deegan-Strömung mitverantwortlich für das Ausbleiben von Graten für hohe ursprüngliche Rauheiten ist. Vergleicht man in Abbildung 4.34 insbesondere für Oberflächen mit  $S_A \geq 9,5 \mu\text{m}$  die Wellenlängen der Rauheiten außerhalb und innerhalb der benetzten Fläche, fällt auf, dass innerhalb des benetzten Bereichs wesentlich längere Wellenlängen auftreten. Offenbar werden einige der ursprünglich vorhandenen Rauheitsspitzen abgebaut, während an anderen vermehrt Polystyrol abgelagert wird. Da die Oberfläche vor der Benetzung

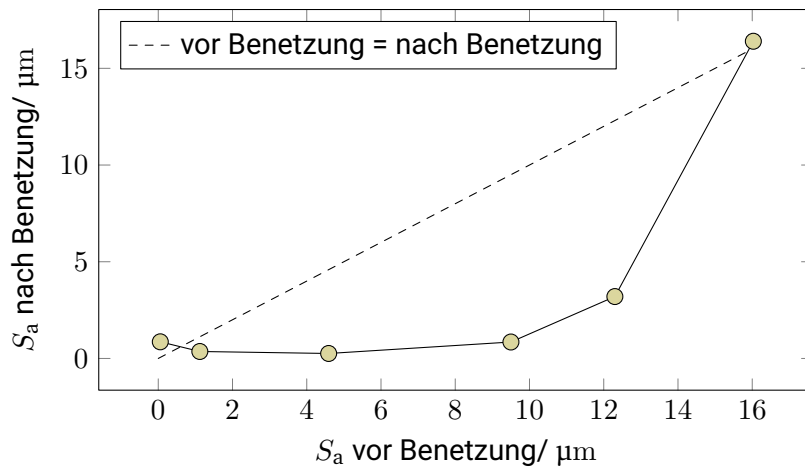


Abbildung 4.36: Vergleich der Oberflächenrauheit jenseits etwaiger Grate vor und nach der Benetzung und Verdunstung von Lösemitteltropfen auf rauen Vollsubstraten

jedoch homogen rau erscheint, erscheint es unplausibel, dass eine selektive Auflösung einiger Rauheitsspitzen ursächlich für dieses Verhalten ist. In Unterabschnitt 4.3.1 ist ein Mechanismus diskutiert, der beschreibt, wie ausgehend von initialen Unregelmäßigkeiten Phasengrenzen von unterschiedlich starker Oberflächenkrümmung zu einer Ansammlung von Polymermaterial an den Stellen der geringsten mittleren Oberflächenkrümmung führen können. Eine höhere Grenzflächenkrümmung führt zu einem Überschuss des lokalen Laplace-Drucks, der eine Strömung in Richtung geringerer Grenzflächenkrümmung induziert. Im dem hier betrachteten Fall stellt die ursprüngliche Oberflächenstruktur bereits eine initiale Unregelmäßigkeit dar, die ebendiesen Mechanismus in Gang zu setzen vermag, sobald durch Diffusion von Toluolmolekülen die Glasübergangstemperatur des Polystyrols erreicht ist. Daneben werden während der Auflösung diejenigen Rauheiten schneller abgetragen, die ein besonders hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis besitzen. Unter Ausbleiben des zuletzt diskutierten Mechanismus würde demnach ausschließlich die Zeit, die bis zum vollständigen Verdunsten des Lösungsmitteltropfens vergeht, festlegen, welche Rauheiten abgetragen werden. Eine Evaluation der letztgenannten These kann in nachfolgenden Arbeiten durch eine Anhebung der Verdunstungsdauer (etwa durch Beladung der Atmosphäre mit Lösungsmittel) geschehen.

Welche der in Abbildung 4.33 dargestellten Formen nach einer Benetzung bevorzugt sind,

---

ist indes anwendungsabhängig. Geht es in der Anwendung darum, eine Polystyroloberfläche lokal homogen anzuheben, sind Profile wie sie sich hier für  $S_A = 9,5 \mu\text{m}$  ergeben, erstrebenswert. Sind Erhebungen an den Rändern hingegen benötigt, um Mikrogefäße oder Linsen herzustellen [12], sollten möglichst glatte Ausgangssubstrate gewählt werden.

Zusammenfassend kann in der Oberflächenrauheit ein weiterer technologischer Parameter identifiziert werden, der sowohl die benetzte Fläche als auch die Gestalt der hinterbliebenen Verdunstung von Lösungsmitteltropfen auf löslichen Oberflächen beeinflusst. Hohe Rauheiten führen zu großen Benetzungsradien und zum Ausbleiben von peripheren Materialanhäufungen.

Darüber hinaus kann die Betrachtung der resultierenden Strukturen nach erfolgter Lösungsmittelstrukturen auf rauen Substraten für die Interpretation der Ergebnisse auf dünnen Beschichtungen verwendet werden. Sie unterstützen die in Unterabschnitt 4.3.1 vorgeschlagenen Mechanismen zur Ausprägung von Unregelmäßigkeiten in peripheren Materialanhäufungen auf Beschichtungen.

---

## 5 Zusammenfassung und Fazit

---

In dieser Arbeit ist das Verhalten von Toluoltropfen auf Polystyrolbeschichtungen und -vollsubstraten experimentell beschrieben und diskutiert worden. Dabei wurde der Ausbreitungsvorgang vom Inkontaktbringen des Tropfens bis zum Ende der Kontaktlinienbewegung hinsichtlich Benetzungsradius und Kontaktwinkel dargestellt. Weiterhin wurde das Verdunstungsverhalten und die hinterbliebenen Strukturen, wie sie nach vollständigem Trocknen vorliegen, beschrieben und diskutiert. Durch Variation von Beschichtungsdicke, molarer Masse der Beschichtung und Oberflächenrauheit bzw. Aufprägen regelmäßiger Strukturen konnten die in Kapitel 2 formulierten Wissenslücken verringert werden.

Durch die Aufnahme von Schattenwurfbildern mittels Hochgeschwindigkeitskamera und die nachfolgende Untersuchung mittels Konfokalprofilometer konnten Aufschlüsse erzielt werden, mit denen der komplette Benetzungsprozess von Inkontaktbringen des Toluoltropfens bis zu vollständiger Verdunstung qualitativ und quantitativ beschrieben werden kann. So ist bestätigt worden, dass sich der Benetzungsradius von Toluoltropfen auf sämtlichen untersuchten glatten Polymeroberflächen zunächst gemäß eines Potenzgesetz  $r \sim \tau^\alpha$  mit der Zeit ausbreitet und damit in Einklang zu Versuchen auf inerten Oberflächen steht. Der Angleich von experimentellen Daten und empirischer Modellgleichung liefert dabei einen Benetzungsexponenten, der nur geringfügig unterhalb des Wertes liegt, der für perfekt benetzende Oberflächen in der Literatur etabliert ist. Dieser Wert ist für alle untersuchten glatten Polymeroberflächen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Je nach molarer Masse und Dicke der glatten Beschichtung folgt auf diese schnelle erste Ausbreitungsphase eine zweite Phase, in der die Benetzung nur noch langsam voranschreitet. Die Beschreibung zweier qualitativ unterschiedlicher Ausbreitungsvorgänge während der Benetzung löslicher Oberflächen stellt ein Novum dar und überbrückt konträre in der Literatur vorliegende Beobachtungen. Die zuletzt erwähnte zweite Ausbreitungsphase kann nicht befriedigend mittels eines Potenzgesetzes angenähert werden. Es wird daher eine alternative empirische Modellgleichung  $\Delta r = \Delta r_\infty (1 - e^{-\beta \Delta \tau})$  vorgeschlagen. Die enthaltenen empirischen Parameter eignen sich zum quantitativen Vergleich der Ausbreitungen auf unterschiedlichen Beschichtungen. Die Verdunstung geschieht in jedem betrachteten Fall fast ausschließlich unter Beibehaltung des Kontaktradius, also unter stetiger Verringerung

---

des Kontaktwinkels und der Tropfenhöhe. Nach erfolgter Benetzung und Verdunstung liegen auf den glatten Substraten unterschiedliche, stets restrukturierte Oberflächen vor. Glatte Vollsubstrate resultieren in über die ursprüngliche Oberfläche hinausragende Strukturen mit sanften Überhöhungen am Rand, die einer konvexen Linse ähneln. Auf allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen ( $150 \text{ nm} \leq t_0 \leq 1800 \text{ nm}$ ) hingegen wird das Polymer unterhalb des Lösungsmittels vollständig abgetragen und an den Ort der Dreiphasenkontaktlinie transportiert. Der Durchmesser der resultierenden Oberflächen ist damit direkt von der Tropfenausbreitung abhängig. Die Strukturveränderung der Oberfläche generiert scharfe Überhöhungen in Form von Graten, die je nach molarer Masse und Dicke der Beschichtung homogen glatt oder wellig in Höhe und Breite auftreten. Es wurde aufgezeigt, dass hydrodynamische Instabilitäten während der späten Tropfenausbreitung und/oder frühen Phasen der Verdunstung zu Unregelmäßigkeiten der benetzten Oberfläche führen können, die anschließend aufgrund von Ungleichgewichten der Grenzflächenkrümmung am Grat weiter anwachsen und die final beobachteten Überhöhungen begründen.

Werden die auf (ideal) glatten Oberflächen stattfindenden Benetzungs- und Verdunstungsprozesse mit denen auf (real) rauen Oberflächen verglichen, können ebenfalls zwei Phasen der Tropfenausbreitung identifiziert werden. Nach dem Ende der Ausbreitung der makroskopischen Tropfenkappe kommt es zur Infiltration der Rauheiten bzw. Strukturen. Dabei hängt es von den Abmaßen der Rauheiten bzw. Strukturen ab, wie stark die zweite Ausbreitungsphase ausgeprägt ist. Bei strukturierten Substraten kommt es ab einer kritischen Strukturtiefe zu einer Trennung von Tropfenkappe und infiltrierender Flüssigkeit, sodass die Ausbreitungsfront vergleichsweise früh zum Stillstand kommt. Die Struktur der Oberfläche nach erfolgter Verdunstung unterscheidet sich auch qualitativ bei Variation der Oberflächenrauheit. Für geringe bis mäßige Rauheiten werden analog zu den Ergebnissen auf glatten Vollsubstraten Strukturen mit Überhöhung am Randbereich beobachtet. Auf Vollsubstraten mit ausgeprägten Rauheiten wird hingegen lediglich eine Abschwächung der zuvor vorliegenden Rauheitsspitzen beobachtet, bei der die Wellenlänge der Rauheit zunimmt. Es wurde abgeleitet, dass der dafür zugrunde liegende Mechanismus demjenigen ähnelt, der auf Beschichtungen zum Entstehen von Unregelmäßigkeiten am Grat beiträgt. Eine Randüberhöhung wird für Substrate mit Rauheiten  $S_A \geq 9,5 \mu\text{m}$  nicht festgestellt. Ursachen dafür wurden in der Absenkung des vertikalen Grenzflächenspannungsanteils an der Kontaktlinie, der Abnahme der Laplacedruckdifferenz als auch der Verringerung der Deegan-Strömung gefunden.

Für künftige Fertigungsverfahren, die die Benetzung löslicher Oberflächen implizieren (z.B. Herstellung polymerer Linsen-Arrays, Durchkontaktierungen beim funktionalen Drucken),

---

konnten Parameter abgeleitet werden, die die Benetzungs- und Strukturveränderungsprozesse beeinflussen.

Die Beschichtungsdicke zeigt einen starken Einfluss auf die zweite Ausbreitungsphase der Benetzung. Für Beschichtungen von  $320 \text{ kg mol}^{-1}$  verringert sich etwa bei einer Verdoppelung der Beschichtungsdicke der Anteil der späten Benetzungsphase an der insgesamt benetzten Fläche um 50 %. Daneben wird auch ein Einfluss auf die Gestalt der restrukturierten Oberflächen nach Verdunstung beobachtet. Es wird hinsichtlich der Glattheit der Struktur ein Optimum bei einer Beschichtungsdicke von 1000 nm beobachtet. Höhere Beschichtungsdicken resultieren außerdem in höheren Strukturen.

Eine Erhöhung der molaren Masse von Polymerbeschichtungen resultiert in ähnliche Ergebnisse wie die Erhöhung der Beschichtungsdicke. Dabei zeigen jedoch insbesondere Beschichtungen von  $18 \text{ kg mol}^{-1}$  und  $925 \text{ kg mol}^{-1}$  markante Eigenschaften hinsichtlich der späten Benetzung. Experimente auf Beschichtungen von  $18 \text{ kg mol}^{-1}$  zeigen eine derart ausgeprägte späte Benetzung, dass die insgesamt benetzte Fläche etwa doppelt so groß ist wie sie aus der bloßen initialen Benetzung hervorgeht. Außerdem wird nur bei diesen Experimenten eine Kontaktlinienform beobachtet, die durch viele Ausbuchtungen stark von einem Kreis abweicht. Experimente auf Beschichtungen von  $925 \text{ kg mol}^{-1}$  zeigen hingegen kaum eine messbare späte Benetzungsphase.

Eine Erhöhung der Oberflächenrauheit führt zu einer Erhöhung der insgesamt benetzten Fläche und zu einem Anstieg der Oberflächenrauheit nach erfolgter Verdunstung. Durch die Wahl von hohen Oberflächenrauheiten können außerdem periphere Materialanhäufungen unterdrückt werden.

Aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden Schlüsse gezogen, zu welcher Zeit des Benetzungsprozesses welche physikalischen Phänomene auftreten und die Resultate maßgeblich prägen. So ist es ersichtlich, dass bis zum Ende der initialen Ausbreitungsphase Lösungsprozesse keine Rolle für das System Polystyrol-Toluol spielen. Ausschließlich Kapillarität und Trägheit beschreiben die Vorgänge bereits hinreichend. In der späten Benetzungsphase nimmt die Viskosität der Flüssigkeit aufgrund von Lösungsprozessen stark zu. Sowohl Schwellung der festen Oberfläche als auch Migration gelöster Polymermoleküle in die flüssige Phase dominieren den Vorgang, der wesentlich langsamer als auf inerten Oberflächen abläuft. Durch Aufbringen zusätzlicher treibender Kräfte, wie eine Kapillarität entlang einer Nut, kann der Einfluss der Lösungsprozesse stark vermindert werden.

Auf die hier adressierten Forschungsfragen können somit folgende Antworten gegeben werden.

- 
- Als die Benetzung und Strukturveränderung beeinflussenden Parameter konnten molare Masse und Dicke von Beschichtungen sowie die Oberflächenrauheit des löslichen Substrats identifiziert werden. Geringe molare Massen und Beschichtungsdicken führen zu einer ausgeprägten zweiten Benetzungsphase und damit zu einer größeren insgesamt benetzten Fläche. Durch die Wahl dieser Parameter kann überdies die Gestalt des sich nach Tropfenverdunstung einstellenden Grats beeinflusst werden. Die Erhöhung der Oberflächenrauheit auf löslichen Substraten führt zu einer Erhöhung der benetzten Fläche gegenüber glatten Substraten.
  - Für hinreichend dünne Beschichtungen werden bei der Benetzung von Polystyrol durch Toluol zwei qualitativ getrennte Zeitphasen durchlaufen. Eine erste initiale Benetzungsphase kann durch ein einfaches Potenzgesetz beschrieben werden und ähnelt somit qualitativ der Benetzung auf inerten Substraten. Anschließend (hier nach etwa 10 ms) folgt eine wesentlich langsamere Ausbreitungsphase. Sie tritt nicht für besonders dicke Beschichtungen bzw. dicke Vollsubstrate auf. Ab etwa 10 s nach Ende der initialen Benetzungsphase konnten keine weiteren Kontaktlinienbewegungen beobachtet werden. Während der Lösungsmittelverdunstung erfolgt eine Strukturveränderung der Oberfläche.
  - Bis zum Ende der initialen Ausbreitungsphase bestimmen Massenträgheit und Kapillarität die Ausbreitung von Lösungsmitteltropfen. Lösungsprozesse zeigen zu diesen frühen Zeiten der Tropfenausbreitung keinen messbaren Einfluss. Während der für dünne Beschichtungen auftretenden späten Ausbreitungsphase beeinflussen Lösungsprozesse, wie die Schwellung der festen Oberfläche oder die Migration gelöster Polymermoleküle in das Lösungsmittel, die Kontaktliniendynamik.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte an manchen Stellen der Einfluss mehrerer sich überlagernder Effekte nicht voneinander abgegrenzt werden. Für eine Quantifizierung der Beiträge der einzelnen Effekte an Ausbreitung und Strukturveränderung bedarf es zukünftig einer genaueren experimentellen Analyse mit angepassten Experimenten. So kann innerhalb der Experimente auf dünnen Beschichtungen eine Variation des unlöslichen Grundsubstrates bei der Beantwortung der Frage helfen, ob ausschließlich Lösungsprozesse zum Voranschreiten der Dreiphasenkontaktlinie innerhalb der späten Phase führen oder die Kapillarität zwischen Lösungsmittel und Grundsubstrat einen messbaren Beitrag leistet. Weiterhin kann durch die Fertigung von Substraten mit lokal begrenzten Rauheiten untersucht werden, ob die für hohe Rauheiten vorliegende Unterdrückung peripherer Materialansammlungen aufgrund der Abmilderung der Deegan-Strömung oder der Verringerung des statischen Kontaktwinkels (und einhergehender Verringerung der Laplace-Druckdifferenz sowie vertikalen Komponenten der Grenzflächenspannung an der





---

Dreiphasenkontaktlinie) auftritt.



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] M. Adam und M. Delsanti. „Viscosity of semi-dilute polymer solutions“. In: *Journal de Physique* 43.3 (1982), S. 549–557.
- [2] D. M. Anderson und S. H. Davis. „The spreading of volatile liquid droplets on heated surfaces“. In: *Physics of Fluids* 7.2 (1995), S. 248–265.
- [3] B. Andreotti und J. H. Snoeijer. „Statics and Dynamics of Soft Wetting“. In: *Annual review of fluid mechanics* 52.1 (2020), S. 285–308.
- [4] D. Ausserré, A. M. Picard und L. Léger. „Existence and role of the precursor film in the spreading of polymer liquids“. In: *Physical review letters* 57.21 (1986). Journal Article, S. 2671–2674.
- [5] H. D. Baehr und K. Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. 8. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013.
- [6] D. Beaglehole. „Profiles of the precursor of spreading drops of siloxane oil on glass, fused silica, and mica“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 93.2 (1989), S. 893–899.
- [7] G. Berteloot, C.-T. Pham, A. Daerr, F. Lequeux und L. Limat. „Evaporation-induced flow near a contact line: Consequences on coating and contact angle“. In: *EPL (Europhysics Letters)* 83.1 (2008), S. 14003.
- [8] A.-L. Biance, C. Clanet und D. Quéré. „First steps in the spreading of a liquid droplet“. In: *Physical Review E* 69.1 (2004), S. 016301.
- [9] M. Bilz. *Markt- und Trendanalyse in der Industriellen Teilereinigung 2012*. Berlin: Fraunhofer-Allianz Reinigungstechnik, 2013.
- [10] J. C. Bird, S. Mandre und H. A. Stone. „Short-time dynamics of partial wetting“. In: *Physical review letters* 100.23 (2008), S. 234501.
- [11] E. Bonaccorso, H.-J. Butt, B. Hankeln, B. Niesenhaus und K. Graf. „Fabrication of microvessels and microlenses from polymers by solvent droplets“. In: *Applied Physics Letters* 86.12 (2005), S. 124101.

- 
- [12] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier und E. Rolley. „Wetting and spreading“. In: *Reviews of modern physics* 81.2 (2009), S. 739–805.
- [13] M. Bracke, F. Voeght und P. Joos. „The kinetics of wetting: the dynamic contact angle“. In: *Trends in colloid and interface science*. Hrsg. von P. Bothorel. Progress in colloid & polymer science 79. Heidelberg: Steinkopff, 1989, S. 142–149.
- [14] D. Brutin, B. Sobac, B. Loquet und J. Sampaol. „Pattern formation in drying drops of blood“. In: *Journal of Fluid Mechanics* 667 (2011), S. 85.
- [15] A. B. Cassie und S. Baxter. „Wettability of porous surfaces“. In: *Transactions of the Faraday society* 40 (1944), S. 546–551.
- [16] A. M. Cazabat und Cohen Stuart, M. A. „Dynamics of wetting: effects of surface roughness“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 90.22 (1986), S. 5845–5849.
- [17] L. Chen, E. Bonaccorso, T. Gambaryan-Roisman, V. Starov, N. Koursari und Y. Zhao. „Static and dynamic wetting of soft substrates“. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 36 (2018). PII: S1359029417301371, S. 46–57.
- [18] L. Chen, E. Bonaccorso und M. E. R. Shanahan. „Inertial to viscoelastic transition in early drop spreading on soft surfaces“. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 29.6 (2013). Journal Article, S. 1893–1898.
- [19] Y.-B. Cheng, A. Pascoe, F. Huang und Y. Peng. „Print flexible solar cells“. In: *Nature* 539.7630 (2016). Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't, S. 488–489.
- [20] R. Corneliussen, S. A. Rice und H. Yamakawa. „On the thermodynamic properties of solutions of polar polymers. A comparison of experiment and theory“. In: *The Journal of Chemical Physics* 38.7 (1963), S. 1768–1778.
- [21] J. Danglad-Flores, S. Eickelmann und H. Riegler. „Deposition of polymer films by spin casting: A quantitative analysis“. In: *Chemical Engineering Science* 179 (2018), S. 257–264.
- [22] Deegan, Bakajin, Dupont, Huber, Nagel und Witten. „Contact line deposits in an evaporating drop“. In: *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics* 62.1 Pt B (2000). Journal Article, S. 756–765.
- [23] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel und T. A. Witten. „Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops“. In: *Nature* 389.6653 (1997), S. 827.
- [24] M. Doi. *Introduction to polymer physics*. Reprint. Oxford science publications. Oxford: Clarendon Press, 2010. 120 S.

- 
- 
- [25] J. Dupas. „Wetting of soluble polymers“. Paris: Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [26] J. Dupas, E. Verneuil, M. Ramaioli, L. Forny, L. Talini und F. Lequeux. „Dynamic wetting on a thin film of soluble polymer: effects of nonlinearities in the sorption isotherm“. In: *Langmuir* 29.40 (2013), S. 12572–12578.
- [27] P. Ehrhard. „Experiments on isothermal and non-isothermal spreading“. In: *Journal of Fluid Mechanics* 257.-1 (1993), S. 463.
- [28] S. Friedlander und A. Lipton-Lifschitz. „Localized Instabilities in Fluids“. In: *Handbook of Mathematical Fluid Dynamics*. Elsevier, 2003, S. 289–354.
- [29] B.-J. de Gans, S. Hoeppeener und U. S. Schubert. „Polymer–relief microstructures by inkjet etching“. In: *Advanced Materials* 18.7 (2006), S. 910–914.
- [30] L. Gao und T. J. McCarthy. „Contact angle hysteresis explained“. In: *Langmuir* 22.14 (2006). Journal Article, S. 6234–6237.
- [31] G. J. Garbacz, G. A. Hawkins, M. Long und J. Sechrist. „Fluid jet apparatus and method for cleaning inkjet printheads“. 2004.
- [32] P.-G. de Gennes. „Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles“. In: *The Journal of Chemical Physics* 55.2 (1971), S. 572–579.
- [33] P.-G. de Gennes. „Wetting: statics and dynamics“. In: *Reviews of modern physics* 57.3 (1985), S. 827–863.
- [34] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart und D. Quéré. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [35] N. Ghillani, M. Heinz und T. Gambaryan-Roisman. „Capillary rise and evaporation of a liquid in a corner between a plane and a cylinder: A model of imbibition into a nanofiber mat coating“. In: *The European Physical Journal Special Topics* 229.10 (2020). PII: 11, S. 1799–1818.
- [36] A. Gholijani, C. Schlawitschek, T. Gambaryan-Roisman und P. Stephan. „Heat transfer during drop impingement onto a hot wall: The influence of wall superheat, impact velocity, and drop diameter“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 153 (2020), S. 119661.
- [37] M. Gonuguntla und A. Sharma. „Polymer patterns in evaporating droplets on dissolving substrates“. In: *Langmuir* 20.8 (2004), S. 3456–3463.
- [38] I. A. Grimaldi, De Girolamo Del Mauro, A. G. Nenna, F. Loffredo, C. Minarini und F. Villani. „Microstructuring of polymer films by inkjet etching“. In: *Journal of applied polymer science* 122.6 (2011), S. 3637–3643.

- 
- [39] A. Halperin und P. G. de Gennes. „Wetting of polymer covered surfaces“. In: *Journal de Physique* 47.7 (1986), S. 1243–1247.
- [40] M. Heinz, P. Stephan und T. Gambaryan-Roisman. „Influence of nanofiber coating thickness and drop volume on spreading, imbibition, and evaporation“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 631 (2021). PII: S0927775721013194, S. 127450.
- [41] M. F. Herman und S. F. Edwards. „A reptation model for polymer dissolution“. In: *Macromolecules* 23.15 (1990), S. 3662–3671.
- [42] M. Hernández-Guerrero und M. H. Stenzel. „Honeycomb structured polymer films via breath figures“. In: *Polym. Chem.* 3.3 (2012), S. 563–577.
- [43] R. L. Hoffman. „A study of the advancing interface: II. Theoretical prediction of the dynamic contact angle in liquid-gas systems“. In: *Journal of colloid and interface science* 94.2 (1983), S. 470–486.
- [44] H. Hu und R. G. Larson. „Evaporation of a sessile droplet on a substrate“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 106.6 (2002), S. 1334–1344.
- [45] H. E. Huppert. „The propagation of two-dimensional and axisymmetric viscous gravity currents over a rigid horizontal surface“. In: *Journal of Fluid Mechanics* 121.-1 (1982), S. 43.
- [46] E. Jambon-Puillet, O. Carrier, N. Shahidzadeh, D. Brutin, J. Eggers und D. Bonn. „Spreading dynamics and contact angle of completely wetting volatile drops“. In: *Journal of Fluid Mechanics* 844 (2018), S. 817–830.
- [47] D. Janssen, R. de Palma, S. Verlaak, P. Heremans und W. Dehaen. „Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide“. In: *Thin solid films* 515.4 (2006), S. 1433–1438.
- [48] T. Jarusuwannapoom, W. Hongrojjanawiwat, S. Jitjaicham, L. Wannatong, M. Nithitanakul, C. Pattamaprom, P. Koombhongse, R. Rangkupan und P. Supaphol. „Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers“. In: *European Polymer Journal* 41.3 (2005), S. 409–421.
- [49] E. Jenckel und R. Heusch. „Die Erniedrigung der Einfriertemperatur organischer Gläser durch Lösungsmittel“. In: *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 130.2 (1953). PII: BF01519799, S. 89–105.
- [50] T.-S. Jiang, O. Soo-Gun und J. C. Slattery. „Correlation for dynamic contact angle“. In: *Journal of colloid and interface science* 69.1 (1979), S. 74–77.

- 
- 
- [51] D. H. Kaelble. „Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids“. In: *The Journal of Adhesion* 2.2 (1970), S. 66–81.
- [52] Y. V. Kalinin, V. Berejnov und R. E. Thorne. „Contact line pinning by microfabricated patterns: effects of microscale topography“. In: *Langmuir* 25.9 (2009). Journal Article Research Support, N.I.H., Extramural, S. 5391–5397.
- [53] H. P. Kavehpour, B. Ovrzyn und G. H. McKinley. „Microscopic and macroscopic structure of the precursor layer in spreading viscous drops“. In: *Physical review letters* 91.19 (2003), S. 196104.
- [54] T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus und R. H. Friend. „Inkjet printing of polymer thin film transistors“. In: *Thin solid films* 438 (2003), S. 279–287.
- [55] T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend und T. Shimoda. „Inkjet printed via-hole interconnections and resistors for all-polymer transistor circuits“. In: *Advanced Materials* 13.21 (2001), S. 1601–1605.
- [56] S. F. Kistler. „Hydrodynamics of Wetting“. In: *Wettability*. Hrsg. von J. Berg. Surfactant science series 49. New York: CRC Press, 1993, S. 311–420.
- [57] R. Kol, T. de Somer, D. R. D’hooge, F. Knappich, K. Ragaert, D. S. Achilias und S. de Meester. „State-Of-The-Art Quantification of Polymer Solution Viscosity for Plastic Waste Recycling“. In: *ChemSusChem* 14.19 (2021). Journal Article Review The authors declare no conflict of interest., S. 4071–4102.
- [58] W.-M. Kulicke und R. Kniewske. „The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight, and shear rate of polystyrene solutions“. In: *Rheologica Acta* 23.1 (1984). PII: BF01333878, S. 75–83.
- [59] P. I. Lee und N. A. Peppas. „Prediction of polymer dissolution in swellable controlled-release systems“. In: *Journal of Controlled Release* 6.1 (1987), S. 207–215.
- [60] W. H. Lee und Y. D. Park. „Inkjet etching of polymers and its applications in organic electronic devices“. In: *Polymers* 9.9 (2017), S. 441.
- [61] Leger, Erman, Guinet-Picard, Ausserre und Strazielle. „Precursor film profiles of spreading liquid drops“. In: *Physical review letters* 60.23 (1988). Journal Article, S. 2390–2393.
- [62] G. R. Lester. „Contact Angles of Liquids on Organic Solids“. In: *Nature* 209.5028 (1966), S. 1126–1127.

- 
- 
- [63] G. Li, H.-J. Butt und K. Graf. „Microstructures by solvent drop evaporation on polymer surfaces: Dependence on molar mass“. In: *Langmuir* 22.26 (2006), S. 11395–11399.
- [64] M. C. Lopes und E. Bonaccorso. „Evaporation control of sessile water drops by soft viscoelastic surfaces“. In: *Soft Matter* 8.30 (2012), S. 7875.
- [65] M. C. Lopes und E. Bonaccorso. „Influence of substrate elasticity on particle deposition patterns from evaporating water–silica suspension droplets“. In: *Soft Matter* 9.33 (2013), S. 7942.
- [66] J. Lopez, C. A. Miller und E. Ruckenstein. „Spreading kinetics of liquid drops on solids“. In: *Journal of colloid and interface science* 56.3 (1976), S. 460–468.
- [67] M. J. Mackel, S. Sanchez und J. A. Kornfield. „Humidity-dependent wetting properties of high hysteresis surfaces“. In: *Langmuir* 23.1 (2007), S. 3–7.
- [68] C. Marangoni. „Ueber die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen“. In: *Annalen der Physik* 219.7 (1871), S. 337–354.
- [69] J. E. Mark. *Physical properties of polymers handbook*. Springer, 2007.
- [70] G. McHale, M. I. Newton, S. M. Rowan und M. Banerjee. „The spreading of small viscous stripes of oil“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 28.9 (1995), S. 1925–1929.
- [71] L. I. S. Mensink, S. de Beer und J. H. Snoeijer. „The role of entropy in wetting of polymer brushes“. In: *Soft Matter* 17.5 (2021). Journal Article, S. 1368–1375.
- [72] L. I. S. Mensink, J. H. Snoeijer und S. de Beer. „Wetting of Polymer Brushes by Polymeric Nanodroplets“. In: *Macromolecules* 52.5 (2019), S. 2015–2020.
- [73] S. T. Milner. „Polymer brushes“. In: *Science* 251.4996 (1991), S. 905–914.
- [74] C. Monteux, A. Tay, T. Narita, Y. de Wilde und F. Lequeux. „The role of hydration in the wetting of a soluble polymer“. In: *Soft Matter* 5.19 (2009), S. 3713–3717.
- [75] P. Muralidhar, E. Bonaccorso, G. K. Auernhammer und H.-J. Butt. „Fast dynamic wetting of polymer surfaces by miscible and immiscible liquids“. In: *Colloid and Polymer Science* 289.14 (2011), S. 1609–1615.
- [76] B. Narasimhan und N. A. Peppas. „The physics of polymer dissolution: Modeling approaches and experimental behavior“. In: *Polymer Analysis Polymer Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1997, S. 157–207.



- 
- 
- [77] K. Osaki. „Non-linear viscoelasticity and polymer chain entanglement“. In: *Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems*. 1st Toyota Conference (Inuyama, Japan, 1987). Hrsg. von M. Nagasawa. Elsevier, 1988, S. 189.
- [78] A. C. Ouano und J. A. Carothers. „Dissolution dynamics of some polymers: Solvent-polymer boundaries“. In: *Polymer Engineering & Science* 20.2 (1980), S. 160–166.
- [79] D. K. Owens und R. C. Wendt. „Estimation of the surface free energy of polymers“. In: *Journal of applied polymer science* 13.8 (1969), S. 1741–1747.
- [80] R. Pandit, M. Schick und M. Wortis. „Systematics of multilayer adsorption phenomena on attractive substrates“. In: *Physical Review B* 26.9 (1982), S. 5112–5140.
- [81] J. S. Papanu, D. S. Soane, A. T. Bell und D. W. Hess. „Transport models for swelling and dissolution of thin polymer films“. In: *Journal of applied polymer science* 38.5 (1989), S. 859–885.
- [82] L. Paterson. „Fingering with miscible fluids in a Hele Shaw cell“. In: *The Physics of Fluids* 28.1 (1985), S. 26–30.
- [83] L. Paterson. „Radial fingering in a Hele Shaw cell“. In: *Journal of Fluid Mechanics* 113.-1 (1981), S. 513.
- [84] N. A. Peppas, J. C. Wu und E. D. von Meerwall. „Mathematical Modeling and Experimental Characterization of Polymer Dissolution“. In: *Macromolecules* 27.20 (1994), S. 5626–5638.
- [85] R. Picknett und R. Bexon. „The evaporation of sessile or pendant drops in still air“. In: *Journal of colloid and interface science* 61.2 (1977), S. 336–350.
- [86] L. M. Pismen und J. Eggers. „Solvability condition for the moving contact line“. In: *Physical Review E* 78.5 Pt 2 (2008). Journal Article, S. 056304.
- [87] M. N. Popescu, G. Oshanin, S. Dietrich und Am Cazabat. „Precursor films in wetting phenomena“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24.24 (2012), S. 243102.
- [88] D. Quéré, M.-J. Azzopardi und L. Delattre. „Drops at Rest on a Tilted Plane“. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 14.8 (1998), S. 2213–2216.
- [89] M. J. Rosen. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. Engineering professional collection. Hoboken, N.J.: Wiley, 2004. 444 S.
- [90] T. P. Russell, V. R. Deline, W. D. Dozier, G. P. Felcher, G. Agrawal, R. P. Wool und J. W. Mays. „Direct observation of reptation at polymer interfaces“. In: *Nature* 365.6443 (1993), S. 235–237.

- 
- 
- [91] S. Saprykin, P. M. J. Trevelyan, R. J. Koopmans und S. Kalliadasis. „Free-surface thin-film flows over uniformly heated topography“. In: *Physical Review E* 75.2 Pt 2 (2007). Journal Article, S. 026306.
- [92] C. A. Schneider, W. S. Rasband und K. W. Eliceiri. „NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis“. In: *Nature Methods* 9.7 (2012). Historical Article Journal Article Research Support, N.I.H., Extramural, S. 671–675.
- [93] K. Schweikert. *Microlayer and Contact Line Evaporation during the Dewetting of a Volatile Liquid on a Superheated Solid*. Darmstadt, 2022.
- [94] J. E. Seebergh und J. C. Berg. „Dynamic wetting in the low capillary number regime“. In: *Chemical Engineering Science* 47.17-18 (1992), S. 4455–4464.
- [95] R. Seemann, M. Brinkmann, E. J. Kramer, F. F. Lange und R. Lipowsky. „Wetting morphologies at microstructured surfaces“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102.6 (2005). Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S., S. 1848–1852.
- [96] C. Seo, D. Jang, J. Chae und S. Shin. „Altering the coffee-ring effect by adding a surfactant-like viscous polymer solution“. In: *Scientific Reports* 7.1 (2017), S. 500.
- [97] M. E. R. Shanahan. „The influence of solid micro-deformation on contact angle equilibrium“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 20.7 (1987), S. 945–950.
- [98] M. E. R. Shanahan und K. Sefiane. „Kinetics Of Triple Line Motion During Evaporation“. In: *Contact angle, wettability and adhesion, volume 6. Proceedings of the Sixth International Symposium on Contact Angle, Wettability and Adhesion*. Hrsg. von K. L. Mittal. Leiden: VSP, 2009, S. 19–32.
- [99] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu und E. P. Woo. „High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits“. In: *Science* 290.5499 (2000), S. 2123–2126.
- [100] J. H. Snoeijer und B. Andreotti. „Moving contact lines: scales, regimes, and dynamical transitions“. In: *Annual review of fluid mechanics* 45 (2013).
- [101] C. Sodtke, V. S. Ajaev und P. Stephan. „Dynamics of volatile liquid droplets on heated surfaces: theory versus experiment“. In: *Journal of Fluid Mechanics* 610 (2008), S. 343–362.
- [102] C. Steger. „An unbiased detector of curvilinear structures“. In: *IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence* 20.2 (1998), S. 113–125.

- 
- 
- [103] P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind, D. Mewes, K. Schaber und T. Wetzel. *VDI-Wärmeatlas. Fachlicher Träger VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*. 12. Aufl. 2019. VDI Springer Reference. Stephan, Peter (HerausgeberIn) Kabelac, Stephan (HerausgeberIn) Kind, Matthias (HerausgeberIn) Mewes, Dieter (HerausgeberIn) Schaber, Karlheinz (HerausgeberIn) Wetzel, Thomas (HerausgeberIn). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019. 2082 S.
- [104] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan und F. Mayinger. *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen - Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. 16. Aufl. 2017. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017. 516 S.
- [105] L. H. Tanner. „The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 12.9 (1979), S. 1473.
- [106] A. Tay, F. Lequeux, D. Bendejacq und C. Monteux. „Wetting properties of charged and uncharged polymeric coatings—effect of the osmotic pressure at the contact line“. In: *Soft Matter* 7.10 (2011), S. 4715–4722.
- [107] A. Tay, C. Monteux, D. Bendejacq und F. Lequeux. „How a coating is hydrated ahead of the advancing contact line of a volatile solvent droplet“. In: *The European Physical Journal E* 33.3 (2010), S. 203–210.
- [108] A. Tay, D. Bendejacq, C. Monteux und F. Lequeux. „How does water wet a hydro-soluble substrate?“ In: *Soft Matter* 7.15 (2011), S. 6953–6957.
- [109] I. Teraoka. *Polymer solutions: an introduction to physical properties*. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- [110] K. Ueberreiter und F. Asmussen. „Velocity of dissolution of polymers. Part I“. In: *Journal of Polymer Science* 57.165 (1962), S. 187–198.
- [111] K. Ueberreiter und P. Kirchner. „Die Auflösungs-geschwindigkeit von Polymeren. 4. Mitt. Der Einfluß der Strömung des Lösungsmittels“. In: *Die Makromolekulare Chemie* 87.1 (1965), S. 32–59.
- [112] K. Ueberreiter, S. Morimoto und R. Steulmann. „Surface tension of polymer solutions“. In: *Colloid and Polymer Science* 252.4 (1974), S. 273–277.
- [113] O. V. Voinov. „Hydrodynamics of wetting“. In: *Fluid dynamics* 11.5 (1976), S. 714–721.
- [114] T. Wagner, M. Hiner und xraynaud. *ij-ridgedetection. Ridge Detection*. Version 1.4.0. 2017.
- [115] R. N. Wenzel. „Resistance of solid surfaces to wetting by water“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 28.8 (1936), S. 988–994.

- 
- 
- [116] G. Whyman, E. Bormashenko und T. Stein. „The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon“. In: *Chemical Physics Letters* 450.4-6 (2008), S. 355–359.
- [117] C. Wolf und T. Gambaryan-Roisman. „Wetting and Evaporation of Solvents on Thin Soluble Substrates“. In: *Colloids and Interfaces* 4.4 (2020), S. 48.
- [118] T. Young. „An essay on the cohesion of fluids“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805), S. 65–87.
- [119] W. A. Zisman. „Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution“. In: *Advances in Chemistry* (1964).

---

# Abbildungsverzeichnis

---

1.1	Durchkontaktierung beim funktionellen Drucken . . . . .	3
2.1	Kontaktwinkel Oberflächenenergien für einen partiell benetzenden Tropfen	6
2.2	Winkel und zugeordnete Oberflächenenergien auf perfekt weichem und hartem Substrat . . . . .	10
2.3	Schematische Darstellung eines adsorbierten Films im Gleichgewichtszustand bei partieller Benetzung . . . . .	11
2.4	Schematische Darstellung eines oberflächlichen Staupunktes . . . . .	19
2.5	Skelettformel von Polystyrol . . . . .	21
2.6	Skelettformel Toluol . . . . .	22
2.7	Molmassenverteilung der zugekauften Polystyrolplatten . . . . .	23
2.8	Entwicklung der Übergangsorte nach Inkontaktbringen von fester und flüssiger Phase . . . . .	28
3.1	Veranschaulichung der in Gleichung 3.1 genutzten Koordinaten . . . . .	34
3.2	Fehlerhafte Polystyrolbeschichtung . . . . .	36
3.3	Fertigungsablauf der rauen bzw. strukturierten Substrate . . . . .	37
3.4	Qualitative Darstellung der untersuchten Rauheitsklassen . . . . .	39
3.5	Zeichnung der Versuchszelle . . . . .	41
3.6	Beispieldarstellung einer mit Konfokalprofilometer aufgenommenen re-strukturierten Oberfläche . . . . .	43
3.7	Schaubild zu frühen Zeiten der Benetzung . . . . .	45
3.8	Werte der Differentiale einer bildbasierten Kontaktwinkelbestimmung . . .	46
3.9	Winkel an einem Kreissegment . . . . .	47
3.10	Ermittlung der Kontaktliniengeschwindigkeit . . . . .	49
4.1	Ausbreitung von Toluoltropfen auf Glassubstraten . . . . .	52
4.2	Gegenüberstellung von Kontaktwinkel und Kontaktliniengeschwindigkeit bzw. Kapillarzahl für unbeschichtete Basissubstrate . . . . .	53
4.3	Benetzungsradius eines Toluoltropfens von Deposition bis Verdunstungsende	55

4.4	Ausbreitungsexponent (a) und -faktor (b) während der initialen Ausbreitungsphase . . . . .	57
4.5	Einfluss der Kameraneigung auf den errechneten Kontaktwinkel . . . . .	58
4.6	Relaxation des Kontaktwinkels während der initialen Benetzungsphase . . . . .	60
4.7	Gegenüberstellung von Kontaktwinkel und Kontaktliniengeschwindigkeit . . . . .	62
4.8	Kontaktradius am Ende der initialen Benetzung . . . . .	64
4.9	Anteil der späten Benetzung an der insgesamt benetzten Fläche . . . . .	66
4.10	Kontaktliniengeschwindigkeit zum Start der späten Benetzungsphase . . . . .	67
4.11	Kontaktlinienposition der späten Benetzungsphase . . . . .	69
4.12	Zeitlicher Verlauf der späten Benetzung . . . . .	70
4.13	Gegenüberstellung von Experiment und Modell zur späten Ausbreitungsphase . . . . .	72
4.14	Überblick über die Benetzungsgestalten nach vollendeter Lösemittelausbreitung auf genuteten dicken Substraten . . . . .	76
4.15	Rückstandslängen am Ende der Benetzung in Abhängigkeit der Nutentiefe . . . . .	78
4.16	Lauflänge am Ende der Benetzung in Abhängigkeit der Nutentiefe . . . . .	79
4.17	Schematische Darstellung zur Separierung der Lösungsmittelvolumina auf strukturierten Substraten . . . . .	80
4.18	Lauflänge über Zeit . . . . .	81
4.19	Qualitatives Ausbreitungsverhalten der Benetzungsfront in einer Nut . . . . .	83
4.20	Bilder des Ausbreitungsvorgangs auf rauem Substrat . . . . .	85
4.21	Zeitlicher Verlauf des Benetzungsradius $r_{\text{oben}}$ von platzierten Tropfen auf rauhen Substraten wie mittels seitlicher Kamera ermittelt . . . . .	86
4.22	Benetzter Radius über Oberflächenrauheit . . . . .	87
4.23	Kontaktlinien auf rauhen Substraten . . . . .	89
4.24	Gemessene Kontaktwinkel über der mit den initialen Stoffwerten gebildeten Kapillarzahl auf rauhen Substraten . . . . .	90
4.25	Oberflächentopographien nach Lösungsmittelverdunstung . . . . .	93
4.26	Darstellung der Begriffe <i>Grat</i> und <i>Gratlinie</i> . . . . .	95
4.27	Höhenprofil einer restrukturierten Polymeroberfläche . . . . .	96
4.28	Mittlerer Strukturdurchmesser nach erfolgter Verdunstung . . . . .	97
4.29	In Höhe und Breite normierte Profilschnitte . . . . .	98
4.30	Mittlere Höhe und mittlere arithmetische Linienrauheit der vermessenen Gratlinien . . . . .	99
4.31	Höhen- und Krümmungsverlauf entlang der Gratlinie . . . . .	100
4.32	Draufsicht Lösemitteltropfen nach Differenzbildbildung während früher Verdunstungsphase $\tau \approx 2 \text{ s}$ . . . . .	102
4.33	Oberflächentopographien nach Lösemittelverdunstung auf rauhen Substraten . . . . .	106
4.34	Höhenprofile nach Verdunstung auf rauhen Substraten . . . . .	107

---

---

4.35	Kontaktwinkel am Ende der frühen Ausbreitung auf rauen Substraten . . .	108
4.36	Vergleich der Oberflächenrauheit vor und nach der Benetzung rauer Substrate	109
A.1	Kontaktwinkel- und Kontaktradienverlauf auf Beschichtungen von $18 \text{ kg mol}^{-1}$ und $192 \text{ kg mol}^{-1}$ . . . . .	134
A.2	Kontaktwinkel- und Kontaktradienverlauf auf Beschichtungen von $320 \text{ kg mol}^{-1}$ und $925 \text{ kg mol}^{-1}$ . . . . .	135
A.3	Kontaktradienverläufe auf rauen Substraten, von oben ermittelt . . . . .	136





---

# Tabellenverzeichnis

---

1	Abkürzungen . . . . .	xv
2	Dimensionslose Kennzahlen . . . . .	xv
3	Lateinische Symbole . . . . .	xvi
4	Griechische Symbole . . . . .	xvii
5	Indizes und Akzente . . . . .	xviii
2.1	Zusammenfassung der Ausbreitungskoeffizienten . . . . .	16
3.1	Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Polystyrolbeschichtungen	37
3.2	In dieser Arbeit untersuchte raue Substrate . . . . .	38
3.3	In dieser Arbeit verwendete strukturierte Substrate . . . . .	40
3.4	Differentiale einer bildbasierten Kontaktwinkelbestimmung . . . . .	46
4.1	Abweichungen der Kontaktwinkel zum Kistler-Modell . . . . .	63
4.2	Verhältnis von Tropfenlänge zu Tropfenbreite gemäß Definitionen in Abbildung 4.14 für mit fallenden Tropfen durchgeführte Versuche auf genuteten Substraten . . . . .	77





---

# **A Anhang**

---

## **A.1 Initiale Benetzung auf glatten Substraten**

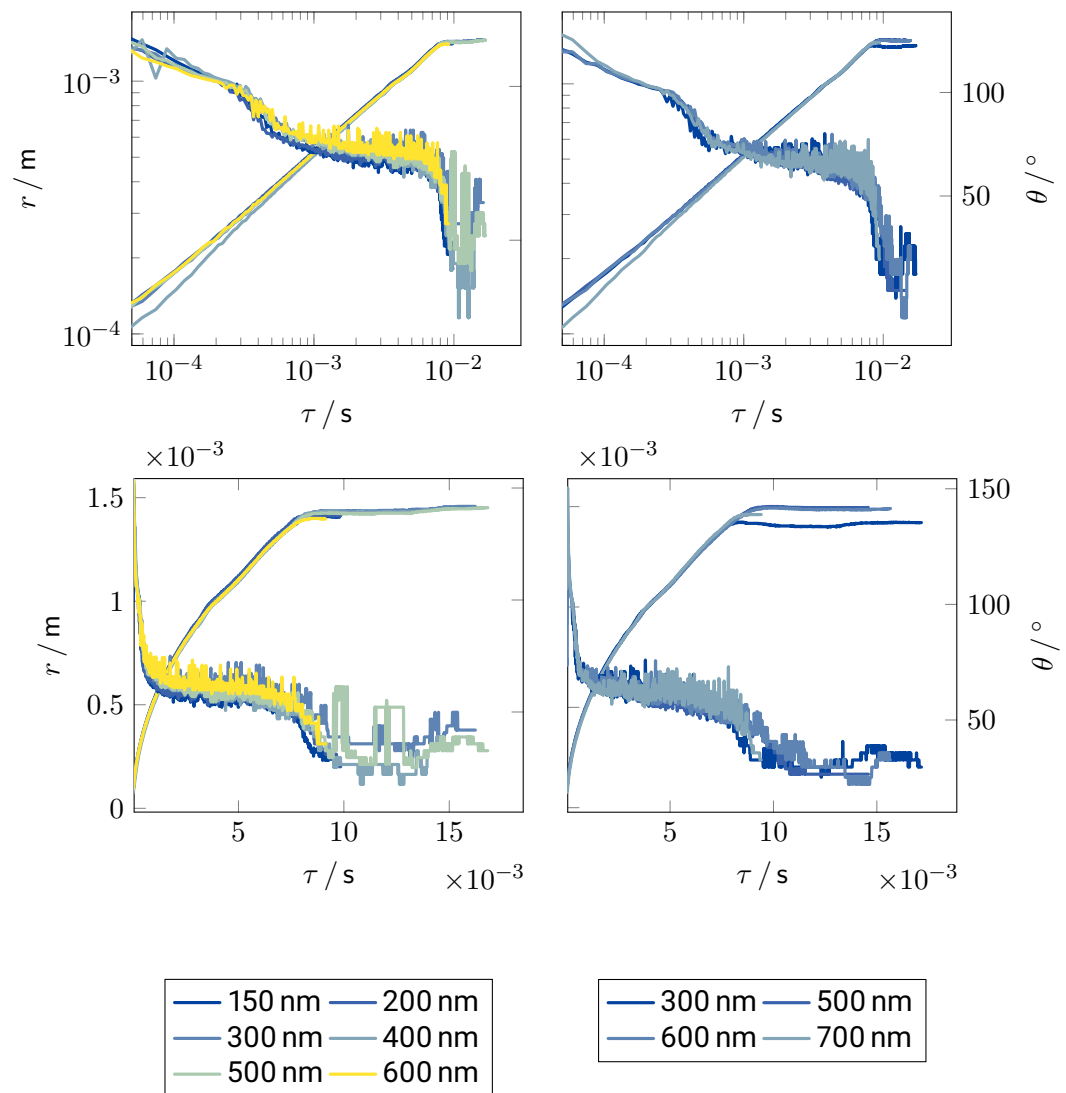


Abbildung A.1: Verlauf der gemessenen Kontaktwinkel (fallende Kurven) von Toluoltropfen während der initialen Benetzungsphase bei gleichzeitiger Darstellung der Kontaktradien (steigende Kurven) in linearen (unten) und doppelt logarithmischen (oben) Achsen auf Polystyrolbeschichtungen von  $18 \text{ kg mol}^{-1}$  (links) und  $192 \text{ kg mol}^{-1}$  (rechts)

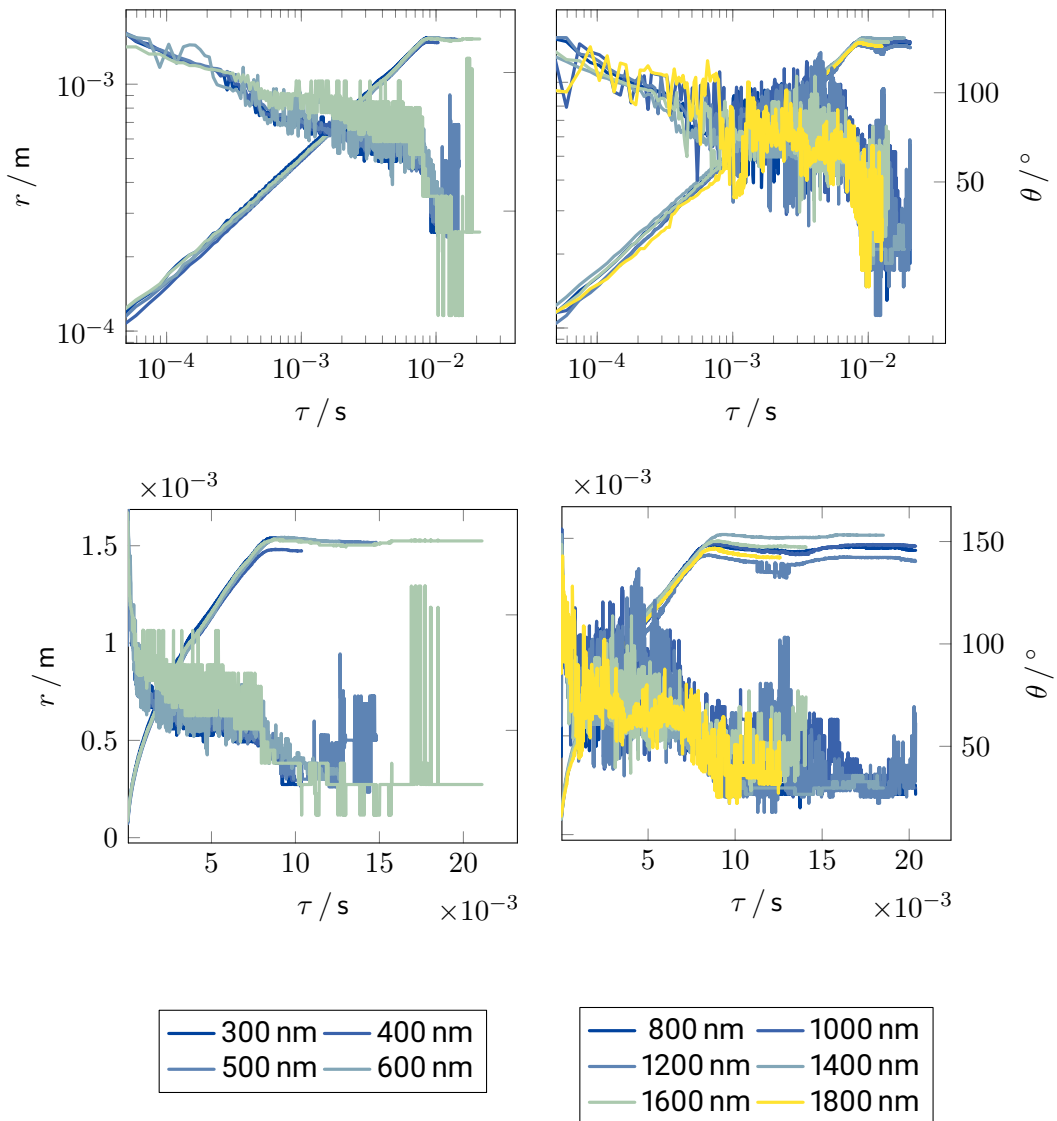


Abbildung A.2: Verlauf der gemessenen Kontaktwinkel (fallende Kurven) von Toluoltropfen während der initialen Benetzungsphase bei gleichzeitiger Darstellung der Kontaktradien (steigende Kurven) in linearen (unten) und doppelt logarithmischen (oben) Achsen auf Polystyrolbeschichtungen von  $320 \text{ kg mol}^{-1}$  (links) und  $925 \text{ kg mol}^{-1}$  (rechts)

## A.2 Initiale Benetzung auf rauen Substraten

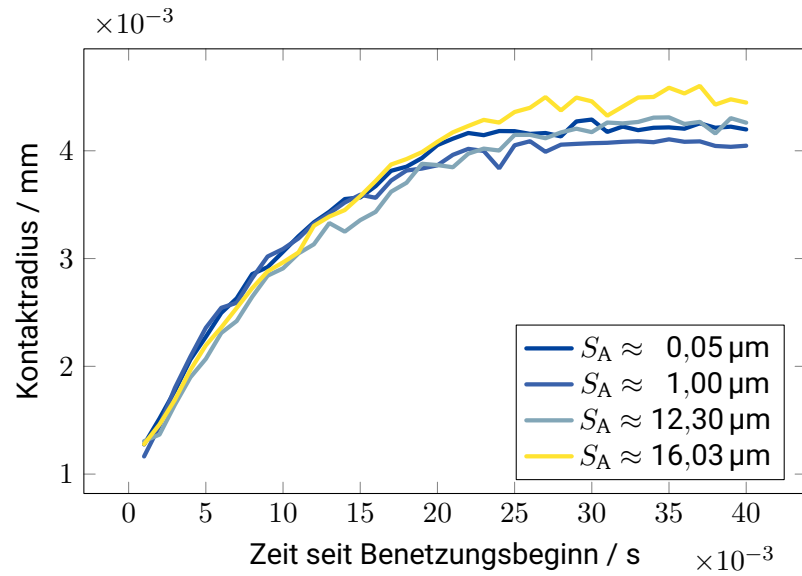


Abbildung A.3: Kontaktradien über der Zeit, wie sie für fallende Tropfen mittels über der Kanüle angebrachter Kamera ermittelt wurden