

# Reinigung superhydrophober Oberflächen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Dr. rer. nat. des Fachbereiches Chemie  
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

M. Sc. Silke Dallmann

Dortmund 2011

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund und war in das vom Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Projekt „Biomimetische superhydrophobe Oberflächen: Funktionserhaltung durch Regeneration“ (Förderkennzeichen 01RI05097) eingebunden. Das Ziel des Projektes bestand in der Entwicklung innovativer funktionsangepasster Suspensionen, die die Strukturreparatur, die Hydrophobieregeneration und die Demaskierung mikro- und nanostrukturierter, superhydrophober Oberflächen ermöglichen.

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Rehage

2. Gutachter: Prof. Dr. Roland Winter

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Superhydrophobie und Selbstreinigung .....	2
2.1	Vorbild Natur .....	2
2.2	Technische superhydrophobe Oberflächen .....	2
2.3	Anwendung superhydrophober Oberflächen in der Technik .....	3
2.4	Physikalische Grundlagen der Benetzung .....	5
2.4.1	Definition des Kontaktwinkels nach Young .....	5
2.4.2	Reale Oberflächen .....	6
2.4.3	Kontaktwinkelhysterese.....	8
2.4.4	Übergang der Benetzungszustände .....	10
2.4.5	Der Selbstreinigungsmechanismus .....	13
3	Reinigung von Oberflächen .....	15
3.1	Tensidklassen .....	15
3.1.1	Anionische Tenside .....	15
3.1.2	Kationische Tenside .....	16
3.1.3	Amphotere Tenside .....	17
3.1.4	Nichtionische Tenside .....	18
3.2	Physikalische Eigenschaften von Mizellen .....	19
3.2.1	Mizellbildung .....	19
3.2.2	Krafft-Punkt und Trübungspunkt.....	21
3.3	Tensidaggregate .....	22
3.4	Adsorption an die Phasengrenze fest/flüssig .....	25
3.5	Reinigungsmechanismus .....	29
3.5.1	Feste Schmutzpartikel.....	29
3.5.2	Flüssiger Schmutz.....	31
3.5.3	Solubilisierung und Emulgierung .....	33
4	Material und Methoden .....	35
4.1	Materialien .....	35
4.1.1	Technische Oberflächen .....	35
4.1.2	Tenside und Reinigungsrezepturen .....	35
4.1.3	Kontaminanten.....	36
4.2	Methoden zur Charakterisierung der superhydrophoben Oberflächen und der Tenside.....	37
4.2.1	Weißlichtprofilometrie.....	37
4.2.2	Rasterelektronenmikroskopie .....	39
4.2.3	Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonstante.....	40
4.2.4	Statische Kontaktwinkelmessungen .....	42
4.2.5	Bestimmung des Abrollwinkels.....	43
4.2.6	Die dynamischen Kontaktwinkelmessung nach Wilhelmy.....	43

4.3	Kontaminierung .....	46
4.4	Bestimmung der Reinigungseffizienz .....	46
4.4.1	Videokontrastverstärkungsmikroskopie .....	47
4.4.2	Fluoreszenzspektroskopie.....	48
4.4.3	Pyren als Polaritätssonde.....	50
4.4.4	UV/VIS-Spektroskopie.....	51
4.4.5	Helligkeitsmessungen .....	52
5	Ergebnisse und Diskussion .....	54
5.1	Charakterisierung der superhydrophoben Oberflächen .....	54
5.1.1	Rasterelektronenmikroskopie .....	54
5.1.2	Weißlicht-Profilometrie .....	55
5.1.3	Bestimmung des statischen Kontaktwinkel und des Abrollwinkels.....	58
5.2	Bestimmung der Reinigungseffizienz .....	60
5.2.1	Video-Kontrastverstärkungsmikroskopie .....	60
5.2.2	Fluoreszenzspektroskopie.....	62
5.2.3	UV/VIS-Spektroskopie.....	67
5.2.4	Funktionalität der superhydrophoben Oberflächen nach Tensidadsorption .....	71
5.3	Standardschmutz 4 .....	77
5.3.1	Einfluss der Tensidkonzentration auf die Reinigungseffizienz .....	78
5.3.2	Einfluß der Tensidklasse und der molekularen Eigenschaften der Tenside auf die Reinigungseffizienz.....	79
5.3.3	Einfluss der Reinigungsbasis auf die Reinigungseffizienz .....	82
5.3.4	Vergleichende Betrachtung der Reinigungseffizienz der reinen Tenside und der Tensid/Reinigungsbasis .....	85
5.3.5	Einfluss multipler Reinigungszyklen auf die Reinigungseffizienz .....	86
6	Zusammenfassung .....	88
7	Summary.....	91
8	Danksagung .....	93
9	Anhang.....	94
10	Liste der Variablen und Abkürzungen.....	100
11	Abbildungsverzeichnis.....	102
12	Literaturverzeichnis .....	106

# 1 Einleitung

Superhydrophobe Oberflächen sind in den letzten Jahren aufgrund ihrer haftabweisenden, schmutzabweisenden und selbstreinigenden Eigenschaften vermehrt ins Interesse der Industrie und Forschung gerückt. Für viele industrielle Anwendungen sind genau diese Eigenschaften von Bedeutung, wie z.B. anti-biofouling Lacke für Schiffe um den Aufwuchs von Biofilmen und Algen an Schiffsrümpfen zu vermeiden <sup>[1,2]</sup>, Korrosionsschutz-Beschichtungen <sup>[3,4,5]</sup>, schmutz- und wasserabweisende Textilien <sup>[6,7]</sup>, sowie selbstreinigenden Oberflächen z.B. für Windschutzscheiben am Auto, großflächige Fassaden oder Beschichtungen <sup>[8,9]</sup>. Ein weiteres mögliches Anwendungsgebiet sind superhydrophobe Beschichtungen zur Reduzierung des Strömungswiderstandes <sup>[10]</sup>.

In den letzten Jahren gab es zahlreiche Veröffentlichungen zur Herstellung superhydrophober Oberflächen und ihren möglichen Anwendungen doch die meisten Methoden beschränken sich aufgrund komplizierter, multistep Verfahren und teilweise teurem Equipment auf den Labormaßstab. Um im großen industriellen Maßstab superhydrophobe Oberflächen herstellen zu können sind einfache Techniken oder one-step Verfahren notwendig <sup>[11]</sup>.

Trotz der zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten existieren bisher nur wenige kommerzielle Produkte. Natürliche superhydrophobe Oberflächen wie die Lotus-Blume können bei Beschädigung die epikutikulare Wachsschicht ihrer Blätter, die für die superhydrophoben Eigenschaften verantwortlich ist, regenerieren. Diese Regeneration ist bei technischen superhydrophoben Oberflächen nicht ohne weiteres möglich. Aufgrund ihrer feinen Mikro- und Nanostrukturierung ist die Verschleißfestigkeit dieser Oberflächen noch sehr gering. Schon leichte Kratzer können dazu führen, dass die Oberflächen-Struktur zerstört wird, so dass an dieser Stelle der Selbstreinigungseffekt aufgehoben wird und sich Schmutz anlagert <sup>[12]</sup>. Den gleichen Effekt bewirken ölige, fettige Verschmutzungen, die bis in die kleinsten Oberflächenstrukturierungen migrieren können. Die öligen Verschmutzungen maskieren die strukturierte superhydrophobe Oberfläche, so dass auch hier der Selbstreinigungseffekt aufgehoben wird <sup>[6,13]</sup>. Die öligen Verschmutzungen sind sehr hartnäckig, so dass handelsübliche Reiniger nicht in der Lage sind diese zu entfernen ohne die superhydrophobe Oberfläche zu zerstören oder diese durch eine adsorbierte Tensidschicht zu maskieren <sup>[12,14,15]</sup>.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Reinigungslösung, mit der sich kontaminierte superhydrophobe Oberflächen reinigen und somit in ihrer Funktionalität wiederherstellen lassen. Der Zusammenhang zwischen der Oberflächenmorphologie und -chemie superhydrophober Oberflächen und dem Verhalten oberflächenaktiver Substanzen spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Neben der Bestimmung der Reinigungseffizienz

ausgewählter Tenside auf solchen Oberflächen wurden daher auch die superhydrophoben Oberflächen charakterisiert.

## 2 Superhydrophobie und Selbstreinigung

### 2.1 Vorbild Natur

Die Lotuspflanze (*Nelumbo nucifera*), die an den schlammigen Ufern von Seen wächst, gilt in asiatischen Religionen schon seit Jahrhunderten als Symbol der Reinheit. Nicht nur Wasser perlt von ihrer Blattoberfläche ab. Schmutzpartikel und Mikroorganismen wie z.B. Staub, Ruß, Pilzsporen, Bakterien und Pollen werden bei nur schwacher Neigung der Oberfläche mit Wassertropfen vom Lotusblatt abtransportiert. Sie scheint daher nie schmutzig zu werden. Durch die Entwicklung der Rasterelektronenmikroskopie in den 1960er Jahren konnte erstmals die strukturelle Vielfalt pflanzlicher Oberflächen und damit das Geheimnis der extremen Unbenetzbarkeit und des Selbstreinigungseffektes systematisch erforscht werden <sup>[16]</sup>.

Die Blattoberfläche der Lotuspflanze ist nicht glatt, sondern in zweifacher Weise strukturiert. Die äußerste Zellschicht (Epidermis) besteht aus Papillen, die für die Primärstruktur verantwortlich sind. Diese Papillen haben einen Abstand von 20-30 µm voneinander und verfügen zusätzlich über eine Schicht feiner röhrenförmiger Wachskristalle, die sich in einem Abstand von 0,2–5 µm befinden und hydrophob (wasserabweisend) sind. Diese Kombination aus Mikro- und Nanostrukturen führen zusammen mit den sich auf der Oberfläche befindlichen Wachskristallen zu dem wasserabweisenden Verhalten und einer verminderter Partikeladhäsion <sup>[17,18,19,20]</sup>.

Der Selbstreinigungseffekt, besser bekannt als Lotus-Effekt<sup>®</sup>, ist bei weitem nicht nur auf die Lotuspflanze beschränkt. Ähnliche Effekte wurden auch bei über 200 weiteren Pflanzenarten und einer Vielzahl von Insekten beobachtet <sup>[18,21, 22]</sup>.

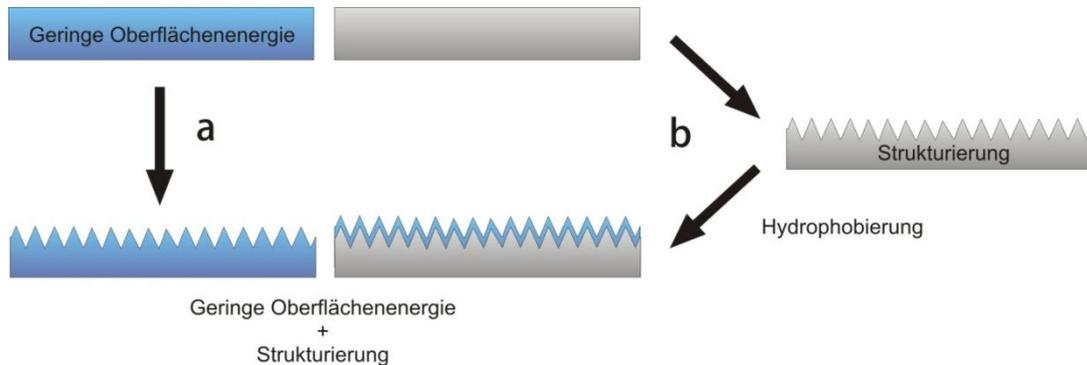
Die Phänomene hinter den superhydrophoben Oberflächen werden in den theoretischen Grundlagen (Kapitel 2.4) ausführlich diskutiert.

### 2.2 Technische superhydrophobe Oberflächen

Da superhydrophobe Oberflächen aus einer strukturierten Oberfläche und einem Material mit geringer Oberflächenenergie bestehen, existieren für die Herstellung von technischen superhydrophoben Oberflächen im Allgemeinen zwei Ansätze: Zum einen wird versucht direkt die Rauigkeit von Materialien mit geringer Oberflächenenergie durch top-down oder bottom-up Verfahren zu erhöhen. Um wasserabweisende selbstreinigende Eigenschaften von Oberflächen mit hoher Oberflächenenergie zu erzeugen werden diese zunächst

## 2 | Superhydrophobie und Selbstreinigung

strukturiert und anschließend mit einem geeigneten Material niedriger Oberflächenenergie beschichtet (z.B. Fluorcarbone, Silane, Alkanthiole).



**Abb. 1 Herstellung von technischen superhydrophoben Oberflächen: a) Strukturierung eines Materials mit geringer Oberflächenenergie, b) Strukturierung von Oberflächen und anschließende Hydrophobierung**

Die Herstellung superhydrophober technischer Oberflächen beschränkt sich daher nicht nur auf ein bestimmtes Material. Eine Vielzahl unterschiedlicher strukturierter Oberflächen aus Materialien wie z.B. Glas, Textilien oder Kunststoffe können erzeugt werden. Für die Herstellung von transparenten optischen Materialien und selbstreinigenden Gläsern ist jedoch zu beachten, dass die Oberflächenstrukturierungen kleiner sein müssen als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts <sup>[23]</sup>.

Photo-, Elektronenstrahl-, Röntgen- und Soft-Lithographie sind anerkannte, aber auch teure und langsame Verfahren zur Herstellung großer Flächen von periodischen Mikro- und Nanostrukturen. Ätzverfahren (Plasma, Laser, chemische oder elektrochemische Techniken) sind hingegen eine schnelle Methode Oberflächen aufzurauen. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass leicht chemische Verunreinigungen auftreten können. Abscheidungstechniken wie Dip coating, Adsorption, chemische Dampfabcheidung (CVD), spin coating Plasma, etc. sind flexible und billige Methoden strukturierte Oberflächen herzustellen. Dazu werden jedoch häufig hohe Temperaturen benötigt <sup>[24,28]</sup>.

Eine Übersicht über die zahlreichen Verfahren zur Herstellung technischer superhydrophober Oberflächen, wie z.B. Lithographie, CVD, spin coating, dip coating, Ätzverfahren (Plasma, Laser) oder electro-spinning sind in <sup>[25,26,27,28,29,30,31]</sup> gegeben.

### 2.3 Anwendung superhydrophober Oberflächen in der Technik

Das Prinzip der Selbstreinigung schmutz- und wasserabweisender Pflanzenoberflächen wurde in den letzten Jahren erfolgreich auf technische Oberflächen übertragen. So existieren zu dem 1997 als Markenbezeichnung geschützten Begriff Lotus-Effekt<sup>®</sup> mittlerweile eine Reihe mikro- und nanostrukturierter superhydrophober technischer Oberflächen, die nach dem Vorbild selbstreinigender Pflanzenoberflächen entstanden sind. Das erste Produkt, die

## 2 | Superhydrophobie und Selbstreinigung

Fassadenfarbe Lotusan® der Firma Sto AG, wurde 1999 erfolgreich auf dem Markt eingeführt. Ein weiterer Anwendungsbereich ist transparentes selbstreinigendes Glas der Firma Ferro GmbH, das z.B. in ganz Deutschland an Mautbrückensensoren der Bundesautobahnen eingesetzt wird. Bei AEROXIDE® LE 1 und AEROXIDE® LE 2 handelt es sich um ein hydrophobes Pulver mit dem sich nanostrukturierte Oberflächen generieren lassen. Von der gleichen Firma existiert auch ein temporäres Imprägnierspray (Evonik Industries AG). Es eignet sich für eine Reihe von Anwendungen im Außenbereich, z.B. zur Behandlung von Gartenmöbeln oder Fensterrahmen, aber auch für Spezialanwendungen in der Industrie und in der Fahrzeugtechnik. Der strukturierte Film kann ohne Probleme wieder entfernt und erneuert werden.

Inzwischen existieren nicht nur superhydrophobe selbstreinigende Oberflächen mit Mikro- und Nanostrukturierung, sondern auch superhydrophile Oberflächen, die z.B. auf Basis von Titandioxid photokatalytisch wirken und selbstreinigend sind. Titandioxid ist ein Halbleiter, dessen Valenzband hauptsächlich durch die 2p-Orbitale des Sauerstoffs gebildet werden, während das Leitungsband im Wesentlichen aus den leeren 3d-Orbitale des Titans besteht. Die Bandlücke zwischen den beiden Bändern beträgt nur 3,2 eV (Anatas). Werden Titandioxidpartikel mit UV-Licht bestrahlt, werden nach dem Bändermodell Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband gehoben, was zu einem Defektelektron (Loch) im Valenzband führt. Die dabei im Valenzband generierten Defektelektronen werden als positive Ladungsträger verstanden. Sie diffundieren bevorzugt an die Oberfläche des Halbleiters. Die mittlere Lebensdauer dieser Elektronen/Loch-Paare besteht in der Regel nur aus einigen Nanosekunden. Deaktivierung kann zum einen im Partikelinneren durch Rekombination unter Abgabe von Wärme stattfinden oder aber durch Redoxreaktionen der Elektronen-Loch-Paare mit geeigneten Oxidations- und Reduktionsmitteln an der Partikeloberfläche, wobei die Elektronen-Loch-Paare die dort adsorbierten organischen Moleküle zum einen direkt zersetzen oder über intermediär gebildete Radikale (Wasserstoffsuperoxidradikal  $\cdot\text{O}_2\text{H}$ , Hydroxylradikal  $\cdot\text{OH}$ , Superoxidanionenradikal  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) die organischen Verunreinigungen abbauen können <sup>[32,33,34,35]</sup>.

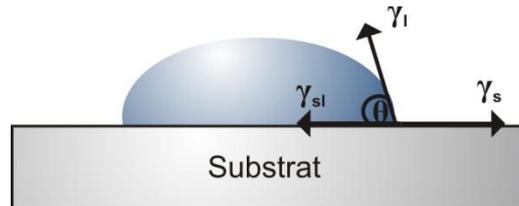
Eine zweite wichtige Eigenschaft von Titandioxid-Oberflächen ist die Superhydrophilie. Unter UV-Anregung kann sich der Kontaktwinkel auf bis zu 0° verringern. Obwohl die Superhydrophilie das genaue Gegenteil der wasserabweisenden Eigenschaft der Lotusblätter ist, kann sie so ebenfalls zur Selbstreinigung dienen. Die fast vollständige Benetzung der Oberfläche mit Wasser, das beim Fließen Schmutz mitnimmt und das photoinduzierte Redoxvermögen bewirken den Selbstreinigungseffekt <sup>[36]</sup>.

Neben selbstreinigenden Fenstern (PPG, Pilkington, TOTO) findet der Effekt auch auf Dachziegeln und Fliesen eine kommerzielle Anwendung.

## 2.4 Physikalische Grundlagen der Benetzung

### 2.4.1 Definition des Kontaktwinkels nach Young

In vielen technischen Anwendungen spielen die Benetzung und Spreitung von Festkörperoberflächen eine große Rolle. Unter Benetzung versteht man die Ausbildung einer Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einer Festkörperoberfläche. Benetzungseigenschaften von Oberflächen werden üblicherweise durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt.



**Abb. 2 Dreiphasenpunkt: Tropfen auf einer festen Oberfläche, Vektoren für die Oberflächenspannungen der festen ( $\gamma_s$ ) und flüssigen Phase ( $\gamma_l$ ) und der Grenzflächenspannung ( $\gamma_{sl}$ ), Kontaktwinkel  $\theta$**

Bei der in Abb. 2 dargestellten Methode des liegenden Tropfens (sessile drop) liegt am Rand des Tropfens ein Dreiphasenpunkt, an dem die Flüssigkeit, der Feststoff und Luft zusammentreffen. Der Randwinkel zwischen der Festkörperoberfläche und der Tangente am Rand des Tropfens wird als Kontaktwinkel  $\theta$  bezeichnet und als Maß für die Benetzungseigenschaften zwischen Oberfläche und Flüssigkeit herangezogen. Die Benetzung von Festkörperoberflächen hängt sowohl von den Oberflächenspannungen der festen ( $\gamma_{SG}$ ) und flüssigen Phase ( $\gamma_{LG}$ ) als auch von der Grenzflächenspannung ( $\gamma_{SL}$ ) zwischen beiden ab. Die Ober- oder Grenzflächenspannung ist definiert als die reversible Arbeit, die aufzuwenden ist, um die Grenzfläche um eine Flächeneinheit ( $1 \text{ m}^2$ ) zu vergrößern. Bei Benetzung eines Festkörpers liefert die Festkörperoberfläche die Energie für die Vergrößerung der Wasseroberfläche.

Die Grundlage der Erforschung von Benetzungsphänomenen wurde von Thomas Young im Jahre 1805 gelegt. Die Youngsche Gleichung stellt eine Beziehung zwischen den bereits angesprochenen Größen  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{LG}$ ,  $\gamma_{SL}$  und  $\theta$  her. Im thermodynamischen Gleichgewichtszustand gilt <sup>[37]</sup>:

$$\frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} = \cos \theta \quad (1)$$

Appliziert man eine Flüssigkeit auf die Oberfläche eines Festkörpers so können verschiedene Benetzungszustände auftreten, die in Abbildung 3 schematisch dargestellt sind.



**Abb. 3 Die nach Young möglichen Benetzungszustände: komplette Benetzung  $\theta = 0^\circ$ , partielle Benetzung  $0^\circ > \theta < 180^\circ$  und keine Benetzung  $\theta = 180^\circ$**

Der kleinste mögliche Kontaktwinkel den Wasser auf einer homogenen und glatten Oberfläche bilden kann ist  $0^\circ$ , d.h. die Oberfläche ist vollständig benetzt, so dass sich ein durchgehender Flüssigkeitsfilm bildet. Nach Young spreitet ein Tropfen nur dann auf einer Oberfläche, wenn folgende Ungleichung zutrifft:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} > \gamma_{LG} \quad (2)$$

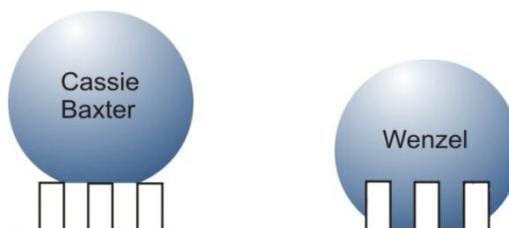
Für Oberflächen mit einem Kontaktwinkel  $\theta = 180^\circ$  findet dagegen keine Benetzung statt und die Flüssigkeit bildet einen kugelförmigen Flüssigkeitstropfen aus. Partielle Benetzung findet statt für Tropfen mit einem endlichen Kontaktwinkel zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$ .

Die größten Kontaktwinkel, die bisher zwischen Wasser und glatten Oberflächen gemessen wurden, liegen knapp unterhalb von  $120^\circ$ . Diese wurden an Fluorpolymeren (wie z.B. PTFE, Teflon<sup>®</sup>) gemessen <sup>[38]</sup>.

Oberflächen mit einem Kontaktwinkel  $\theta < 90^\circ$  werden als hydrophil, solche mit  $\theta > 90^\circ$  als hydrophob bezeichnet. Superhydrophobe Oberflächen zeichnen sich durch einen Kontaktwinkel zwischen  $150^\circ$  und  $180^\circ$  aus.

#### 2.4.2 Reale Oberflächen

Die Gleichung von Young gilt nur für homogene, glatte Oberflächen. Reale Oberflächen weisen eine bestimmte Rauheit, chemische Heterogenität oder aber auch leichte Verunreinigungen wie z.B. Staubpartikel auf, so dass die Benetzung einer Flüssigkeit abhängig ist von der Position auf dem Substrat. Für die Benetzung rauer hydrophober Oberflächen durch Flüssigkeiten unterscheidet man zwei grundlegende Mechanismen: die homogene Benetzung nach Wenzel, bzw. die heterogene Benetzung nach Cassie-Baxter.



**Abb. 4 Schematische Darstellung des Cassie Baxter (Tropfen sitzt auf der Oberflächenstrukturierung) und Wenzel Modells (Tropfen dringt in die Vertiefung der Oberflächenstrukturierung ein)**

## 2 | Superhydrophobie und Selbstreinigung

Nach dem Modell von Wenzel <sup>[39]</sup> dringt die benetzende Flüssigkeit vollständig in die Vertiefungen der Oberflächenrauheit ein und verdrängt dort vorhandene Luft. Die Festkörperoberfläche wird homogen benetzt und die benetzte Fläche nimmt im Vergleich zu der glatten Oberfläche zu. Das Modell nach Wenzel betrachtet die Kontaktwinkelveränderung unter Berücksichtigung eines Rauheitsfaktors  $r$ , der das Verhältnis der wirklichen Oberfläche ( $A_{SL}$ ) zur zugehörigen geometrisch projizierten Oberfläche ( $A$ ) angibt:

$$r = \frac{A_{SL}}{A} \quad (3)$$

Der Kontaktwinkel  $\theta$  eines Wassertropfens auf einer rauen Oberfläche ergibt sich aus dem Rauheitsfaktors  $r$  und dem Young-Kontaktwinkel  $\theta_0$  der glatten Oberfläche:

$$\cos \theta = r \cos \theta_0 \quad (4)$$

Für eine glatte Oberfläche ist  $r = 1$  und für eine raue Oberfläche ist der Rauheitsfaktor  $r > 1$ . Aus Gleichung (4) resultiert, dass die Rauheit sowohl den hydrophoben als auch den hydrophilen Charakter einer Oberfläche noch verstärken kann <sup>[40,41,42]</sup>.

Das heterogene Benetzungsverhalten wird durch das Cassie-Baxter-Modell <sup>[43]</sup> beschrieben. Hier kann der Flüssigkeitstropfen nicht die Luft aus den Vertiefungen der Oberflächenstrukturierung verdrängen, sondern liegt nur auf den Spitzen der Oberflächenstrukturierung auf. Bei der heterogenen Benetzung liegen also sowohl benetzte als auch nichtbenetzte Bereiche vor. Der resultierende Kontaktwinkel für eine heterogene Oberfläche nach Cassie-Baxter  $\theta$  wird über die Flächenanteile  $f_1$  und dem dazugehörigen Kontaktwinkel  $\theta_1$ , sowie dem Flächenanteil  $f_2$  und dem Kontaktwinkel  $\theta_2$  beschrieben:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (5)$$

Für den Fall einer heterogenen Oberfläche, bestehend aus einem festen/flüssigen Anteil und einem flüssigen/gasförmigen (Luft) Anteil, ergibt sich die Gesamtkontaktfläche eines Tropfens mit der heterogenen Oberfläche aus der Summe der Flächenanteile des Festkörpers ( $f_1$ ) und der Luft ( $f_2$ ), so dass  $f_1 + f_2 = 1$ . Der Kontaktwinkel eines Wassertropfens an Luft hat den konstanten Wert von  $180^\circ$ , so dass sich Gleichung (5) vereinfachen lässt zu:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (6)$$

Ferner gilt:  $f_1 = f_{SL}$  und  $\theta_1 = \theta_0$ , sowie  $f_2 = f_{LA} = 1 - f_{SL}$ . Zusammen mit Gleichung (4) ergibt sich daraus die Cassie-Baxter Gleichung:

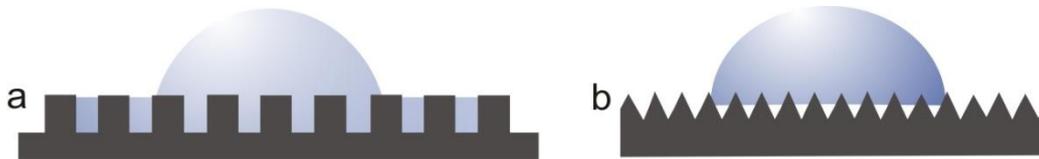
## 2 | Superhydrophobie und Selbstreinigung

$$\cos \theta = r f_{SL} \cos \theta_0 - 1 + f_{SL} \quad (7)$$

bzw.

$$\cos \theta = r \cos \theta_0 - f_{LA} (r \cos \theta_0 + 1) \quad (8)$$

Neben dem Cassie- und Wenzel-Zustand beschreiben Bico et al. <sup>[44]</sup> und Marmur <sup>[45]</sup> zwei weitere Benetzungszustände strukturierter Oberflächen. Ein möglicher Zustand, auch „Cassie impregnating wetting state“ genannt, besteht darin, dass von einem Tropfen kleine Flüssigkeitsmengen zwischen die Strukturen kriechen (Abb. 5a), während beim gemischten Benetzungszustand ein Tropfen partiell die Oberfläche benetzt aber zudem Lufteinschlüsse wie im Cassie-Baxter-Zustand aufweist (Abb. 5b).



**Abb. 5 Weitere möglicher Benetzungszustände auf rauen Oberflächen: (a) Cassie impregnating wetting state, (b) gemischter Benetzungszustand**

Der gemischte Benetzungszustand wird durch folgende Gleichung beschrieben

$$\cos \theta = r f \cos \theta_0 - 1 + f, \quad (9)$$

wobei  $f$  den Flächenanteil des Festkörpers angibt, der durch die Flüssigkeit benetzt wird. Für den Fall, dass  $f = 1$  geht Gleichung (9) in die Wenzel-Gleichung (4) über.

Der Kontaktwinkel im „Cassie impregnating wetting state“ wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\cos \theta = 1 - f_{SL} + f_{SL} \cos \theta_0 \quad (10)$$

Dieser Benetzungszustand kann nur dann auftreten, wenn der Young-Kontaktwinkel folgende Bedingung erfüllt:

$$\cos \theta_0 > \frac{1 - f_{SL}}{r - f_{SL}} \quad (11)$$

### 2.4.3 Kontaktwinkelhysterese

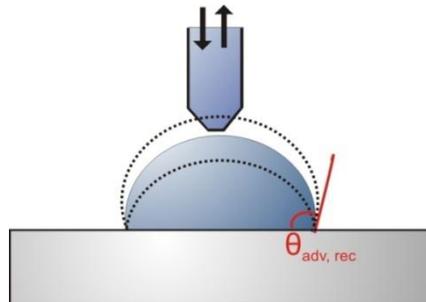
Die Kontaktwinkelhysterese ist eine weitere charakteristische Eigenschaft von fest/flüssigen Grenzflächen. Die Gleichung von Young beschreibt lediglich das Benetzungsverhalten einer Festkörperoberfläche durch eine Flüssigkeit im Gleichgewichtszustand, d.h. es wird nur der

statische Kontaktwinkel berücksichtigt. Auf realen Oberflächen existiert jedoch aufgrund von Rauheit und/oder mikroskopisch chemischer Heterogenität der Oberfläche nicht nur ein Kontaktwinkel, sondern ein mehr oder weniger großer Bereich an Kontaktwinkeln <sup>[46,47,48]</sup>. Hierbei handelt es sich um Kontaktwinkel im energetisch metastabilen Zustand, d.h. die Tropfen können aufgrund einer kinetischen Barriere das Energieminimum nicht erreichen <sup>[47,49]</sup>. Der maximale Kontaktwinkel, der auf der Oberfläche gemessen werden kann, wird Fortschrittwinkel  $\theta_{adv}$ , der minimale Rückschreitwinkel  $\theta_{rec}$  genannt <sup>[50,51,52]</sup>.

Die Kontaktwinkelhysterese ist definiert als die Differenz zwischen dem Fort- und dem Rückschreitwinkel <sup>[53,54]</sup>:

$$\Delta\theta = \theta_{adv} - \theta_{rec} \quad (12)$$

Die Bestimmung dieser beiden Winkel ist schwieriger als die des statischen Kontaktwinkels und davon abhängig mit welcher experimentellen Methode diese gemessen werden <sup>[55,56]</sup>.



**Abb. 6 Bestimmung des Fort- und Rückschreitwinkels durch Änderung der Tropfenvolumens**

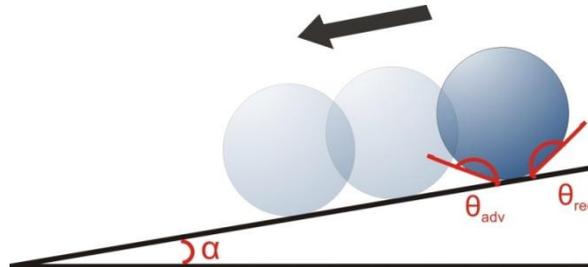
Experimentell kann der Fort- und Rückschreitwinkel durch Änderung des Tropfenvolumens bestimmt werden (Abb. 6). Den Fortschrittwinkel erhält man durch Messung des Kontaktwinkels bei kontinuierlicher Zunahme des Tropfenvolumens kurz bevor die Kontaktlinie anfängt zu wandern. Die Zunahme des Tropfenvolumens bewirkt zunächst nur ein Ansteigen der Tropfenhöhe und damit der Vergrößerung von  $\theta$ . Erst ab einem bestimmten Punkt beginnt die Tropfenfront sich auszudehnen. Der sich dabei einstellende Winkel wird als Fortschrittwinkel bezeichnet. Wird das Tropfenvolumen anschließend wieder verringert, so beobachtet man zuerst nur eine Abnahme der Höhe des Flüssigkeitstropfens, bis sich ab dem Rückzugswinkel die Flüssigkeitsfront zurückzieht.

Alternativ lässt sich die Kontaktwinkelhysterese durch Messung des Fort- und Rückschreitwinkels eines Tropfens auf einer geneigten Oberfläche bestimmen (Abb. 7). Nach dem Absetzen eines Tropfens auf der Oberfläche wird diese kontinuierlich geneigt und fortwährend die Fort- und Rückschreitwinkel bestimmt bis der Tropfen zu rutschen beginnt. Zwischen dem Neigungswinkel  $\alpha$  der Oberfläche im Moment des Rutschens und dem Fort- und Rückschreitwinkel besteht folgender Zusammenhang <sup>[57]</sup>:

## 2 | Superhydrophobie und Selbstreinigung

$$\sin \alpha = \frac{\omega \gamma_{SL} (\cos \theta_{\text{rec}} - \cos \theta_{\text{adv}})}{mg} \quad (13)$$

Mit:  $m$  = Masse des Tropfens,  $\omega$  = Breite senkrecht zur Bewegungsrichtung,  $g$  = Gravitationskraft,  $\gamma_{SL}$  = Grenzflächenspannung fest/flüssig



**Abb. 7** Wassertropfen auch einer geneigten Oberfläche (dargestellt sind der Neigungswinkel  $\alpha$ , sowie Fortschritt- und Rückschrittwinkel  $\theta_{\text{adv}}$  und  $\theta_{\text{rec}}$ )

Nosonovsky und Bhushan <sup>[58]</sup> stellten einen Zusammenhang zwischen Kontaktwinkelhysterese, und Rauigkeit da:

$$\theta_{\text{adv}} - \theta_{\text{rec}} = (\sqrt{1 - f_{\text{LA}}}) r \frac{\cos \theta_{\text{rec}0} - \cos \theta_{\text{adv}0}}{\sqrt{2} (r \cos \theta_0 + 1)} \quad (14)$$

$\theta_{\text{adv}0}$  und  $\theta_{\text{rec}0}$  bezeichnen hierbei den Fort- und Rückschrittwinkel einer nominell glatten Oberfläche. Für eine homogene Oberfläche nach Wenzel ( $f_{\text{LA}} = 0$ ) zeigt sich, dass mit zunehmender Rauigkeit die Kontaktwinkelhysterese zunimmt, während für eine heterogene Oberfläche mit zunehmender Rauigkeit hohe Kontaktwinkel und eine niedrige Hysterese erreicht werden <sup>[40,58,59,60]</sup>.

Während Tropfen im Cassie-Zustand schon bei geringen Neigungswinkeln von der Oberfläche abrollen kleben Tropfen im Wenzel-Zustand trotz großer Kontaktwinkel förmlich an der Oberfläche. Grund hierfür ist die hohe Kontaktwinkelhysterese der Tropfen im Wenzel-Zustand. Damit superhydrophobe Oberflächen selbstreinigende Eigenschaften aufweisen können müssen sie also neben einem hohen Kontaktwinkel auch eine kleine Kontaktwinkelhysterese besitzen. Diese Bedingung ist daher nur bei heterogener Benetzung erfüllt.

### 2.4.4 Übergang der Benetzungszustände

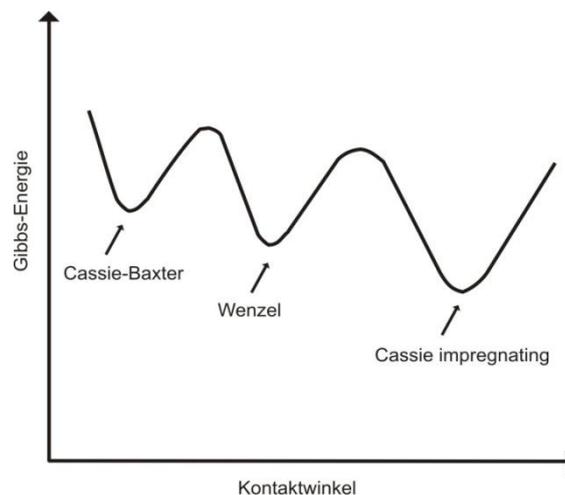
Auf einer superhydrophoben Oberfläche können sowohl der Wenzel-, als auch der Cassie-Baxter-Zustand nebeneinander beobachtet werden. Welche Faktoren für den Übergang der Benetzungszustände eine Rolle spielen ist für die Herstellung von superhydrophoben selbstreinigenden Oberflächen von großer Bedeutung. Verschiedene Mechanismen für den Übergang von dem Cassie- in den Wenzel-Zustand wurden vorgeschlagen.

## 2 | Superhydrophobie und Selbstreinigung

Betrachtet man die Gibbs-Energie des Systems, so ist diese durch verschiedene lokale Minima gekennzeichnet <sup>[61,80]</sup> (Abb. 8). Bartolo et al. <sup>[82]</sup> zeigten, dass für

$$r > \frac{\cos \theta_{Cassie}}{\cos \theta_0} \quad (15)$$

(mit  $\theta_{Cassie}$  dem Cassie-Baxter Kontaktwinkel aus Gleichung (7)) der Wenzel-Zustand energetisch begünstigt ist. Ein Tropfen im Cassie-Baxter-Zustand weist das höchste lokale Minimum, ein Tropfen im Cassie-Zustand, bei dem kleine Flüssigkeitsmengen zwischen die Strukturen kriechen (Abb. 5) im allgemeinen das niedrigste Minimum der Gibbs- Energie auf. Wie aus Abbildung 8 ersichtlich wird muss eine energetische Barriere überwunden werden, um einen Übergang von Cassie-Baxter in den Wenzel-Benetzungsfall zu ermöglichen.



**Abb. 8** Verschiedene Minima der Gibbs-Energie eines Tropfens auf einer rauhen Oberfläche nach <sup>[80]</sup>

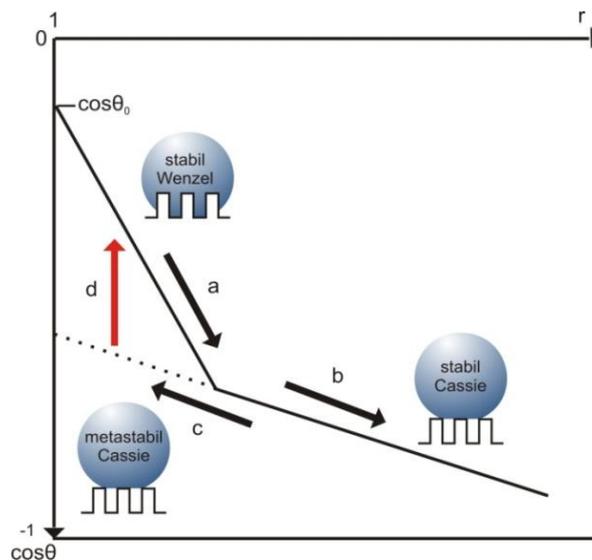
Patankar <sup>[62]</sup> erklärt die Benetzungsübergänge ebenfalls anhand energetischer Modelle und geht dabei von einer geometrisch gleichmäßigen Oberfläche mit Säulenstruktur aus. Er weist darauf hin, dass selbst wenn der Wenzel-Zustand energetisch bevorzugt ist, der Übergang von Cassie nach Wenzel nicht zwingend ist. Ein Übergang findet nur dann statt, wenn die energetische Barriere überwunden wird. Ein entscheidender Faktor ist hierbei die Frage wie der Tropfen auf die Oberfläche aufgebracht wurde <sup>[63,64,65]</sup>.

Lafuma und Quere <sup>[67]</sup> zeigen, dass ein Übergang von Cassie- in den Wenzel-Zustand möglich ist, wenn der aus der Cassie-Baxter-Gleichung vorhergesagte Kontaktwinkel dem aus der Wenzel-Gleichung entspricht. Dieser Übergang kann entweder durch Druck, Kondensation oder Verdunstung herbeigeführt werden. Dieser Übergangskontaktwinkel entspricht dem Schnittpunkt der beiden Geraden in der Abbildung 9 und mit zunehmender Rauigkeit kann ein Übergang vom stabilen Wenzel-Zustand (Abb. 9 a) in den stabilen Cassie-Zustand (Abb. 9 b) stattfinden. Dementsprechend wird erwartet, dass mit

## 2 | Superhydrophobie und Selbstreinigung

abnehmender Rauigkeit ein Übergang in den Wenzel-Zustand auftritt <sup>[30]</sup>. Es zeigte sich jedoch experimentell, dass der Tropfen teilweise im metastabilen Cassie-Zustand (Abb. 9 c) verweilt, statt in den energetisch günstigere Wenzel-Zustand zu wechseln <sup>[59,66,71,92,93,95]</sup>.

Der Übergang von Cassie- in den Wenzel-Zustand wurde intensiv untersucht und im Allgemeinen nimmt man an, dass der Übergang irreversibel ist für den Fall dass der Wenzel-Zustand sich im absoluten Energieminimum befindet. Aktuelle Ergebnisse zeigen jedoch, dass ein Übergang von Wenzel - in den Cassie-Zustand stattfinden kann, wenn der Wenzel-Zustand metastabil und der Cassie-Zustand energetisch begünstigt ist <sup>[12,68]</sup>.



**Abb. 9 Benetzungszustände auf superhydrophoben Oberflächen in Abhängigkeit der Rauigkeit und des Kontaktwinkels nach <sup>[83]</sup>. Mit zunehmender Rauigkeit ist ein Übergang vom stabilen Wenzel in den stabilen Cassie-Zustand möglich. Der Übergang vom metastabilen Cassie-Zustand (c) in den Wenzel-Zustand (d) erfolgt abrupt und ist irreversibel.**

Extrand <sup>[94]</sup> führte die von Öner und McCarthy <sup>[57]</sup> begonnenen Untersuchungen an lithographisch hergestellten Oberflächen mit Säulenstruktur fort. Er kam jedoch zu dem Ergebnis, dass nicht nur die Abstände der Strukturen für die Bestimmung des Benetzungszustandes von Tropfen auf rauen Oberflächen bedeutend sind und präsentierte das Kontaktliniendichte-Modell. Anhand dieses Modells lassen sich die Kontaktwinkel und die Hysterese an Oberflächen mit gleichmäßiger Geometrie vorhersagen. Das Tropfengewicht ist dabei der entscheidende Faktor ob ein Übergang der Benetzungszustände stattfindet. Nach dem Kontaktliniendichte-Modell findet ein Übergang statt, wenn das Tropfengewicht die Oberflächenspannung an der Dreiphasenkontaktlinie überschreitet <sup>[30]</sup>.

Nosonovsky und Bushan identifizierten verschiedene Faktoren wie Kapillar-Wellen, Kondensation von Nanotropfen, Tropfendruck und Heterogenität der Oberfläche, die zur Destabilisierung des Cassie-Benetzungszustands führen können und zeigten, dass eine

## 2 | Superhydrophobie und Selbstreinigung

Mikro- und Nanostrukturierung der Oberflächen dazu beitragen kann diesen destabilisierenden Faktoren entgegenzuwirken <sup>[58,60,89,90,91]</sup>.

Welcher Benetzungszustand bei superhydrophoben Oberflächen vorherrscht hängt demnach von vielen Faktoren ab. Experimentell wurde der Übergang der Benetzungszustände an verschiedenen Systemen induziert und untersucht. So wurden Benetzungsübergänge durch Erzeugen eines Drucks auf dem Tropfen <sup>[67]</sup>, Verdunstung und Kondensation des Tropfens <sup>[68,69,70,71,72]</sup>, Anlegen von elektrischen Feldern <sup>[73,74,75,76]</sup>, Vibration der Tropfen <sup>[77,78,79,80]</sup> und an herabfallende Tropfen <sup>[81,82,83]</sup> beobachtet. Der Effekt von Form, Größe und Abstand der Strukturierung auf die Stabilität des Cassie-Zustandes wurde in <sup>[84,85,86]</sup> untersucht.

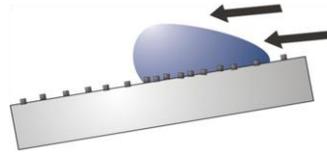
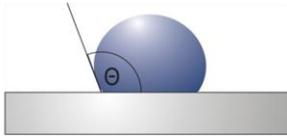
### 2.4.5 Der Selbstreinigungsmechanismus

Superhydrophobe Oberflächen zeichnen sich durch eine extreme Unbenetzbarkeit gegenüber Wasser aus. Befinden sich partikelförmige Kontaminationen (Staub, Ruß, Sporen, etc.) auf superhydrophoben Oberflächen, werden diese von den abrollenden Wassertropfen aufgenommen und abtransportiert.

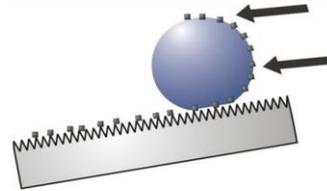
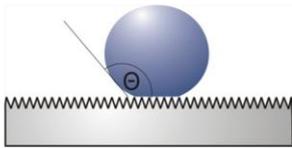
Ursache für diesen Selbstreinigungsmechanismus ist die geringe Kontaktfläche der Partikel und des Wassertropfens zur rauen Oberfläche, da diese aufgrund eingeschlossener Luftbläschen nur auf der Strukturierung aufsitzen (Cassie-Baxter Benetzungszustand) <sup>[18]</sup>. So steht nur ca. 2 – 3 % der Tropfenoberfläche in Kontakt mit der Oberfläche der Lotuspflanze <sup>[87]</sup>. Die Adhäsion der Schmutzpartikel zur Flüssigkeit ist dagegen groß. Regentropfen sind daher in der Lage nicht nur die auf der Oberflächenstrukturierung aufsitzenden Kontaminationen, sondern auch die Partikel zwischen der Strukturierung abtransportieren zu können <sup>[17]</sup>.

Hydrophobe Oberflächen ohne Oberflächenstrukturierung besitzen im Vergleich zu den superhydrophoben Oberflächen eine viel größere Kontaktfläche und damit eine größere Adhäsionskraft zu den Schmutzpartikeln. Auch die Wassertropfen weisen eine größere Kontaktfläche zu der unstrukturierten Oberfläche auf, so dass aufgrund höherer Adhäsionskräfte zwischen der Flüssigkeit und Oberfläche nur ein Abgleiten und kein Abrollen des Tropfens stattfindet. In der Regel bewirken die abgleitenden Wassertropfen nur eine Verdrängung und Umlagerung der Kontamination <sup>[17]</sup>.

## 2 | Superhydrophobie und Selbstreinigung



Glatte hydrophobe Oberfläche:  $90 \leq \theta \leq 120$ , der Schmutz wird durch Wasser nur verlagert



Strukturierte superhydrophobe Oberfläche:  $\theta \geq 150$ , vollständige Reinigung

**Abb. 10 Selbstreinigungsmechanismus superhydrophober Oberflächen: Schmutzpartikel auf einer hydrophoben unstrukturierten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel zwischen  $90^\circ$  und  $120^\circ$  werden durch den Wassertropfen nur verlagert (oben); Dagegen beobachtet man eine vollständige Reinigung durch abrollende Wassertropfen auf der strukturierten hydrophoben Oberfläche (Kontaktwinkel  $> 150^\circ$ ).**

Superhydrophobe Oberflächen zeigen aber nur dann Selbstreinigungseigenschaften, wenn sie neben dem hohen Kontaktwinkel ( $>150^\circ$ ) auch eine geringe Kontaktwinkelhysterese ( $<10^\circ$ ) aufweisen <sup>[88,89,90,91]</sup>. Der Vorteil von Oberflächen mit geringer Kontaktwinkelhysterese ist ihr sehr geringer Abrollwinkel <sup>[92,93,94,95,96]</sup>. Dieser gibt an, bei welchem Winkel ein Tropfen beginnt von einer geneigten Oberfläche abzurollen. So können Wassertropfen bereits bei sehr geringer Neigung der superhydrophoben Oberflächen leicht und rückstandsfrei abrollen und den Schmutz abtransportieren, wenn diese eine kleine Kontaktwinkelhysterese besitzen. Die Bedingung eines sehr hohen Kontaktwinkels bei gleichzeitiger kleiner Kontaktwinkelhysterese ist nur bei heterogener Benetzung erfüllt.

## 3 Reinigung von Oberflächen

Eine Zerstörung der mechanisch empfindlichen Oberflächenstrukturierung oder Maskierung der superhydrophoben Oberfläche durch ölige Verschmutzungen hebt den Selbstreinigungseffekt der Oberfläche auf. Es lagert sich Schmutz an, der sich im Allgemeinen nicht allein durch Wasser entfernen lässt. Moderne Reinigungsmittel beinhalten 20 oder mehr Inhaltsstoffe: Tenside, Bleichmittel, Komplexbildner (Builder), Scheuermittel, etc.. Je nach Anwendungsgebiet variieren nicht nur die Art des Schmutzes und die zu reinigende Oberfläche, sondern auch die Anforderungen an ein Reinigungsmittel. Die Reinigung stellt daher einen sehr komplexen Prozess da, der bis heute noch nicht vollständig verstanden ist. So existieren verschiedenste Reinigungsmechanismen, die von der Art des Schmutzes abhängig sind.

### 3.1 Tensidklassen

Tenside sind grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- und Grenzflächen Adsorptionsschichten bilden oder in Volumenphasen zu Mizellkolloiden oder lyotropen Mesophasen aggregieren können. Wegen ihrer grenzflächenaktiven Eigenschaften werden Tenside in großem Umfang unter anderem als Waschmittel, Reiniger, Dispergiermittel, Weichmacher, Emulgatoren und in vielen technischen Bereichen eingesetzt. In der Literatur finden sich neben der Bezeichnung Tensid eine Reihe weiterer Begriffe für diese Verbindungen: Amphiphil, Detergenz, Netzmittel, oder surfactant in der englisch sprachigen Literatur.

Tenside sind amphiphil, d.h. sie setzen sich aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Teil zusammen und können deshalb mit sowohl polaren als auch unpolaren Verbindungen wechselwirken. Eine Klassifizierung der Tenside lässt sich nach der Art der hydrophilen Kopfgruppe durchführen. Es gibt Tenside mit kationischen, anionischen und nicht ionischen Kopfgruppen<sup>[97]</sup>.



**Abb. 11 Klassifizierung der Tenside nach Art der hydrophilen Kopfgruppe**

#### 3.1.1 Anionische Tenside

Anionische Tenside, deren hydrophile Kopfgruppe eine negativ geladene funktionelle Gruppe besitzt (Carboxylat-, Sulfat-, oder Sulfonat-Gruppen), stellen mit 56 % der Weltproduktion

### 3 | Reinigung von Oberflächen

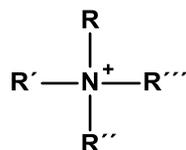
ökonomisch nach wie vor die bedeutendste Gruppe der Tenside. Anionische Tenside werden jedoch in Reinigern immer mehr durch die leistungsfähigeren nichtionischen Tenside ersetzt. So wurden in Westeuropa im Jahr 2008 etwa 3 Mio. Tonnen Tenside erzeugt, davon 41 % anionische Tenside, 47 % nichtionische Tenside, 9 % kationische Tenside und 3 % amphotere Tenside<sup>[98]</sup>.

Historisch betrachtet sind Seifen, welche eine Carboxylat-Gruppe aufweisen, die ältesten und bekanntesten anionischen Tenside. Seife wird seit etwa 5.000 Jahren aus natürlichen Fetten und Ölen hergestellt. Aufgrund ihrer hohen Härteempfindlichkeit, bei der es ab ca. 10° dH (deutsche Härte) zu einer Blockierung der Carboxylgruppe durch Calcium- und Magnesiumionen kommt, haben Seifen jedoch ihre Bedeutung als Waschmittel für Textilien verloren und werden heutzutage vor allem zur Körperpflege verwendet<sup>[139]</sup>.

Seit Jahren weltweit das wichtigste anionische Tensid ist das auf petrochemischer Basis lineare Alkylbenzolsulfonat (LAS) mit einer weltweiten Jahresproduktion von 4 Mio. Tonnen<sup>[98]</sup>, das infolge des günstigen Preis-Leistungs-Verhältnisses in zahlreichen Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten ist. Weitere wichtige Vertreter sind Alkansulfonate (SAS), die hauptsächlich in flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, wie z.B. Spülmitteln und Allzweckreinigern eingesetzt werden, Fettalkoholsulfate (FAS), die sich gegenüber LAS durch einen sehr schnellen und vollständiger biologischen Abbau und vergleichsweise niedrige aquatische Toxizität auszeichnen und die Fettalkoholethersulfate (FAES), die eine für anionische Tenside ungewöhnliche Toleranz gegenüber der Wasserhärte und das starke Schaumvermögen, sowie gegenüber einigen FAS (z.B. Natriumlaurylsulfat) eine bessere Hautverträglichkeit aufweisen<sup>[142,99]</sup>.

#### 3.1.2 Kationische Tenside

Kationische Tenside enthalten in der Regel ein positiv geladenes quaternäres Stickstoffatom in der Kopfgruppe mit einem Halogenidion als Gegenion. Die meisten kationischen Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen (Quats), die sich nur in den Alkylresten unterscheiden. Typische Alkylreste sind Stearyl -, Palmityl -, Methyl -, Benzyl - oder Butylreste.



**Abb. 12 Quartäre Ammoniumverbindung mit R: Alkylreste (typisch Stearyl-, Palmityl-, Methyl-, Benzyl-, Butyl-)**

Die meisten Substrate und Schmutzpartikel weisen im wässrigen Medium eine negative Ladung auf. Aufgrund ihrer positiven elektrischen Ladung haben kationische Tenside eine

große Affinität zu den negativ geladenen Oberflächen. Die Adsorption der positiv geladenen Tensidionen auf Substrat und Schmutz reduziert jedoch deren negatives Oberflächenpotential, so dass eine Entfernung des Schmutzes erschwert und eine Redeposition erleichtert wird. Somit ist die Waschwirkung kationischer Tenside sehr gering <sup>[100,139]</sup>. Aufgrund ihrer Eigenschaft gut auf negativ geladene Oberflächen, wie z.B. Haut, Haar, Wolle und andere Fasern aufzuziehen, werden kationische Tenside als Konditionierer und Weichspüler eingesetzt. Sie verhindern elektrostatische Aufladungen von Oberflächen und können so z.B. die Kämmbarkeit der Haare verbessern. In Autowaschstraßen werden kationische Tenside aufgrund ihrer hydrophoben Wirkung zudem als Trocknungshilfen angewendet um die Trocknungszeit zu verringern. Desweiteren wirken kationische Tenside keimtötend und werden aus diesem Grund auch häufig als Konservierungsmittel oder Desinfektionsmittel eingesetzt <sup>[99,139,115,111]</sup>.

#### 3.1.3 Amphotere Tenside

Amphotere Tenside haben zwitterionischen Charakter, d.h. sie besitzen sowohl eine negativ als auch eine positiv geladene funktionelle Gruppe. Wie jedes Tensid sind auch die amphoteren Tenside aus einem polaren und einem unpolaren Teil aufgebaut. Der polare Teil setzt sich meistens aus einer Carboxylat-Gruppe ( $R-COO^-$ ) und einer quartären Ammonium-Gruppe ( $R_4N^+$ ) zusammen. Als unpolarer Teil dient eine Alkylgruppe. Von besonderer Bedeutung der amphoteren Tenside ist ihre pH-Abhängigkeit. In sauren Lösungen verhalten sie sich wie kationische Tenside, wohingegen sie in alkalischen Lösungen eine negative Ladung annehmen und sich wie ein anionisches Tensid verhalten. Am isoeletrischen Punkt sind amphotere Tenside sowohl negativ als auch positiv geladen <sup>[99,111]</sup>.

Amphotere Tenside weisen eine gute Kompatibilität anderen Tensiden gegenüber auf indem sie mit ihnen gemischte Mizellen bildet. Aufgrund ihrer synergistischen Eigenschaften werden amphotere Tenside in Körperreinigungsmitteln (z.B. Haarshampoos) und gelegentlich bei milden Haushalts- und Desinfektionsreinigern eingesetzt, da sie die Hautverträglichkeit von anionischen Tensiden wesentlich verbessern <sup>[99,111]</sup>. Wichtigster Vertreter sind die Betaine (Abb. 13).

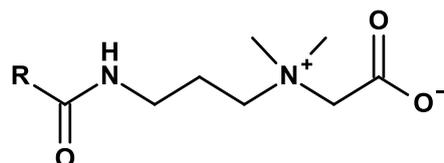
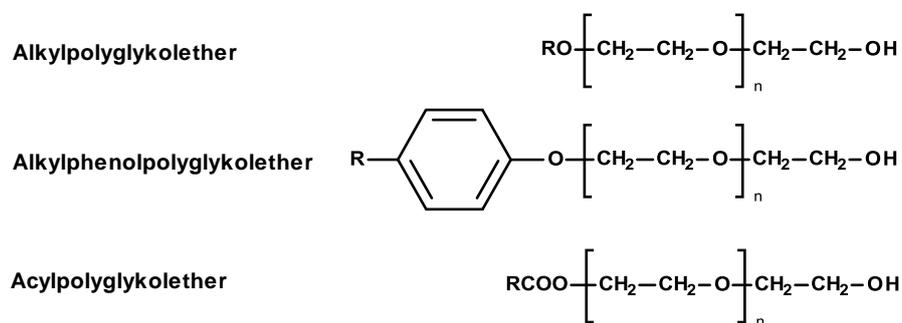


Abb. 13 Betain mit R = Alkylkette aus 5-21 C-Atomen

### 3.1.4 Nichtionische Tenside

Nichtionische Tenside bestehen aus einem hydrophoben Alkylrest und einer ungeladen polaren Kopfgruppe. Sie besitzt ein starkes Dipolmoment und ist in wässriger Lösung stark hydratisiert <sup>[142]</sup>. Als unpolarer Teil dient meistens ein Fettalkohol (C12–C18) oder Oktyl- oder Nonylphenol. Die polaren Gruppen sind im allgemeinen Hydroxygruppen und Ethergruppen, welche in Polyethylenglykol oder Monosacchariden enthalten sind.

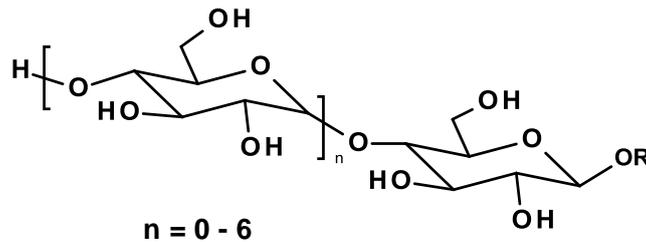
Aufgrund ihrer Toleranz gegen Wasserhärte, der guten Säure - und Alkalibeständigkeit, der guten Löslichkeit und ihre Wirksamkeit auch bei niedrigen Temperaturen erzielen die nichtionischen Tenside immer größere Marktanteile (47 % in Westeuropa im Jahr 2008 <sup>[98]</sup>). Wichtigste Vertreter sind die Fettalkoholethoxlate (FAEO).



**Abb. 14 Typische Vertreter nichtionischer Tenside**

Die Eigenschaften nichtionischer Tenside sind sowohl von der Alkylkettenlänge als auch von der Anzahl der EO-Einheiten abhängig. Bei einer Alkylkettenlänge von bis zu 12 Kohlenstoffatomen und mehr als 5 EO Einheiten ist das Tensid im Allgemeinen bei Raumtemperatur in Wasser löslich. Ein bedeutender Vorteil der nichtionischen Tenside im Vergleich zu den ionischen Tensiden besteht darin, dass der HLB-Wert (Hydrophil-Lipophil-Balance), der das Masse-Verhältnis zwischen dem polaren und dem unpolaren Teil angibt, wesentlich besser aufeinander abgestimmt werden kann. Die Wasserlöslichkeit der nichtionischen Tenside ist zudem nicht nur abhängig von der Länge der Polyetherketten, sondern nimmt auch mit steigender Temperatur ab. Am Trübungspunkt (cloud point) nimmt die Löslichkeit der nichtionischen Tenside ab, die Oberflächenaktivität dagegen hat in der Nähe des Trübungspunktes ihr Maximum <sup>[99,101,139]</sup>.

Interessante Neuentwicklungen stellen die vollständig auf Basis nachwachsender Rohstoffe erzeugten Zucker-Tenside dar, die als hydrophile Gruppe einen Zucker oder ein Zuckerderivat besitzen, wie z.B. die Alkylpolyglucoside (APG). APGs sind hautverträglich, ungiftig und zeichnen sich durch eine vollständige biologische Abbaubarkeit aus. In Verbindung mit anderen Tensiden wirken sie zudem stark synergetisch und werden in der Kosmetikindustrie als Bestandteile von Shampoos, Haarspülungen und Hautreinigungsmitteln verwendet und dienen als Schaumregulatoren <sup>[99]</sup>.

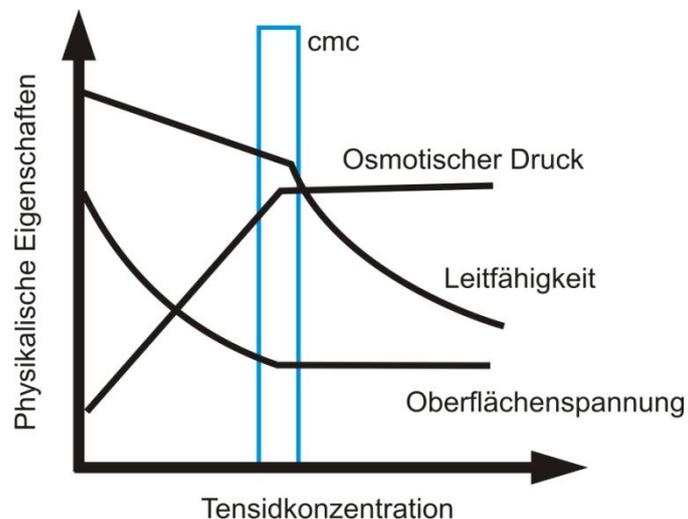


**Abb. 15 Alkylpolyglucoside (APG); Vorteile: große Reinigungskraft und gute Hautverträglichkeit**

## 3.2 Physikalische Eigenschaften von Mizellen

### 3.2.1 Mizellbildung

Die Konzentration, bei der die Tenside zu Mizellen aggregieren, nennt man kritische Mizellbildungskonzentration (cmc = critical micelle concentration). Im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration ändern sich eine Reihe von physikalischen Eigenschaften der Tensidlösung überwiegend sprunghaft: Osmotischer Druck, Ober- und Grenzflächenspannung, Viskositätskoeffizient, Brechungsindex, Dichte, Lichtstreuung, Ultraschallabsorption (Abb. 16) <sup>[102]</sup>.

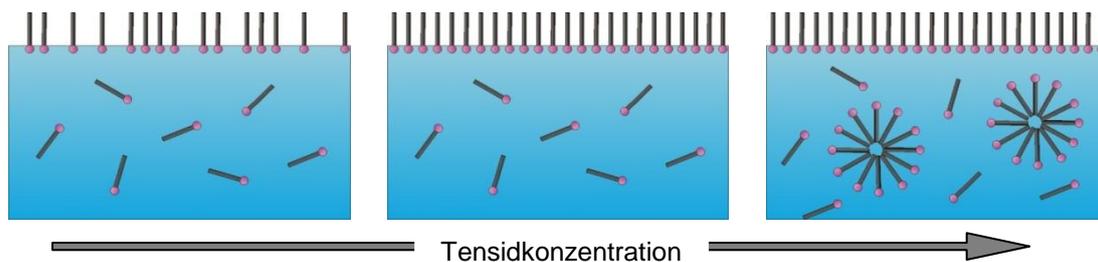


**Abb. 16 Änderungen der physikalische Eigenschaften mit der Tensidkonzentration (schematisch)**

Bei niedrigen Tensidkonzentrationen sind die Tensidmoleküle zunächst monodispers in Wasser gelöst und reichern sich an der Wasseroberfläche an. In Abb. 17 ist die Orientierung der Tenside an der Grenzfläche Luft/Wasser dargestellt. Die hydrophilen Kopfgruppen orientieren sich zum Wasser hin, die hydrophoben Ketten dagegen zur Luft. Mit zunehmender Konzentration des Tensids und damit zunehmender Ausbildung eines Oberflächen- oder Grenzflächenfilms kommt es so zu einer Erniedrigung der

### 3 | Reinigung von Oberflächen

Oberflächenspannung. Ist die dichteste Packung im Adsorptionsfilm erreicht, kann die Oberflächenspannung nicht mehr abfallen und es setzt bei einer weiteren Erhöhung der Tensidkonzentration die Mizellbildung ein. Die dazugehörige Konzentration ist identisch mit der kritischen Mizellbildungskonzentration. Die Mizellen stehen gleichzeitig in einem dynamischen Gleichgewicht mit den Tensidmonomeren im Wasser oder an der Grenzfläche. Die mittlere Verweilzeit eines Tensidmoleküls in der Mizelle beträgt dabei lediglich einige Mikrosekunden und die mittlere Lebenszeit der Mizellen liegt im Bereich einiger Millisekunden <sup>[103]</sup>.



**Abb. 17 Bildung von Adsorptionsschichten und Mizellkolloiden in Abhängigkeit der Tensidkonzentration**

Thermodynamisch betrachtet liegt die Ursache für die Mizellbildung in dem „hydrophoben Effekt“. Entlang der hydrophoben Alkylketten des Tensids treten zu benachbarten Wassermolekülen mehr Wasserstoffbrückenbindungen auf als in der freien Wasserphase. Der dadurch erhöhte Ordnungsgrad der Wassermoleküle ist gleichbedeutend mit einem Entropieverlust. Die Mizellen sind in polaren Medien so aufgebaut, dass die hydrophilen Kopfgruppen den Kontakt zum Wasser suchen und die hydrophoben Ketten in das Innere der Mizelle zeigen. Durch die Zusammenlagerung von Alkylketten und der Bildung einer Mizelle kommt es daher zu einer Minimierung der Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Ketten des Tensidmoleküls und den umgebenden Wassermolekülen, so dass der Entropieverlust aufgehoben wird <sup>[104]</sup>. Bei unpolaren Lösemitteln ist der Aufbau der Mizellen genau umgekehrt. Deshalb werden sie inverse Mizellen genannt <sup>[101]</sup>.

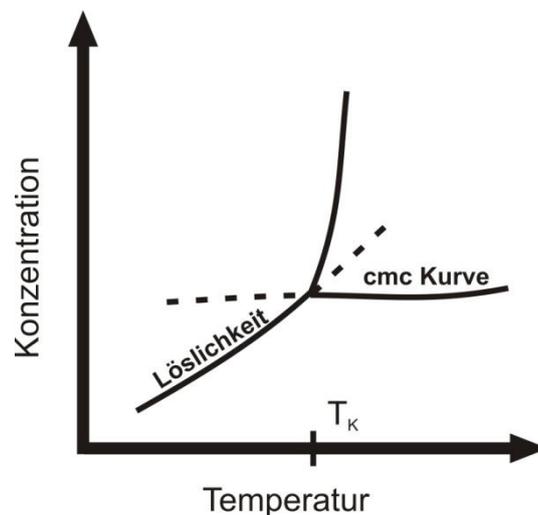
Bei Reinigungsprozessen spielen Mizellen nur eine geringe Rolle. Die Effektivität mit der eine Oberfläche gereinigt wird ist von der Konzentration an nichtassozierten Tensid abhängig, da nur monomere Tensidmoleküle an die Grenzflächen adsorbieren. Die Bedeutung der Mizellen liegt darin, dass sie als Reservoir dienen und so den Nachschub an nichtassozierten Tensiden für neugebildete, zugängliche Oberflächen gewährleisten. Eine Rolle spielen die Mizellen auch bei der Entfernung von kleinen Mengen öligen Schmutzes aufgrund ihrer solubilisierenden Wirkung <sup>[100]</sup>.

Die kritische Mizellbildungskonzentration der Tenside lässt sich unter anderem aus Ober- und Grenzflächenspannungsmessungen sowie bei ionischen Tensiden mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen ermitteln. Eine weitere Möglichkeit die Ausbildung von

Tensidmizellen zu detektieren, ist die Anwendung der Fluoreszenz-Sonden-Technik mit Hilfe von Pyren.

#### 3.2.2 Krafft-Punkt und Trübungspunkt

Die Löslichkeit in Wasser hängt von der Länge des hydrophoben Molekülteils, der Art der Kopfgruppe, der Wertigkeit des Gegenions und der Lösungsumgebung ab. Für ionische Tenside gilt, dass sich ihre Löslichkeit in Wasser mit steigender Temperatur erhöht. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, dem Krafft-Punkt  $T_K$ , zeigen ionische Tenside eine starke Änderung ihrer Löslichkeitseigenschaften in Wasser <sup>[105]</sup>.



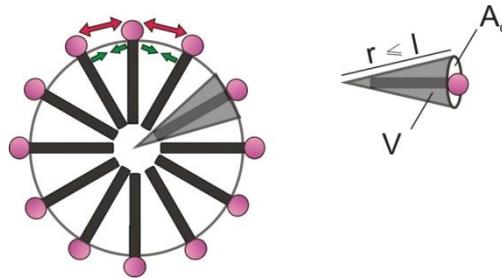
**Abb. 18 Löslichkeitsverhalten ionischer Tenside (schematisch)**

Der Krafft-Punkt stellt den Schnittpunkt der Löslichkeitskurve und der cmc-Kurve des Tensids dar (Abb. 18). Tensidmonomere zeigen nur eine geringe Löslichkeit in Wasser ( $<T_K$ ). Oberhalb von  $T_K$  liegen Tenside dagegen in ihrer mizellaren Form vor und sind daher sehr gut wasserlöslich.

Nichtionische Tenside dagegen weisen keinen Krafft-Punkt auf. Mit steigender Temperatur erniedrigt sich ihre Löslichkeit in Wasser soweit, dass eine Phasentrennung auftritt, die sich als eine trübe Suspension des Tensids in Wasser zeigt. Die Temperatur, bei der die Phasentrennung auftritt, nennt man Trübungspunkt dieses Tensids <sup>[106]</sup>. Oberhalb dieser Temperatur zerfällt das System in zwei isotrope Flüssigkeiten - eine wasserreiche Phase und eine tensidreiche sogenannte „Koazervatphase“. Die Entstehung der Koazervatphase lässt sich durch zunehmende attraktive Wechselwirkungen zwischen den Mizellen bei Annäherung an den Trübungspunkt erklären, so dass die Mizellen in der Koazervatphase zu einem flüssigen Zustand kondensieren. Die Trübung wird dann durch kritische Fluktuation hervorgerufen <sup>[142]</sup>.

### 3.3 Tensidaggregate

Je nach ihrer molekularen Struktur lagern sich Tenside in wässriger Lösung spontan zu verschiedenen hochmolekularen Aggregaten zusammen. Da der Zusammenhalt durch nichtkovalente Bindungskräfte bewirkt wird, spricht man von supramolekularen Strukturen. Tensidaggregate bilden Mizellen, Vesikel, Monoschichten, Doppelschichten, Liposomen, Mikroemulsionen und lyotrope Flüssigkristalle <sup>[107]</sup>. Die Bildung dieser Aggregate in Wasser ist durch zwei entgegengesetzt wirkender Kräfte geprägt: den attraktiven hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten und der polaren Abstoßung zwischen den hydrophilen Kopfgruppen <sup>[108]</sup>.



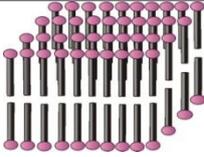
**Abb. 19 Modell einer sphärischen Mizelle. Dargestellt sind die entgegengesetzten Kräfte bei der Mizellbildung: attraktiven Wechselwirkungen der Alkylkette mit ihrer Länge  $l$  und dem Volumen  $V$  und Abstoßung der polaren Kopfgruppen mit ihrer Kopfgruppenfläche  $A_0$**

Welche geometrische Form die Tensidmoleküle ausbilden, hängt im Wesentlichen von sterischen Faktoren ab und wird nach Israelachvili und Mitchell durch den sogenannten kritischen Packungsparameter  $cpp$  geregelt:

$$cpp = \frac{V}{A_0 \cdot l} \quad (16)$$

Der kritische Packungsparameter stellt das Verhältnis des Volumens der hydrophoben Kohlenwasserstoffkette  $V$  zur Fläche der polaren Kopfgruppe  $A_0$  und der Kettenlänge des hydrophoben Restes  $l$  dar <sup>[109,110]</sup>.

In Tabelle 1 sind die resultierenden Aggregatstrukturen nach Israelachvili dargestellt.

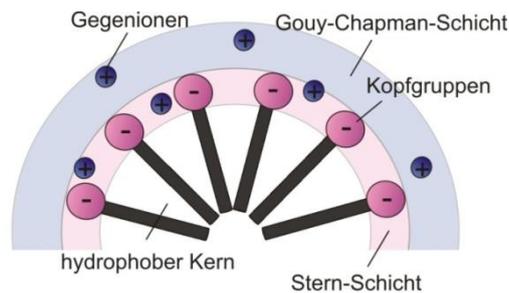
Kritischer Packungsparameter	Aggregatstruktur
$\leq 1/3$	 kugelförmige Mizellen
$1/3 - 1/2$	 zylindrische Mizellen
$\sim 1$	 lamellare Mizellen
$> 1$	 inverse Mizellen

**Tab. 1 Aggregatstrukturen nach Israelachvili**

Mizellen bilden sich erst, wenn die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) erreicht ist. Im Allgemeinen haben anionische Tenside cmc-Werte von  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  M, amphotere und kationische Tenside von  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  M und nichtionische Tenside von  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  M <sup>[111]</sup>. Die Aggregationszahlen liegen für die meisten Tenside etwa zwischen 50-100 <sup>[100]</sup>.

Der Aufbau von Kugelmizellen von ionischen und nichtionischen Tensiden unterscheidet sich wie folgend. Die Mizellstruktur von ionischen Tensiden setzt sich zusammen aus:

- einem hydrophoben Kern, der durch die hydrophoben Alkylketten gebildet wird
- der Stern-Schicht, die den hydrophoben Kern umgibt und neben den ionischen Kopfgruppen auch Gegenionen enthält. In der Regel sind 70-80 % der Gegenionen an die Mizelle gebunden <sup>[112]</sup>.
- einer diffusen elektrischen Doppelschicht - der Guy-Chapman-Schicht, welche die Stern-Schicht umgibt und in die dissoziierte Gegenionen vordringen können

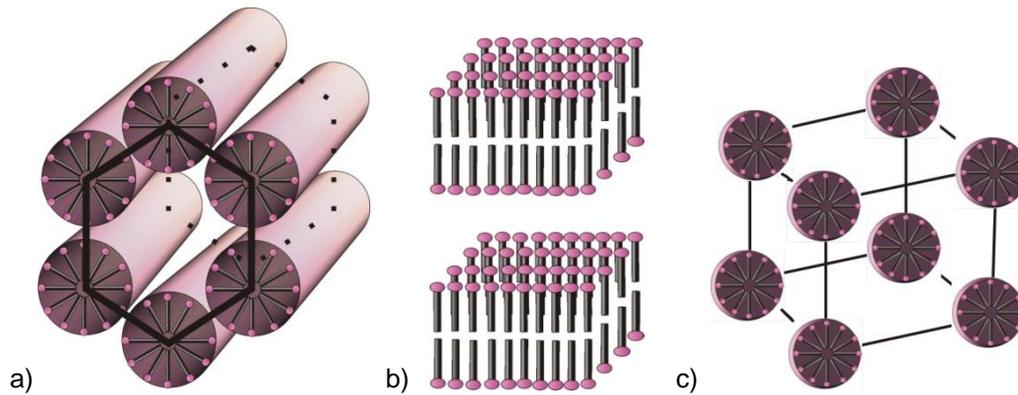


**Abb. 20 Schematischer Aufbau einer ionischen Mizelle**

Nichtionische Tenside bilden Mizellen die wesentlich größer sind als die der ionischen Tenside. Die geringeren Aggregationszahlen für ionische Tenside erklären sich mit der gegenseitigen Abstoßung der gleichartig geladenen Kopfgruppen innerhalb der Mizelle. Der hydrophobe Mizellkern von nichtionischen Tensiden wird nicht von einer Schicht mit Gegenionen umgeben, sondern von der sogenannten Palisadenschicht, die die stark hydratisierten Polyoxyethylengruppen des Tensids enthält <sup>[113]</sup>.

Bei höheren Tensidkonzentrationen können neben kugelförmigen Mizellen auch stäbchenförmige oder scheibchenförmige Partikel gebildet werden <sup>[142]</sup>. Voraussetzung hierfür ist, dass die polaren Kopfgruppen der Tenside nur eine verhältnismäßig geringe Fläche beanspruchen. Die Fläche  $A_0$ , die die polare Kopfgruppe einnimmt wird nicht nur durch den Charakter des Tensids bestimmt, sondern auch durch den pH-Wert und die Konzentration der Gegenionen. Wird im Fall von ionischen Tensiden die Konzentration der Gegenionen erhöht, erfolgt eine effektivere Abschirmung der Kopfladungen, so dass sich die repulsiven Wechselwirkungen verringern und damit die benötigte Kopfgruppenfläche. Bei sehr kleinen Kopfgruppenflächen findet ein Übergang zu scheibchenförmigen Mizellen statt. Inverse Mizellen werden gebildet, wenn die benötigte Kopfgruppenfläche weiter verringert wird und der kritische Packungsparameter  $> 1$  ist <sup>[142]</sup>.

Ab einer Tensidkonzentration von ca. 40 Gew% können Mizellen selbst als Bausteine für unterschiedliche Überstrukturen dienen. So können neben isotropen mizellaren Phasen auch lamellare smektische, hexagonale oder kubische Phasen vorkommen. Hexagonale Phasen bestehen aus parallelen stäbchenförmigen Mizellen in einer hexagonalen Anordnung. Bei höheren Tensidkonzentrationen entstehen oftmals auch lamellaren Phasen, in denen die Tensidmoleküle in Doppelschichten angeordnet und die durch Wasserzonen voneinander getrennt sind. Daneben existieren noch kubische Phasen, die sehr viskos sind und bei denen kugelförmige oder stäbchenförmige Mizellen auf den kubischen Gitterplätzen angeordnet sind <sup>[114]</sup>.



**Abb. 21 Schematische Darstellung verschiedener Phasen: a) hexagonale, b) lamellare und c) kubische**

### 3.4 Adsorption an die Phasengrenze fest/flüssig

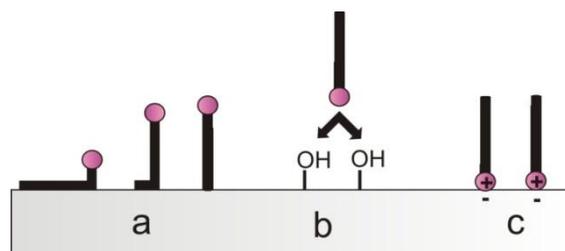
Die Adsorption an Oberflächen und Phasengrenzflächen ist eine der charakteristischen Eigenschaften von oberflächenaktiven Substanzen. In vielen technischen und industriellen Anwendungen wie der Reinigung von Oberflächen, Flotation, Korrosionsschutz, hydrophobe Beschichtungen oder für die Ölrückgewinnung spielt die Adsorption der Tenside an der Grenzfläche fest-flüssig eine wichtige Rolle <sup>[115,116,117]</sup>.

Die Tensidadsorption an festen Oberflächen wird durch drei Hauptfaktoren bestimmt:

- die Art und Struktur des Tensids (Art der Kopfgruppe und der hydrophoben Kette, sowie die Länge und Grad der Verzweigung der Kette)
- die Natur der Oberfläche (hydrophob, geladen, etc.)
- die Eigenschaften der umgebenden wässrigen Lösung (pH, Temperatur, Additive, etc.)

Bereits geringe Änderungen in einer der Faktoren reichen aus, um die Adsorptionseigenschaften von Tensiden an die Grenzfläche fest-flüssig signifikant zu verändern <sup>[115]</sup>.

Tensidmoleküle adsorbieren an die feste Oberfläche aufgrund von Dispersionskräften, Säure-Base Wechselwirkungen, elektrostatische Wechselwirkungen, hydrophoben Bindungen, sowie Polarisierungseffekten (Abb. 22) <sup>[111]</sup>.

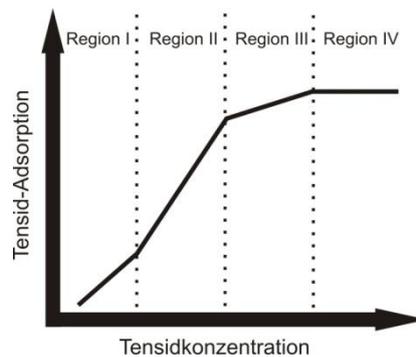


**Abb. 22 Adsorption von Tensidmolekülen auf hydrophobe Oberflächen aufgrund von Dispersionskräften (a), Wasserstoffbindungen oder Säure-Base Wechselwirkungen (b), elektrostatische Wechselwirkungen (c)**

### 3 | Reinigung von Oberflächen

Die langreichweitigen Dispersionskräfte entstehen durch London-van der Waals-Kräfte zwischen den Tensidmolekülen und der festen Oberfläche. Die hydrophoben Tensidketten liegen daher auf der Oberfläche auf, während die hydrophilen Kopfgruppen der Tenside in die wässrige Lösung zeigen (Abb. 22 a) <sup>[111,115]</sup>. Säure-Base Wechselwirkungen treten aufgrund von Wasserstoffbindungen oder Lewis Säure – Lewis Base Reaktionen zwischen der festen Oberfläche und des Tensidmoleküls auf. Die Tensidmoleküle adsorbieren mit der Kopfgruppe an die festen Oberfläche und bilden Monolagen aus (Abb. 22 b) <sup>[111,115,118,119]</sup>. Polarisierungseffekte entstehen, wenn die Tensidmoleküle eine elektronenreiche Gruppe enthalten (z.B. einen aromatischen Kern) und die feste Oberfläche stark positiv geladen ist. Die Polarisierungseffekte bewirken, dass die Tensidmoleküle mit der Kopfgruppe an der Oberfläche in Form einer Monolage adsorbieren <sup>[111,115,118]</sup>. Elektrostatische Wechselwirkungen treten zwischen der ionischen Kopfgruppe des Tensids und der gegensätzlich geladenen Oberfläche auf, so dass aufgrund der attraktiven Coulombkräfte die Kopfgruppe an die Oberfläche adsorbiert und die Tensidketten in die wässrige Lösung zeigen (Abb. 22 c) <sup>[97,111,115,120]</sup>. Hydrophobe Wechselwirkungen können zwischen der hydrophoben Tensidkette und einer hydrophoben Oberfläche auftreten, so dass sich die Kette an die Oberfläche anlagert, oder zwischen den an die hydrophile Oberfläche adsorbierten hydrophoben Ketten und den hydrophoben Ketten von Tensiden aus der umgebenden wässrigen Lösung. In dem letzten Fall lagern sich die Tensid mit ihrer Kopfgruppe an die Oberfläche an und bilden Bilagen aus <sup>[111, 121,122]</sup>.

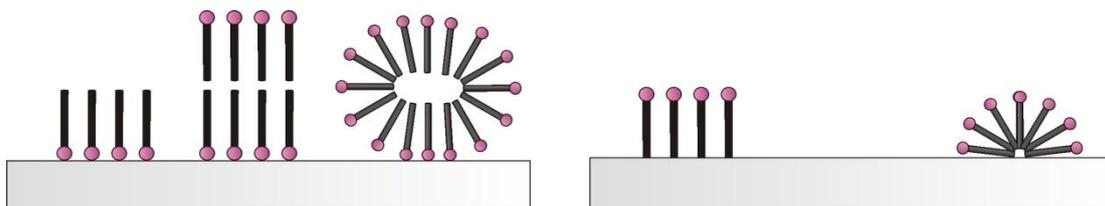
Wie Tenside an der fest/flüssigen-Grenzfläche adsorbieren (Struktur, Geometrie) ist sowohl von dem Aufbau der Tenside, als auch von der Natur der Oberfläche selber abhängig. Es existieren deshalb verschiedene Modelle, um Adsorptionsmechanismen von Tensidmolekülen auf feste Oberflächen zu beschreiben. Man unterscheidet zwischen hydrophobe und hydrophile Oberflächen, sowie zwischen ionische und nichtionische Tenside. Im Allgemeinen wird die Adsorption von Tensiden auf feste Oberflächen durch Adsorptionsisotherme beschreiben. Abbildung 23 zeigt eine typische Adsorptionsisotherme für ionische Tenside auf gegensätzlich geladenen hydrophilen Oberflächen. Die Adsorptionsisotherme lassen sich für gewöhnlich in vier Regionen einteilen <sup>[123,124,126]</sup>.



**Abb. 23 Typische Adsorptionsisotherme für ionische Tenside auf hydrophilen Oberflächen**

Bei geringen Tensidkonzentrationen in der Lösung adsorbieren die Tenside als Monomere ohne miteinander zu interagieren (Region I). Die Adsorption von nichtionischen und ionischen Tensiden auf hydrophile Oberflächen erfolgt aufgrund spezifischer attraktiver Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der Kopfgruppe des Tensids. Die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten ragen dabei in die wässrige Phase. Ionische Tenside weisen zusätzlich noch elektrostatische (Coulomb) Wechselwirkungen auf, die attraktiv sind wenn die Tenside und die Oberfläche gegensätzlich geladen sind und repulsiv wenn sie die gleiche Ladung aufweisen. Die Coulomb Wechselwirkungen sind abhängig von der Ladungszahl des Tensids, dem pH und der Ionenstärke <sup>[126,127]</sup>.

Bei steigender Konzentration findet ein Übergang von Region I zu Region II statt, der sich durch einen plötzlichen Anstieg der Tensidadsorption bemerkbar macht. Dieser Punkt ist analog der kritischen Mizellbildungskonzentration der Tenside in Lösung und steht für die kritische Admizellkonzentration (AMC) oder für die Hemimizellkonzentration (HMC) <sup>[101,125,126]</sup>. Ähnlich wie die Mizellen in Lösung bilden sich in diesem Knickpunkt kleine Oberflächenaggregate aus Tensidmonomeren auf der Oberfläche (Abb. 24).



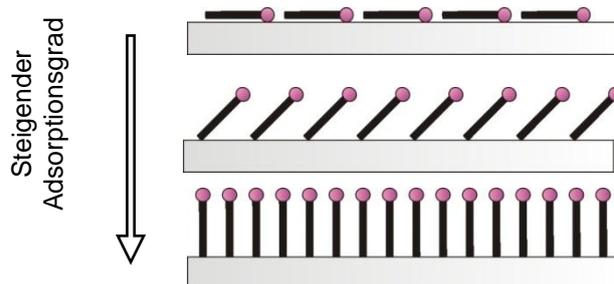
**Abb. 24 Hemimizell- und Admizellstrukturen auf einer hydrophilen (links) und einer hydrophoben (rechts) Oberfläche nach <sup>[127]</sup>**

Hemizellen, die als Monolage mit der Kopfgruppe an die Oberfläche adsorbieren, werden durch hydrophobe Wechselwirkungen der Kohlenwasserstoffketten auf der Oberfläche gebildet. Wird die Tensidkonzentration weiter erhöht, so treten in Region III Doppelschichten (Admizellen) auf. Die hydrophilen Kopfgruppen schirmen die hydrophoben Ketten gegenüber der wässrigen Lösung ab, so dass die ungünstigen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und den Ketten vermindert wird <sup>[111,127]</sup>. Region IV tritt ein, wenn die

### 3 | Reinigung von Oberflächen

Konzentration die CMC der Tenside überschreitet <sup>[111,125,126]</sup>. Die Tensidmoleküle in Lösung befinden sich hier im dynamischen Gleichgewicht mit den Mizellen.

Im Gegensatz zur Adsorption auf hydrophilen Oberflächen ist die Adsorption von Tensiden auf hydrophoben Oberflächen simpler <sup>[127]</sup>. Bei geringen Tensidkonzentrationen resultiert die Adsorption der Tenside auf Wechselwirkungen der hydrophoben Tensidketten mit der hydrophoben Oberfläche <sup>[101]</sup>. Die hydrophilen Kopfgruppen schirmen die hydrophobe Oberfläche gegenüber der wässrigen Lösung ab, so dass die ungünstigen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und der Oberfläche vermindert wird. Aus wässrigen Lösungen lagern sich die adsorbierten Tenside mit der Kopfgruppe an die Oberfläche an. Bei geringen Tensidkonzentrationen liegen die Tenside flach oder gewinkelt auf der Oberfläche. Mit steigender Adsorptionsrate richten sich die Tenside langsam auf und ordnen sich senkrecht an der Oberfläche an. Bei Sättigung bilden sich ein dicht gepacktes Aggregat <sup>[115,127,111,101]</sup>. Aufgrund der lateralen hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Tensidketten kommt es mit zunehmender Tensidkonzentration zur Ausbildung von Hemimizellen. Da die hydrophilen Kopfgruppen in Richtung wässriger Phase zeigen, bilden sich im Gegensatz zu hydrophilen Oberflächen keine doppelagigen Aggregate aus <sup>[127]</sup>.



**Abb. 25 Tensidadsorption auf einer hydrophoben Oberfläche mit zunehmender Konzentration**

Durch Adsorption von Tensiden an Oberflächen können deren Oberflächeneigenschaften (Ladungszustand, Benetzbarkeit, Hydrophilie/Hydrophobie, usw.) in starkem Maße beeinflusst werden. Wichtige experimentelle Methoden zur Charakterisierung der adsorbierten Tensidschicht sind Röntgen- und Neutronenreflektivitätsuntersuchungen <sup>[128,129,130]</sup>, NMR-Spektroskopie <sup>[131]</sup>, Ellipsometrie <sup>[132,133]</sup>, Fluoreszenzspektroskopie <sup>[134]</sup>, Atomic-Force-Microscopy <sup>[135,136]</sup> und Adsorptionskalorimetrie <sup>[137,138]</sup>.

## 3.5 Reinigungsmechanismus

Beim Wasch- und Reinigungsvorgang unterscheidet man zwischen zwei Arten von Schmutz: flüssiger, öliger Schmutz und feste Schmutzpartikel. Eine Oberfläche von festen Schmutzpartikeln zu säubern ist in vielen Fällen schwieriger als die Reinigung von öligem Schmutz. Feste Schmutzpartikel bestehen zumeist aus Kohlenstoff (Ruß), Metalloxiden und Pigmenten mit jeweils verschiedenen Oberflächeneigenschaften. Flüssiger Schmutz wie Fingerfett, Fettsäuren und Mineralöl ist dagegen mehr oder weniger unpolar. Desweiteren besteht die Gefahr bei porösen Oberflächen wie Textilgewebe, dass der feste Schmutz sich in die Fasern einlagert und dort verfängt. Im Allgemeinen besteht der Schmutz aus Mischungen von sowohl öligen als auch festen Schmutzpartikeln, was den Reinigungsmechanismus aufgrund der Schmutzwechselwirkungen noch zusätzlich komplexiert <sup>[115]</sup>.

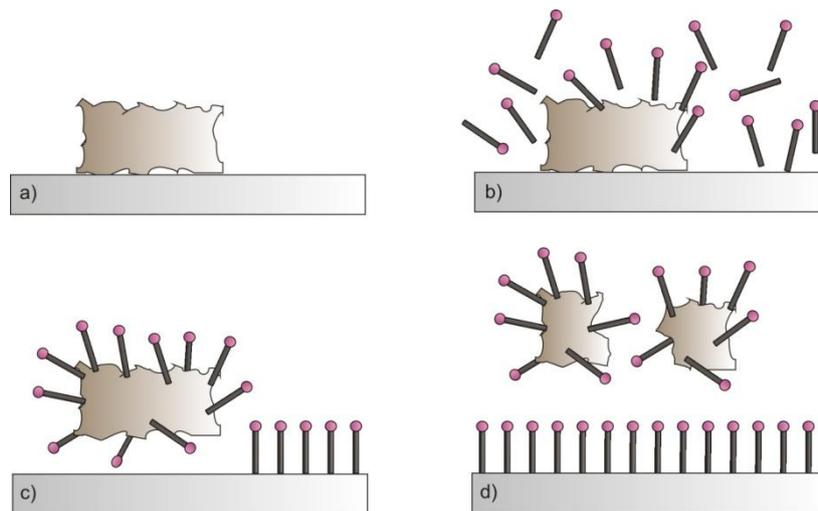
Gute Reinigungsmittel müssen folgende Eigenschaften aufweisen, um sowohl flüssigen als auch festen Schmutz von festen Oberflächen entfernen zu können <sup>[100]</sup>:

- gute Benetzungseigenschaften
- gutes Schmutzabtragevermögen
- die Fähigkeit den Schmutz gut zu solubilisieren oder zu dispergieren um eine Redeposition zu vermeiden

Die Adhäsion von flüssigem und festem Schmutz erfolgt im Allgemeinen aufgrund von Dispersions- und van der Waals Wechselwirkungen. So lassen sich unpolare Schmutzarten besonders schwer von hydrophoben Oberflächen und hydrophile Schmutzarten nicht so einfach von hydrophilen Oberflächen entfernen. Weitere polare Kräfte wie Säure-Base Wechselwirkungen oder Wasserstoffbindungen spielen nur bei besonders polaren Schmutzarten eine Rolle <sup>[115]</sup>.

### 3.5.1 Feste Schmutzpartikel

Die Entfernung von festen Schmutzpartikeln von einer Oberfläche umfasst mehrere Reinigungsschritte. Abbildung 26 a zeigt die Ausgangssituation, eine verunreinigte Substratoberfläche. Es folgt die Adsorption der gelösten Tenside an die Substrat/flüssig- und Schmutz/flüssig-Grenzfläche und der Umnetzungsprozess (Abb. 26 b und c).



**Abb. 26 Entfernung von festen Schmutzpartikeln von der Substratoberfläche durch Tenside: a) Ausgangssituation: die verunreinigte Substratoberfläche, b) Adsorption der gelösten Tenside an die Substrat/flüssig- und Schmutz/flüssig-Grenzfläche, c) Umnetzungsprozess und d) Solubilisierung des Schmutzes und Bildung einer Tensidadsorptionsschicht**

Die Adsorption von OH<sup>-</sup>-Ionen und Tensiden an die Schmutz-, und Substratoberfläche führt zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an den fest/flüssig-Grenzflächen. Sind Substrat und Schmutz negativ geladen, so bewirken die elektrostatischen repulsiven Wechselwirkungen eine Reduzierung der Adhäsionskräfte (Abb. 27). Dies erleichtert die Entfernung der Schmutzpartikel durch mechanische Bewegung. Die Adhäsionsarbeit  $W_{SD}$  zwischen einem Schmutzpartikel und einer festen Oberfläche ist gegeben durch:

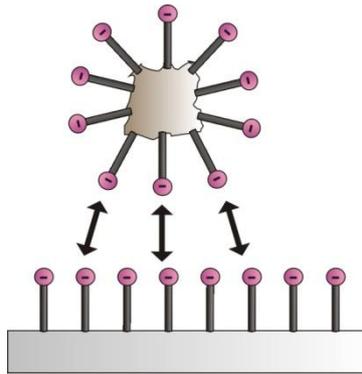
$$W_{SD} = \gamma_{DL} + \gamma_{SL} - \gamma_{SD} \quad (17)$$

mit:  $\gamma_{DL}$  der Grenzflächenspannung Schmutz/Flüssigkeit

$\gamma_{SL}$  der Grenzflächenspannung Substrat/Flüssigkeit

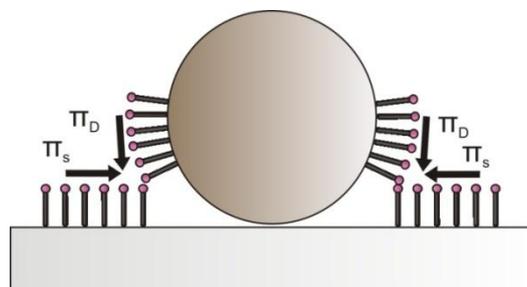
$\gamma_{SD}$  der Grenzflächenspannung Substrat/Schmutz

Im Allgemeinen sind anionische Tenside zur Entfernung von festen Schmutzpartikeln daher wirksamer als nichtionische Tenside. Kationische Tenside bewirken das Gegenteil. Durch Adsorption von kationischen Tensiden an das Substrat und den Schmutz wird deren negativ geladenes Zetapotential herabgesetzt, wodurch eine Verminderung der Waschwirkung einsetzt <sup>[97,101,111, 115,139]</sup>.



**Abb. 27 Elektrostatisch repulsive Wechselwirkungen durch Adsorption von anionischen Tensiden auf die Substrat- und die Schmutzoberfläche**

Nichtionische Tenside zeigen keinen Einfluss auf die Oberflächenladungen des Substrats und des Schmutzes. Bei der Entfernung der Schmutzpartikel von festen Oberflächen durch nichtionische Tenside spielen daher andere Faktoren wie der sogenannte Spaltdruck (disjoining pressure) eine Rolle (Abb. 28). Die auf den Schmutz- und Substratoberflächen adsorbierten Tensidschichten schreiten bis zu der Kontaktfläche Schmutzpartikel/Substrat fort und erzeugen dadurch den Spaltdruck, der die Trennung der Schmutzteile von der festen Oberfläche bewirkt. Der Effekt des disjoining pressures ist auch bei der Adsorption von anionischen Tensiden vorhanden, spielt da aber nur eine untergeordnete Rolle <sup>[111,139]</sup>.



**Abb. 28 Schematische Darstellung des durch Tensidadsorption entstehenden Spaltdrucks (Spaltdruck der Tensidschicht auf der Substratoberfläche  $\pi_s$ , Spaltdruck der Tensidschicht auf dem Schmutzpartikel  $\pi_D$ )**

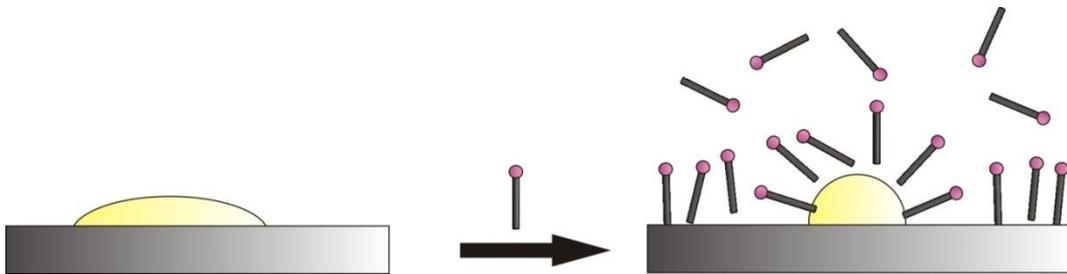
Die von der Oberfläche abgelösten Schmutzteile werden anschließend solubilisiert (Abb. 26 d). Eine Redeposition der Schmutzteile wird aufgrund der elektrostatischen oder einer sterischen Barriere verhindert. Nichtionische Tenside mit Polyethylenoxidketten zeigen sich besonders effektiv bei der Ausbildung von sterischen Barrieren, da ihre stark hydratisierten Polyethylenoxidketten in die wässrige Lösung zeigen und so den Effekt der kurzreichweitigen attraktiven van der Waals Kräfte minimieren <sup>[97,100]</sup>.

### 3.5.2 Flüssiger Schmutz

Für die Reinigung von öligem Schmutz ist hauptsächlich der roll-up Mechanismus verantwortlich <sup>[115,140]</sup>. Ölige Schmutzarten zeigen gute Benetzungseigenschaften und sind daher meist als dünner Film über dem Substrat gespreitet. Wird die durch Öl verschmutzte

### 3 | Reinigung von Oberflächen

Oberfläche mit einer Reinigungslösung behandelt, so wird der Schmutz umnetzt und die Tenside adsorbieren an der Substrat/flüssig- und Schmutz/flüssig-Grenzfläche (Abb. 29).



**Abb. 29 Reinigung von Öl kontaminierten Oberflächen: Umnetzung der Substrat- und Schmutzoberfläche und Adsorption der Tenside an den Grenzflächen**

Die Effektivität mit der der ölige Schmutz von der Substratoberfläche entfernt wird ist von dem Kontaktwinkel zwischen dem Öl und der Oberfläche abhängig. Durch Zugabe der Tensidlösung wird die Grenzflächenspannung zwischen der Oberfläche und der wässrigen Lösung und der Grenzflächenspannung zwischen dem Öl und der Tensidlösung verringert. Daraus resultiert ein größerer Kontaktwinkel, d.h. der ölige Schmutzfilm wird durch die Wirkung der Tenside zu Tröpfchen „aufgerollt“. Desto höher der Kontaktwinkel desto einfacher kann der ölige Schmutz aufgrund von Strömungen im Reinigungsbad oder auf mechanische Weise von der Oberfläche entfernt werden. Im idealen Fall erreicht der Kontaktwinkel  $180^\circ$ , so dass essentiell keine Kontaktfläche zwischen Öl und der Oberfläche besteht und das Öl sich spontan von der Oberfläche löst. Bei resultierenden Kontaktwinkeln zwischen  $90^\circ$  und  $180^\circ$  kann das Öl durch Strömungen komplett von der Oberfläche entfernt werden (Abb. 30). Dies ist jedoch nicht für Kontaktwinkel  $< 90^\circ$  der Fall. Ein kleiner Anteil des Öltropfens bleibt auf der Oberfläche zurück und kann anschließend durch Emulgierung oder Solubilisierung entfernt werden. Diese beiden Prozesse sorgen auch dafür dass bereits von der Oberfläche entfernter Schmutz in Lösung bleibt und sich nicht wieder an die Oberfläche anhaften kann <sup>[97,100,139,141]</sup>.



**Abb. 30 Vollständiges Entfernen des Öltropfens von der Oberfläche durch den roll-up Mechanismus bei Kontaktwinkel zwischen  $90^\circ$  und  $180^\circ$  (links) und partielle Reinigung der Oberfläche bei Kontaktwinkel  $< 90^\circ$  (rechts)**

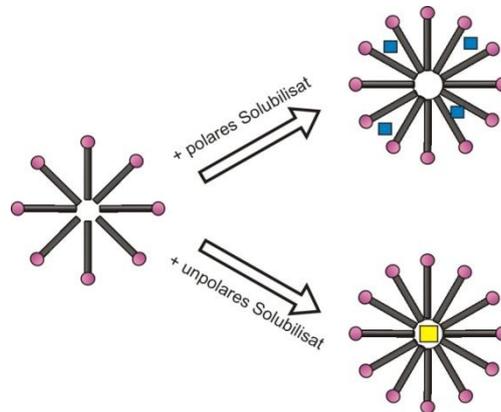
### 3.5.3 Solubilisierung und Emulgierung

Beim Waschprozess ist die Solubilisierung hydrophober, organischer Verbindungen ein wichtiger Faktor zur Entfernung öligter Anschmutzungen. Die Menge an Solubilisat die aufgenommen werden kann hängt von dem chemischen Aufbau der Tenside, dem Lösungsmittel und dem Solubilisat selber ab. Das Solubilisierungsvermögen ist zudem räumlich begrenzt durch die Aggregationszahl und die Form der Mizellen <sup>[97,142]</sup>. Die Solubilisierungskapazität ist definiert als:

$$\frac{S_w - S_{cmc}}{C_{surf} - CMC} \quad (18)$$

mit  $S_w$  die molare Löslichkeit des Solubilisats im wässrigen Medium,  $S_{cmc}$  ist die molare Löslichkeit bei der kritischen Mizellbildungskonzentration und  $C_{surf}$  die molare Tensidkonzentration <sup>[97]</sup>.

Verschiedene Stellen in der Mizelle sind geeignet ein Solubilisat aufzunehmen. Unpolare Verbindungen wie aliphatische Kohlenwasserstoffe werden im unpolaren Kern der Mizelle aufgenommen, während polare Stoffe, je nach Stärke der Polarisierung, sich entweder zwischen den Tensidketten (Palisadenschicht), den hydrophilen Köpfen der Tenside oder auf der Oberfläche der Mizellen anlagern. Letzteres ist nur bei sehr hydrophilen Molekülen zu beobachten <sup>[97]</sup>.



**Abb. 31 Ort der Solubilisierung in Abhängigkeit von der Polarität des Solubilisats**

Bei geringen Tensidkonzentrationen in der wässrigen Reinigungslösung erfolgt die Solubilisierung in kleinen, mehr oder weniger sphärischen Mizellen, so dass sich nur eine kleine Menge Öl solubilisieren lässt. Bei höheren Tensidkonzentrationen (10-100 x cmc) erfolgt die Solubilisierung in größeren Mizellstrukturen, so dass sie eher der Bildung einer Makroemulsion ähnelt. Eine wesentlich größere Menge an öligem Schmutz kann daher solubilisiert werden. Da die Anwendungskonzentration von ionischen Tensiden im Bereich der cmc liegt, lässt sich meist nur ein kleiner Teil des Öls von der verschmutzten Oberfläche entfernen. Für nichtionische Tenside hängt die solubilierte Menge hauptsächlich von der

### 3 | Reinigung von Oberflächen

Temperatur ab. In der Nähe des Trübungspunktes nimmt die Solubilisation von öligem Schmutz stark zu <sup>[97,100,115]</sup>.

Emulgierung kann nur erfolgen, wenn die Grenzflächenspannung zwischen dem Öl und der wässrigen Tensidlösung sehr klein ist. Die Adsorption der Tenside an die Schmutz/flüssig-Grenzfläche spielt also eine große Rolle. Die meisten in der Reinigung eingesetzten Tenside zeigen jedoch keine guten Emulgiereigenschaften, so dass es zur Koaleszenz der emulgierten Öltröpfchen und einer signifikante Redeposition kommen kann <sup>[97,100,115]</sup>.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Materialien

#### 4.1.1 Technische Oberflächen

Zur Untersuchung der Reinigungseffizienz verschiedener Tensidklassen auf superhydrophoben Oberflächen, wurden zwei unterschiedliche technische Oberflächen verwendet:

- Kunststoff-Muster mit Lotus-Effekt® (Kunststoff-Institut Lüdenscheid, Lüdenscheid), Größe der Kunststoffplatten ca. 7 x 5 cm
- Muster-Glas mit Lotus-Effekt® („White Frost®“, Ferro GmbH, Frankfurt am Main), Größe der Glasscheiben ca. 3,3 x 3 cm

#### 4.1.2 Tenside und Reinigungsrezepturen

Zur Demaskierung der superhydrophoben Oberflächen wurden 15 verschiedene Tenside ausgewählt, u.a. Tenside, die sich bereits bei der Reinigung von Feinsteinzeugfliesen im Rahmen des BMBF-Projektes „Entwicklung neuer Tenside zur Enthftung von Kontaminationen auf nano- und mikrostrukturierten Oberflächen“ bewiesen haben. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die verwendeten Tenside, die allesamt vom Projektpartner zur Verfügung gestellt wurden.

Tensid	Zusammensetzung	Hersteller	Tensid-klasse	cmc [g/l]
REWOPOL® SB DO 75	75% Natriumdiisooctylsulfosuccinat	Evonik Industries AG (Essen)	anionisch	1,47
Genapol LRO Paste	68.0 - 70.0% Natriumlaurylethersulfat	Clariant International AG (Muttenz, Schweiz)	anionisch	0,33
Hostapur SAS 60	59 - 61% Sekundäres Alkansulfonat-Natriumsalz	Clariant International AG (Muttenz, Schweiz)	anionisch	0,41
Hostapur OS flüssig	40% Olefinsulfonat- Natriumsalz	Clariant International AG (Muttenz, Schweiz)	anionisch	-
MARLON® A 350	50% Natriumalkylbenzolsulfonat	Sasol Germany GmbH (Hamburg)	anionisch	0,682
Sulfetal 4105	Natrium-2-Ethylhexylsulfat	ZSCHIMMER & SCHWARZ (Lahnstein)	anionisch	90
Berol R 648	60% Kokosalkylmethylaminethoxylate- methylchlorid	AkzoNobel Deutschland	kationisch	-
TEGOTENS ® DO	30% Decyldimethylaminoxid	Evonik Industries AG (Essen)	kationisch	2,6

Tensid	Zusammensetzung	Hersteller	Tensid-klasse	cmc [g/l]
Amphotensid B 5	Cocamidopropylbetain	ZSCHIMMER & SCHWARZ (Lahnstein)	amphoter	0,02
TEGOTENS <sup>®</sup> AM VSF	50% Natriumcaprylamphopropionat	Evonik Industries AG (Essen)	amphoter	1,8
Lutensol <sup>®</sup> AO 7	C13-C15 Oxoalkoholethoxylat	BASF Se (Ludwigshafen)	nichtionisch	-
Lutensol <sup>®</sup> A 7 N	C12-C14 Fettalkoholethoxylat	BASF Se (Ludwigshafen)	nichtionisch	-
Glucopon <sup>®</sup> 600	50% C10-16 Alkylpolyglycosid	Cognis Deutschland GmbH & Co. KG (Düsseldorf)	nichtionisch	-
Comperlan <sup>®</sup> KD	Kokosfettsäurediethanolamid	Cognis Deutschland GmbH & Co. KG (Düsseldorf)	nichtionisch	-
TEGOTENS <sup>®</sup> EC 11	Endgruppenverschlossenes Fettalkoholethoxylat	Evonik Industries AG (Essen)	nichtionisch	0,6

**Tab. 2** Verwendete Tensidlösungen (Tenside deren Reinigungseffizienz nur mit dem Standardschmutz untersucht wurde sind grau unterlegt)

Neben den reinen Tensidlösungen wurde die Reinigungseffizienz auch an Tensidlösungen mit einer Reinigungsbasis untersucht. Die Zusammensetzung der Reinigungsbasis ist in Tabelle 3 aufgelistet. Für die Herstellung der Reinigungsbasis wurde 45%-ige Natronlauge und eine 46,9%-ige Zitronensäurelösung verwendet, der pH Wert der Basis am Ende mit Zitronensäure auf 7 eingestellt und jeweils 1 % des Tensids in die Basisrezeptur eingearbeitet.

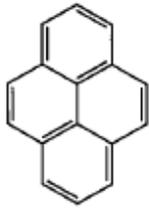
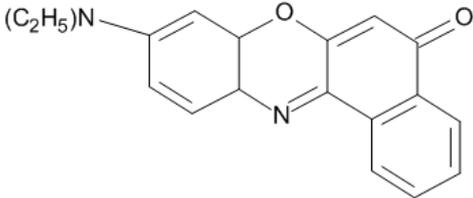
Substanz	Anteil [Vol%]
NaOH (100%)	3,3
Zitronensäure (100%)	5,3
Ethanol (vergällt 1% mit MEK)	1
Konservierungsmittel (1,2 Benzisothiazolin 3-on, 2 Methylisothiazolin 3-on)	0,2
Wasser	ad 100

**Tab. 3** Zusammensetzung der Basisrezeptur

#### 4.1.3 Kontaminanten

Zur Kontamination der superhydrophoben Oberflächen wurden die Fluoreszenzfarbstoffe Nilrot und Pyren sowie ein Standardschmutz (Nr.4) verwendet. Die Pyren-Stammlösung (1

mM) wird in Methanol, die Nilrot-Lösung (4 mM) in Aceton angesetzt. Der Standardschmutz wurde vom Projektpartner (Werner& Mertz) zur Verfügung gestellt.

	Pyren	Nilrot
Struktur		
Lieferant	Sigma Aldrich (Reinheit 98%)	Sigma Aldrich (Reinheit 98%)

**Tab. 4 Verwendete Kontaminanten**

Substanz	Anteil [in %]
Poliertonerde P <sub>10</sub> feinst	56,2
Schamott TV	40
Eisenoxid schwarz	2,0
Eisenoxid gelb	1,0
Gasruß, Spezialschmutz 4	0,8

**Tab. 5 Zusammensetzung des Standardschmutzes Nr.4**

## 4.2 Methoden zur Charakterisierung der superhydrophoben Oberflächen und der Tenside

Es folgt die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen hinsichtlich ihrer Rauigkeit und Benetzungseigenschaften, sowie der angewendeten Methoden zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonstante der Tenside.

Die Charakterisierung der technischen Oberflächen erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie, statische und dynamische Kontaktwinkelmessungen, sowie durch Bestimmung des Abrollwinkels. Weißlichtprofilometrische-Messungen lieferten zahlreiche ergänzende Informationen zur Rauigkeit und Welligkeit.

### 4.2.1 Weißlichtprofilometrie

Bei der Weißlichtprofilometrie werden die Oberflächen mit fokussiertem Weißlicht bestrahlt und abgerastert. Ein Sensor, der nach dem Prinzip der chromatischen Aberration arbeitet, misst die wellenlängenabhängige Verteilung des reflektierten Lichts und ermittelt aus dieser

die absolute Höheninformation. Aufgrund des großen Arbeitsabstandes des Sensors von ca. 5 mm arbeitet die Weißlichtprofilometrie berührungslos und zerstörungsfrei. Neben der Oberflächendarstellung lassen sich so sowohl die Rauheitswerte als auch die Welligkeitswerte der zu vermessenden Oberfläche bestimmen.

Es wurde das Weißlichtprofilometer MicroProf<sup>®</sup> der Firma Fries Research & Technology GmbH (Bergisch-Gladbach) verwendet. Die Charakterisierung der technischen Oberflächen erfolgte beim Projektpartner (Nees-Institut) in Bonn. Die laterale Auflösung des chromatischen Weißlicht-Sensors beträgt ca. 1 µm und die maximale vertikale Auflösung 10 bis 100 nm. Die Auswertung der Bilddaten erfolgte mit der dazugehörigen Software Mark III (Version 3.8.13.3; Fries Research & Technology GmbH, Bergisch-Gladbach). Die in dieser Arbeit verwendeten Rauheitsparameter sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Parameter	Benennung	Beschreibung	Norm
Ra	Arithmetischer Mittenrauwert	Arithmetischer Mittelwert der absoluten Beträge der Ordinatenwerte des Rauheitsprofils	DIN EN ISO 4287
Rq	Quadratischer Mittenrauwert	Mittlere quadratische Abweichung	DIN EN ISO 4287
Rz (DIN)	Gemittelte Rautiefe	Mittelwert aus den Einzelrautiefen von fünf gleichen aufeinander folgenden Einzelmessstrecken im Rauheitsprofil	DIN EN ISO 4287
Rmax	Maximale Rautiefe	Größte Einzelrautiefe aus den fünf aufeinander folgenden Einzelrautiefen	DIN 4768:1990
Rp	Mittlere Glättungstiefe	Arithmetischer Mittelwert von fünf Spitzenhöhen entlang der Bezugsstrecke von fünf Grenzwellenlängen	DIN EN ISO 4287
Rv	Mittlere Riefentiefe	Mittlerer Abstand zwischen den fünf tiefsten Riefen und der mittleren Linie entlang der Bezugsstrecke von fünf Grenzflächen	DIN EN ISO 4287
Rt	Rautiefe	Abstand zwischen zwei parallelen Geraden, die das gefilterte Rauheitsprofil innerhalb der Bezugsstrecke kleinstmöglich einschließt	DIN EN ISO 4287
Rsk	Schiefe	Die Schiefe gibt die Symmetrie der Amplitudendichtekurve um die Profilmittelpunkte an	DIN EN ISO 4287
Rku	Steilheit	Mit dieser Kenngröße wird die Steilheit der Amplitudendichtekurve bewertet	DIN EN ISO 4287
Rk	Kernrautiefe	Kenngröße wird aus der Materialanteilkurve des Profils berechnet: Tiefe des Kernprofils	DIN EN ISO 13565
Rpk	Reduzierte Spitzenhöhe	Kenngröße wird aus der Materialanteilkurve des Profils berechnet: Mittlere Höhe der über das Kernprofil herausragenden Spitzen	DIN EN ISO 13565
Rvk	Reduzierte Riefentiefe	Kenngröße wird aus der Materialanteilkurve des Profils berechnet: Mittlere Tiefe der über das Kernprofil hinausragenden Riefen	DIN EN ISO 13565

Tab. 6 Rauheitsparameter

Im Gegensatz zu den zweidimensionalen Oberflächenparametern existieren für flächenhafte Topographiemethoden wie die Weißlichtprofilometrie noch keine vergleichbare Beschreibung und Auswertung der 3D-Oberflächen. Vorgaben werden im Augenblick erarbeitet und können in dem Normenentwurf DIN 25178 nachgelesen werden. Die Berechnung der dreidimensionalen Rauheits- und Welligkeitsparameter erfolgte daher in Anlehnung der Vorgaben für zweidimensionale Oberflächenparameter, wobei die Oberflächenparameter aus allen Daten in einem Schritt berechnet werden und nicht über Spalten oder Zeilen gemittelt werden.

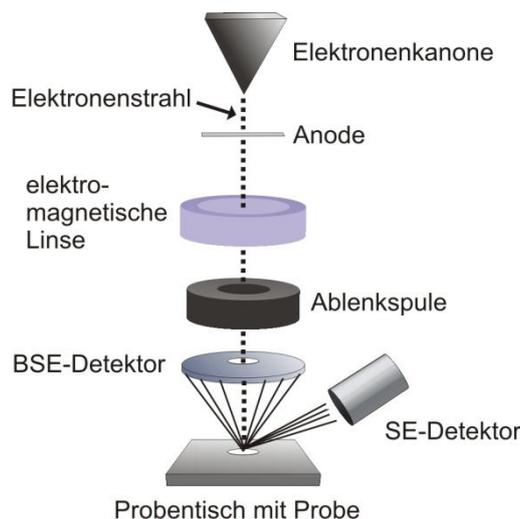
Ein phasenkorrekter Filter nach DIN EN ISO 11562, ASME BE46.1 trennte das ungefilterte Primärprofil in Rauheit und Welligkeit auf. Die Grenze, an der die Welligkeit in Rauheit übergeht, wird durch die Grenzwellenlänge  $L_c$  festgelegt, welche entsprechend der DIN EN ISO Normen ein Siebtel der Gesamtmessfläche ( $35.714 \mu\text{m}$ ) betrug. Da elektronische und digitale Filter einen gewissen Vor- und Nachlauf benötigen, wurden die zwei äußeren Teilflächen der Gesamtmessfläche für die Berechnung der Oberflächenparameter als Vor- und Nachlaufflächen verworfen.

### 4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Topografie einer Oberfläche abgebildet, indem ein fein fokussierter Elektronenstrahl über eine elektrisch leitfähige Probenoberfläche gerastert wird (Abb. 32). An dieser Probenoberfläche werden die Elektronen zurückgestreut, abgebremst oder Sekundärelektronen aus der Probe freigesetzt. Das Auflösungsvermögen ist abhängig vom Probenmaterial, der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls und dem Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche, weshalb die Auflösung durch einen geringeren Arbeitsabstand verbessert werden kann. Moderne Rasterelektronenmikroskopie-Geräte erreichen eine Auflösung von unter 1 nm und eine Vergrößerung von mehr als 100 000-fach.

Der Primärelektronenstrahl wird an einer Kathode durch thermische Emission, Schottky- oder Feldemission erzeugt. Anschließend werden die Elektronen mit einer Spannung von mehreren kV (0,1-50 kV) beschleunigt. Mittels elektromagnetischer Linsen wird der Elektronenstrahl fokussiert und in x- und y- Richtung auf die Probe abgelenkt. Der Primärelektronenstrahl kann so zeilenweise über die Oberfläche gescannt werden. Die stark beschleunigten Elektronen dringen aufgrund ihrer hohen Energie in die Probe ein und wechselwirken mit den Probenatomen. Die Eindringtiefe hängt von dem Probenmaterial und der Beschleunigungsspannung ab. Durch Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe werden hauptsächlich Sekundärelektronen (SE) erzeugt. Aber auch Röntgenstrahlung, Augerelektronen (AE) und Rückstreuielektronen (backscattered electrons, BSE) werden aus dem Probenmaterial herausgeschlagen, bzw. gestreut. Zur Charakterisierung der

Probenoberfläche werden in der Regel die Sekundärelektronen genutzt, da diese das beste Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen. Sekundärelektronen enthalten Informationen über die Topografie der Probenoberfläche, da sie aufgrund ihrer niedrigen Energie von ca. 5 eV nur in einem Bereich von unter 10 nm unterhalb der Oberfläche aus dieser wieder austreten können. Die Sekundärelektronen werden durch Anlegen einer positiven Spannung an einem Kollektorgitter eingefangen und im Detektor nachgewiesen. Da der Austritt von Sekundärelektronen an Kanten erleichtert ist, erscheinen diese bei der Bilderzeugung sehr stark aufgehellt und ergeben ein kontrastreiches, räumlich wirkendes Bild.



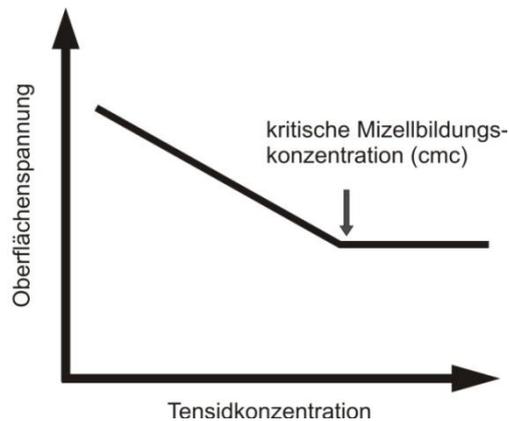
**Abb. 32 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops**

Die Charakterisierung der superhydrophoben Lotus-Effekt<sup>®</sup> Oberflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie erfolgte am Nees- Institut in Bonn und es wurde dort das Rasterelektronenmikroskop LEO 1450 der Firma Carl Zeiss AG (Oberkochen) verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV. Es wurde eine Wolframkathode verwendet. Zur Probenpräparation wurden die superhydrophoben Oberflächen auf Aluminiumprobhaltern mit doppelseitigem Klebeband (tesa<sup>®</sup> Doppelband, tesa AG, Hamburg) fixiert und mit Leitkohle (Leit-C nach GÖCKE, Plano GmbH, Wetzlar) leitend mit diesen verbunden. Um die Ableitung der Elektronen zu gewährleisten, werden die Proben mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Diese Bedampfung erfolgte mit einem Sputter Balzer (Union SCD 040, Balzer-Pfeifer GmbH, Asslar). Der Sputterstrom betrug 65 mA, die Beschichtungsdauer 30 Sekunden.

#### 4.2.3 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonstante

Die Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) der Tenside erfolgte mit Hilfe von Oberflächenspannungsmessungen an Tensid-Konzentrationsreihen. Tenside zeigen einen spezifischen Kurvenverlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration (Abb. 33). Unterhalb der cmc reichern sich die Tensidmoleküle an der

Wasseroberfläche an, so dass die Oberflächenspannung linear mit dem Logarithmus der Tensidkonzentration sinkt. Ist die Oberfläche mit Tensidmolekülen gesättigt, setzt bei der cmc die Mizellbildung ein. Eine weitere Konzentrationserhöhung zeigt keinen nennenswerten Einfluss mehr auf die Oberflächenspannung, da die Anzahl der monomeren Tensidmoleküle infolge der Mizellbildung konstant bleibt. Die cmc kann dann aus dem Kurvenverlauf der Oberflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration, genauer gesagt am Knickpunkt erhalten werden <sup>[111]</sup>.



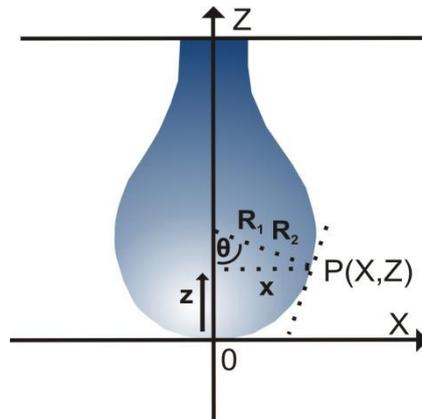
**Abb. 33 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration aus der Oberflächenspannung**

Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte nach der Pendant-Drop-Methode (hängender Tropfen) mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA 15 der Firma DataPhysics Instruments GmbH (Filderstadt). Die Oberflächenspannung eines Flüssigkeitstropfens wird dabei optisch anhand des Krümmungsverlaufs der Tropfenkontur bestimmt. Eine Voraussetzung dafür ist, dass sich der Tropfen im hydromechanischen Gleichgewicht befindet. Die Kontur eines an einer Kapillare hängenden Tropfens ist im Wesentlichen von der Oberflächenspannung und Gravitationskraft abhängig. Die Gravitationskraft bewirkt die Streckung eines hängenden Tropfens in vertikaler Richtung. Dem entgegen wirkt die Oberflächenspannung, die bestrebt ist die Oberfläche zu minimieren, d.h. eine sphärische Tropfenform auszubilden. Dieses Kräftegleichgewicht wird mathematisch durch die Laplace'sche Gleichung beschrieben. Jeder Punkt  $P(X, Z)$  an der Grenzfläche des senkrecht hängenden, axialsymmetrischen Tropfens kann unter Berücksichtigung der Dichteunterschiede zwischen der Tropfenphase und dem umgebenden Medium durch zwei Krümmungsradien,  $R_1$  und  $R_2$ , beschrieben werden.

$$\gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta p_0 + (\Delta \rho) g z \quad (19)$$

$\Delta p_0$  ist die Druckdifferenz an der gekrümmten Grenzfläche,  $R_1$  und  $R_2$  sind die Hauptkrümmungsradien in einem bestimmten Punkt der axialsymmetrischen

Tropfenoberfläche.  $\Delta\rho$  entspricht dem Dichteunterschied zwischen innerer und äußerer Phase,  $g$  der Erdbeschleunigung und  $z$  gibt die Höhe bezüglich der Tropfenspitze wieder.

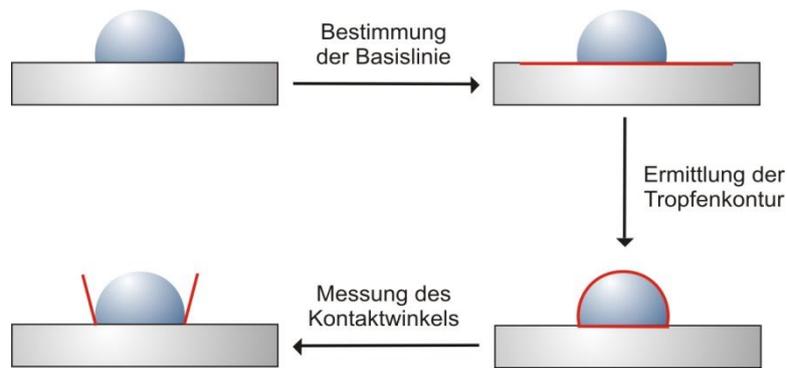


**Abb. 34 Tropfengeometrie eines axialsymmetrischen Tropfens**

Der geometrische Zusammenhang ist in Abb. 34 veranschaulicht. Ist die Kontur des Tropfens bekannt, kann die Oberflächenspannung durch eine Kombination aus Integration der Laplace Gleichung und einer Angleichung des theoretisch berechnetes Tropfenprofils an das experimentell bestimmte Tropfenprofil berechnet werden <sup>[143]</sup>.

#### 4.2.4 Statische Kontaktwinkelmessungen

Die statischen Kontaktwinkel wurden mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA 15 der Firma DataPhysics Instruments GmbH (Filderstadt) nach der Sessile-Drop-Methode (liegender Tropfen) bestimmt (Abb. 35). Es wurde ein 5  $\mu\text{l}$  großer Wassertropfen mit Hilfe der Dosiereinrichtung auf die Lotus-Effekt<sup>®</sup> Oberflächen appliziert und mit Hilfe der CCD-Kamera ein digitales Bild des Tropfens auf der Oberfläche gespeichert. Die Bestimmung des statischen Kontaktwinkels erfolgt über die Tropfenkonturanalyse. Hierfür wird im ersten Schritt das Tropfenbild einer Graustufenanalyse unterzogen, in der für das gesamte Bild die Differenz der Helligkeit eines Bildpunktes zum benachbarten Bildpunkt berechnet wird. Der Tropfenumriß und die Basislinie (Kontaktlinie mit der Oberfläche) ergeben sich dann aus der Lage der maximalen Differenzen von Helligkeiten. Der maximale Kontrast wird dabei aus der Nullstelle der 2. Ableitung des Helligkeitsprofils berechnet, aus der sich die stärkste Änderung der Helligkeit ergibt. Zur Berechnung des Kontaktwinkels wird die tatsächliche Tropfenkontur an ein mathematisches Modell angepasst. Hierfür stehen verschiedene mathematische Modelle zur Verfügung, wie Ellipsen-, Kreis- sowie Young Laplace-Fitting, mit denen der Kontaktwinkel berechnet werden kann. Je nach Methode werden dabei entweder die gesamte Tropfenkontur, ein Teil der Tropfenkontur oder nur der Bereich des Phasenkontaktpunktes ausgewertet.



**Abb. 35 Bestimmung des Kontaktwinkels nach der Sessile Drop Methode**

Die Erkennung der Tropfenkontur erfolgte automatisch. Bei Abweichungen von der tatsächlichen Kontaktlinie erfolgte nachträglich eine manuelle Korrektur. Die Kontaktwinkelbestimmung wurde nach der Young-Laplace-Methode durchgeführt, die besonders für symmetrische Tropfenkonturen geeignet ist. Bei dieser Methode wird die gesamte Tropfenkontur ausgewertet und korrigierend berücksichtigt, dass sich die Tropfenform aufgrund des Eigengewichts des Tropfens verformt wird. Hierbei wird die Tropfenkontur durch eine Kurvenfunktion approximiert, die als numerische Lösung des Kräftegleichgewichts zwischen Oberflächenspannung und Schwerkraft bestimmt wird. Der Kontaktwinkel wird anschließend als Steigung der Konturlinie im Dreiphasenkontaktpunkt ermittelt. Von allen Proben wurden mindestens sieben Einzelmesswerte an unterschiedlichen Stellen einer Oberfläche erfasst und das arithmetische Mittel bestimmt. Alle Messungen erfolgten bei einer Raumtemperatur von ca. 24°C.

#### 4.2.5 Bestimmung des Abrollwinkels

Der Abrollwinkel stellt in Hinblick auf den Selbstreinigungseffekt die entscheidende praxisrelevante Messgröße dar. Die Bestimmung des Abrollwinkels erfolgte mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA 30 (Dataphysics GmbH, Filderstadt), das über eine integrierte motorisierte Kippvorrichtung verfügt, welche Neigungen der Probenoberfläche bis maximal 90° realisieren kann. Jeweils 5 Abrollwinkel an unterschiedlichen Stellen einer Oberfläche wurden gemessen und aus den Werten das arithmetische Mittel bestimmt.

#### 4.2.6 Die dynamischen Kontaktwinkelmessung nach Wilhelmy

Die Ermittlung der dynamischen Kontaktwinkel basiert auf der Wilhelmy-Methode (Plattenmethode). Hierfür wird die Oberfläche mit der zu vermessenden Flüssigkeit (Wasser) in Kontakt gebracht. Die Kraft, mit der die Platte aufgrund der Oberflächenspannung in die Flüssigkeit gezogen wird, wird dabei gemessen. Da die Oberfläche in die Flüssigkeit eingetaucht und wieder herausgezogen wird, ist eine dynamische Kontaktwinkelmessung sowohl des Fortschritt- als auch des Rückzugswinkels möglich (Abb.36).

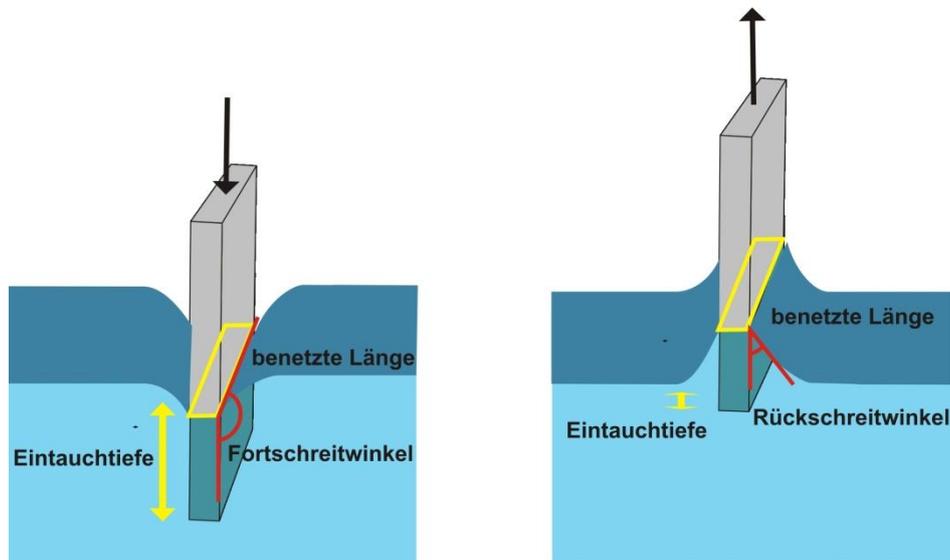


Abb. 36 Dynamische Kontaktwinkelmessung nach Wilhelmy

Die Kraft  $F_g$ , die auf dem Festkörper wirkt, wenn die Probe senkrecht in die Wasseroberfläche taucht, setzt sich zusammen aus dem Auftrieb  $F_A$  und der Wilhelmy-Kraft  $F_W$ , d. h. der Benetzungskraft:

$$F_g = F_W + F_A \quad (20)$$

Für rechteckige Proben nimmt die Auftriebskraft linear mit der Eintauchtiefe zu, während die Benetzungskraft  $F_W$  entlang der benetzten Länge  $lb$  konstant ist. Für den Auftrieb gilt:

$$F_A = \rho \cdot g \cdot l \cdot b \cdot d \quad (21)$$

$\rho$  = Dichte der Flüssigkeit,  $g$  = Erdbeschleunigung,  $l$  = Länge des Plättchens,  $b$  = Plättchenbreite,  $d$  = Eintauchtiefe.

Für die Oberflächenspannung  $\sigma$  der Flüssigkeit gilt folgende Gleichung:

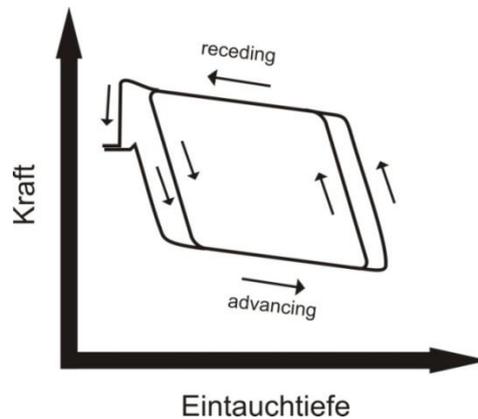
$$\sigma = \frac{F_g}{l_b \cos \theta} \quad (22)$$

Hierbei  $\theta$  ist der Winkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit an der Drei-Phasen-Grenze. Aus der gemessenen Kraft lässt sich damit bei bekannter benetzter Länge  $l_b$  und bekannter Oberflächenspannung  $\sigma$  der Flüssigkeit der Kontaktwinkel  $\theta$  berechnen:

$$\cos \theta = \frac{F_A + F_W}{l_b \cdot \sigma} \quad (23)$$

Im Gegensatz zur statischen wird bei der dynamischen Messung der Probenkörper bis zu einer bestimmten Eintauchtiefe in kleinen Schritten von nur wenigen zehntel Millimetern eingetaucht. Nach jedem Schritt wird dann die Kraft  $F_g$  gemessen und der Kontaktwinkel  $\theta$  berechnet.

Durch das schrittweise Eintauchen der Probe erhält man nun eine Reihe von Fortschrittswinkeln. Durch Geradenregression erhält man den Wert  $F_W$  bei der Eintauchtiefe Null. Mit der Gleichung (23) lässt sich der Fortschrittswinkel (advancing), sowie der Rückschreitwinkel (receding) berechnen. Der auf diese Weise bestimmte Winkel integriert die Benetzungseigenschaften der Probe über eine größere Fläche in einem einzigen Haupttrandwinkel.



**Abb. 37 Bestimmung der Fort- und Rückschreitwinkel durch Messung der Kraft als Funktion der Eintauchtiefe**

Die Bestimmung der Fort- und Rückschreitwinkel von Wasser auf den sauberen Lotus-Effekt® Oberflächen erfolgte am Tensiometer K10 (KRÜSS GmbH, Hamburg). Die rechteckigen superhydrophoben Plättchen weisen nur auf der Oberseite eine Oberflächenstrukturierung auf. Daher wurden für die Bestimmung der dynamischen Kontaktwinkel jeweils zwei Lotus-Effekt® Oberflächen mit einem 2-Komponenten-Kleber zusammengefügt. Pro Messung wurden jeweils mindestens fünf Zyklen (Ein-, Auftauchen) gefahren. Bei jeder Position wurden die Fort- und Rückschreitwinkel bestimmt (Abb. 37). Um zu überprüfen inwieweit sich der Kontaktwinkel nach Benetzung mit den Tensiden ändert, wurden die Lotus-Effekt® Oberflächen für 15 min in die Tensidlösung eingetaucht, so dass sich ein Tensidfilm bildete und anschließend wurden die dynamischen Kontaktwinkel erneut gemessen.

### 4.3 Kontaminierung

Für die Probenpräparation wurden die Kunststoffoberflächen in ca. 1,8 x 1,5 cm große Plättchen geschnitten. Die Kontamination der Lotus-Effekt® Oberflächen mit Pyren, bzw. Nilrot erfolgte durch Auftropfen der Pyren-, bzw. Nilrotlösung (20 µl) auf die Oberflächen. Die Oberflächen wurden anschließend bei Raumtemperatur getrocknet damit das Lösungsmittel verdunstet.

Die Kontamination der Probenoberflächen mit dem pulverförmigen Standardschmutz erfolgte in einer 32 x 22 cm großen Kontaminationskammer nach Fürstner <sup>[144]</sup>. Die Lotus-Effekt® Oberflächen wurden dazu auf den Boden der Kammer gelegt, die Ladekammer mit 3 g Standardschmutz gefüllt und diesen anschließend mit 2 bar Druckluft in die Kammer verteilt. Ein weiterer Ansatz bestand darin, den pulverförmigen Standardschmutz in Ethanol (1:1) zu „lösen“. Pro Oberfläche wurden ca. 0,1 g Standardschmutz vorsichtig mit einem Spatel auf die Lotus-Effekt® Oberflächen aufgetragen. Die kontaminierten Oberflächen wurden anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

### 4.4 Bestimmung der Reinigungseffizienz

Es folgt die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Methoden zur Reinigung der kontaminierten Lotus-Effekt® Oberflächen, sowie der angewendeten Methoden zur Visualisierung und Quantifizierung der Reinigungseffizienz der Tenside.

Für die im Rahmen des Projekts durchgeführten Reinigungen wurden die kontaminierten Lotus-Effekt® Oberflächen nach zwei im Folgenden aufgeführten Methoden demaskiert (Abb. 38):

a) Sprayverfahren

Bei dem Sprayverfahren wurden die mit dem Testschmutz kontaminierten Lotus-Effekt® Oberflächen aus geringer Entfernung (ca. 10 cm) mit 20 ml der entsprechenden Tensidlösung besprüht. Dazu wurde ein handelsübliches Pumpspray (50 ml) verwendet.

b) Tauchverfahren

Zur Reinigung der kontaminierten Oberflächen wurden diese für 15 min in 20 ml einer Tensidlösung senkrecht eingetaucht.



**Abb. 38 Schematische Darstellung der Reinigung superhydrophober Oberflächen und der Bestimmung der Reinigungseffizienz**

Die Bestimmung der Reinigungseffizienz der Tenside erfolgte in Abhängigkeit der verwendeten Kontamination (Tab. 7). Die mit Pyren kontaminierten gereinigten superhydrophoben Lotus-Effekt® Oberflächen wurden mit der Video-Kontrastverstärkungsmikroskopie mit Fluoreszenz-Auflichtkondensor untersucht. Das Verfahren der Helligkeitsmessung ist eine optimale Methode zur Visualisierung und Quantifizierung der Reinigungseffizienz der Tenside und wurde für die mit dem Standardschmutz kontaminierten Oberflächen angewandt. Die von den Oberflächen abgewaschenen Schmutzlösungen (Tensidlösung und entferntes Pyren, bzw. Nilrot) wurden zusätzlich mit der UV/VIS-, bzw. Fluoreszenzspektroskopie untersucht.

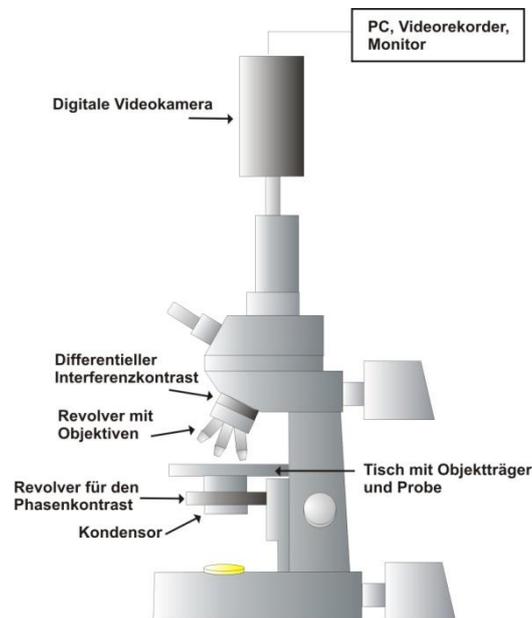
Video-Kontrastverstärkungsmikroskopie	UV/VIS-Spektroskopie	Fluoreszenz-Spektroskopie	Helligkeitsmessungen
Pyren		Pyren	
	Nilrot	Nilrot	
			Testschmutz 4

**Tab. 7 Übersicht über die angewandten optischen Methoden zur Bestimmung der Reinigungseffizienz**

#### 4.4.1 Videokontrastverstärkungsmikroskopie

Qualitative Informationen zum Einfluss der verschiedenen Tensidklassen auf die Reinigungseffizienz superhydrophober Oberflächen wurden am Olympus Bx50 System-Mikroskop mit Fluoreszenz-Auflichtkondensor (2x40-fache Vergrößerung, Numerische Apertur 0,75) untersucht (Abb. 39). Um das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops zu erhöhen, wurde die von Allen im Jahre 1981 entwickelt kontrastverstärkende Eigenschaft der Videotechnik genutzt, welche auf der Verwendung eines qualitativ hochwertigen Durchlichtmikroskops mit einem Linsensystem hoher numerischer Apertur (N.A.) und herkömmlichen kontrastverstärkenden Methoden wie dem differentiellen Interferenzkontrast nach Nomarski (DIC) beruht<sup>[145]</sup>. Durch die Video-Kontrastverstärkungsmikroskopie (video-enhanced contrast, VEC) lässt sich mit einer hochauflösenden Schwarz-Weiß-Videokamera

und einem nachgeschalteten Bildverarbeitungsprogramm die Auflösung im Vergleich zu herkömmlichen lichtmikroskopischen Techniken mehr als verdoppeln.

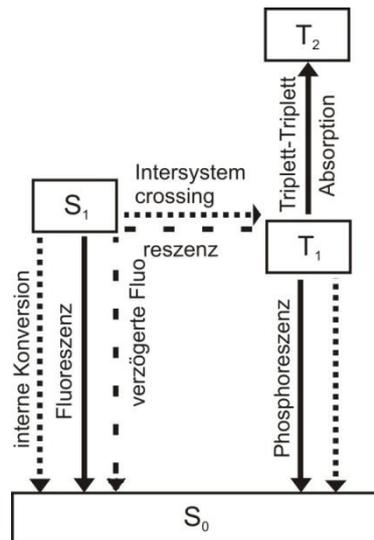


**Abb. 39 Aufbau des Video-Kontrastverstärkungs-Mikroskops**

Es wurde ein „real time digital contrast and low light enhancement system“ von Hamamatsu verwendet. Mit einem Bildbearbeitungsprogramm (Image J) ließ sich durch Anlegen eines Graustufenschwellenwertes die Gesamtfläche der Pyrenkristalle auf der Oberfläche bestimmen (siehe Kap. 4.4.5). Insgesamt wurden jeweils vier Bilder von einer Oberfläche aufgenommen.

### 4.4.2 Fluoreszenzspektroskopie

Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle im unteren Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes  $S_0$ . Durch Energieaufnahme (Lichtabsorption) können diese in elektronisch angeregte Zustände  $S_n$  übergehen. Moleküle im angeregten Zustand können durch verschiedene strahlende und nicht-strahlende Prozesse in ihren Grundzustand zurückkehren: Fluoreszenz, Phosphoreszenz, interne Konversion, intersystem crossing, sowie durch intramolekularen Ladungstransfer und Änderung der Konformation (Abb. 40). Wechselwirkungen im angeregten Zustand mit anderen Molekülen (Elektronen-Transfer, Protonen-Transfer, Excimer oder Exciplex Bildung) können ebenfalls stattfinden und je nach Lebensdauer des angeregten Zustandes mit der Fluoreszenz konkurrieren <sup>[146,147]</sup>.



**Abb. 40 Vereinfachtes Perrin- Jablonski-Diagramm: Hierbei bezeichnen  $S_0$ ,  $S_1$ , etc. die elektronischen Singulett-Zustände und  $T_1$ ,  $T_2$ , etc. die Triplett-Zustände.**

Aus dem Schwingungsgrundzustand des  $S_1$ -Zustandes kann nun durch Fluoreszenz innerhalb von  $10^{-10}$  bis  $10^{-7}$  s ein Strahlungsübergang in die unterschiedlichen Schwingungszustände des Singulettgrundzustandes  $S_0$  erfolgen. Während der Fluoreszenz-Emission bleibt die Spin-Multiplizität erhalten.

Die Verschiebung der Fluoreszenzbande zu längeren Wellenlängen im Vergleich zu der Absorptionsbande (Stoke-shift) hat zwei Ursachen. Zum einen relaxieren die angeregten Singulett-Zustände schnell durch strahlungslose Prozesse in die Boltzmann-Verteilung des  $S_1$ -Zustands, von dem aus in der Regel die Fluoreszenz erfolgt (Kasha-Regel) <sup>[148,149,150]</sup>. Diese schnelle Relaxation geschieht intramolekular durch Umverteilung der Rotations- und Schwingungsenergie und intermolekular durch Stöße. Somit besitzt das aus dem  $S_1$ -Zustand emittierte Fluoreszenzphoton eine geringere Energie als das zuvor absorbierte Photon. Zusätzlich trägt in Lösung die Relaxation der dem Farbstoffmolekül benachbarten Lösemittelmoleküle zur Stokes-Verschiebung bei.

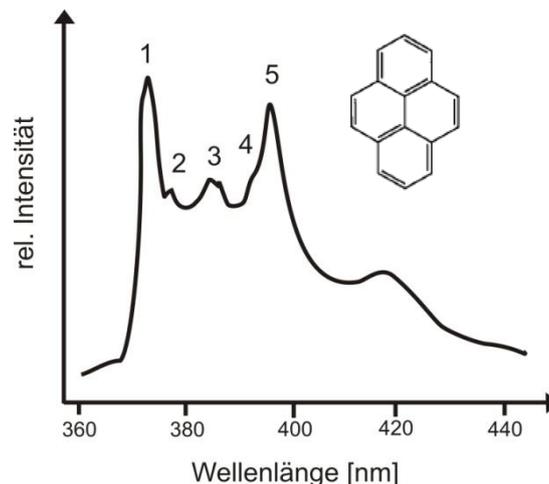
Das Fluoreszenzspektrum erscheint im Allgemeinen als Spiegelbild des Absorptionsspektrums <sup>[146,150]</sup>. Die Symmetrie rührt daher, dass die Schwingungsfrequenzen des angeregten Zustands, welche die Feinstruktur der Absorptionsbande bestimmen, und die Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes, die in der Fluoreszenzbande auftreten, sehr ähnlich sind und dass Absorption und Emission vergleichbare Intensitätsverteilungen aufweisen.

Die qualitative Bestimmung der Reinigungsleistung der Tenside erfolgte mit Hilfe eines Fluoreszenzspektrometers der Firma Perkin-Elmer LS55 (Waltham, USA). Die Messungen wurden in temperierbaren Quarzküvetten bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Emissionsspektren von Pyren, bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 335$  nm, werden in einem Wellenlängenbereich von 350 - 600 nm detektiert. Die Emissionsspektren von Nilrot

( $\lambda_{\text{ex}} = 536 \text{ nm}$ ) werden von 540 - 800 nm gemessen. Die Spaltbreiten liegen bei 5 nm für die Emission und bei 2,5 nm für die Extinktion. Die Abtastgeschwindigkeit beträgt 600 nm/min.

#### 4.4.3 Pyren als Polaritätssonde

Pyren besitzt eine charakteristische Schwingungsfeinstruktur, die stark abhängig von der Polarität des Lösungsmittels ist (Ham-Effekt) <sup>[151,152]</sup>.



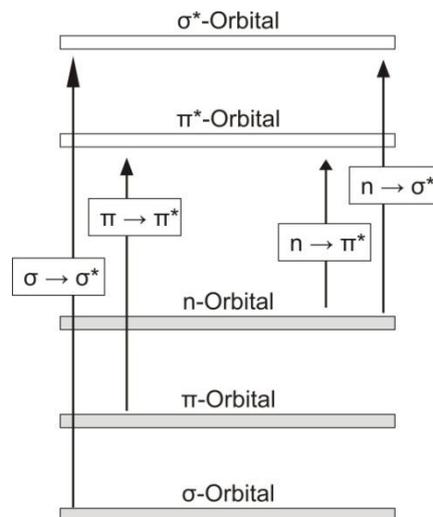
**Abb. 41 Fluoreszenz-Emissionsspektrum von Pyren in Wasser**

Das Fluoreszenzemissionsspektrum von Pyren besteht aus fünf gut aufgelösten Schwingungsbanden (Abb. 41). Der erste Peak des Fluoreszenzspektrums  $I_1$  bei 373nm entspricht dem  $S_1(v=0) \rightarrow S_0(v=0)$  Übergang. Dieser ist eigentlich symmetrieverboten, jedoch ist dieses Verbot bei vielen aromatischen Verbindungen in polaren Lösungsmitteln teilweise aufgehoben (Ham-Effekt) <sup>[153]</sup> und seine Intensität steigt im Verhältnis zu dem dritten Peak  $S_1(v=0) \rightarrow S_0(v=1)$ . Der dritte Peak ist, wie die restlichen drei Schwingungsbanden des Pyrens, symmetrieerlaubt und daher weitgehend unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels sind.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses  $I_1/I_3$  von der Polarität des Lösungsmittels bildet die Grundlage zur Bestimmung der cmc mittels Fluoreszenz-Spektroskopie. Bei geringen Konzentrationen unterhalb der cmc ist Pyren in der wässrigen Tensidlösung gelöst. Das Verhältnis  $I_1/I_3$  ist somit von der sehr polaren Umgebung des Wassers geprägt. Durch Erhöhung der Tensidkonzentration bilden sich Mizellen aus. Pyren als stark unpolare, aromatischer Kohlenwasserstoff ist bestrebt aus der wässrigen Umgebung in das äußerst unpolare Innere der Mizelle zu gelangen. Die veränderte Polarität des umgebenden Mediums spiegelt sich auch im Verhältnis  $I_1/I_3$  des Pyrenspektrums wieder <sup>[146]</sup>.

#### 4.4.4 UV/VIS-Spektroskopie

Der UV- und sichtbare Spektralbereich reicht von ca. 200-800 nm. Grundlage der UV/VIS-Spektroskopie ist die Absorption elektromagnetischer Strahlung, durch die ein Molekül im Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben wird. Die Elektronenübergänge  $\pi \rightarrow \pi^*$  und  $n \rightarrow \pi^*$  sind für die UV/VIS-Spektroskopie besonders wichtig, da für die Anregung der  $\sigma$ -Elektronen mehr Energie erforderlich ist. Eine schematische Darstellung der Elektronenübergänge ist in Abbildung 42 gegeben.



**Abb. 42 Schematische Darstellung der Elektronenübergänge**

Die Anregung der Valenzelektronen ist jedoch mit einer Vielzahl weiterer möglicher Schwingungs- und Rotationsanregungen gekoppelt, so dass die Adsorptionsbanden in einem UV/VIS-Spektrum nicht aufgelöst werden, sondern als breite Bande im Spektrum auftreten.

Fällt ein Lichtstrahl der Intensität  $I_0$  auf ein homogenes isotropes Medium der Schichtdicke  $d$ , so wird ein Teil absorbiert  $I_A$ , ein weiterer Strahlungsteil an der Oberfläche reflektiert  $I_R$  und ein anderer Teil von dem Medium gestreut  $I_S$  (Abb. 43). Für die Intensität  $I$  des austretenden Lichtstrahls (Transmission) gilt dann:

$$I = I_0 - I_A \quad (24)$$

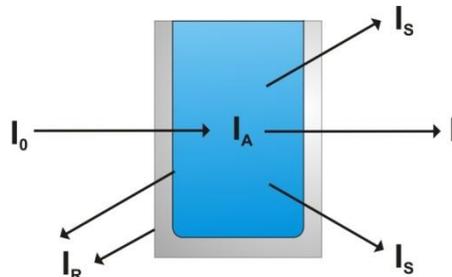
Aus einem differentiellen Ansatz für die Abnahme der Intensität  $dI$  bei einem Inkrement  $dx$  für die Schichtdicke erhält man nach Integration <sup>[154]</sup>:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (25)$$

wobei  $\alpha$  ein Absorptionskoeffizient ist, der von den molekülspezifischen Eigenschaften abhängt. Durch Logarithmieren folgt für verdünnte Lösungen, bei denen ausschließlich der gelöste Stoff der Konzentration  $c$  absorbiert wird das Lambert-Beersche Gesetz

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (26)$$

wobei  $\alpha$  durch  $2,303 \cdot \varepsilon \cdot c$  ersetzt wird <sup>[154]</sup>. Dabei steht  $E$  für Extinktion, die früher häufig auch mit  $A$  für Absorption bezeichnet wurde und  $\varepsilon$  für den Extinktionskoeffizienten.



**Abb. 43 Abschwächung der Intensität eines Lichtstrahls aufgrund von Absorption, sowie Rotations- und Streuverluste am Beispiel einer Küvette**

Die Reinigungsleistung der Tenside wurde neben der Fluoreszenzspektroskopie und Fluoreszenz-Auflichtmikroskopie auch mit einer weiteren optischen Methode - der UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Hierfür wurden nach der Reinigung der Oberflächen Absorptionsmessungen von der aufgefangenen Schmutzlösung (Tensidlösung mit dem darin enthaltenen Testschmutz Nilrot) am Cary IE UV-VIS Spektrometer von Varian (seit 2010 Agilent Technologies Santa Clara, USA) in einem Wellenlängenbereich von 190 – 800 nm durchgeführt. Die Abtastgeschwindigkeit beträgt 600 nm/min. Die Reinigungsleistung der Tenside wurde quantitativ bestimmt, indem für jedes Tensid Eichmessungen mit zunehmender Konzentration an Nilrot durchgeführt wurden. Der Farbstoff Nilrot zeigt ein Absorptionsmaximum bei 556 nm. Durch die Auftragung der Absorption bei 556 nm gegen die zugesetzte Menge an Nilrot erhält man eine Eichgrade, mittels derer die Menge an Nilrot aus dem Reinigungsprozess bestimmt werden konnte.

#### 4.4.5 Helligkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Reinigungseffizienz der mit Standardschmutz 4 kontaminierten Lotus-Effekt<sup>®</sup> Oberflächen wurde zunächst mit einer hochauflösende Schwarz-Weiß-Videokamera, die 256 Graustufen unterscheiden kann, Bilder der gereinigten Oberflächen aufgenommen. Der Verschmutzungsgrad der superhydrophoben Oberflächen wurde anschließend optisch mit einer kostenlosen Bildverarbeitungssoftware (ImageJ) bestimmt (Abb. 44). Hierfür wurden durch Anlegen eines Graustufenschwellenwerts die aufgenommenen Graustufenbilder der gereinigten Oberflächen in monochrome Bilder umgewandelt. Alle Pixel mit einem Graustufenwert oberhalb des Schwellenwertes erscheinen schwarz (Kontamination) und alle Pixel unterhalb weiß (saubere Oberfläche). Der Anteil der schwarzen Pixel zur weißen Oberfläche bildet somit den Verschmutzungsgrad.

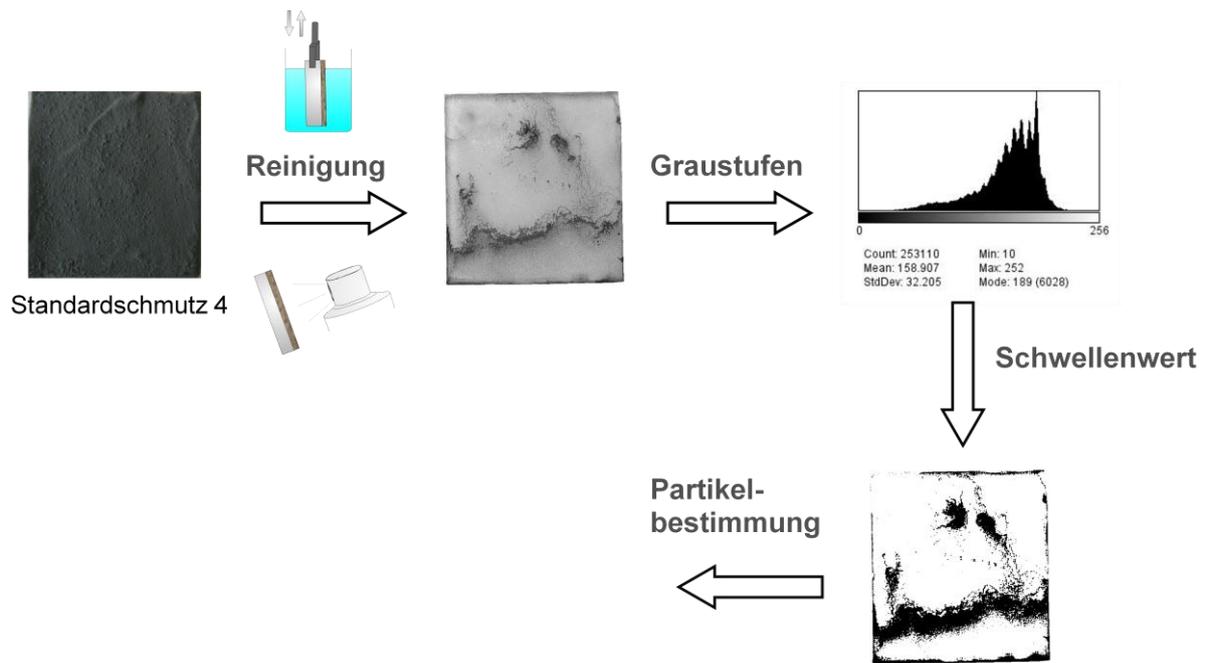


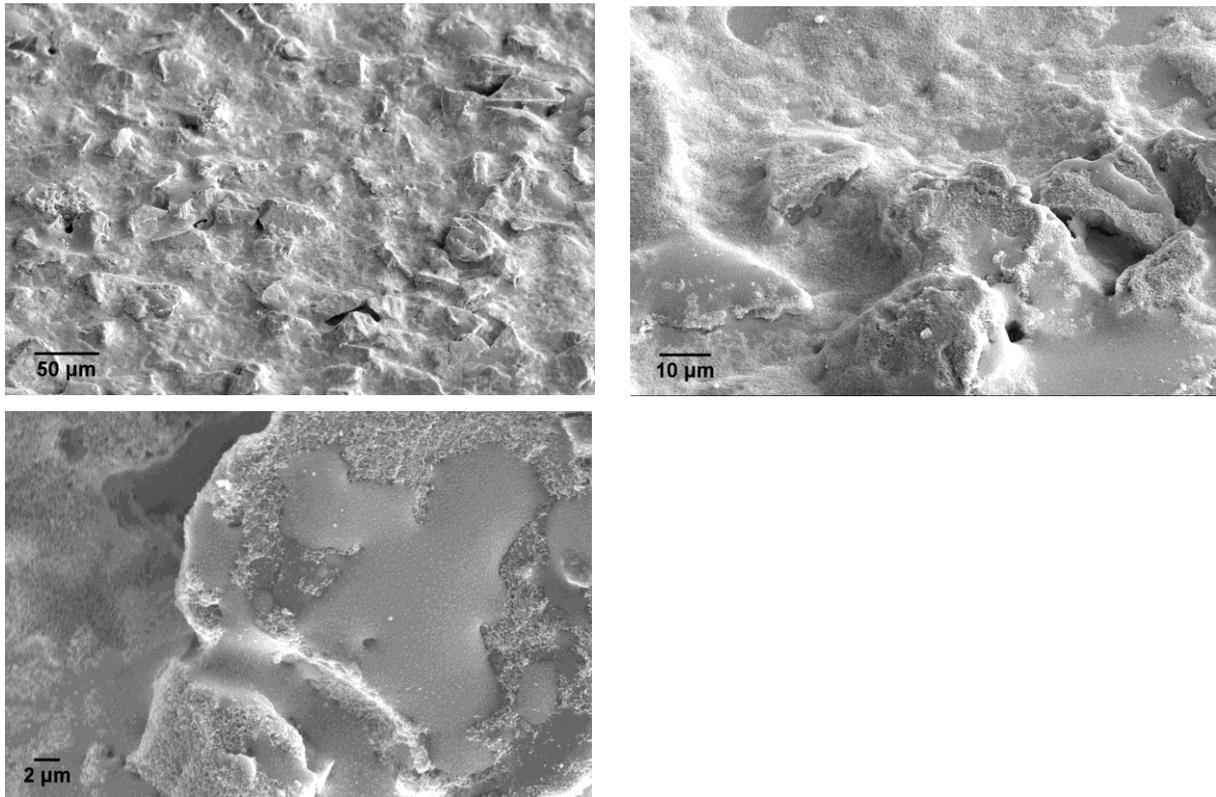
Abb. 44 Bestimmung der Reinigungseffizienz durch Helligkeitsvermessungen

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Charakterisierung der superhydrophoben Oberflächen

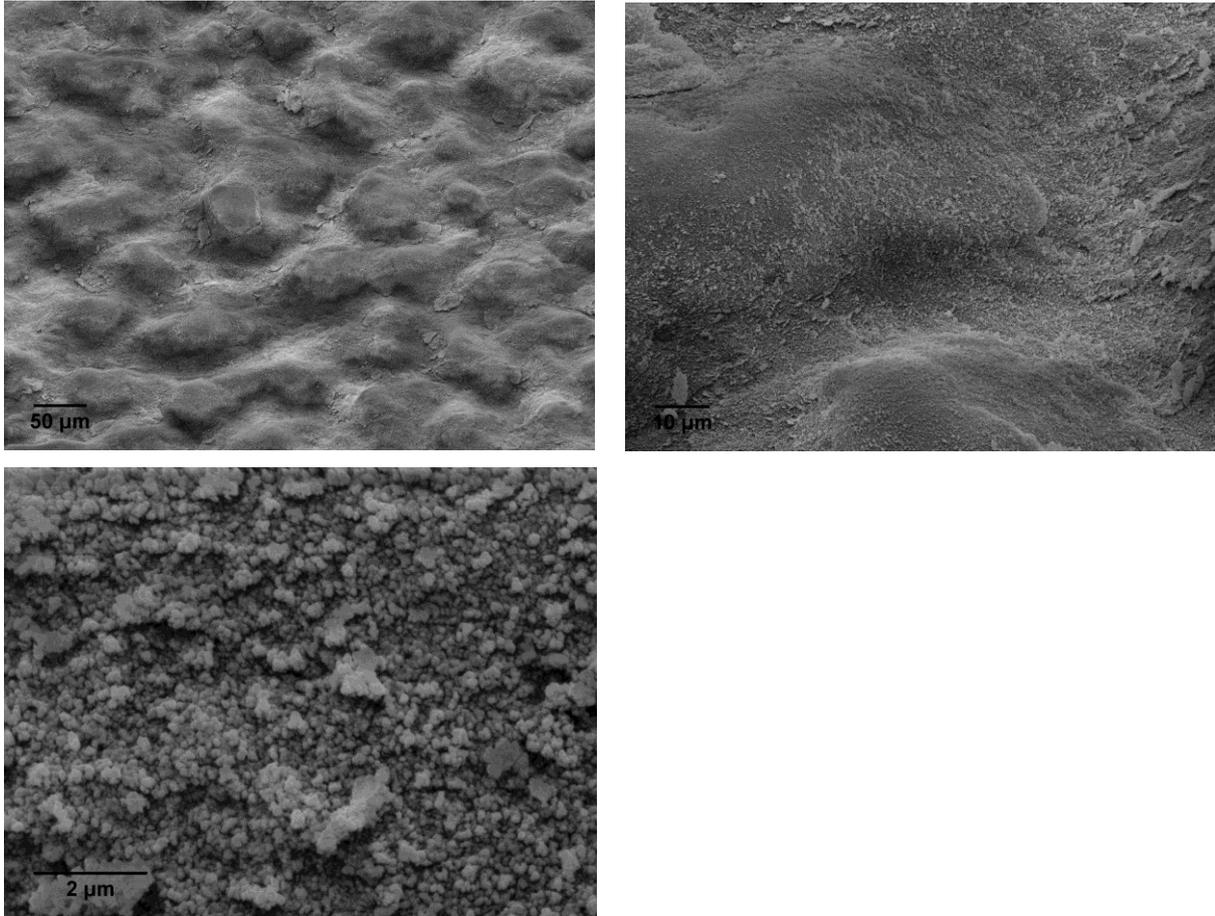
#### 5.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die superhydrophoben Oberflächen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. In Abb. 45 ist deutlich die Mikro- und Nanostrukturierung der Muster-Glasoberfläche mit Lotus-Effekt® zu erkennen. Sowohl die Mikrostrukturen, als auch die Feinstrukturierung bedecken die Oberfläche unregelmäßig.



**Abb. 45** REM-Aufnahmen der superhydrophoben Glasoberfläche (White Frost® mit Lotus-Effekt®)

Die in Abb. 46 dargestellten REM Aufnahmen der spritzgießtechnisch hergestellten Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche zeigen die auf der Oberfläche gleichmäßig verteilten Nanopartikel (AEROXIDE® LE). Auch hier ist sowohl die Grob- als auch Feinstrukturierung der Oberfläche zu erkennen. Im Gegensatz zur Lotus-Effekt® Oberflächen erscheinen die Mikrostrukturen der Kunststoffoberfläche jedoch insgesamt wesentlich ebener.

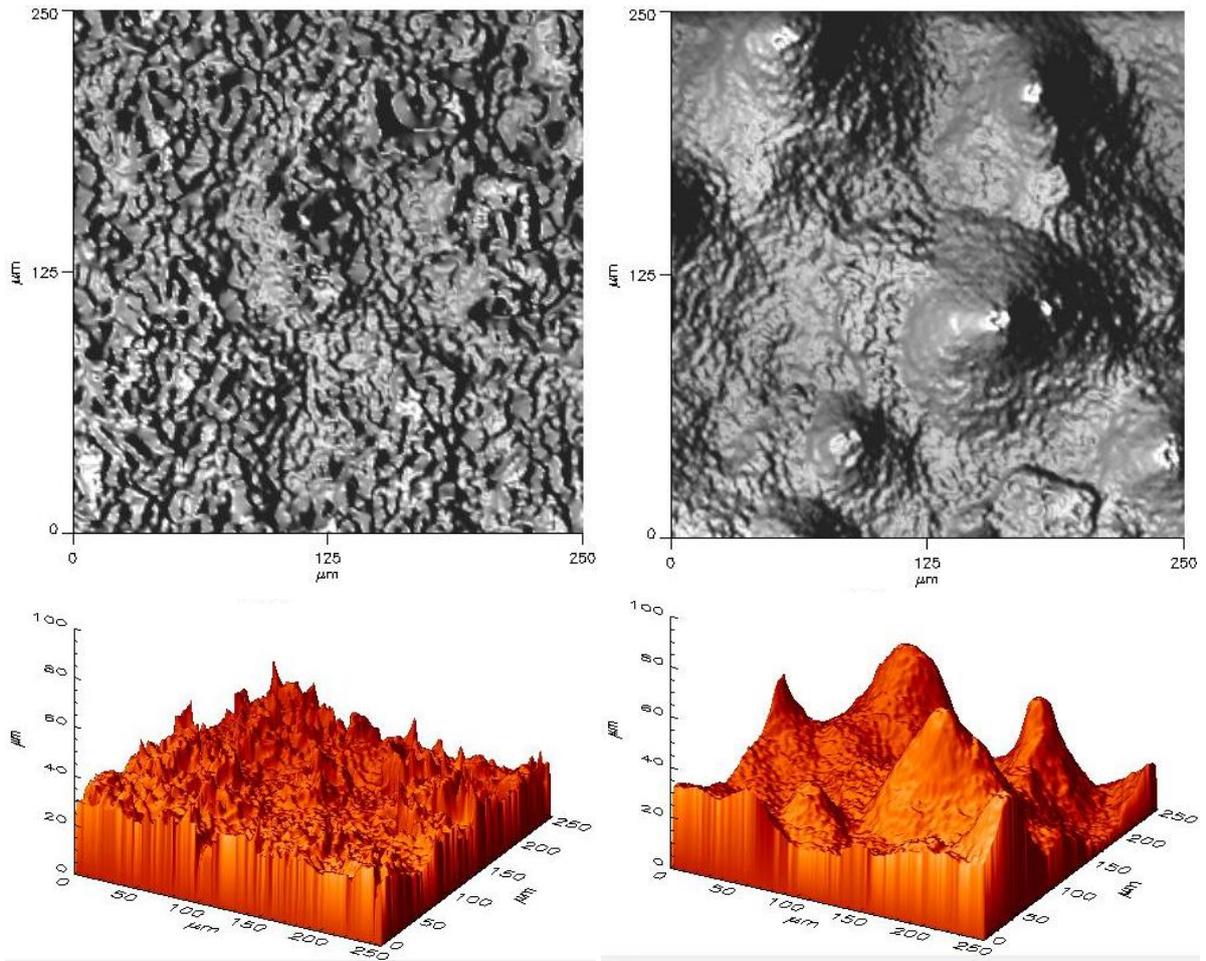


**Abb. 46 REM-Aufnahmen der spritzgießtechnisch hergestellten Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche**

Eine heterogene Oberfläche nach Cassie-Baxter ist für den Selbstreinigungsmechanismus von superhydrophoben Oberflächen essentiell. Die Mikro- und Nanostrukturierung trägt dabei zur Stabilisierung der heterogenen Oberfläche bei und verhindert einen irreversiblen Übergang von Cassie- in den Wenzel-Zustand <sup>[58,155]</sup>.

### 5.1.2 Weißlicht-Profilometrie

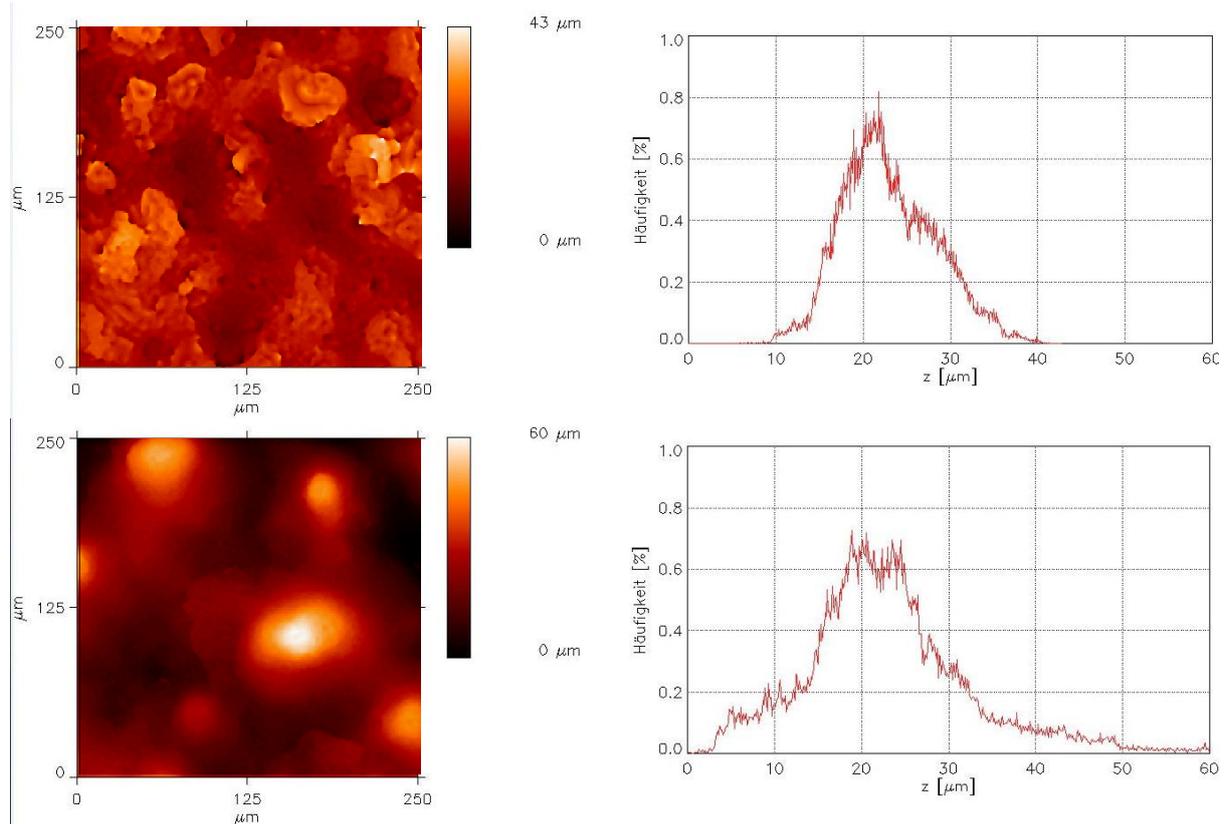
Zusätzlich wurden die superhydrophoben technischen Oberflächen mit dem Weißlicht-Profilometer vermessen und zahlreiche Parameter zu Welligkeit und Rauigkeit der Oberflächen erfasst. Abbildung 47 zeigt die 3D-Diagramme und eine fotorealistische Darstellung der mittels Weißlicht-Profilometrie erhaltenen Bilddaten der beiden Musteroberflächen. Es zeigen sich signifikante Unterschiede in den Oberflächenstrukturierungen der beiden verschiedenen Oberflächen. Die Kunststoffoberfläche weist weniger, aber dafür wesentlich größere Mikrostrukturierungen auf.



**Abb. 47** Fotorealistische Darstellung der Bilddaten (oben) und 3D-Diagramm (unten) der superhydrophoben Glasoberfläche (links) und der Kunststoffoberfläche (rechts)

In Abbildung 48 sind die Weißlichtprofilometrie-Diagramme der superhydrophoben Oberflächen mit den dazugehörigen Höhenhistogrammen dargestellt.

## 5 | Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 48 Weißlichtprofilometrie-Diagramm und Höhenhistogramm der superhydrophoben Glasoberfläche (oben) und der Kunststoffoberfläche (unten)**

Die Weißlichtprofilometrie ist eine hervorragende Methode zur Bestimmung zahlreicher Oberflächenparameter. Die aus den dreidimensionalen Bilddaten berechneten Oberflächenparameter sind in Tab. 8 dargestellt. Die profilometrischen Messungen bestätigen die REM-Aufnahmen und zeigen für die Lotus-Effekt® Glasoberfläche eine insgesamt größere Rauheit. Beim Vergleich der Welligkeitsparameter zeigt die Kunststoffoberfläche im Gegenzug deutlich größere Werte.

Oberflächenparameter	„White Frost“ <sup>®</sup> mit Lotus-Effekt <sup>®</sup>	Lotus-Effekt <sup>®</sup> Kunststoffoberfläche
Ra	1.527 μm	0.920 μm
Rq	2.195 μm	1.304 μm
Rz (DIN)	26.918 μm	8.526 μm
Rmax	37.183 μm	10.967 μm
Rp	20.603 μm	8.749 μm
Rv	16.583 μm	3.321 μm
Rt	37.186 μm	12.070 μm
Rsk	0.363	1.708
Rku	7.524	8.345

Fortsetzung Tabelle 8		
Oberflächenparameter	„White Frost <sup>®</sup> mit Lotus-Effekt <sup>®</sup> “	Lotus-Effekt <sup>®</sup> Kunststoffoberfläche
Rk	3.440 µm	2.475 µm
Rpk	3.607 µm	2.741 µm
Rvk	3.377 µm	0.733 µm
Wa	2.772 µm	6.157 µm
Wq	3.318 µm	8.119 µm
Wz (DIN)	14.214 µm	27.039 µm
Wmax	17.524 µm	41.765 µm
Wp	10.927 µm	29.644 µm
Wv	6.597 µm	12.122 µm
Wt	17.524 µm	41.766 µm
Wsk	0.334	1.266
Wku	2.491	4.516
Wk	9.991 µm	16.234 µm
Wpk	3.344 µm	15.702 µm

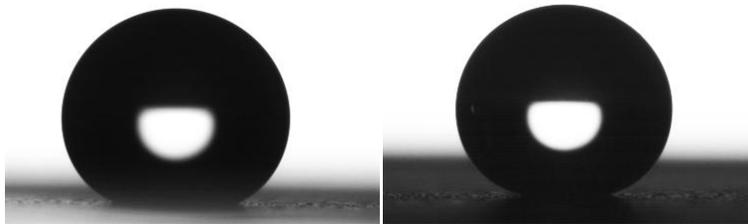
**Tab. 8 Berechnete Rauheits- und Welligkeitsparameter aus den 3D-Bilddaten**

Zur Charakterisierung von strukturierten Oberflächen werden häufig die Rauheitskenngrößen Ra (arithmetischer Mittenrauwert), Rq (quadratischer Mittenrauwert) und Rz (gemittelte Rautiefe) verwendet<sup>[156,157]</sup>. Diese sogenannten Amplitudenkenngrößen weisen für die Lotus-Effekt<sup>®</sup> Glasoberfläche deutlich höhere Werte auf, als für die Lotus-Effekt<sup>®</sup> Kunststoffoberfläche. So wurden auf der Glasoberfläche ein arithmetischer Mittenrauwert von 1,527 µm, ein quadratischer Mittenrauwert von 2.195 µm und eine gemittelte Rautiefe von 26,918 µm gemessen. Die Werte für Ra, Rq und Rz betragen auf der Kunststoffoberfläche 0,920 µm, 1,304 µm und 8,526 µm. Aufgrund der begrenzten Auflösung des Weißlichtprofilometers (laterale Auflösung von ca. 1 µm) ist eine Charakterisierung der Nanostrukturierungen jedoch im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie mit seiner hohen Tiefenschärfe und Auflösung nicht möglich.

### 5.1.3 Bestimmung des statischen Kontaktwinkels und des Abrollwinkels

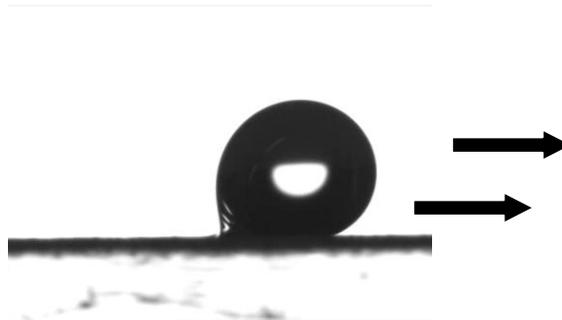
Als Maß zur Benetzbarkeit von Oberflächen kann der statische Kontaktwinkel herangezogen werden. Superhydrophobe Oberflächen zeichnen sich durch einen Kontaktwinkel von > 150° aus. Die Abbildung 49 zeigt die Kontur des Wassertropfens auf den verwendeten Lotus-Effekt<sup>®</sup> Glas- und Kunststoffmusteroberflächen. Sowohl die Glas- und Kunststoffoberfläche

weisen Kontaktwinkel auf, die größer als  $150^\circ$  sind. Für die Glasprobe wurde ein statischer Kontaktwinkel von  $156,1^\circ \pm 3,7^\circ$  gemessen. Die Unterschiede in den Rauigkeit- und Welligkeitsparameter der beiden unterschiedlichen Materialien bewirken für die Kunststoffoberfläche einen höheren statischen Kontaktwinkel von  $167,7^\circ \pm 1,5^\circ$ .



**Abb. 49** Tropfenprofile von  $5 \mu\text{l}$  Wassertropfen auf der Glas- (links) und Kunststoffoberfläche (rechts) mit Lotus-Effekt<sup>®</sup>

Auf der Lotus-Effekt<sup>®</sup> Kunststoffoberfläche wurde ein durchschnittlicher Abrollwinkel von  $9^\circ$  mit einer Standardabweichung von  $3,1^\circ$  gemessen. Die Lotus-Effekt<sup>®</sup> Glasoberflächen wiesen dagegen sehr unterschiedliche Abrollwinkel auf. So wurde auf der Glasoberfläche ein durchschnittlicher Abrollwinkel von  $50^\circ$  mit einer Standardabweichung von  $30,2^\circ$  gemessen (Abb. 50).



**Abb. 50** Bestimmung des Abrollwinkels auf der Lotus-Effekt<sup>®</sup> Glasoberfläche. Dargestellt ist ein Wassertropfen ( $5 \mu\text{l}$ ) kurz vor dem abrollen von der Oberfläche. Durch den „pinning“ Effekt bildet sich ein großer Rückschreitwinkel und dementsprechend eine große Kontaktwinkelhysterese aus.

Für die Bildung besonders ausgeprägter Rückschreitwinkel und einer entsprechend hohen Kontaktwinkelhysterese ist der sogenannte „pinning“-Effekt verantwortlich, bei dem aufgrund von Oberflächenrauigkeit oder chemischer Heterogenität der Oberfläche die Dreiphasenkontaktlinie des Tropfens festgehalten wird <sup>[56,67,80,158,159]</sup>. So konnte bei der Messung des Abrollwinkels häufig beobachtet werden, dass ein Tropfen sich zwar schon bei geringen Kippwinkeln bewegte, dann aber nach 1-2 mm auf der Oberfläche haften blieb. Auf der Lotus-Effekt<sup>®</sup> Glasoberfläche zeigen die gemessenen Abrollwinkel daher signifikante Differenzen. Infolge des „pinning“-Effekt sind deshalb manche Abrollwinkelwerte höher, als wenn die erste makroskopische beobachtbare Tropfenbewegung gemessen worden wären.

## 5.2 Bestimmung der Reinigungseffizienz

Für die Ermittlung der Reinigungseffizienz wurden verschiedene optische Methoden, wie die Fluoreszenz-Mikroskopie, UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie, sowie Helligkeitsmessungen angewandt. Um die Reinigungsleistung der Tenside auf den superhydrophoben Oberflächen beurteilen zu können, wurden die Oberflächen mit drei verschiedenen Arten Schmutz kontaminiert. Da die Entfernung hydrophober, fettiger Verschmutzungen von superhydrophoben Oberflächen besonders schwierig ist, wurden hierfür Pyren, der Farbstoff Nilrot und ein Standardschmutz (Nr.4) ausgewählt. Die Kontamination und Reinigung der superhydrophoben Oberflächen erfolgte, wie in den Kap. 4.3 und 4.4 beschrieben. Zur Demaskierung der superhydrophoben Oberflächen wurden Tenside ausgewählt, die sich bereits bei der Reinigung von Feinsteinzeugfliesen im Rahmen des BMBF-Projektes „Entwicklung neuer Tenside zur Enthftung von Kontaminationen auf nano- und mikrostrukturierten Oberflächen“ bewiesen haben. Ausgewählt wurde daher zunächst aus jeder Tensidklasse stellvertretend ein Tensid:

- TEGOTENS® DO (kationisch)
- TEGOTENS® EC 11 (nichtionisch)
- TEGOTENS® AM VSF (amphoter)
- REWOPOL® SB DO 75 (anionisch)

Bei einer Tensidkonzentration die der 10-fachen cmc entspricht zeigten Voruntersuchungen, eine gute Solubilisierung des Testschmutzes. Die folgenden Reinigungsversuche wurden daher, wenn nicht anders beschrieben, alle bei einer Tensidkonzentration von 10 x cmc durchgeführt.

### 5.2.1 Video-Kontrastverstärkungsmikroskopie

Erste qualitative Informationen zum Einfluss der verschiedenen Tensidklassen auf die Reinigungseffizienz der Lotus-Effekt® Oberflächen lieferte die Video-Kontrastverstärkungsmikroskopie. Hierfür wurden die mit Pyren kontaminierten superhydrophoben Musteroberflächen und die anschließend gereinigten Oberflächen unter dem Fluoreszenzmikroskop untersucht und mit einer Bildbearbeitungssoftware (Image J) die Gesamtfläche der Pyrenkristalle auf der Oberfläche bestimmt.

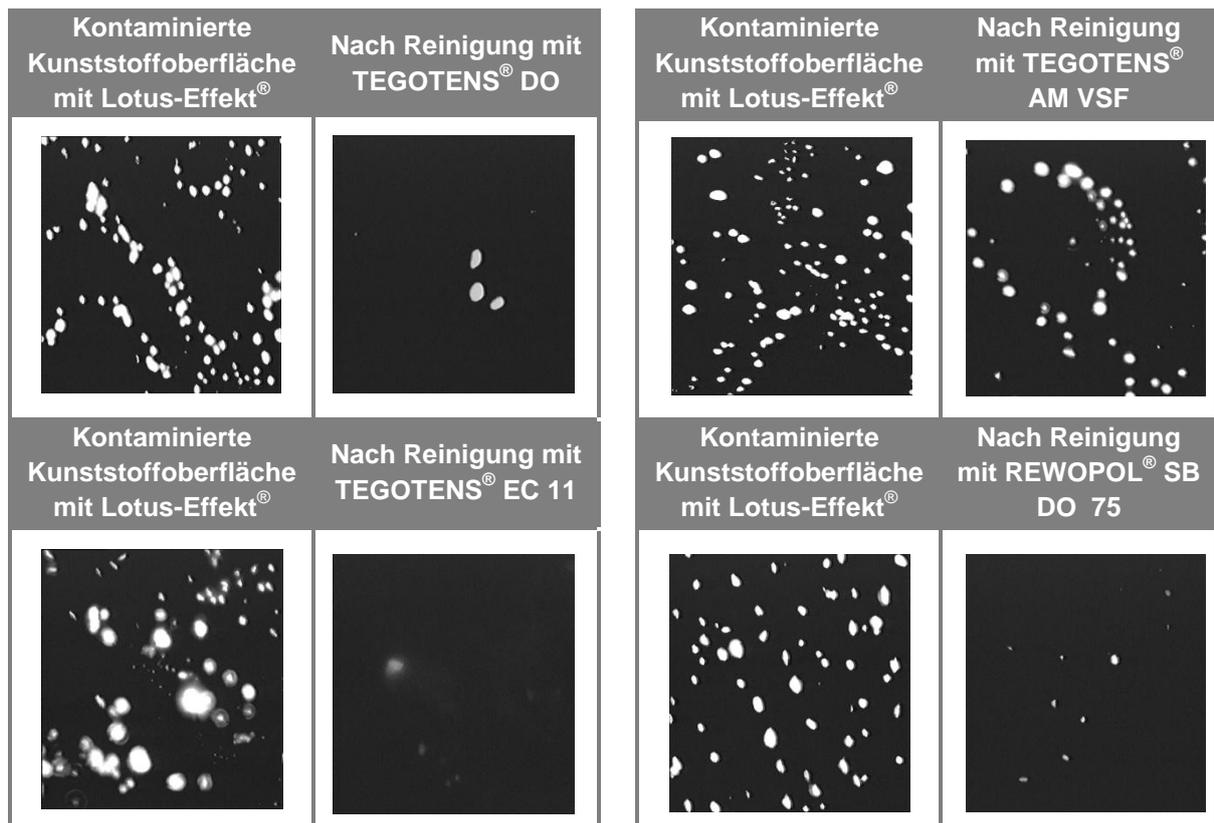


Abb. 51 Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen der mit Pyren kontaminierten Muster-Kunststoffoberfläche; Vergleich der Reinigungseffizienzen von TEGOTENS® DO, TEGOTENS® EC 11, REWOPOL® SB DO 75 und TEGOTENS® AM VSF, Anregung unter Verwendung eines Breitbandanregungsfilters ( $\lambda_{\text{Anr.}} = 330 - 385 \text{ nm}$ ) und eines Sperrfilters ( $\lambda_{\text{Sperr.}} = 420 \text{ nm}$ ).

Abbildung 51 zeigt Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen der Pyrenkristalle auf der superhydrophoben Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche. Die ermittelten Reinigungseffizienzen der Tenside auf der Lotus-Effekt® Kunststoff- und Glasoberfläche sind in Tabelle 9 dargestellt.

	Kunststoffoberfläche mit Lotus-Effekt®		Glasoberfläche mit Lotus-Effekt®
	Tauchverfahren	Sprayverfahren	Sprayverfahren
TEGOTENS® DO	100	100	98
TEGOTENS® EC 11	91	100	99
REWOPOL® SB DO 75	77	100	93
TEGOTENS® AM VSF	54	42	33

Tab. 9 Reinigungseffizienz auf der Kunststoffmusteroberfläche in Abhängigkeit der Reinigungstechnik [in %]. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier untersuchten Oberflächen.

Im Rahmen der durchgeführten Experimente zeigte sich, dass diese Methode der Fluoreszenzmikroskopie sehr vom Kontrast anhängig ist, was zu einer Beeinflussung der ermittelten Graustufen und somit der Bestimmung der Reinigungseffizienz führte. Eine

exakte quantitative Bestimmung des entfernten Schmutzes ist deshalb kaum möglich. Es zeigte sich jedoch deutlich, dass das amphotere Tensid TEGOTENS® AM VSF im Gegensatz zu den anderen Tensiden kaum in der Lage ist die mit Pyren kontaminierten Lotus-Effekt® Oberflächen zu reinigen. So bleiben bis zu 67 % der Pyrenkristalle nach der Reinigung auf der Oberfläche haften.

### 5.2.2 Fluoreszenzspektroskopie

Für die Untersuchung der Demaskierungseigenschaften der Tenside mit der Fluoreszenz-Spektroskopie wurden die Lotus-Effekt® Glas- und Kunststoffoberflächen mit Pyren bzw. Nilrot wie in Kap.4.3 beschrieben kontaminiert. Die Reinigung der Lotus-Effekt® Oberflächen erfolgte durch Besprühen der Oberflächen mit der Tensidlösung, bzw. durch Eintauchen der Oberflächen in die Tensidlösung. Die Tensidlösung mit der darin enthaltenen Menge an abgewaschenen Schmutz (Pyren, bzw. Nilrot) wurde anschließend mit der Floreszenz-Spektroskopie untersucht. Je größer hierbei die Fluoreszenz-Intensität im Spektrum, desto mehr Pyren, bzw. Nilrot konnte durch die Tenside von den Lotus-Effekt® Oberflächen entfernt werden.

#### 5.2.2.1 *Pyren*

Abbildung 52 zeigt die Fluoreszenz-Intensität von Pyren in Abhängigkeit der verwendeten Tensidlösung, der Reinigungsmethode und der verwendeten Lotus-Effekt® Oberfläche. Dargestellt ist die charakteristische Feinstruktur des Pyren-Emissionsspektrums mit seinen fünf gut aufgelösten Schwingungsbanden zwischen 370 und 400 nm.

Die Fluoreszenz-Intensität des Emissionsspektrums von Pyren in TEGOTENS® DO ist für die Lotus-Effekt® Glasoberfläche am größten, d.h. das kationische Tensid TEGOTENS® DO konnte Pyren als Testschmutz effektiver von der Glasoberfläche entfernen als von der Kunststoffoberfläche. Das nichtionische Tensid TEGOTENS® EC 11 säubert ebenfalls die Glasoberfläche besser. Das Emissionsspektrum von Pyren in REWOPOL® SB DO 75 (anionisch) zeigt dagegen eine höhere Intensität und damit größere Reinigungseffizienz auf der Kunststoffoberfläche. Ein Vergleich der Intensität in Abhängigkeit der verwendeten Reinigungsmethode zeigt, dass für das Tauchverfahren eine größere Reinigungseffizienz erzielt wurde als für das Sprayverfahren

Die Reinigungsleistung von TEGOTENS® AM VSF war dagegen so gering, dass kein Pyren detektiert werden konnte.

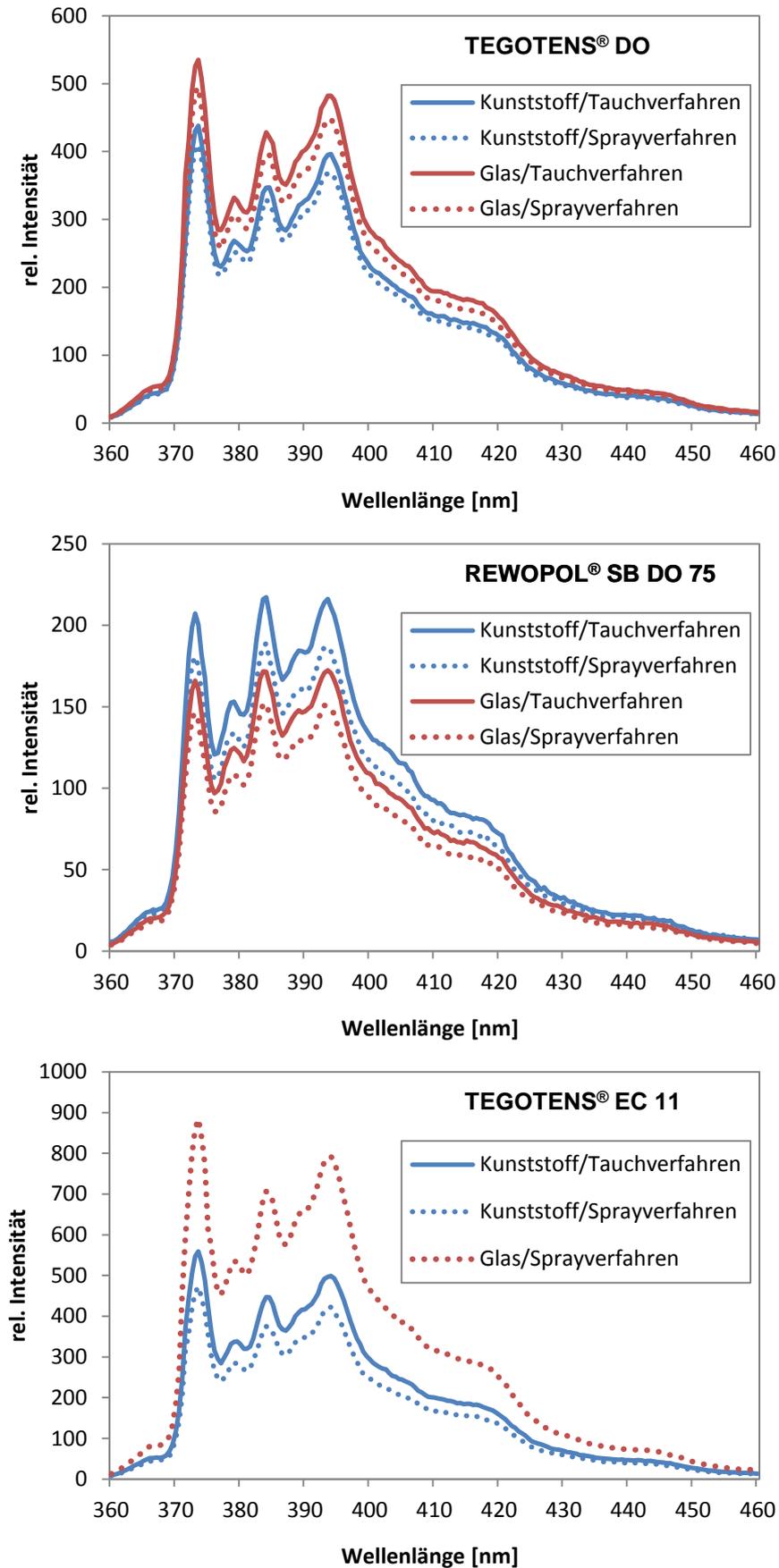
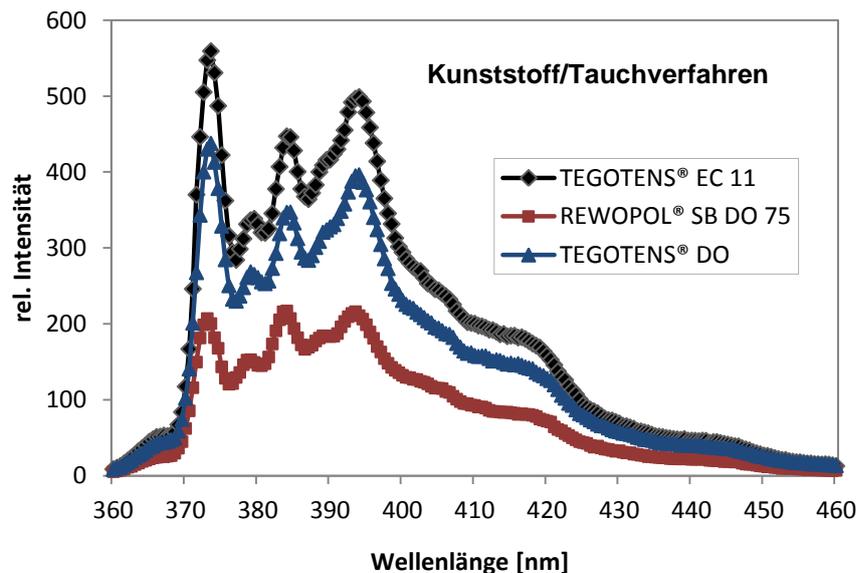


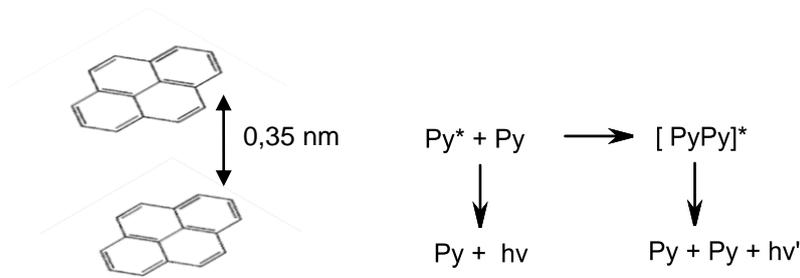
Abb. 52 Fluoreszenzspektren von Pyren; Vergleich der Intensität in Abhängigkeit des verwendeten Tensids, der Reinigungsmethode und der Oberfläche

Abbildung 53 zeigt das Fluoreszenzspektrum von Pyren in Abhängigkeit der verwendeten Tensidlösungen am Beispiel der durch das Tauchverfahren gereinigten Kunststoff Lotus-Effekt® Oberfläche. Unabhängig von der Oberfläche und der Reinigungsmethode weist das nichtionische Tensid Tegotens EC 11 die größte Reinigungseffizienz auf. Die Intensitäten der Peaks für die Tenside REWOPOL® SB DO 75 und TEGOTENS® DO sind deutlich geringer. Das anionische Tensid REWOPOL® SB DO 75 und das kationische Tensid TEGOTENS® DO konnten demnach weniger Pyren von den Oberflächen entfernen.



**Abb. 53** Fluoreszenzspektrum von Pyren in Abhängigkeit der verwendeten Tenside TEGOTENS® EC 11, REWOPOL® SB DO 75 und TEGOTENS® DO. Die Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen wurden zuvor durch das Tauchverfahren gereinigt.

Pyren neigt, wie viele andere Chromophore auch, zur Bildung von Excimeren („excited dimer“) <sup>[160,161]</sup>. Die Excimerfluoreszenz bewirkt eine Abnahme der Intensität der Monomerfluoreszenz, bzw. überlagert diese, was eine Auswertung der Fluoreszenzspektren erschwert. Neben der charakteristischen Feinstruktur bestehend aus den fünf Schwingungsbanden zeigen die Fluoreszenzspektren des Pyren daher eine zusätzliche Emissions-Bande der Excimeren bei höherer Wellenlänge auf (450-500 nm). Die Bildung der Pyren-Excimere (PyPy)\* erfolgt durch Wechselwirkung zwischen einem angeregten Pyrenmonomer (Py\*) und einem Pyrenmolekül im Grundzustand (Py) und zwar in der sogenannten „face to face“ oder „sandwich“ Anordnung (Abb. 54) <sup>[162,163]</sup>.



**Abb. 54 Sandwich-Struktur der Pyren-Eximere und Fluoreszenzschema der Monomer- und Eximerfluoreszenz nach Förster** <sup>[160]</sup>

Die Excimerbildung hängt nicht nur von einer hohen Pyrenkonzentration, sondern auch von dem Diffusionskoeffizienten von Pyren und der Viskosität des Lösungsmittels ab <sup>[161]</sup>. Zudem werden die relativen Intensitäten der fünf Schwingungsbanden aufgrund des „Ham-Effekts“ stark von der Polarität des umgebenden Lösungsmittels beeinflusst <sup>[153,164]</sup>. Während der Übergang bei  $\lambda = 383$  nm (Peak III) nahezu unbeeinflusst bleibt, verstärken polare Lösungsmittel die Intensität des Pyren bei  $\lambda = 373$  nm (Peak I) <sup>[151]</sup>. Aufgrund des „Ham-Effekts“ und der Excimerbildung des Pyrens war daher nur eine qualitative Bestimmung der Reinigungsleistung möglich.

#### 5.2.2.2 Nilrot

Abbildung 55 zeigt die Emissionsspektren von Nilrot mit seinem Maximum bei ca. 636 nm in Abhängigkeit der verwendeten Tensidlösung, der Reinigungsmethode und der verwendeten Lotus-Effekt® Oberfläche.

Wie schon im Fall von Pyren als Testschmutz, so konnten auch die mit Nilrot kontaminierten Oberflächen nur unzureichend durch das amphotere Tensid TEGOTENS® AM VSF gereinigt werden. Die abgewaschene Menge an Nilrot war zu gering, um Nilrot mit der Methode der Fluoreszenzspektroskopie nachweisen zu können.

Eine Abhängigkeit der Reinigungsleistung von der Oberfläche, wie im Fall des Pyrens, wurde nicht beobachtet. Die Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche ließ sich hier von allen Tensiden besser säubern als die Lotus-Effekt® Glasoberfläche. Das Fluoreszenzspektrum von TEGOTENS® EC 11 weist jedoch für die durch das Sprayverfahren gereinigten Kunststoff- und Glasoberfläche nahezu gleich hohe Intensitäten auf. Auch REWOPOL® SB DO 75 zeigt für die Systeme Kunststoffoberfläche/Sprayverfahren und Kunststoffoberfläche/Tauchverfahren keine signifikanten Unterschiede in der Fluoreszenzintensität. Auf den Glasoberflächen die im Tauchverfahren gereinigt wurden zeigen alle Tenside die geringste Reinigungseffizienz. Die Fluoreszenzintensität fällt hier im Vergleich zu den anderen Systemen deutlich ab. Insgesamt zeigt sich zudem, dass das Sprayverfahren eine größere Menge Nilrot von der Oberfläche entfernen kann als das Eintauchen der Oberflächen in die Tensidlösung.

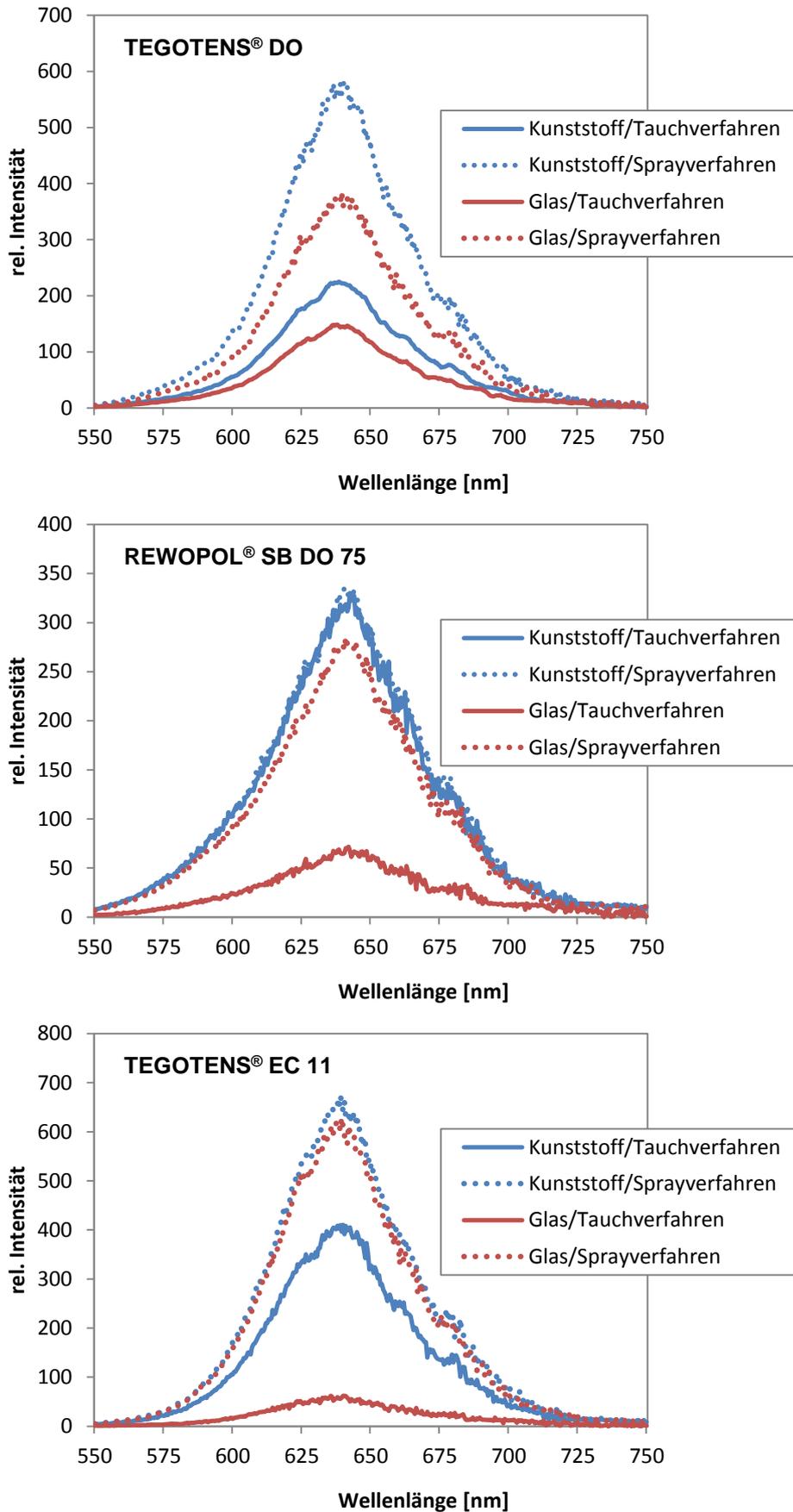
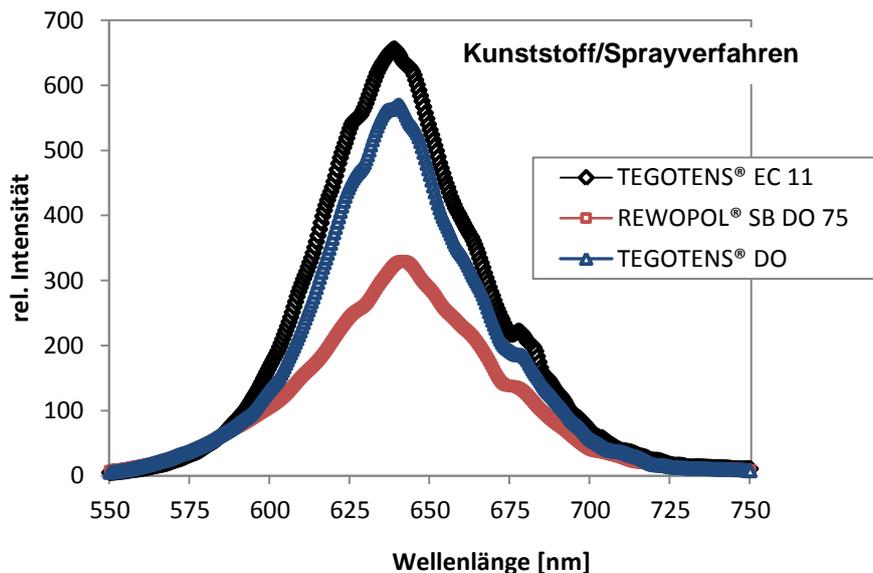


Abb. 55 Fluoreszenzspektrum von Nilrot; Vergleich der Intensität in Abhängigkeit des verwendeten Tensids, der Reinigungsmethode und der Oberfläche

Abbildung 56 zeigt das Fluoreszenzspektrum von Nilrot in Abhängigkeit der verwendeten Tensidlösungen am Beispiel der durch das Sprayverfahren gereinigten Kunststoff Lotus-Effekt® Oberfläche. Unabhängig von der Oberfläche und der Reinigungsmethode weist das Tensid TEGOTENS® EC 11 die größte Reinigungseffizienz auf. Die Intensitäten der Peaks für die Tenside REWOPOL® SB DO 75 und TEGOTENS® DO sind deutlich geringer. Lediglich für das System Glasoberfläche/Tauchverfahren konnten TEGOTENS® EC 11 weniger Nilrot von der superhydrophoben Oberfläche entfernen.



**Abb. 56** Fluoreszenzspektrum von Nilrot in Abhängigkeit der verwendeten Tenside TEGOTENS® EC 11, REWOPOL® SB DO 75 und TEGOTENS® DO. Die Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen wurden zuvor durch das Sprayverfahren gereinigt.

### 5.2.3 UV/VIS-Spektroskopie

#### 5.2.3.1 Nilrot

Abbildung 57 zeigt Absorptionsspektren von Nilrot mit seinem Maximum bei 556 nm in Abhängigkeit der verwendeten Tensidlösung, der Reinigungsmethode und der verwendeten Lotus-Effekt® Oberfläche. Unabhängig von der Tensidlösung, weisen die im Sprayverfahren gereinigten Kunststoffoberflächen die höchsten Absorptionen auf, d.h. das Nilrot konnte hier besonders gut von der Oberfläche entfernt werden. Im Vergleich dazu fällt die Fluoreszenzintensität für die Systeme Kunststoff/Tauchverfahren, Glas/Tauchverfahren und Glas/Sprühverfahren deutlich ab. Auf den Glasoberflächen die im Tauchverfahren gereinigt wurden zeigten alle Tenside die geringste Reinigungseffizienz.

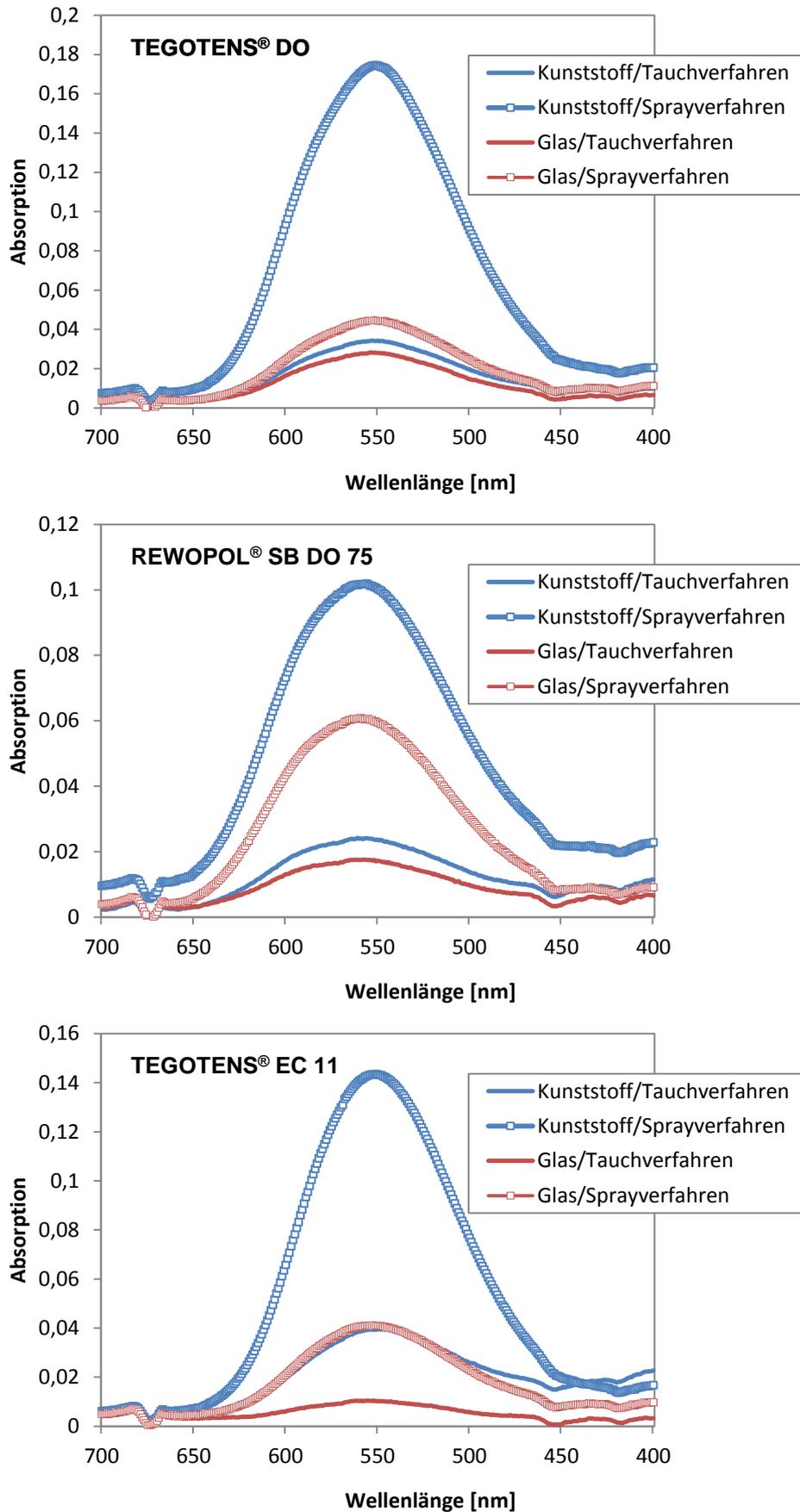
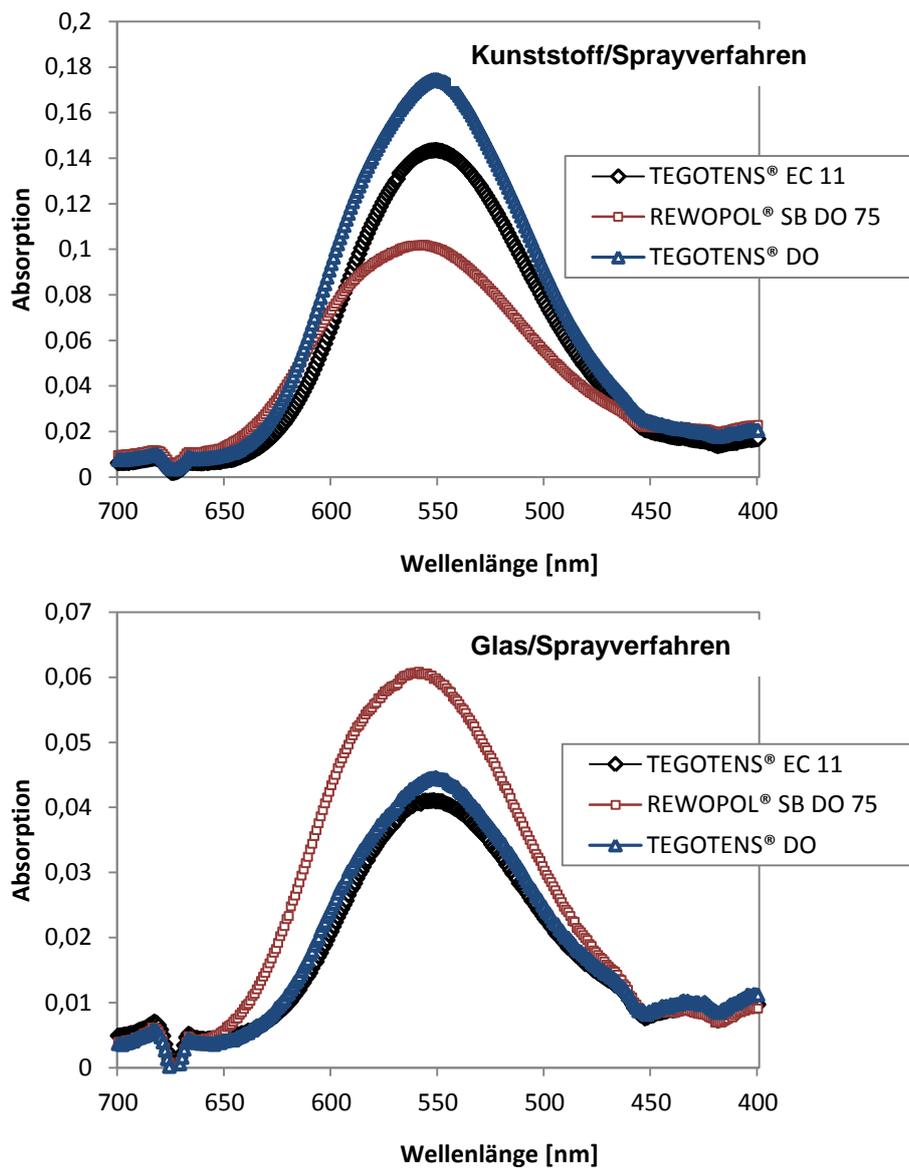


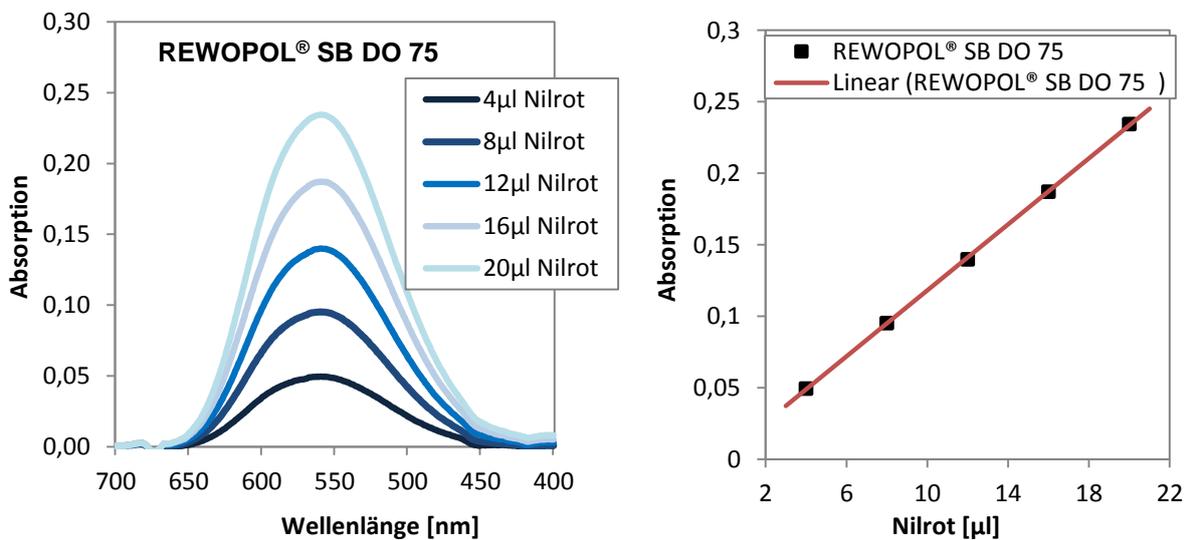
Abb. 57 UV/VIS Absorptionsspektrum von Nilrot, Vergleich der Intensität in Abhängigkeit des verwendeten Tensids, der Reinigungsmethode und der Oberfläche

Wie auch im Fall der Fluoreszenzspektroskopie konnte die Reinigungsleistung von TEGOTENS® AM VSF mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Das amphotere Tensid konnte zu wenig Testschmutz von der Lotus-Effekt® Oberfläche entfernen, um diesen mit UV/VIS-Spektroskopie detektieren zu können. Ein Vergleich der Glas- und der Kunststoffoberfläche miteinander zeigt, dass das kationische TEGOTENS® DO und das nichtionische Tensid TEGOTENS® EC 11 die Kunststoffoberfläche effektiver säubern, während das anionische REWOPOL® SB DO 75 eine höhere Reinigungseffizienz auf der Glasoberfläche aufweist (Abb. 58).



**Abb. 58 UV/VIS-Absorptionsspektren von Nilrot, Vergleich der beiden Lotus-Effekt® Oberflächen**

Zur quantitativen Bestimmung der Reinigungseffizienz der Tenside auf den Lotus-Effekt® Oberflächen wurden für jedes Tensid Eichmessungen durchgeführt. Hierfür wurden UV/VIS-Absorptionsspektren der einzelnen Tenside mit zunehmender Konzentration an Nilrot aufgenommen. Durch Auftragung der Absorption gegen die zugesetzte Menge an Nilrot erhielt man eine Eichgrade, mittels derer die Menge an Nilrot, die durch den Reinigungsprozess von den Oberflächen entfernt werden konnte bestimmt wurde (Abb.59).



**Abb. 59: UV/VIS-Spektren der REWOPOL® SB DO 75 Lösung mit zunehmender Konzentration an Nilrot und der dazugehörigen Eichgrade von REWOPOL® SB DO 75**

Die aus der Eichgrade resultierenden Ergebnisse sind in Tabelle 10 dargestellt. Es zeigen sich deutliche Unterschiede in der entfernten Schmutzmenge zwischen den einzelnen Tensiden, zwischen den Reinigungsmethoden und den beiden Lotus-Effekt® Oberflächen. Die mit Nilrot kontaminierten Kunststoffoberflächen ließen sich von allen Tensiden besser säubern als die Glasoberfläche. Die größte Menge Nilrot wurde durch das Sprayverfahren mit TEGOTENS® DO und TEGOTENS® EC 11 von der Kunststoffoberfläche abgewaschen. Dies bestätigt die Reinigungsergebnisse, die mittels Fluoreszenzspektroskopie erhalten wurden. Das kationische Tensid konnte 69 %, das nichtionische Tensid 59 % des Nilrots von der strukturierten Kunststoffoberfläche entfernen. Auf der Glasoberfläche wurde maximal 25 % des Nilrots durch das Sprayverfahren abgewaschen. Trotz größerer Einwirkzeit fällt aufgrund der fehlenden Mechanik die Reinigungsleistung des Tauchverfahrens deutlich geringer aus. Auf der Kunststoffoberfläche wurde je nach verwendeter Tensidlösung 9 – 16 %, auf der Glasoberfläche 4 - 10 % des Testschmutzes entfernt. Insgesamt zeigen sich das kationische Tensid TEGOTENS® DO und das nichtionische Tensid TEGOTENS® EC 11 am effektivsten.

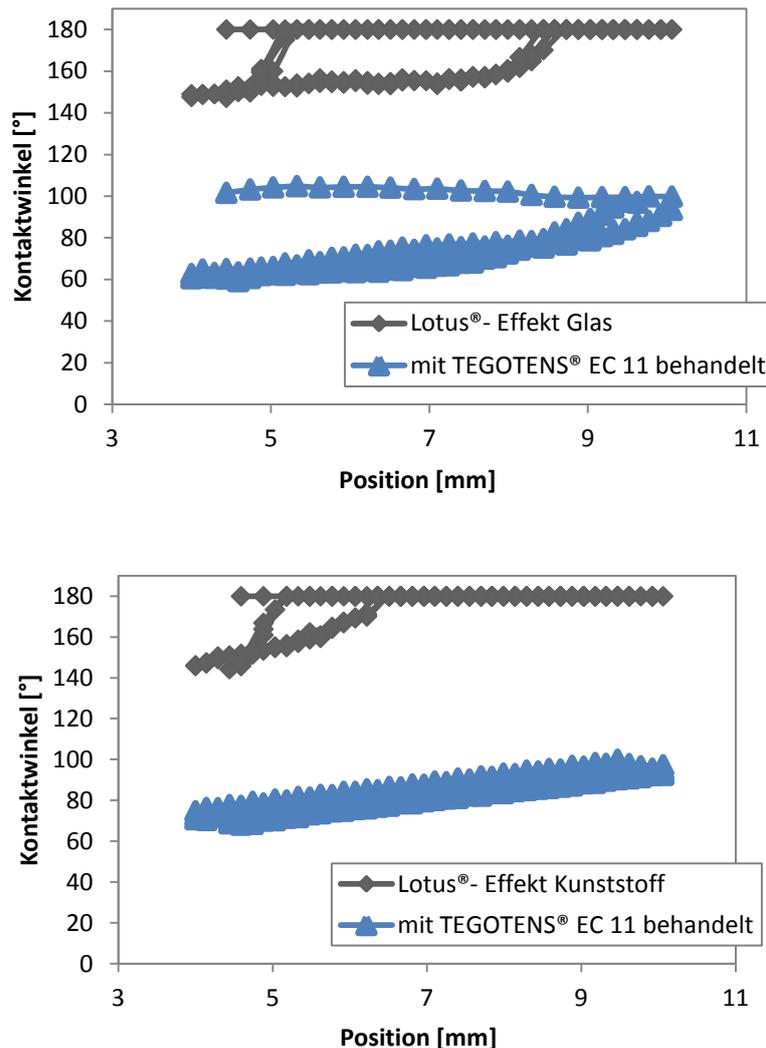
Tensid	Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche		Lotus-Effekt® Glasoberfläche	
	Tauchverfahren	Sprayverfahren	Tauchverfahren	Sprayverfahren
	TEGOTENS® DO	13	69	10
TEGOTENS® EC 11	16	59	4	17
REWOPOL® SB DO 75	9	43	6	25

**Tab. 10 Reinigungseffizienz der Tenside TEGOTENS® DO, TEGOTENS® EC 11 und REWOPOL® SB DO 75 auf Nilrot-kontaminierten Lotus-Effekt® Oberflächen (in %).**

#### 5.2.4 Funktionalität der superhydrophoben Oberflächen nach Tensidadsorption

Um Verschmutzungen von den Lotus-Effekt® Oberflächen effizient entfernen zu können muss die Reinigungslösung gute Benetzungseigenschaften aufweisen. Damit nach der Reinigung die Selbstreinigungseigenschaften der superhydrophoben Oberfläche erhalten bleiben, muss sich die adsorbierte Tensidschicht zudem wieder leicht abwaschen lassen ohne dass die Oberfläche dabei zerstört wird. Der Einfluss der Adsorption von Tensiden auf das Benetzungsverhalten und damit auf die Selbstreinigung von superhydrophoben Oberflächen wurde durch Messung der Fort- und Rückschreitwinkel untersucht. Die Ermittlung der dynamischen Kontaktwinkel basiert auf der Wilhelmy-Methode (Kap. 4.2.6). Um zu überprüfen inwieweit sich der Kontaktwinkel nach Benetzung mit den Tensiden ändert, wurden die Lotus-Effekt® Oberflächen für 15 min in die verschiedenen Tensidlösungen eingetaucht und getrocknet. Anschließend wurden die dynamischen Kontaktwinkel erneut gemessen.

Abbildung 60 zeigt die dynamischen Kontaktwinkel von Wasser gegen die Eintauchtiefe der Lotus-Effekt® Oberflächen vor und nach Behandlung mit TEGOTENS® EC 11. Das Eintauchen der superhydrophoben Oberflächen in die nichtionische Tensidlösung hat einen signifikanten Einfluss auf den Kontaktwinkel. Nach der Behandlung mit den Tensiden sinken die Kontaktwinkel deutlich, d.h. die Oberfläche ist wesentlich hydrophiler und damit benetzbarer geworden.

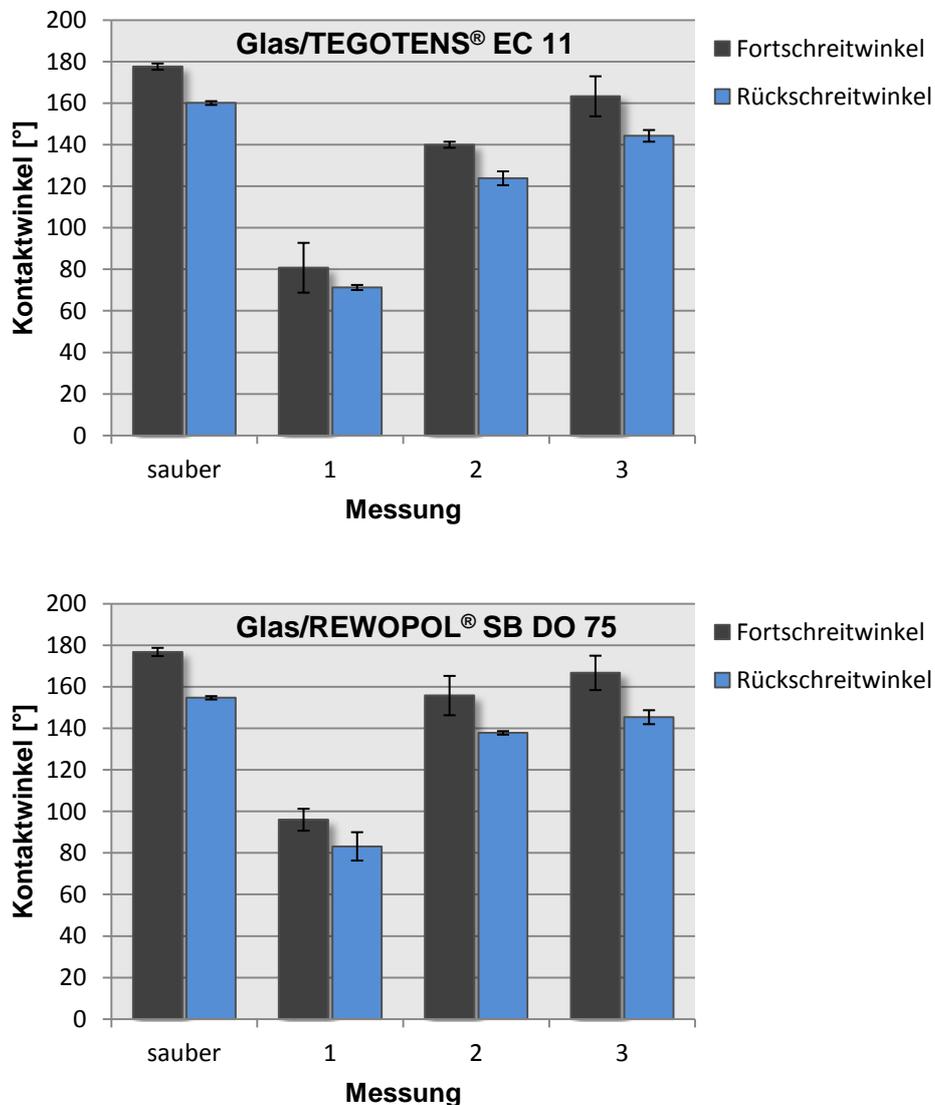


**Abb. 60** Hysteresekurve der tensiometrischen Messungen mit der Wilhelmy- Waage Dargestellt sind die Fort- und Rückschreitwinkel von Wasser auf den sauberen Lotus-Effekt® Glas- und Kunststoffoberflächen und nach Behandlung mit TEGOTENS® EC 11 gegen die Eintauchtiefe.

Inwiefern sich die adsorbierten Tensidschichten wieder leicht von den Lotus®-Effekt Oberflächen entfernen lassen wurde durch weitere dynamische Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Hierfür wurden ebenfalls pro Messung fünf Zyklen gefahren, in denen die Oberflächen schrittweise in das Wasser eingetaucht und herausgezogen wurden damit sich die Tensidschicht dabei abwäscht. Bei jeder Position werden die Fort- und Rückschreitwinkel bestimmt. Die Mittelwerte der Fort- und Rückschreitwinkel aus den fünf Zyklen mit den Standardabweichungen sind für die Tenside TEGOTENS® EC 11, REWOPOL® SB DO 75 und TEGOTENS® DO in den Abb. 61 - Abb. 63 dargestellt.

Auf den sauberen Lotus-Effekt® Glasoberflächen wurde ein durchschnittlicher Fortschreitwinkel von 177° und ein Rückschreitwinkel von 156° gemessen. Die Kontaktwinkelhysterese der superhydrophoben Oberfläche beträgt 21° und liegt damit

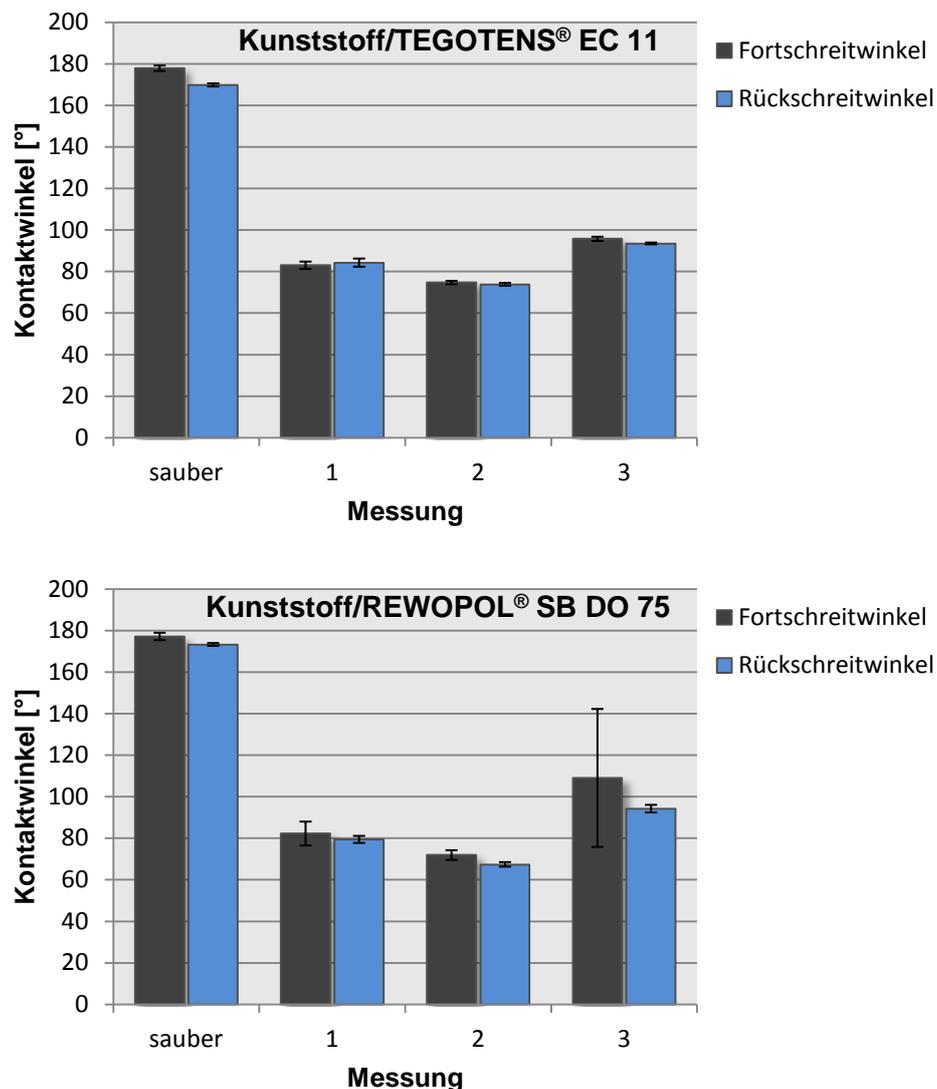
deutlich über den in der Literatur zu finden Werten von selbstreinigenden Oberflächen von  $\Delta\theta < 10^\circ$  [88,89,90,91]. Dies lässt vermuten, dass sich die Glasoberfläche im Wenzel-Zustand befindet. Mögliche weitere Gründe für die hohe Kontaktwinkelhysterese könnten zudem leichte Kratzer oder Verschmutzungen auf der Oberfläche sein.



**Abb. 61** Messung des dynamischen Kontaktwinkels von Wasser auf der Lotus-Effekt® Glasoberfläche. Die Oberflächen wurden in TEGOTENS® EC 11, bzw. REWOPOL® SB DO 75 eingetaucht und getrocknet. Zur Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels wurden pro Messung 5 Zyklen gefahren, in denen die Oberflächen schrittweise in das Wasser eingetaucht und herausgezogen wurden. Bei jeder Position wurden die Fort- und Rückschreitwinkel bestimmt. Dargestellt sind die Mittelwerte von den 5 Zyklen mit der Standardabweichung.

Das Eintauchen der superhydrophoben Glasoberflächen in die verschiedenen Tensidlösungen bewirkt eine deutliche Änderung des Benetzungsverhaltens. Das nichtionische Tensid TEGOTENS® EC 11 setzt den Fortschreitwinkel auf durchschnittlich  $81^\circ$  und den Rückschreitwinkel auf  $71^\circ$  herab (Abb. 61 Messung 1). Nach Behandlung mit dem anionischen Tensid REWOPOL® SB DO 75 sinken die dynamischen Kontaktwinkel von

Wasser auf der Glasoberfläche ebenfalls ( $\theta_{adv} = 96^\circ$  und  $\theta_{rec} = 83^\circ$ ). Beide Tensidschichten lassen sich aber wieder leicht von der Lotus-Effekt® Glasoberfläche entfernen, so dass die Funktionalität der Oberfläche wieder hergestellt werden kann. Bereits nach der dritten Messung wird durch das mehrmalige Eintauchen der Oberfläche in das Wasser die adsorbierte Tensidschicht abgewaschen und der superhydrophobe Zustand der Glasoberfläche wieder erreicht.



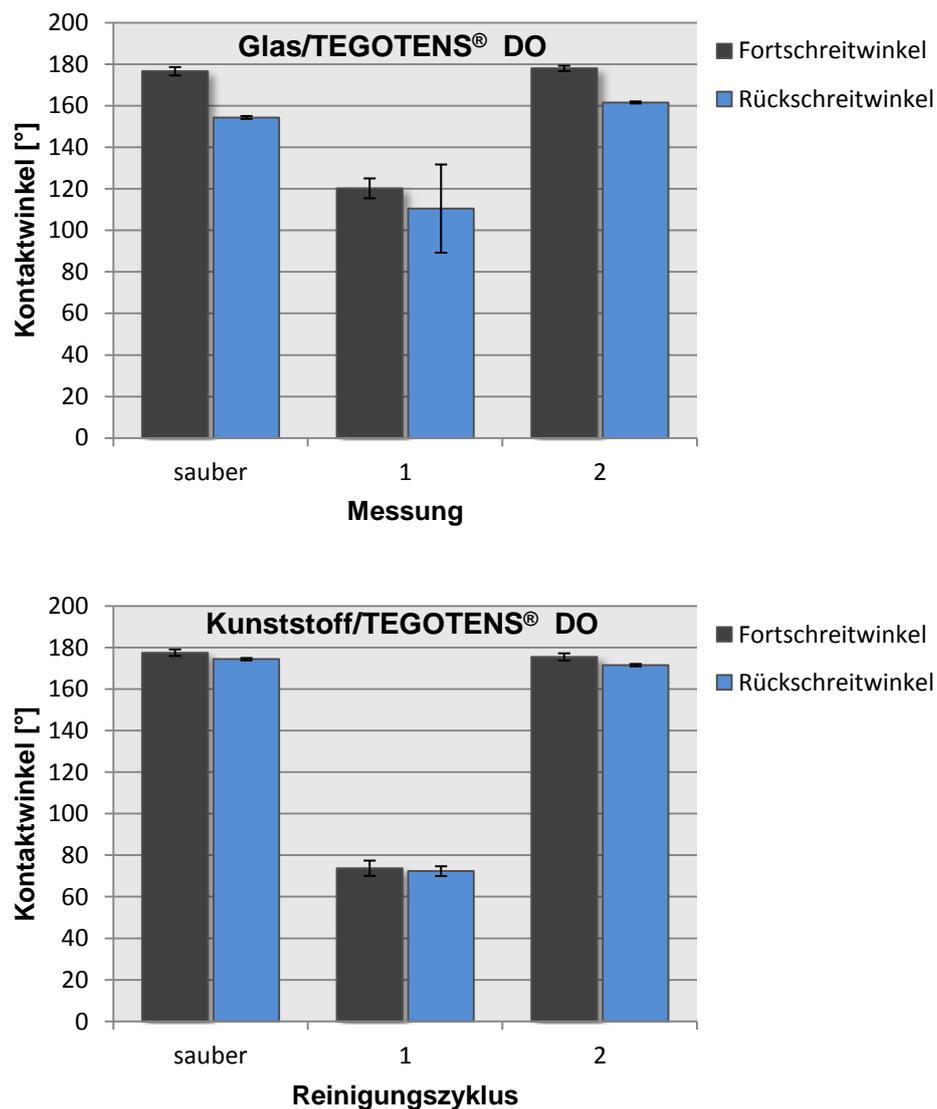
**Abb. 62** Messung des dynamischen Kontaktwinkels von Wasser auf der Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche. Die Oberflächen wurden in TEGOTENS® EC 11, bzw. REWOPOL® SB DO 75 eingetaucht und getrocknet. Zur Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels wurden pro Messung 5 Zyklen gefahren, in denen die Oberflächen schrittweise in das Wasser eingetaucht und herausgezogen wurden. Bei jeder Position wurden die Fort- und Rückschreitwinkel bestimmt. Dargestellt sind die Mittelwerte von den 5 Zyklen mit der Standardabweichung.

Auf der Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche beobachtet man dagegen etwas hartnäckigere Adsorptionsschichten, die sich schlechter abwaschen lassen (Abb. 62). Eine Behandlung der Kunststoffoberflächen mit den Tensiden TEGOTENS® EC 11, bzw. REWOPOL® SB DO 75 bewirkt eine Abnahme der dynamischen Kontaktwinkel von  $\theta_{adv} = 177^\circ$ ,  $\theta_{rec} = 172^\circ$  auf ca.

## 5 | Ergebnisse und Diskussion

$\theta_{adv} = 83^\circ$  und  $\theta_{rec} = 82^\circ$ . Nach drei Messungen steigen die Fort- und Rückschreitwinkel zwar, d.h. die Kunststoffoberfläche wird hydrophober, jedoch liegen die dynamischen Kontaktwinkel noch deutlich  $< 150^\circ$ . Die Kontaktwinkelhysterese beträgt  $\Delta\theta = 5^\circ$ , was ein typischer Wert für superhydrophobe Oberflächen mit Selbstreinigungseigenschaften ist.

Das kationische Tensid TEGOTENS<sup>®</sup> DO lässt sich dagegen auf beiden Lotus-Effekt<sup>®</sup> Oberflächen gut entfernen. So werden bereits nach der 3. Messung Kontaktwinkel wie auf der sauberen, unbehandelten Probe gemessen (Abb. 63).



**Abb. 63** Messung des dynamischen Kontaktwinkels von Wasser auf den Lotus-Effekt<sup>®</sup> Oberflächen. Die Oberflächen wurden in TEGOTENS<sup>®</sup> DO eingetaucht und getrocknet. Zur Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels wurden pro Messung 5 Zyklen gefahren, in denen die Oberflächen schrittweise in das Wasser eingetaucht und herausgezogen wurden. Bei jeder Position wurden die Fort- und Rückschreitwinkel bestimmt. Dargestellt sind die Mittelwerte von den 5 Zyklen mit der Standardabweichung.

Mohammadi et al. <sup>[165]</sup> und Ferrari et al. <sup>[166]</sup> untersuchten das Benetzungsverhalten verschiedener Tenside auf superhydrophoben Oberflächen in Abhängigkeit ihrer

Tensidkonzentration. Sie beobachteten, dass mit steigender Tensidkonzentration der dynamische Kontaktwinkel abnimmt, die Oberfläche aber trotzdem sehr hydrophob bleibt. Eine Ausnahme bildete das nicht-ionische Tensid vom Typ n-decanoyl-n-methylglucamid mit Kontaktwinkeln  $< 90^\circ$ . Als mögliche Ursache sieht Mohammadi die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Tenside mit der Oberfläche bedingt durch ihre unterschiedliche Tensidstruktur. So kann die Adsorption der Tenside an die Oberfläche ein Eindringen der Tensidlösung in die Poren der Oberflächenstrukturierung verhindern. Geringe Wechselwirkungen des nicht-ionischen Tensids mit der Oberfläche bewirken dagegen, dass die Tensidlösung teilweise in die Oberflächenstrukturierungen eindringen kann, so dass Kontaktwinkel von ca.  $60^\circ$  erreicht werden. Ferrari beobachtete zudem eine starke Abhängigkeit der Kontaktwinkel und der Hysterese von den elektrischen Eigenschaften der Tenside. In der Abwesenheit von Salzen (NaCl) bewirkt die Adsorption von ionischen Tensiden an den superhydrophoben Oberflächen die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht. Eine weitere Adsorption der Tenside an die Oberfläche wird dadurch gehemmt. Bei Anwesenheit von NaCl werden die Ladungen dagegen abgeschirmt und eine Ausbildung der diffusen Doppelschicht verhindert. Dies begünstigt wiederum ein Eindringen der Flüssigkeit in die Täler der Oberflächenstrukturierungen und damit einen Wechsel von Cassie in den Wenzel-Zustand.

Chang et al. <sup>[167]</sup> beobachtete eine Abhängigkeit des Benetzungsverhaltens von dem Verzweigungsgrad der hydrophoben Tensidketten. So wurde für Tenside mit linearen Alkylketten zunächst ein Abfallen des Kontaktwinkels mit steigender Tensidkonzentration gemessen. Bei einer Konzentration größer der cmc zeigten sich die Kontaktwinkel unabhängig von der Tensidkonzentration. Für Tenside mit verzweigten Ketten (Triton X-100, Polyethylenglycol-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-ether) oder dem ionischen Tensid AOT, Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat) wurde dagegen ein kontinuierliches Absinken der Kontaktwinkel bis hin zur Superhydrophilie beobachtet.

### 5.3 Standardschmutz 4

Abbildung 64 zeigt die mit dem pulverförmigen Standardschmutz kontaminierten Lotus-Effekt® Oberflächen in Abhängigkeit der Kontaminierungsmethode. Die Kontaminierung der Oberflächen in der Kontaminationskammer erfolgte sehr ungleichmäßig. Insgesamt konnte durch dieses Verfahren nur wenig Testschmutz auf die Oberfläche aufgebracht werden. Daher wurde im Folgenden der Standardschmutz mit Ethanol „verdünnt“ und mit einem Spatel vorsichtig der dickflüssige Testschmutz auf die Lotus-Effekt® Oberflächen aufgetragen.



**Abb. 64 Mit Standardschmutz kontaminierte Oberflächen: a) Kontaminierung des pulverförmigen Standardschmutzes erfolgte in der Kontaminationskammer nach <sup>[144]</sup>, b) Applikation des Testschmutzes durch verdünnen mit Ethanol und vorsichtiges Verstreichen mit einem Spatel**

Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Fluoreszenzfarbstoffen Nilrot und Pyren lässt sich für den Standardschmutz die Reinigungseffizienz der Tenside nicht durch UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie bestimmen. Um quantitative Aussagen über die Reinigungsleistung treffen zu können wurde zunächst versucht die abgewaschene Menge an Schmutz gravimetrisch zu bestimmen. Von 0,1g aufgetragenem Schmutz bleiben nach der Reinigung bei jedem Tensid nur ca. 0,0003 g auf den Oberflächen haften. Eine Unterscheidung der Reinigungseffizienz der Tenside untereinander ist durch eine gravimetrische Bestimmung nicht möglich. Daher wurde der Verschmutzungsgrad der Lotus-Effekt® Oberflächen optisch über Helligkeitsmessungen bestimmt. Hierfür wurden Bilder der verschmutzten und gereinigten superhydrophoben Oberflächen aufgenommen und über einen Graustufenschwellenwert in monochrome Bilder umgewandelt. Durch Auszählen der schwarzen Pixel (Kontamination) mittels Bildverarbeitungssoftware konnte so der Reinigungsgrad bestimmt werden (Abb. 44).

In Tabelle 11 sind die Reinigungsergebnisse der im Tauch- und Sprayverfahren gereinigten Lotus®-Effekt Oberflächen für die Tenside TEGOTENS® DO, TEGOTENS® EC 11 und REWOPOL® SB DO 75 dargestellt. Mit einer Reinigungseffizienz von 94 % (Glas), bzw. 100 % (Kunststoff) entfernt das anionische Tensid REWOPOL® SB DO 75 den Standardschmutz am effektivsten von den superhydrophoben Oberflächen. Die Kunststoffoberfläche lässt sich von allen drei Tensidlösungen besser reinigen als die Glasoberfläche. Bei gleicher

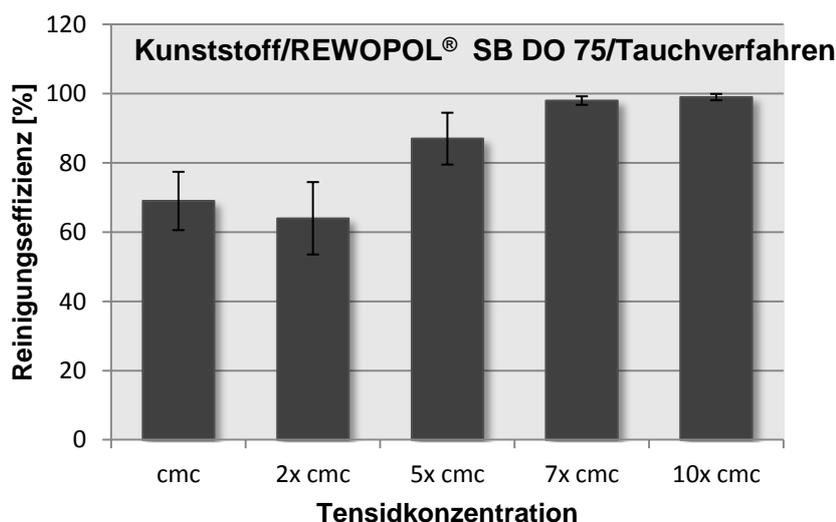
Tensidkonzentration waren die Reinigungseffizienzen der Tenside für den Standardschmutz 4 zudem wesentlich größer als für den Testschmutz Nilrot oder Pyren (siehe Kap. 5.2.1 bis 5.2.3). Eine vollständige Reinigung der Lotus-Effekt® Oberflächen wurde unabhängig von der verwendeten Tensidlösung durch das Sprayverfahren erzielt.

Tensid	Reinigungseffizienz [%]			
	Lotus-Effekt® Kunststoff		Lotus-Effekt® Glas	
	Tauchverfahren	Sprühverfahren	Tauchverfahren	Sprühverfahren
TEGOTENS® DO	89	100	71	100
TEGOTENS® EC 11	93	100	77	100
REWOPOL® SB DO 75	100	100	94	100

**Tab. 11** Reinigungseffizienzen der durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Oberflächen. Es wurde jeweils der Mittelwert von vier kontaminierten und gereinigten Oberflächen bestimmt.

### 5.3.1 Einfluss der Tensidkonzentration auf die Reinigungseffizienz

Für das anionische Tensid REWOPOL® SB DO 75, das eine hervorragende Reinigungsleistung auf den mit Standardschmutz kontaminierten Kunststoffoberflächen zeigte, wurde zusätzlich der Einfluss der Tensidkonzentration auf die Reinigungseffizienz bestimmt. Hierfür wurden fünf unterschiedliche REWOPOL®-Konzentrationen (1-, 2-, 5-, 7-, 10-fache cmc) gewählt und die Oberflächen im Tauchverfahren gereinigt (Abb. 65).



**Abb. 65** Reinigungseffizienz von REWOPOL® SB DO 75 für unterschiedliche Tensidkonzentrationen. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.

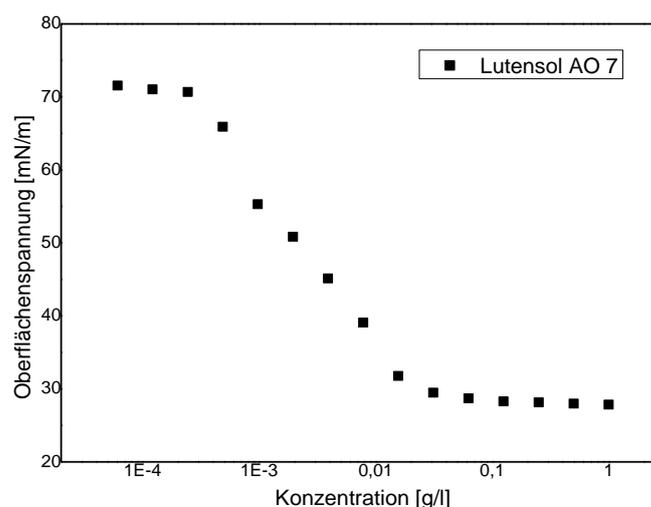
Für Tensidkonzentrationen von 7x cmc und 10x cmc sind keine signifikanten Unterschiede in der Reinigungseffizienz zu beobachten (>98 %). Für eine REWOPOL®-Konzentration, die der kritischen Mizellbildungskonzentration entspricht sinkt die Reinigungseffizienz auf 69 %. Das Sprayverfahren erzielt dagegen schon bei kleinen Tensidkonzentrationen (2x cmc) eine vollständige Reinigung der kontaminierten Kunststoffoberflächen.

### 5.3.2 Einfluß der Tensidklasse und der molekularen Eigenschaften der Tenside auf die Reinigungseffizienz

In einem weiteren Untersuchungsansatz wurden elf weitere Tenside unterschiedlicher Tensidklassen hinsichtlich ihrer Demaskierungseigenschaften untersucht. Die ausgewählten Tenside unterscheiden sich in ihrer funktionellen Gruppe und somit in ihrer Polarität – einer entscheidenden Größe für die Reaktion mit der Oberfläche und dem Schmutz und damit für die Reinigungsleistung. Vergleichend wurden sechs anionische, vier nichtionische, ein amphoterer und ein kationisches Tensid charakterisiert.

#### 5.3.2.1 *Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonstante*

Die kritischen Mizellbildungskonstanten wurden durch Pendant Drop Messungen bestimmt. Abbildung 66 zeigt den Einfluss der Tensidkonzentration auf die Oberflächenspannung am Beispiel des nichtionischen Tensids Lutensol® AO 7. Die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen von Lutensol® A7N, Comperlan® KD, Hostapur® OS und Berol® R 648 befinden sich im Anhang dieser Arbeit. Die anhand des Knickpunkts bestimmten cmc sind in Tabelle 12 dargestellt.



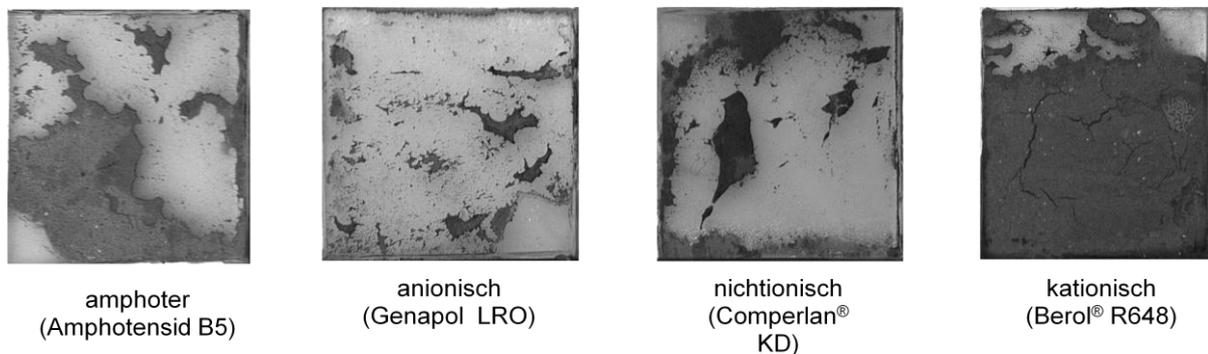
**Abb. 66 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonstante von Lutensol AO 7**

	Lutensol® AO 7	Lutensol® A7N	Comperlan® KD	Hostapur® OS	Berol® R 648
<b>cmc [g/l]</b>	0,023	0,028	0,030	1,686	2,743

**Tab. 12 Kritische Mizellbildungskonstanten**

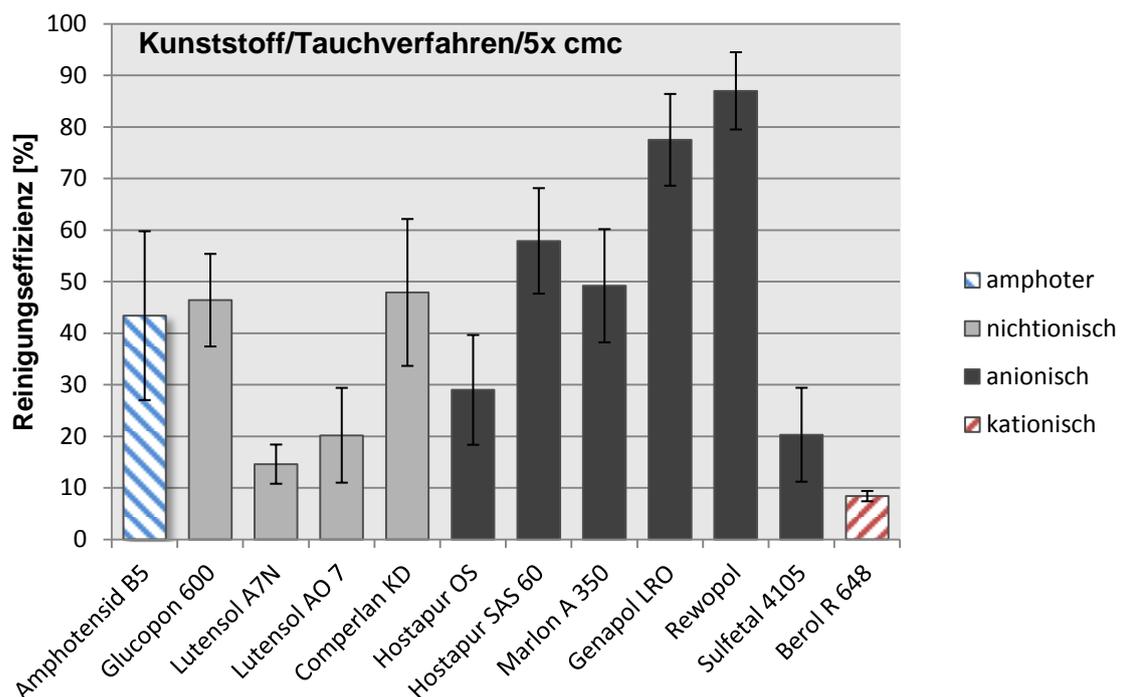
### 5.3.2.2 Bestimmung der Reinigungseffizienz

Für die Bestimmung der Reinigungseffizienz wurden pro Tensid jeweils vier Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen mit dem Standardschmutz 4 kontaminiert und durch das Tauchverfahren gereinigt. Es wurden Tensidkonzentrationen verwendet, die der 5-fachen kritischen Mizellbildungskonzentration der einzelnen Tenside entsprechen. Die Auswertung erfolgte wie zuvor optisch über Helligkeitsvermessungen.



**Abb. 67 Einfluss der Tensidklasse auf die Reinigungseffizienz**

In der Übersicht zeigt sich die herausragende Reinigungswirkung der anionischen Tenside mit ihrer negativ geladenen funktionellen Gruppe im Vergleich zu den anderen getesteten Tensiden (Abb. 67). So erreichen die anionischen Tenside Hostapur® SAS 60 (Sekundäres Alkansulfonat-Natriumsalz), Genapol® LRO (Natriumlaurylethersulfat) und REWOPOL® SB DO 75 (Natriumdiisooctylsulfosuccinat) eine Reinigungseffizienz von 58%, 78% und 87% (Abb. 68). Die anionischen Tenside Sulfetal® 4105 ein Natrium-2-Ethylhexylsulfat (Reinigungseffizienz von 20%) und Hostapur® OS ein Olefinsulfonat- Natriumsalz (29%) reinigen die Lotus-Effekt® Oberflächen dagegen nicht so effektiv. Die Reinigungsleistung der nichtionischen Tenside und der amphoteren Tenside mit sowohl einer positiv- als auch einer negativ geladenen funktionellen Gruppe kann nicht signifikant unterschieden werden. Ihre Reinigungseffizienz liegt zwischen 15% und 43%. Das kationische Tensid Berol R 648 vermochte den Schmutz am schlechtesten zu lösen (8%).



**Abb. 68 Einfluss der Tensidklasse auf die Reinigungseffizienz.** Es wurden sechs anionische, vier nichtionische, ein amphoteres und ein kationisches Tensid charakterisiert. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.

Die Struktur der anionischen Tenside Genapol® LRO und REWOPOL® SB DO 75, die auf den mit Standardschmutz 4 kontaminierten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen die beste Reinigungseffizienz aufweisen, ist in Tabelle 13 dargestellt. Genapol® LRO, ein Natriumlaurylathersulfat, besitzt eine Alkylkettenlänge von C<sub>14</sub>/C<sub>16</sub>. Bedingt durch das Herstellungsverfahren können technische Tenside neben ihrer C-Kettenverteilung und EO-Verteilung aber auch kleinere Mengen an grenzflächenaktiven Verunreinigungen enthalten. So werden z.B. Alkylethoxylate durch Ethoxylierung von technischen Fettalkoholen hergestellt und enthalten daher in der Regel kleinere Mengen der Ausgangsalkohole<sup>[168]</sup>.

	REWOPOL® SB DO 75	Genapol® LRO
Struktur		$R-O \left[ CH_2-CH_2-O \right]_2 SO_3^- Na^+$ <p>R = C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub></p>

**Tab. 13 Struktur von REWOPOL® SB DO 75 und Genapol® LRO**

Die physikalischen Eigenschaften der sekundären Alkansulfonate sind abhängig von der Kettenlänge der bei der Herstellung der Tenside eingesetzten Paraffine <sup>[169]</sup>. Tabelle 14 zeigt die teilweise sehr komplexe Struktur und Kettenlängenverteilung technischer Tenside am Beispiel des anionischen Tensids Hostapur<sup>®</sup> SAS 60. Aufgrund der Komplexität der Zusammensetzung technisch hergestellter Tenside lassen sich ohne Computersimulationen keine einfache Beziehungen zwischen der Reinigungsleistung der Tenside und ihren physiko-chemischen Struktureigenschaften, wie Kettenlänge, Polarität, etc. herleiten. Durch die erhaltenen Reinigungsergebnisse konnte aber im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekts „Biomimetische superhydrophobe Oberflächen: Funktionserhaltung durch Regeneration“ anhand von Quantitative-Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (QSPR) durch CAM-D Technologies GmbH ein Zusammenhang zwischen der molekularen Tensidstruktur und der Reinigungswirkung entwickelt werden. Mit derartigen Modellen ist es möglich, die Reinigungswirkung von Tensiden auf strukturierten superhydrophoben Oberflächen vorherzusagen und neue Tenside zur Anwendung auf den Lotus-Effekt<sup>®</sup> Oberflächen zu entwickeln. Die Ergebnisse der QSPR-Modelle sind in dem folgenden Kapitel zusammengefasst.

	Struktur	Verteilung der Kettenlänge
Hostapur <sup>®</sup> SAS 60	$\text{H}_3\text{C}-\left[\text{CH}_2\right]_n-\underset{\text{SO}_3^- \text{ Na}^+}{\text{CH}}-\left[\text{CH}_2\right]_m-\text{CH}_3$ $m + n = 10 - 14$	<p>&lt;C<sub>13</sub> n-Paraffin max. 1%</p> <p>C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> n-Paraffin ca. 58%</p> <p>C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> n-Paraffin ca. 39%</p> <p>&gt;C<sub>17</sub> n-Paraffin max. 1%</p> <p>Monosulfonat ca. 90%</p> <p>Disulfonat ca. 10%</p>

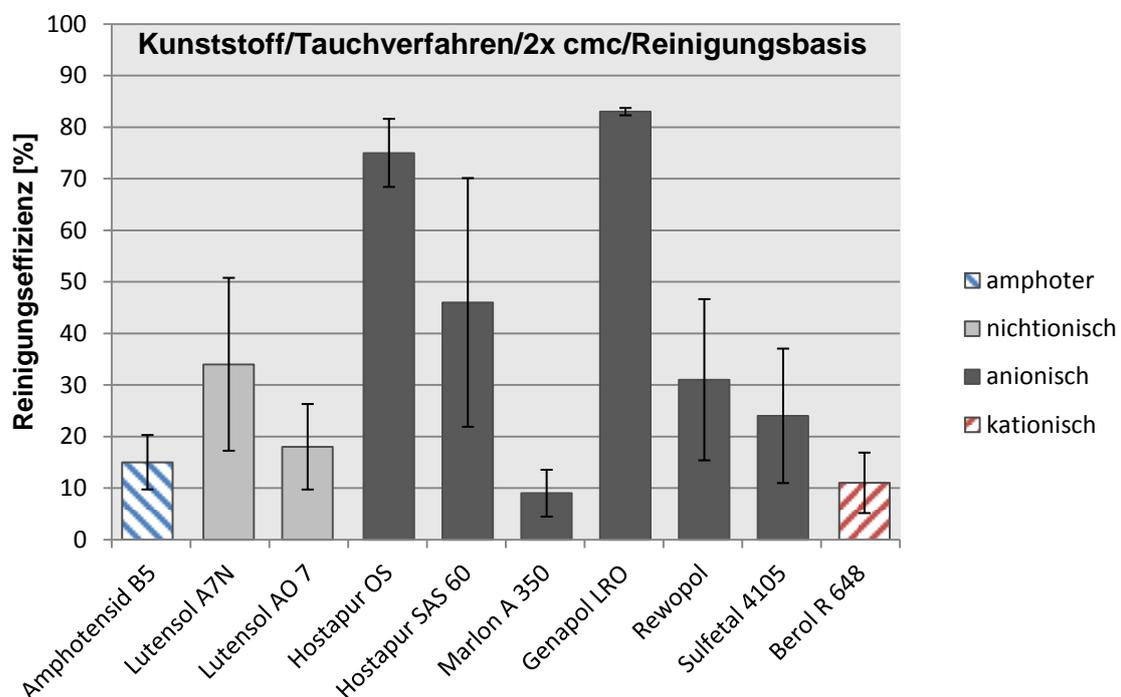
Tab. 14 Struktur und Kettenlängenverteilung von Hostapur<sup>®</sup> SAS 60

### 5.3.3 Einfluss der Reinigungsbasis auf die Reinigungseffizienz

Ein großer Schwerpunkt des Projekts lag in der Formulierung einer vollständigen Reinigungslösung, die gute Demaskierungseigenschaften gegenüber kontaminierten superhydrophoben Oberflächen aufweist. Im Allgemeinen bestehen Reinigungsmittel nicht nur aus einem einzelnen Tensid oder einer Tensidmischung, sondern beinhalten eine Vielzahl verschiedener Inhaltsstoffe, die je nach Anwendungsgebiet stark variieren. So können moderne Reinigungsmittel neben Tensiden u.a. Bleichmittel, Komplexbildner (Builder), Scheuermittel, Säuren und Konservierungsmittel enthalten. Den einzelnen Tensidlösungen wurde daher eine Reinigungsbasislösung hinzugefügt und der Einfluss der Reinigungsbasis auf die Reinigungseffizienz untersucht. Hierfür wurden unterschiedliche Tensidkonzentrationen (2-, 5-, 7-, 10-fache cmc) angesetzt und zu der Basislösung

hinzugefügt. Die Zusammensetzung der Basisrezeptur ist in Tabelle 3 aufgelistet. Die Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen wurden mit dem Standardschmutz 4 kontaminiert und durch das Tauchverfahren gereinigt. Die Reinigungseffizienz der Tenside wurde über Helligkeitsmessungen bestimmt. Pro Tensid und Konzentration wurden jeweils vier Kunststoffoberflächen untersucht und aus den Reinigungsergebnissen der Mittelwert gebildet.

Die Versuche zeigen, dass tendenziell mit einer Erhöhung der Tensidkonzentration auch eine Erhöhung der Reinigungseffizienz einhergeht (Abb. 69 - Abb. 71). Auch in Kombination mit der Basisrezeptur weisen die anionischen Tenside tendenziell die besten Demaskierungseigenschaften auf. Die höchste Reinigungseffizienz wurde bei einer 10-fachen cmc für die anionischen Tenside Genapol® LRO (96%), Hostapur® OS (91%) und REWOPOL® SB DO 75 (81%) gemessen (Abb. 71). Das kationische Tensid Berol R 648 zeigte wie auch in den Messungen zuvor die schlechteste Reinigungsleistung. Hervorzuheben sind die anionischen Tenside Genapol® LRO und Hostapur® OS, die bereits bei geringen Tensidkonzentrationen hohe Demaskierungseigenschaften aufweisen. So liegt für eine Konzentration, die der 2-fache cmc entspricht, die Reinigungseffizienz der beiden anionischen Tenside bei 83%, bzw. 75% (Abb. 69).



**Abb. 69** Reinigungseffizienz der Tensidlösungen mit Reinigungsbasis bei einer 2-fachen cmc. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.

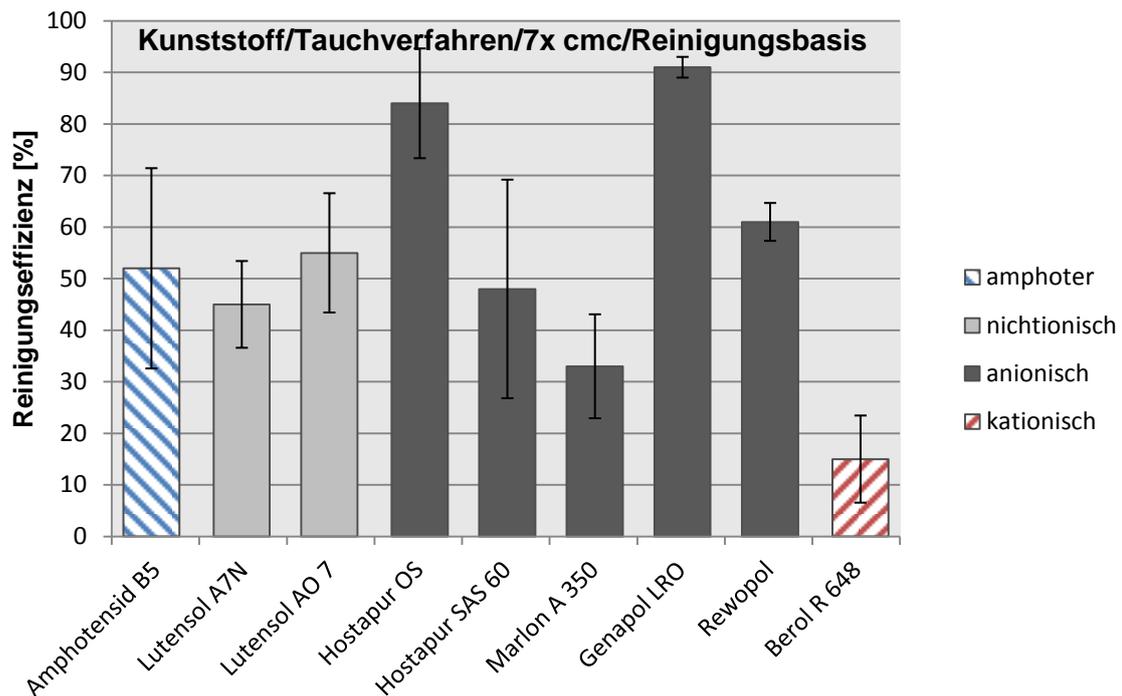


Abb. 70 Reinigungseffizienz der Tensidlösungen mit Reinigungsbasis bei einer 7-fachen cmc. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.

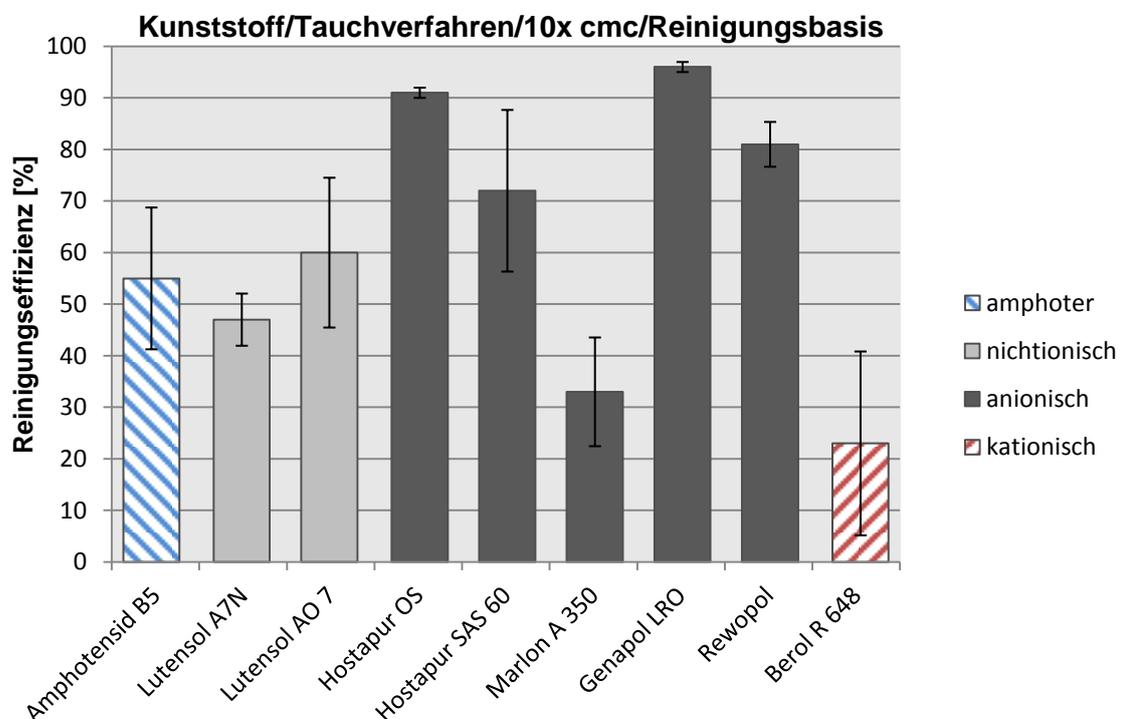


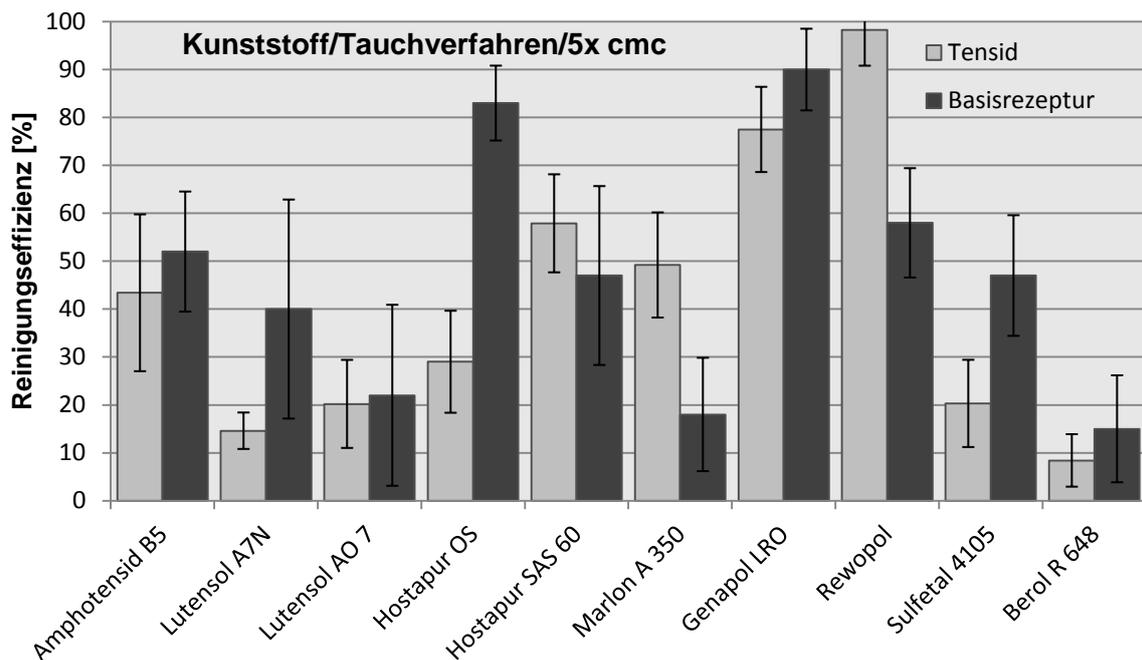
Abb. 71 Reinigungseffizienz der Tensidlösungen mit Reinigungsbasis bei einer 10-fachen cmc. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.

Auf Basis der erhaltenen Reinigungsergebnisse konnte durch CAM-D Technologies GmbH ein Vorhersagemodell zur Reinigung superhydrophober Oberflächen entwickelt werden. Durch dieses QSPR-Modell lässt sich in Zukunft die Reinigungswirkung technischer Tenside auf der Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche mit relativ hoher Genauigkeit vorhersagen, ohne dass weitere experimentelle Messungen notwendig sind. Im Folgenden ist der Zusammenhang zwischen den molekularen Eigenschaften der Tenside und ihrer Reinigungseffizienz kurz zusammengefasst. Ausführliche Ergebnisse der QSPR-Methode sind im Abschlussbericht des BMBF Projekts „Biomimetische superhydrophobe Oberflächen: Funktionserhaltung durch Regeneration“ aufgeführt <sup>[170]</sup>.

Für die QSPR-Modelle der Reinigungswirkung von Tensiden auf der Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche wurden für jedes Molekül ca. 1600 molekulare Eigenschaften (Deskriptoren) berechnet und mit der experimentell bestimmten Reinigungseffizienz korreliert. Dabei wurde ein neuartiger genetischer Funktionsalgorithmus angewandt. Folgende molekulare Eigenschaften wurden bei einer Reinigungsbasis mit 2-facher Tensidkonzentration als wesentlich für die Reinigungswirkung identifiziert: Radiale Verteilungsfunktion (3D-Deskriptor), Moran Autokorrelation (2D-Autokorrelation) und Topologischer Deskriptor (2D-Deskriptor). Für eine Tensidkonzentration, die der 5-fachen Mizellbildungskonzentration entspricht, sind nur 3D-Deskriptoren maßgeblich für die Reinigung der superhydrophoben Oberfläche verantwortlich (Radiale Verteilungsfunktion und WHIM (Weighted Holistic Invariant Molecular) Deskriptor).

### 5.3.4 Vergleichende Betrachtung der Reinigungseffizienz der reinen Tenside und der Tensid/Reinigungsbasis

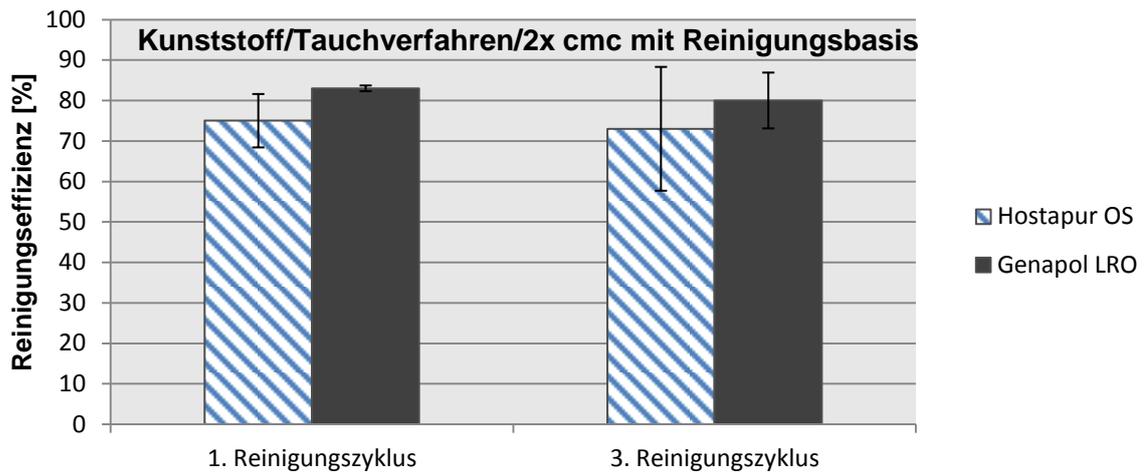
Im Allgemeinen konnte ein leichter Anstieg der Reinigungseffizienz durch Zugabe der Reinigungsbasis beobachtet werden (Abb. 72). Für das anionische Tensid Hostapur® OS wurde ein signifikanter Anstieg der Demaskierungseigenschaften beobachtet. Hier erhöhte sich die Reinigungseffizienz von durchschnittlich 29% auf 83%. Das anionische Tensid REWOPOL® SB DO 75, welche als reines Tensid mit 98% die höchste Reinigungseffizienz aufwies, konnte dagegen nach Zugabe der Reinigungsbasis deutlich weniger Standardschmutz 4 von der Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche entfernen (58%).



**Abb. 72 Vergleich der Reinigungseffizienzen der reinen Tenside mit denen der Tensidlösungen mit Reinigungsbasis bei einer 5-fachen cmc. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.**

### 5.3.5 Einfluss multipler Reinigungszyklen auf die Reinigungseffizienz

Zur Überprüfung der wiederhergestellten Oberflächenfunktionalität folgten weitere Reinigungstests mit den Tensiden Hostapur® OS und Genapol® LRO auf den bereits mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen. Für die Reinigung der Kunststoffoberflächen wurde die Reinigungsbasis zu den beiden anionischen Tensiden hinzugefügt. Die Konzentration der Tenside entsprach der 2-fachen Mizellbildungskonzentration. Die Mittelwerte der Reinigungsergebnisse von jeweils vier untersuchten Oberflächen sind in Abbildung 73 dargestellt. Auch nach dem 3. Kontaminations- und Reinigungszyklus wurde keine signifikante Änderung der Reinigungseffizienz festgestellt.



**Abb. 73 Einfluss multipler Reinigungszyklen auf die Reinigungseffizienz. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.**

## 6 Zusammenfassung

Aufgrund ihrer besonderen Oberflächenstrukturierung und ihren hydrophoben epikutikularen Wachskristallen weist die Lotuspflanze sowohl eine extreme Unbenetzbarkeit als auch die damit einhergehenden Selbstreinigungseigenschaften auf. Mittlerweile existieren eine Reihe mikro- und nanostrukturierter superhydrophober technischer Oberflächen, die nach dem Vorbild selbstreinigender Pflanzenoberflächen entstanden sind. Problematisch bei diesen Systemen ist allerdings nach wie vor die Empfindlichkeit der filigranen Oberflächenstrukturierungen gegenüber öligen, fettigen Verschmutzungen, die in die Nanostrukturen migrieren können, sowie gegenüber mechanischer Belastung. Dadurch wird der vielfältige Einsatz superhydrophober technischer Oberflächen stark limitiert. Eine Maskierung oder Zerstörung der Oberflächenstruktur hat eine Aufhebung der Selbstreinigungseigenschaften und damit eine Schmutzakkumulation an dieser Stelle zur Folge. Ziel dieser Arbeit war es daher, eine Reinigungslösung für superhydrophobe Oberflächen zu entwickeln, die bereits bei geringer Konzentration gezielt im Bereich solcher Verschmutzungen wirksam wird und dessen adsorbierte Tensidschicht sich nach der Reinigung wieder leicht von der Oberfläche entfernen lässt ohne dass diese dabei zerstört wird.

In der vorliegenden Arbeit, die im Rahmen des BMBF-Projekts „Biomimetische superhydrophobe Oberflächen: Funktionserhaltung durch Regeneration“ entstand, wurden zunächst die technischen superhydrophoben Glas- und Kunststoffoberflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert und die Benetzungseigenschaften der Oberflächen mit statischen Kontaktwinkeln und Abrollwinkeln quantifiziert. Die Weißlichtprofilometrie lieferte zahlreiche ergänzende Informationen zur Rauigkeit und Welligkeit und zeigte die Unterschiede in der Oberflächenstrukturierung der beiden verwendeten superhydrophoben Oberflächen auf. Ferner wurden zur Charakterisierung der Benetzungseigenschaften mittels dynamischer Kontaktwinkelmessungen die Fortschreitwinkel und Rückschreitwinkel ermittelt, um die Funktionalität der Lotus-Effekt<sup>®</sup> Oberflächen nach der Reinigung und der damit verbundenen Tensidadsorption zu untersuchen. Im Vergleich zur Glasoberfläche zeigte die Kunststoffoberfläche kleinere Werte für die Rauheitsparameter und größere Werte für die Welligkeitsparameter auf. Für die Amplitudenkenngrößen Ra, Rq und Rz wurden auf der Glasoberfläche Werte von 1,527 µm, 2,195 µm und 26,918 µm gemessen. Die Werte für Ra, Rq und Rz betragen auf der Kunststoffoberfläche 0,920 µm, 1,304 µm und 8,526 µm. Für die Lotus-Effekt<sup>®</sup> Glasoberfläche wurde ein statischer Kontaktwinkel von  $156.1^\circ \pm 3.7^\circ$  und Fort- und Rückschreitwinkel von  $177^\circ$ , bzw.  $156^\circ$  gemessen. Der statische Kontaktwinkel auf der Lotus-Effekt<sup>®</sup> Kunststoffoberfläche betrug  $167.7^\circ \pm 1.5^\circ$  und es wurden Fort- und

Rückschreitwinkel von  $177^\circ$ , bzw.  $172^\circ$  gemessen. Die dynamischen Kontaktwinkelmessungen zeigen, dass die Glasoberfläche dem homogenen Benetzungszustand nach Wenzel folgt. Die Kunststoffoberfläche kann dagegen durch das heterogene Benetzungsverhalten nach Cassie-Baxter beschrieben werden.

Zur Demaskierung der superhydrophoben Oberflächen wurden insgesamt 15 verschiedene, kommerziell erhältliche Tenside unterschiedlicher Tensidklassen und eine Reinigungsbasis ausgewählt. Die Reinigungseffizienz der Tenside wurde anhand verschiedener optischer Methoden charakterisiert und der Einfluss verschiedener Faktoren, wie Tensidkonzentration, Tensidstruktur und Art der Kontamination berücksichtigt.

Qualitative Reinigungsergebnisse wurden im Fall von Pyren als Testschmutz durch die Video-Kontrastverstärkungsmikroskopie und Fluoreszenzspektroskopie erhalten. Hierbei erwies sich das Tensid TEGOTENS<sup>®</sup> AM VSF als ungeeignet für die Reinigung mikro- und nanostrukturierter Lotus-Effekt<sup>®</sup> Oberflächen. Als hervorragende Methode zur Quantifizierung der Reinigungseffizienz der Tenside zeichnete sich die UV/VIS-Spektroskopie aus. Bei der Auswahl von vier Tensiden reinigten das kationische Tensid TEGOTENS<sup>®</sup> DO vom Typ Decyldimethylaminoxid und das nichtionische Tensid TEGOTENS<sup>®</sup> EC 11, ein Endgruppenverschlossenes Fettalkoholethoxylat, die mit dem Farbstoff Nilrot kontaminierten Oberflächen am effektivsten. In einem weiteren Experiment wurden der Einfluss der Reinigungsmethode und die Wahl der unterschiedlich strukturierten Lotus-Effekt<sup>®</sup> Oberflächen auf die Reinigungseffizienz untersucht. Das Sprayverfahren zeigte sich im Vergleich zum Tauchverfahren wesentlich effektiver in der Reinigung der strukturierten Oberflächen. Der Vergleich der beiden Lotus-Effekt<sup>®</sup> Oberflächen miteinander zeigte zudem, dass sich die superhydrophobe Kunststoffoberfläche besser reinigen lässt als die superhydrophobe Glasoberfläche.

In den Reinigungsversuchen mit dem Standardschmutz Nr.4 wurden elf weitere Tenside unterschiedlicher Tensidklassen berücksichtigt um den Einfluss der Tensidstruktur auf die Reinigungseffizienz über Helligkeitsmessungen zu untersuchen. Insgesamt zeigt sich die herausragende Reinigungswirkung der anionischen Tenside, insbesondere die von Genapol<sup>®</sup> LRO (Natriumlaurylethersulfat) mit einer Reinigungseffizienz von 78% und REWOPOL<sup>®</sup> SB DO 75 (Natriumdiisooctylsulfosuccinat) mit 87%.

Da Reinigungsmittel nicht nur aus einem einzelnen Tensid oder einer Tensidmischung bestehen, sondern eine Vielzahl verschiedener Inhaltsstoffe beinhalten, wurde in einem weiteren Experiment den Tensiden eine Reinigungsbasis hinzugegeben und der Einfluss der Reinigungsbasis auf die Reinigungseffizienz in Abhängigkeit der Tensidkonzentration untersucht. Auch in Kombination mit der Basisrezeptur wiesen die anionischen Tenside tendenziell die besten Demaskierungseigenschaften auf. Hervorzuheben sind Genapol<sup>®</sup> LRO

und Hostapur<sup>®</sup> OS die bereits bei geringen Tensidkonzentrationen den Standardschmutz von den superhydrophoben Oberflächen effektiv entfernen (90%, bzw. 83%). Die so gewonnenen Reinigungsergebnisse konnten analysiert und vom Projektpartner erfolgreich für Simulationen genutzt werden um anhand von Quantitative-Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (QSPR) ein Zusammenhang zwischen der molekularen Tensidstruktur und der Reinigungswirkung zu entwickeln. Durch dieses QSPR-Modell lässt sich in Zukunft die Reinigungswirkung technischer Tenside auf der Lotus-Effekt<sup>®</sup> Oberfläche mit relativ hoher Genauigkeit vorhersagen, ohne dass weitere experimentelle Messungen notwendig sind.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es in Kooperation mit den Projektpartnern aus der Industrie eine geeignete Reinigungslösung für mikro- und nanostrukturierte superhydrophobe Oberflächen zu entwickeln, die bereits bei geringer Konzentration hydrophobe, fettige Verschmutzungen entfernt ohne dabei die Oberfläche zu zerstören.

## 7 Summary

The unique surface structure of the lotus leaf in combination with hydrophobic epicuticular wax crystalloids results in extreme water repellency and self-cleaning properties. In recent years biomimetic superhydrophobic surfaces have been fabricated by mimicking the structure of the lotus leaf. The biggest problem of the fine surface roughness is the sensitivity to oily contaminants and mechanical stress which limit the application of technical superhydrophobic surfaces. The destruction of the fine surface structure and the oily substances, which can migrate into the nanotextures, lead to an irreversible loss of the self-cleaning properties and an accumulation of soil in this area. Therefore, the aim of this thesis is to develop a detergent solution for superhydrophobic surfaces that already function at low concentrations specifically in the contaminated areas and that can be easily removed after cleaning by rinsing without damaging the surface.

The present thesis is part of the BMBF project “Biomimetische superhydrophobe Oberflächen: Funktionserhaltung durch Regeneration”. Scanning electron microscopy, contact angle and roll-off angle measurements were used to characterize the technical superhydrophobic glass and plastic surfaces and their wetting properties. Non-contact, optical profilometry was used to determine the differences in surface roughness and waviness between the two superhydrophobic surfaces by generating several surface parameters. Furthermore, dynamic contact angle measurements have been performed to study the wetting of Lotus-Effect® surfaces after the cleaning process and the resulting adsorption of surfactants at the surfaces. Compared to the glass sample, the superhydrophobic plastic surface showed smaller roughness and higher waviness parameters. The values of the amplitude parameters Ra, Rq and Rz for the plastic surface are 0.920 µm, 1.304 µm and 8.526 µm. For glass we obtained 1.527 µm, 2.195 µm and 26.918 µm, respectively. Contact angle and advancing and receding contact angles on the Lotus-Effect® glass surface were about 156.1° ± 3.7°, 177° and 156°, respectively. For the Lotus-Effect® plastic surface we obtained a contact angle of 167.7° ± 1.5°. Furthermore, advancing and receding contact angles of 177° and 172° were measured. The dynamic contact angle measurements revealed that the glass surface was following the total wetting Wenzel regime whereas the plastic surface could be described by the laws of Cassie and Baxter.

The cleaning efficiency of 15 commercial surfactants of different surfactant nature and one basic cleaning formulation were examined using several optical methods. In addition, the influence of surfactant concentration, surfactant structure and type of contamination were investigated.

In the case of pyrene as a standard contamination, video-enhanced contrast microscopy and fluorescence spectroscopy gave qualitative information about the cleaning efficiency.

TEGOTENS® AM VSF proved to be unsuitable for cleaning micro- and nanostructured Lotus-Effect® surfaces. UV/VIS-spectroscopy was best suited for a quantitative analysis of the cleaning efficiency. Four different surfactants were examined and the cationic surfactant TEGOTENS® DO of the decamine oxide type and the nonionic surfactant TEGOTENS® EC 11 of the end-capped fatty alcohol ethoxylate type proved to be most efficient on the Nile-red contaminated surfaces. Further investigations were carried out to study the influence of the cleaning methods and the different structured Lotus-Effect® surfaces on the cleaning efficiency. Spray techniques have been demonstrated to be more effective in the cleaning of structured surfaces than dipping methods. Both Lotus-Effect® surfaces showed significant differences in their cleanability. In general the superhydrophobic plastic surface was easier to clean than the superhydrophobic glass surface.

For the cleanability studies of the standard soil eleven additional surfactants were considered in order to investigate the effect of surfactant structure on the cleaning efficiency by using grayscale evaluations. In general, the cleanability of the anionic surfactants proved to be excellent. The best cleaning efficiency has been measured for Genapol® LRO (alkyl diglycol ether sulfate sodium salt, 78%) and REWOPOL® SB DO 75 (di-isooctyl sulfosuccinate, 87%).

Detergents are complex formulations containing not only single surfactants or surfactants mixtures but several different ingredients. Therefore, each of the eleven surfactants were combined with a typical basic cleaning formulation and the influence of the additives as a function of surfactant concentration on the cleaning efficiency were investigated. The anionic surfactants proved to be most efficient in the presence of the basic cleaning formulation. Especially Genapol® LRO (90%) and Hostapur® OS (83%) have been demonstrated to be very effective in removing the standard soil of the superhydrophobic surfaces at low concentrations. In cooperation with CAM-D Technologies GmbH these cleaning results were utilized to evaluate a relationship between the surfactant structure and the cleaning efficiency by using quantitative-structure-property-relationships (QSPR) models. Additionally, the QSPR models can be used to predict the cleaning efficiency of surfactants on Lotus-Effect® surfaces.

In conclusion, in cooperation with the industrial project partners a cleaning agent for micro- and nanostructured superhydrophobic surfaces was developed that is very effective in removing hydrophobic oily/greasy soils at low concentrations without damaging the surface.

## 8 Danksagung

Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage danke ich für die interessante Themenstellung, seine Hilfsbereitschaft, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit sowie seinen wertvollen Ratschlägen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung der Dissertation war die Förderung des Projektes „Biomimetische superhydrophobe Oberflächen: Funktionserhaltung durch Regeneration“ (Förderkennzeichen 01RI05097) in dessen Rahmen die vorliegende Arbeit entstand. Finanziert wurde das Projekt durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF). An dieser Stelle seien namentlich Dipl.-Ing. Roland Keil und Herr Michael Schulte genannt.

Den Kooperationspartner Evonik Industries AG (Dr. Matthias Naumann und Dr. Joachim Venzmer) und Werner & Mertz (Dr. Ralf Haak) danke ich für die Bereitstellung der verschiedenen Tenside und dem Standardschmutz, dem Nees-Institut der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (Prof. Dr. Wilhelm Barthlott und Dr. Henning Immink) für unterstützende Messungen, sowie CAM-D Technologies GmbH (Dr. Hubert Kuhn).

Ferner möchte ich meinen Dank allen Mitarbeitern des Lehrstuhls der Physikalische Chemie II für ihre kollegiale Hilfe, sowie für hilfreiche Diskussionen und Anregungen und das angenehme Arbeitsklima aussprechen.

Schließlich möchte ich ganz besonders meiner Familie und Freunden danken, die mich während der Zeit meines Studiums und der Promotion verständnisvoll unterstützt haben und ohne deren große Hilfe und moralische Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

# 9 Anhang

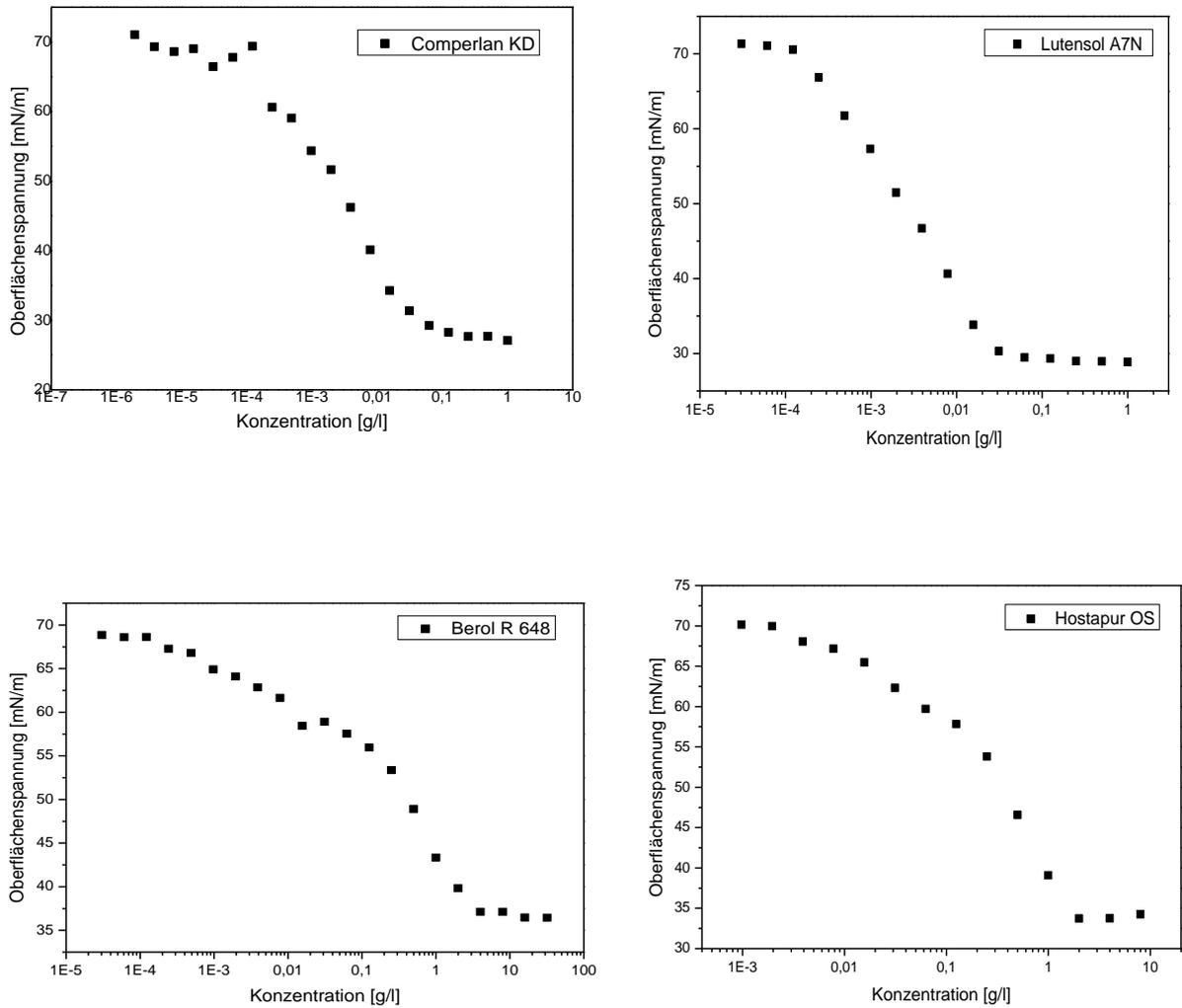
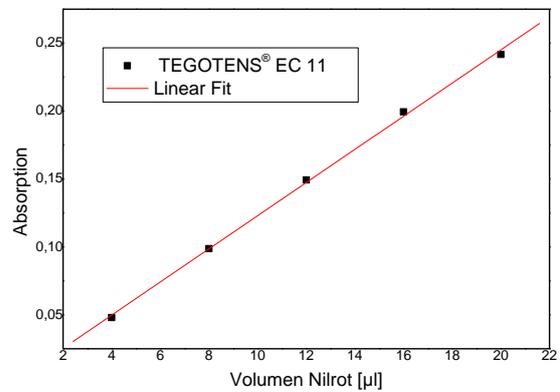
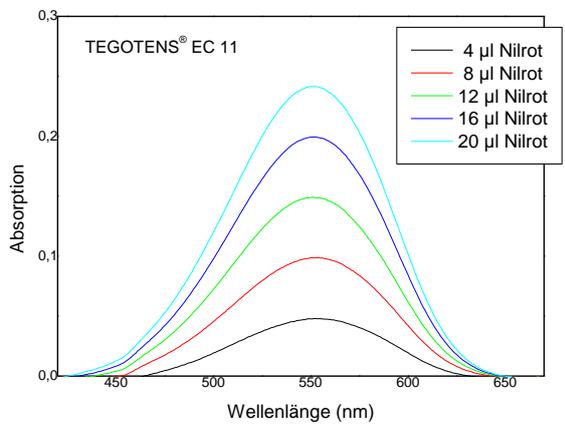
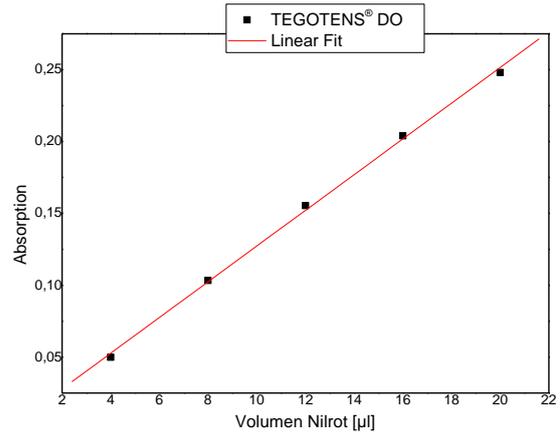
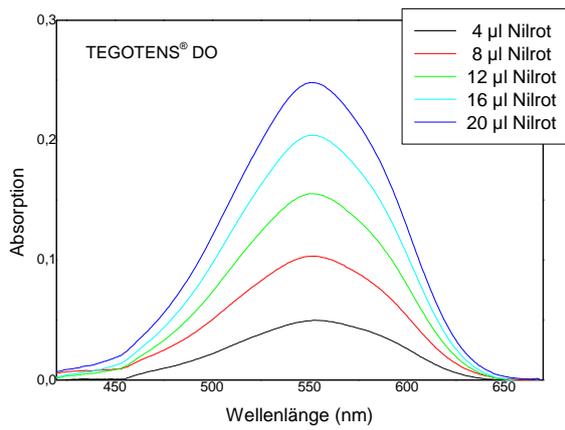
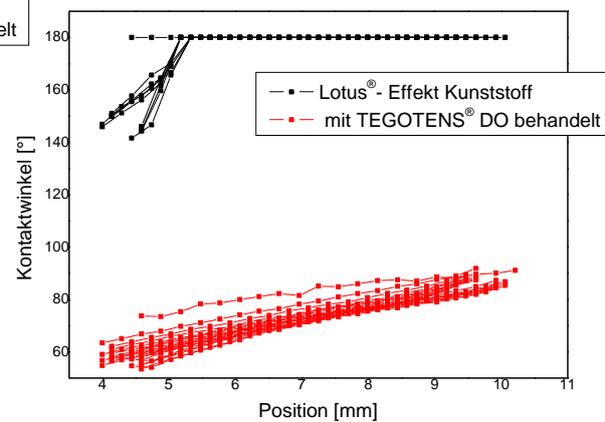
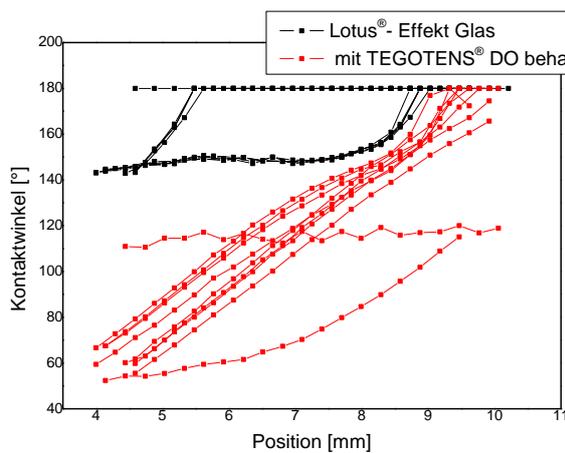


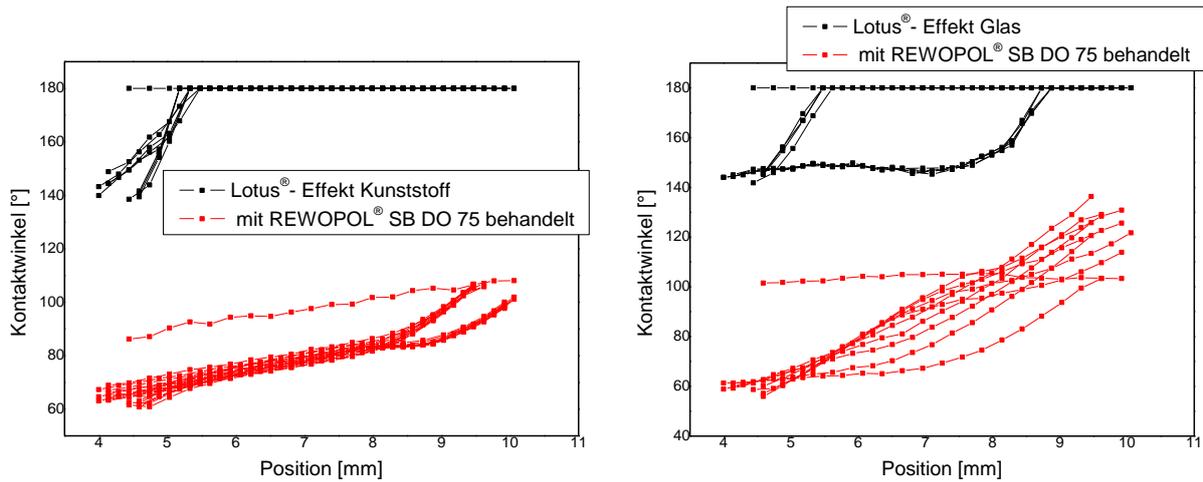
Abbildung 1 Bestimmung der cmc von Comperlan KD, Lutensol A7N, Berol R 648 und Hostapur OS



**Abbildung 2 UV/VIS-Spektren der TEGOTENS® DO und TEGOTENS® EC 11 Lösung mit zunehmender Konzentration an Nilrot und den dazugehörigen Eichgraden**



**Abbildung 3 Hysteresekurve der tensiometrischen Messungen mit der Wilhelmy- Waage Dargestellt sind die Fort- und Rückschreitwinkel von Wasser auf den sauberen Lotus-Effekt® Glas- und Kunststoffoberflächen und nach Behandlung mit TEGOTENS® DO gegen die Eintauchtiefe.**



**Abbildung 4** Hysteresekurve der tensiometrischen Messungen mit der Wilhelmy- Waage  
 Dargestellt sind die Fort- und Rückschreitwinkel von Wasser auf den sauberen Lotus-Effekt®  
 Glas- und Kunststoffoberflächen und nach Behandlung mit REWOPOL® SB DO 75 gegen die  
 Eintauchtiefe.

Kontaktwinkel Glas [°]	Kontaktwinkel Kunststoff [°]
158,69	167,15
153,37	168,02
164,58	166,24
155,82	169,1
152,4	166,09
152,7	166,68
155,18	170,34
155,76	

**Tabelle 1** Statische Kontaktwinkel der Glas- und Kunststoffoberfläche. Die Kontaktwinkel wurden mittels Pendant Drop (5µl Wassertropfen) an verschiedenen Stellen der Oberfläche bestimmt

Abrollwinkel Glas [°]	Abrollwinkel Kunststoff [°]
15,8	5
51	13
75	11,6
90	8
16	

**Tabelle 2** Abrollwinkel der Glas- und Kunststoffoberfläche

Restschmutz in %				
Rewopol SB DO (cmc)	28,2	40	23,7	
Rewopol SB DO (2xcmc)	37,8	21,8	40	46,4
Rewopol SB DO (5xcmc)	6,7	8,2	15,9	22,9
Rewopol SB DO (7xcmc)	1,1	3,6	1,2	1,1
Rewopol SB DO (10xcmc)	2,1	0,2	0,5	0,2

**Tabelle 3** Reinigungseffizienz von Rewopol SB DO in Abhängigkeit der Konzentration auf der mit Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Kunststoffoberfläche. Angegeben ist der durch das Helligkeitsverfahren bestimmte Restschmutz.

Restschmutz in %				
Amphotensid B5 (5xcmc)	39,4	51,3	83,6	52,2
Glucopon 600 (5xcmc)	62,8	61,8	41,9	47,8
Hostapur OS (5xcmc)	69,9	69,4	57,4	87,3
Hostapur SAS 60 (5xcmc)	50,1	36,3	53,6	28,3
Marlon A 350 (5xcmc)	49,1	60,5	60,1	33,5
Genapol LRO (5xcmc)	8,1	27,8	22,5	31,6
Lutensol A7N (5xcmc)	82,9	90,5	80,7	87,3
Lutensol AO 7 (5xcmc)	72,2	87,9	69,2	90,0
Berol R 648 (5xcmc)	95,4	97,5	83,2	90,3
Sulfetal 4105 (5xcmc)	94,2	80,1	74,6	69,9
Comperlan KD (5xcmc)	39,3	72,0	45,1	
Rewopol SB DO (5xcmc)	6,7	8,2	15,9	22,9

**Tabelle 4** Reinigungseffizienz der Tenside (5xcmc) auf der mit Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Kunststoffoberfläche. Angegeben ist der durch das Helligkeitsverfahren bestimmte Restschmutz.

Reinigungsbasis mit	Restschmutz in %			
Amphotensid B5 (2xcmc)	82,06	89,82	77,58	89,96
Amphotensid B5 (5xcmc)	34,44	47,09	68,48	43,04
Amphotensid B5 (7xcmc)	72,2	39,59	59,63	21,22
Amphotensid B5 (10xcmc)	24,49	24,51	50,11	53,67
Hostapur OS (2xcmc)	20,98	20,26	23,98	36,64
Hostapur OS (5xcmc)	7,65	13,32	28,94	17,87
Hostapur OS (7xcmc)	28,44	0,96	19,19	7,1
Hostapur OS (10xcmc)	7,74	8	10,2	9,28
Hostapur SAS 60 (2xcmc)	88,68	18,51	13,38	95,56
Hostapur SAS 60 (5xcmc)	36,12	37,74	82,23	57,84
Hostapur SAS 60 (7xcmc)	30,37	33,09	63,63	80,91
Hostapur SAS 60 (10xcmc)	40,89	2,87	34,91	12,22
Marlon A 350 (2xcmc)	94,05	95,13	83,55	89,99
Marlon A 350 (5xcmc)	71,56	92,77	95,48	69,59
Marlon A 350 (7xcmc)	66,6	69,02	52,75	81,13
Marlon A 350 (10xcmc)	72,99	52,9	81,99	68,1
Genapol LRO (2xcmc)	18,36	16,63	17,31	
Genapol LRO (5xcmc)	7,7	28,83	13,44	8,33
Genapol LRO (7xcmc)	5,56	10,1	8,66	10,79
Genapol LRO (10xcmc)	6,1	4,05	3,64	3,94
Lutensol A7N (2xcmc)	65,09	93,81	55,43	50,56
Lutensol A7N (5xcmc)	81,05	37,94	85,21	37,07
Lutensol A7N (7xcmc)	49,11	66,42	44,57	58,16
Lutensol A7N (10xcmc)	51,87	51,86	47,34	61,23
Lutensol AO 7 (2xcmc)	74,9	89,64	89,93	71,79
Lutensol AO 7 (5xcmc)	73,06	49,48	96,83	93,37
Lutensol AO 7 (7xcmc)	45,29	55,79	54,02	26,61
Lutensol AO 7	58,23	31,85	21,21	49,63

(10xcmc)				
Berol R 648 (2xcmc)	79,58	87,75	95,28	91,87
Berol R 648 (5xcmc)	89,82	68,04	82,43	98,47
Berol R 648 (7xcmc)	89,54	70,67	89,49	91,3
Berol R 648 (10xcmc)	91,84	94,73	50,79	69,97
Sulfetal 4105 (2xcmc)	93,96	69	81,87	59,45
Sulfetal 4105 (5xcmc)	57,12	32,19	58,84	65,28
Rewopol SB DO (2xcmc)	48,38	92,14	64,96	69,8
Rewopol SB DO (5xcmc)	24,08	39,86	50,98	52,71
Rewopol SB DO (7xcmc)		29,75	37,1	
Rewopol SB DO (10xcmc)	23,69	12,09	21,42	19,39

**Tabelle 5** Reinigungseffizienz der Tenside in Abhängigkeit der Konzentration auf der mit Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Kunststoffoberfläche. Angegeben ist der durch das Helligkeitsverfahren bestimmte Restschmutz.

## 10 Liste der Variablen und Abkürzungen

### Chemikalien und Methoden

APG	Alkylpolyclucosid	LAS	Alkylbenzolsulfat
CVD	chemische Dampfabscheidung	NMR	nuclear magnetic resonance
DIC	differentieller Interferenzkontrast	QUATS	quartäre Ammoniumverbindungen
EO	Ethylenoxid	REM	Rasterelektronenmikroskopie
FAS	Fettalkoholsulfat	SAS	Alkansulfonat
FAEO	Fettalkoholethoxylat	UV/VIS	ultraviolettes/sichtbares Licht
FAES	Fettalkoholethersulfat	VEC	video-enhanced contrast

### Lateinische Buchstaben

A	Absorption geometrisch projizierte Oberfläche	I	Intensität des austretenden Lichtstrahls
$A_0$	Fläche der polaren Kopfgruppe	$I_0$	Intensität des Lichtstrahls
$A_{SL}$	wirkliche Oberfläche	$I_A$	absorbierte Intensität
AE	Augerelektronen	$I_R$	reflektierte Intensität
AMC	kritische Admizellkonzentration	$I_S$	gestreute Intensität
b	Plättchenbreite	l	Länge des Plättchens Kettenlänge des hydrophoben Restes
BSE	Rückstreuелеktronen	$l_b$	benetzte Länge
c	Konzentration	$L_c$	Grenzwellenlänge
$c_{surf}$	molare Tensidkonzentration	m	Masse
cmc	kritische Mizellkonzentration	N.A.	numerische Apertur
cpp	kritischer Packungsparameter	$p_0$	Druck an der gekrümmten Grenzfläche
d	Eintauchtiefe Schichtdicke	r	Rauheitsfaktor
dH	deutsche Härte	R	Hauptkrümmungsradius
E	Extinktion	$s_{cmc}$	molare Löslichkeit bei kritischer Mizellbildungskonzentration
f	Flächenanteil	$s_w$	molare Löslichkeit des Solubilisats im wässrigen Medium
$f_1$	Flächenanteil des Festkörpers	$S_0$	elektronischer Grundzustand
$f_2$	Flächenanteil der Luft	$S_n$	angeregter Singulettzustand
$f_{LA}$	flüssig/gasf. Flächenanteil	SE	Sekundärelektronen

## 10 | Liste der Variablen und Abkürzungen

$f_{SL}$	fest/flüssiger Flächenanteil	$T_K$	Krafft-Punkt
$F_A$	Auftriebskraft	$T_n$	angeregter Triplettzustand
$F_g$	Gesamtkraft	$V$	Volumen der hydrophoben Kette
$F_W$	Wilhelmy-Kraft	$w$	Breite senkrecht zur Bewegungsrichtung
$g$	Erdbeschleunigung	$W_{SD}$	Adhäsionsarbeit zwischen Schmutzpartikel/Substrat
HLB	hydrophil-lipophil-Balance	$z$	Höhe
HMC	kritische Hemimizellkonzentration		

### Griechische Buchstaben

$\alpha$	Absorptionskoeffizient Neigungswinkel	$\theta_0$	Young-Kontaktwinkel
$\gamma_{DL}$	Grenzflächenspannung Schmutz/Flüssigkeit	$\theta_{adv}$	Fortschreitwinkel
$\gamma_{LG}$	Oberflächenspannung der flüssigen Phase	$\theta_{Cassie}$	Cassie-Baxter-Kontaktwinkel
$\gamma_{SD}$	Grenzflächenspannung Substrat/Schmutz	$\theta_{rec}$	Rückschreitwinkel
$\gamma_{SG}$	Oberflächenspannung der festen Phase	$\lambda_{ex}$	Anregungswellenlänge
$\gamma_{SL}$	Grenzflächenspannung der festen/flüssigen Phase	$\pi$	Spaltdruck
$\epsilon$	molare dekadische Extinktionskoeffizient	$\rho$	Dichte
$\theta$	Kontaktwinkel		

## 11 Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1</b> Herstellung von technischen superhydrophoben Oberflächen: a) Strukturierung eines Materials mit geringer Oberflächenenergie, b) Strukturierung von Oberflächen und anschließende Hydrophobierung.....	3
<b>Abb. 2</b> Dreiphasenpunkt: Tropfen auf einer festen Oberfläche, Vektoren für die Oberflächenspannungen der festen ( $\gamma_s$ ) und flüssigen Phase ( $\gamma_l$ ) und der Grenzflächenspannung ( $\gamma_{sl}$ ), Kontaktwinkel $\theta$ .....	5
Abb. 3 Die nach Young möglichen Benetzungszustände: komplette Benetzung $\theta = 0^\circ$ , partielle Benetzung $0^\circ > \theta < 180^\circ$ und keine Benetzung $\theta = 180^\circ$ .....	6
<b>Abb. 4</b> Schematische Darstellung des Cassie Baxter (Tropfen sitzt auf der Oberflächenstrukturierung) und Wenzel Modells (Tropfen dringt in die Vertiefung der Oberflächenstrukturierung ein) .....	6
<b>Abb. 5</b> Weitere möglicher Benetzungszustände auf rauen Oberflächen: (a) Cassie impregnating wetting state, (b) gemischter Benetzungszustand .....	8
<b>Abb. 6</b> Bestimmung des Fort- und Rückschreitwinkels durch Änderung der Tropfenvolumens .....	9
<b>Abb. 7</b> Wassertropfen auf einer geneigten Oberfläche (dargestellt sind der Neigungswinkel $\alpha$ , sowie Fortschritt- und Rückschreitwinkel $\theta_{adv}$ und $\theta_{rec}$ ) .....	10
<b>Abb. 8</b> Verschiedene Minima der Gibbs-Energie eines Tropfens auf einer rauen Oberfläche nach <sup>[75]</sup> .....	11
<b>Abb. 9</b> Benetzungszustände auf superhydrophoben Oberflächen in Abhängigkeit der Rauigkeit .....	12
<b>Abb. 10</b> Selbstreinigungsmechanismus superhydrophober Oberflächen: Schmutzpartikel auf einer hydrophoben unstrukturierten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel zwischen $90^\circ$ und $120^\circ$ werden durch den Wassertropfen nur verlagert (oben); Dagegen beobachtet man eine vollständige Reinigung durch abrollende Wassertropfen auf der strukturierten hydrophoben Oberfläche (Kontaktwinkel $> 150^\circ$ ). .....	14
<b>Abb. 11</b> Klassifizierung der Tenside nach Art der hydrophilen Kopfgruppe .....	15
<b>Abb. 12</b> Quartäre Ammoniumverbindung mit R: Alkylreste (typisch Stearyl-, Palmityl-, Methyl-, Benzyl-, Butyl-) .....	16
<b>Abb. 13</b> Betain mit R = Alkylkette aus 5-21 C-Atomen .....	17
<b>Abb. 14</b> Typische Vertreter nichtionischer Tenside .....	18
<b>Abb. 15</b> Alkylpolyglucoside (APG); Vorteile: große Reinigungskraft und gute Hautverträglichkeit .....	19
<b>Abb. 16</b> Änderungen der physikalische Eigenschaften mit der Tensidkonzentration (schematisch).....	19
<b>Abb. 17</b> Bildung von Adsorptionsschichten und Mizellenkolloiden in Abhängigkeit der Tensidkonzentration .....	20
<b>Abb. 18</b> Löslichkeitsverhalten ionischer Tenside (schematisch).....	21
<b>Abb. 19</b> Modell einer sphärischen Mizelle. Dargestellt sind die entgegengesetzten Kräfte bei der Mizellbildung: attraktiven Wechselwirkungen der Alkylkette mit ihrer Länge $l$ und dem Volumen $V$ und Abstoßung der polaren Kopfgruppen mit ihrer Kopfgruppenfläche $A_p$ .....	22
<b>Abb. 20</b> Schematischer Aufbau einer ionischen Mizelle .....	24

<b>Abb. 21</b> Schematische Darstellung verschiedener Phasen: a) hexagonale, b) lamellare und c) kubische .....	25
<b>Abb. 22</b> Adsorption von Tensidmolekülen auf hydrophobe Oberflächen aufgrund von Dispersionskräften (a), Wasserstoffbindungen oder Säure-Base Wechselwirkungen (b), elektrostatische Wechselwirkungen (c).....	25
<b>Abb. 23</b> Typische Adsorptionsisotherme für ionische Tenside auf hydrophilen Oberflächen	27
<b>Abb. 24</b> Hemimizell- und Admizellstrukturen auf einer hydrophilen (links) und einer hydrophoben (rechts) Oberfläche nach <sup>[122]</sup> .....	27
<b>Abb. 25</b> Tensidadsorption auf einer hydrophoben Oberfläche mit zunehmender Konzentration .....	28
<b>Abb. 26</b> Entfernung von festen Schmutzpartikeln von der Substratoberfläche durch Tenside: a) Ausgangssituation: die verunreinigte Substratoberfläche, b) Adsorption der gelösten Tenside an die Substrat/flüssig- und Schmutz/flüssig-Grenzfläche, c) Umnetzungsprozess und d) Solubilisierung des Schmutzes und Bildung einer Tensidadsorptionsschicht.....	30
<b>Abb. 27</b> Elektrostatisch repulsive Wechselwirkungen durch Adsorption von anionischen Tensiden auf die Substrat- und die Schmutzoberfläche.....	31
<b>Abb. 28</b> Schematische Darstellung des durch Tensidadsorption entstehenden Spaltdrucks (Spaltdruck der Tensidschicht auf der Substratoberfläche $\pi_s$ , Spaltdruck der Tensidschicht auf dem Schmutzpartikel $\pi_D$ ).....	31
<b>Abb. 29</b> Reinigung von Öl kontaminierten Oberflächen: Umnetzung der Substrat- und Schmutzoberfläche und Adsorption der Tenside an den Grenzflächen.....	32
<b>Abb. 30</b> Vollständiges Entfernen des Öltropfens von der Oberfläche durch den roll-up Mechanismus bei Kontaktwinkel zwischen $90^\circ$ und $180^\circ$ (links) und partielle Reinigung der Oberfläche bei Kontaktwinkel $< 90^\circ$ (rechts).....	32
<b>Abb. 31</b> Ort der Solubilisation in Abhängigkeit von der Polarität des Solubilisats .....	33
<b>Abb. 32</b> Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.....	40
<b>Abb. 33</b> Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration aus der Oberflächenspannung .....	41
<b>Abb. 34</b> Tropfengeometrie eines axialsymmetrischen Tropfens .....	42
<b>Abb. 35</b> Bestimmung des Kontaktwinkels nach der Sessile Drop Methode .....	43
<b>Abb. 36</b> Dynamische Kontaktwinkelmessung nach Wilhelmy.....	44
<b>Abb. 37</b> Bestimmung der Fort- und Rückschreitwinkel durch Messung der Kraft als Funktion der Eintauchtiefe .....	45
<b>Abb. 38</b> Schematische Darstellung der Reinigung superhydrophober Oberflächen und der Bestimmung der Reinigungseffizienz.....	47
<b>Abb. 39</b> Aufbau des Video-Kontrastverstärkungs-Mikroskops.....	48
<b>Abb. 40</b> Vereinfachtes Perrin- Jablonski-Diagramm: Hierbei bezeichnen $S_0$ , $S_1$ , etc. die elektronischen Singluett-Zustände und $T_1$ , $T_2$ , etc. die Triplet-Zustände.....	49
<b>Abb. 41</b> Fluoreszenz-Emmissionsspektrum von Pyren in Wasser.....	50
<b>Abb. 42</b> Schematische Darstellung der Elektronenübergänge .....	51
<b>Abb. 43</b> Abschwächung der Intensität eines Lichtstrahls aufgrund von Absorption, sowie Rotations- und Streuverluste am Beispiel einer Küvette.....	52
<b>Abb. 44</b> Bestimmung der Reinigungseffizienz durch Helligkeitsvermessungen .....	53

<b>Abb. 45</b> REM-Aufnahmen der superhydrophoben Glasoberfläche (White Frost® mit Lotus-Effekt®).....	54
<b>Abb. 46</b> REM-Aufnahmen der spritzgießtechnisch hergestellten Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche.....	55
<b>Abb. 47</b> Fotorealistische Darstellung der Bilddaten (oben) und 3D-Diagramm (unten) der superhydrophoben Glasoberfläche (links) und der Kunststoffoberfläche (rechts) .....	56
<b>Abb. 48</b> Weißlichtprofilometrie-Diagramm und Höhenhistogramm der superhydrophoben Glasoberfläche (oben) und der Kunststoffoberfläche (unten).....	57
<b>Abb. 49</b> Tropfenprofile von 5 µl Wassertropfen auf der Glas- (links) und Kunststoffoberfläche (rechts) mit Lotus-Effekt® .....	59
<b>Abb. 50</b> Bestimmung des Abrollwinkels auf der Lotus-Effekt® Glasoberfläche. Dargestellt ist ein Wassertropfen (5 µl) kurz vor dem abrollen von der Oberfläche. Durch den „pinning“ Effekt bildet sich ein großer Rückschreitwinkel und dementsprechend eine große Kontaktwinkelhysterese aus. ....	59
<b>Abb. 51</b> Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen der mit Pyren kontaminierten Muster-Kunststoffoberfläche; Vergleich der Reinigungseffizienzen von TEGOTENS® DO, TEGOTENS® EC 11, REWOPOL® SB DO 75 und TEGOTENS® AM VSF, Anregung unter Verwendung eines Breitbandanregungsfilters ( $\lambda_{Anr.} = 330 - 385 \text{ nm}$ ) und eines Sperrfilters ( $\lambda_{Sperr.} = 420 \text{ nm}$ ). ....	61
<b>Abb. 52</b> Fluoreszenzspektren von Pyren; Vergleich der Intensität in Abhängigkeit des verwendeten Tensids, der Reinigungsmethode und der Oberfläche.....	63
<b>Abb. 53</b> Fluoreszenzspektrum von Pyren in Abhängigkeit der verwendeten Tenside TEGOTENS® EC 11, REWOPOL® SB DO 75 und TEGOTENS® DO. Die Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen wurden zuvor durch das Tauchverfahren gereinigt. ....	64
<b>Abb. 54</b> Sandwich-Struktur der Pyren-Eximere und Fluoreszenzschema der Monomer- und Eximerfluoreszenz nach Förster <sup>[154]</sup> .....	65
<b>Abb. 55</b> Fluoreszenzspektrum von Nilrot; Vergleich der Intensität in Abhängigkeit des verwendeten Tensids, der Reinigungsmethode und der Oberfläche.....	66
<b>Abb. 56</b> Fluoreszenzspektrum von Nilrot in Abhängigkeit der verwendeten Tenside TEGOTENS® EC 11, REWOPOL® SB DO 75 und TEGOTENS® DO. Die Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen wurden zuvor durch das Sprayverfahren gereinigt.....	67
<b>Abb. 57</b> UV/VIS Absorptionsspektrum von Nilrot, der Intensität in Abhängigkeit des verwendeten Tensids, der Reinigungsmethode und der Oberfläche.....	68
<b>Abb. 58</b> UV/VIS-Absorptionsspektren von Nilrot, Vergleich der beiden Lotus-Effekt® Oberflächen.....	69
<b>Abb. 59</b> UV/VIS-Spektren der REWOPOL® SB DO 75 Lösung mit zunehmender Konzentration an Nilrot und der dazugehörigen Eichgrade von REWOPOL® SB DO 75.....	70
<b>Abb. 60</b> Hysteresekurve der tensiometrischen Messungen mit der Wilhelmy- Waage .....	72
<b>Abb. 61</b> Messung des dynamischen Kontaktwinkels von Wasser auf der Lotus-Effekt® Glasoberfläche. Die Oberflächen wurden in TEGOTENS® EC 11, bzw. REWOPOL® SB DO 75 eingetaucht und getrocknet. Zur Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels wurden pro Messung 5 Zyklen gefahren, in denen die Oberflächen schrittweise in das Wasser eingetaucht und herausgezogen wurden. Bei jeder Position wurden die Fort- und Rückschreitwinkel bestimmt. Dargestellt sind die Mittelwerte von den 5 Zyklen mit der Standardabweichung.....	73
<b>Abb. 62</b> Messung des dynamischen Kontaktwinkels von Wasser auf der Lotus-Effekt® Kunststoffoberfläche. Die Oberflächen wurden in TEGOTENS® EC 11, bzw. REWOPOL® SB	

DO 75 eingetaucht und getrocknet. Zur Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels wurden pro Messung 5 Zyklen gefahren, in denen die Oberflächen schrittweise in das Wasser eingetaucht und herausgezogen wurden. Bei jeder Position wurden die Fort- und Rückschreitwinkel bestimmt. Dargestellt sind die Mittelwerte von den 5 Zyklen mit der Standardabweichung.....	74
<b>Abb. 63</b> Messung des dynamischen Kontaktwinkels von Wasser auf den Lotus-Effekt® Oberflächen. Die Oberflächen wurden in TEGOTENS® DO eingetaucht und getrocknet. Zur Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels wurden pro Messung 5 Zyklen gefahren, in denen die Oberflächen schrittweise in das Wasser eingetaucht und herausgezogen wurden. Bei jeder Position wurden die Fort- und Rückschreitwinkel bestimmt. Dargestellt sind die Mittelwerte von den 5 Zyklen mit der Standardabweichung. ....	75
<b>Abb. 64</b> Mit Standardschmutz kontaminierte Oberflächen: a) Kontaminierung des pulverförmigen Standardschmutzes erfolgte in der Kontaminationkammer nach <sup>[139]</sup> , b) Applikation des Testschmutzes durch verdünnen mit Ethanol und vorsichtiges Verstreichen mit einem Spatel.....	77
<b>Abb. 65</b> Reinigungseffizienz von REWOPOL® SB DO 75 für unterschiedliche Tensidkonzentrationen. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.....	78
<b>Abb. 66</b> Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonstante von Lutensol AO 7 .....	79
<b>Abb. 67</b> Einfluss der Tensidklasse auf die Reinigungseffizienz .....	80
<b>Abb. 68</b> Einfluss der Tensidklasse auf die Reinigungseffizienz. Es wurden sechs anionische, vier nichtionische, ein amphoterer und ein kationisches Tensid charakterisiert. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.....	81
<b>Abb. 69</b> Reinigungseffizienz der Tensidlösungen mit Reinigungsbasis bei einer 2-fachen cmc. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.....	83
<b>Abb. 70</b> Reinigungseffizienz der Tensidlösungen mit Reinigungsbasis bei einer 7-fachen cmc. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.....	84
<b>Abb. 71</b> Reinigungseffizienz der Tensidlösungen mit Reinigungsbasis bei einer 10-fachen cmc. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.....	84
<b>Abb. 72</b> Vergleich der Reinigungseffizienzen der reinen Tenside mit denen der Tensidlösungen mit Reinigungsbasis bei einer 5-fachen cmc. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen.....	86
<b>Abb. 73</b> Einfluss multipler Reinigungszyklen auf die Reinigungseffizienz. Dargestellt sind die Mittelwerte von jeweils vier mit dem Standardschmutz 4 kontaminierten und durch das Tauchverfahren gereinigten Lotus-Effekt® Kunststoffoberflächen. ....	87

## 12 Literaturverzeichnis

- 
- <sup>1</sup> A. Scardino, R. De Nys, O. Ison, W. O'Connor, P. Steinberg, Microtopography and antifouling properties of the shell surface of the bivalve molluscs *Mytilus galloprovincialis* and *Pinctada imbricate*, *Biofouling*, **2003**, 19, 221-230.
- <sup>2</sup> J. Genzer, K. Efimenko, Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review, *Biofouling*, **2006**, 22, 339–360.
- <sup>3</sup> T. Ishizaki, Y. Masuda, M. Sakamoto, Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Surface Formed on Magnesium Alloy Coated with Nanostructured Cerium Oxide Film and Fluoroalkylsilane Molecules in Corrosive NaCl Aqueous Solution, *Langmuir*, **2011**, 27 (8), 4780-4788.
- <sup>4</sup> H. Liu, S. Szunerits, W. Xu, R. Boukherroub, Preparation of Superhydrophobic Coatings on Zinc as Effective Corrosion Barriers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1 (6), 1150–1153.
- <sup>5</sup> F. Zhang, L. Zhao, H. Chen, S. Xu, D. Evans, X. Duan, Corrosion Resistance of Superhydrophobic Layered Double Hydroxide Films on Aluminum, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 2466–2469.
- <sup>6</sup> C.H. Xue, S.T. Jia, J. Zhang, L.Q. Tian, H.Z. Chen, M. Wang, Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2008**, 9, 035008.
- <sup>7</sup> M. Messaoud, M. Houmard, S. Briche, F. Roussel, M. Langlet, Hydrophobic functionalization of cotton-based textile fabrics through a non-fluorinated sol-gel route, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2010**, 55, 243-254.
- <sup>8</sup> D. Quere, Non-sticking drops, *Rep. Prog. Phys.*, **2005**, 68, 2495-2532.
- <sup>9</sup> M. Zielecka, E. Bujnowska, Silicone-containing polymer matrices as protective coatings: properties and applications, *Prog. Org. Coat.*, **2006**, 55, 160-167.
- <sup>10</sup> R. Truesdell, A. Mammoli, P. Vorobieff, F. van Swol, C. J. Brinker, Drag Reduction on a Patterned Superhydrophobic Surface, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 97, 044504.
- <sup>11</sup> P. A. Levkin, F. Svec, J. M. J. Fréchet, Porous Polymer Coatings: a Versatile Approach to Superhydrophobic Surfaces, *Advanced Functional Materials*, **2009**, 19, 1993–1998.
- <sup>12</sup> C. Dorrer, J. Rühle, Some thoughts on superhydrophobic wetting, *Soft Matter*, **2009**, 5, 51-61
- <sup>13</sup> F. Müller, W. Michel, V. Schlicht, A. Tietze, P. Winter, Self-Cleaning Surfaces Using the Lotus Effect, In: I. Johansson and P. Somasundaran, *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**, 791-811
- <sup>14</sup> H. Kuhn, J. Peggau, F. Müller, N. Richter, G. Thie, Entwicklung neuer Tenside zur Anwendung auf nano- und mikrostrukturierten Oberflächen – Ein Zusammenspiel zwischen Experiment und Computersimulation. 50. SEPAWA Kongress, Bad Dürkheim 8.-10.10. **2003**. S. 122-131.
- <sup>15</sup> J. Hennig, W. Hilmes, F. Müller, J. Peggau, H. Schramm, Cleaning and care additives for innovative consumer products. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse* 78, **2001**, 25-30.
- <sup>16</sup> W. Barthlott, Scanning electron microscopy of the epidermal surface in plants. In: D. Claugher, *Scanning EM in taxonomy and functional morphology*, Systematics Association's Special Volume 41, Clarendon Press, Oxford, **1990**, 69-94.
- <sup>17</sup> W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, **1997**, 202, 1-8.

- 
- <sup>18</sup> C. Neinhuis, W. Barthlott, Characterization and distribution of water-repellent, selfcleaning plant surfaces, *Annals of Botany*, **1997**, 79, 667-677.
- <sup>19</sup> P. Wagner, R. Fürstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, *Journal of Experimental Botany*, **2003**, 54, 1295-1303.
- <sup>20</sup> R. Fürstner, C. Neinhuis, W. Barthlott, Der Lotus-Effekt: Selbstreinigung mikrostrukturierter Oberflächen, *Nachrichten aus der Chemie*, **2000**, 48, 24-28.
- <sup>21</sup> J. Genzer, A. Marmur, Biological and synthetic self-cleaning surfaces, *MRS Bull.*, **2008**, 33, 742–746.
- <sup>22</sup> B. Bhushan, Y. C. Jung, Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces, *Nanotechnology*, **2006**, 17, 2758–2772.
- <sup>23</sup> A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Preparation of Transparent Superhydrophobic Boehmite and Silica Films by Sublimation of Aluminum Acetylacetonate, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 1365–1368.
- <sup>24</sup> M. Ma, R. M. Hill, Superhydrophobic surfaces, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2006**, 11, 193–202.
- <sup>25</sup> X.-M. Li, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calamata, What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1350–1368.
- <sup>26</sup> X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. G. Jiang, Z. Wang, Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 621–633.
- <sup>27</sup> P. Roach, N. J. Shirtcliffe and M. I. Newton, Progress in superhydrophobic surface development, *Soft Matter*, **2008**, 4, 224-240.
- <sup>28</sup> M. Nosonovsky, B. Bhushan, Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces: Friction, Superhydrophobicity, and Biomimetics *NanoScience and Technology*, **2008**, 3, 199-230.
- <sup>29</sup> Z. Guo, W. Liu, B-L. Su, Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, 353, 335–355.
- <sup>30</sup> B. Bhushan, M. Nosonovsky, Y. C. Jung, Lotus Effect: Roughness-Induced Superhydrophobic Surfaces in Nanotribology and Nanomechanics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd edition, **2008**
- <sup>31</sup> CH. Xue, ST. Jia, J. Zhang, JZ. Ma, Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2010**, 11, 033002.
- <sup>32</sup> M. Lackhoff, Photokatalytische Aktivität ambienter Partikelsysteme, Dissertation, TU München, **2002**.
- <sup>33</sup> K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2005**, 44 (12), 8269 - 8285.
- <sup>34</sup> R. P. Ayala, Photokatalytische Behandlung von biologisch schwer abbaubaren Wasserverunreinigungen mit Titandioxid und simuliertem Sonnenlicht, Dissertation, TU Berlin, **2002**.
- <sup>35</sup> M. Akarsu, Herstellung undotierter und dotierter TiO<sub>2</sub>-Partikel und Untersuchung Ihrer photokatalytischen Aktivität, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2006**.
- <sup>36</sup> A. Fujishima et al. / *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2000**, 1, 1–21.
- <sup>37</sup> A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley Blackwell, 6. Aufl., **1997**.

- 
- <sup>38</sup> N.J. Shirtcliff, G. McHale, S. Atherton, M. I. Newton, An introduction to superhydrophobicity, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2010**, 161, 124-138.
- <sup>39</sup> R. N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial and Engineering Chemistry*, **1936**, 28, 988.
- <sup>40</sup> Y. C. Jung, B. Bhushan, Contact Angle, Adhesion, and Friction Properties of Micro- and Nanopatterned Polymers for Superhydrophobicity, *Nanotechnology*, **2006**, 17, 4970–4980.
- <sup>41</sup> M. Nosonovsky, B. Bhushan, Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces, *Microsyst. Technol.*, **2005**, 11, 535–549.
- <sup>42</sup> G. McHale, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton, Super-hydrophobic and super-wetting surfaces: Analytical potential?, *Analyst*, **2004**, 129, 284-287.
- <sup>43</sup> B. D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, **1944**, 40, 546.
- <sup>44</sup> J. Bico, U. Thiele, D. Quéré, Wetting of textured surfaces, *Colloid Surf. A*, **2002**, 206, 41–46.
- <sup>45</sup> A. Marmur, Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be? *Langmuir*, **2003**, 19, 8343–8348.
- <sup>46</sup> P. G. deGennes, Wetting: statics and dynamics, *Rev. Mod. Phys.*, **1985**, 57, 827-863.
- <sup>47</sup> R. E. Johnson, R. H. Dettre, Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 1744-1750.
- <sup>48</sup> R. H. Dettre, R. E. Johnson, Contact Angle Hysteresis II. Contact Angle Measurements on Rough Surfaces, *Advances in Chemistry*, **1964**, 43, 136-144.
- <sup>49</sup> R. H. Dettre and R. E. Johnson, Contact Angle Hysteresis I. Study of an Idealized Rough Surface, *Advances in Chemistry*, **1964**, 43, 112-135.
- <sup>50</sup> V. R. Gray, Surface aspects of wetting and adhesion, *Chem. Ind.*, **1965**, 23, 969–978.
- <sup>51</sup> C. W. Extrand, Y. Kumagai, An experimental study of contact angle hysteresis, *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 191, 378–383.
- <sup>52</sup> P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and wetting phenomena: Drops, Bubbles, Pearls and Waves*, Springer, Berlin, **2003**.
- <sup>53</sup> R. Tadmor, Line energy and the relation between advancing, receding, and Young contact angles, *Langmuir*, **2004**, 20, 7659–7664.
- <sup>54</sup> R. Tadmor, P. S. Yadav, As-placed contact angles for sessile drops, *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 317, 241–246.
- <sup>55</sup> E. L. Decker, B. Frank, Y. Suo, S. Garoff, Physics of contact angle measurement, *Colloid Surf. A*, **1999**, 156, 177–189.
- <sup>56</sup> E. Bormashenko, Y. Bormashenko, G. Whyman, R. Pogreb, A. Musin, R. Jager, B. Barkay, Contact angle hysteresis on polymer substrates established with various experimental techniques, its interpretation, and quantitative characterization, *Langmuir*, **2008**, 24, 4020–4025.
- <sup>57</sup> D. Öner, T.J. McCarthy, Ultrahydrophobic surfaces: Effects of topography length scales on wettability, *Langmuir*, **2000**, 16, 7777-7782.
- <sup>58</sup> M. Nosonovsky, B. Bhushan, Hierarchical roughness makes superhydrophobic surfaces stable, *Microelectron. Eng.*, **2007**, 84, 382–386.
- <sup>59</sup> B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, 2nd ed., Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, **2007**.

- 
- <sup>60</sup> M. Nosonovsky, B. Bhushan, Hierarchical roughness optimization for Biomimetic superhydrophobic surfaces, *Ultramicroscopy*, **2007**, 107, 969–979.
- <sup>61</sup> A. Marmur, Soft contact: measurement and interpretation of contact angles, *Soft Matter*, **2006**, 2, 12–17.
- <sup>62</sup> N. A. Patankar, Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces, *Langmuir*, **2004**, 20, 7097–7102.
- <sup>63</sup> M. Callies, D. Quere, On water repellency, *Soft Matter*, **2005**, 1, 55–61.
- <sup>64</sup> J. Bico, C. Marzolin, D. Quere, Pearl drops, *Europhys. Lett.*, **1999**, 47, 220–226.
- <sup>65</sup> B. He, N. A. Patankar, J. Lee, Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces, *Langmuir*, **2003**, 19, 4999–5003.
- <sup>66</sup> L. Barbieri, E. Wagner, P. Hoffmann, Water Wetting Transition Parameters of Perfluorinated Substrates with Periodically Distributed Flat-Top Microscale Obstacles, *Langmuir*, **2007**, 23, 1723–1734.
- <sup>67</sup> A. Lafuma, D. Quere, Superhydrophobic states, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 457–460.
- <sup>68</sup> C. Dorrer and J. Rhe, Condensation and Wetting Transitions on Microstructured Ultrahydrophobic Surfaces, *Langmuir*, **2007**, 23, 3820–3824.
- <sup>69</sup> K. A. Wier and T. J. McCarthy, Condensation on Ultrahydrophobic Surfaces and Its Effect on Droplet Mobility: Ultrahydrophobic Surfaces Are Not Always Water Repellent, *Langmuir*, **2006**, 22, 2433–2436.
- <sup>70</sup> G. McHale, S. Aqil, N. J. Shirtcliffe, G. M. I Newton, H. Y. Erbil, Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface, *Langmuir*, **2005**, 21, 11 053–11 060.
- <sup>71</sup> Y. C. Jung, B. Bhushan, Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces, *Scripta Mater.*, **2007**, 57, 1057–1060.
- <sup>72</sup> S. Moulinet, D. Bartolo, Life and death of a fakir droplet: impalement transitions on superhydrophobic surfaces, *Eur. Phys. J. E*, **2007**, 24, 251–260.
- <sup>73</sup> V. Bahadur, S. V. Garimella, Electrowetting-Based Control of Static Droplet States on Rough Surfaces, *Langmuir*, **2007**, 23, 4918–4924.
- <sup>74</sup> V. Bahadur, S. V. Garimella, Electrowetting-based control of droplet transition and morphology on artificially microstructured surfaces, *Langmuir*, **2008**, 24, 8338–8345.
- <sup>75</sup> Baha V. Bahadur, S. V. Garimella, 1D preventing the Cassie–Wenzel transition using surfaces with noncommunicating roughness elements, *Langmuir*, **2009**, 25, 4815–4820.
- <sup>76</sup> T. N. Krupenkin, J. A. Taylor, T. M. Schneider, S. Yang, From Rolling Ball to Complete Wetting: The Dynamic Tuning of Liquids on Nanostructured Surfaces, *Langmuir*, **2004**, 20, 3824–3827.
- <sup>77</sup> E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, M. Erlich, Vibration-induced Cassie–Wenzel wetting transition on rough surfaces, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 201917.
- <sup>78</sup> E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, M. Erlich, Cassie–Wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces: is dynamic Cassie–Wenzel wetting transition a 2D or 1D affair?, *Langmuir*, **2007**, 23, 6501–6503.
- <sup>79</sup> E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, M. Erlich, Resonance Cassie–Wenzel wetting transition for horizontally vibrated drops deposited on a rough surface, *Langmuir*, **2007**, 23, 12 217–12 221.
- <sup>80</sup> E. Bormashenko, R. Pogreb, T. Stein, G. Whyman, M. Erlich, A., Musin, V. Machavariani, D. Aurbach, Characterization of rough surfaces with vibrated drops, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 27, 4056–4061.

- 
- <sup>81</sup> Y. C. Jung, B. Bhushan, Dynamic effects of bouncing water droplets on superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, **2008**, 24, 6262–6269.
- <sup>82</sup> D. Bartolo, F. Bouamrine, E. Verneuil, A. Buguin, B. Silberzan, S. Moulinet, Bouncing of sticky droplets: impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces, *Europhys. Lett.*, **2006**, 74, 299–305.
- <sup>83</sup> M. Nosonovsky, B. Bhushan, Patterned nonadhesive surfaces: superhydrophobicity and wetting regime transitions, *Langmuir*, **2008**, 24, 1525–1533.
- <sup>84</sup> B. Liu, F. F. Lange, Pressure induced transition between superhydrophobic states: Configuration diagrams and effect of surface feature size, *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 298, 899–909.
- <sup>85</sup> M. Reyssat, A. Pepin, F. Marty, Y. Chen, D. Quere, Bouncing transitions on microtextured materials *Europhys. Lett.*, **2006**, 74, 306–312.
- <sup>86</sup> L. Afferrante, G. Carbone, Microstructured superhydrorepellent surfaces: effect of drop pressure on fakir-state stability and apparent contact angles, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2010**, 22, 325107.
- <sup>87</sup> S. Sepeur, *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network GmbH & Co. KG Hannover, **2008**.
- <sup>88</sup> B. Bhushan, Y. C. Jung, K. Koch, Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, **2009**, 25, 3240–3248.
- <sup>89</sup> M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Multiscale dissipative mechanisms and hierarchical surfaces: friction, superhydrophobicity, and biomimetics*, Springer, Heidelberg, **2008**.
- <sup>90</sup> M. Nosonovsky, B. Bhushan, Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces, *J. Phys. Condens. Matter*, **2008**, 20, 225009.
- <sup>91</sup> M. Nosonovsky, B. Bhushan, Biologically-inspired surfaces: broadening the scope of roughness, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 843–855.
- <sup>92</sup> B. Bhushan, Y. C. Jung, Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity, *Ultramicroscopy*, **2007**, 107, 1033–1041.
- <sup>93</sup> B. Bhushan, Y. C. Jung, Wetting, Adhesion and Friction of Superhydrophobic and Hydrophilic Leaves and Fabricated Micro/nanopatterned Surfaces, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20, 225010.
- <sup>94</sup> C. W. Extrand, Model for Contact Angle and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces, *Langmuir*, **2002**, 18, 7991–7999.
- <sup>95</sup> Y. C. Jung, B. Bhushan, Wetting Behavior During Evaporation and Condensation of Water Microdroplets on Superhydrophobic Patterned Surfaces, *J. Micros.*, **2008**, 229, 127–140.
- <sup>96</sup> J. Kijlstra, K. Reihls, A. Klami, Roughness and Topology of Ultra-Hydrophobic surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2002**, 206, 521–529.
- <sup>97</sup> M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York, 2. Aufl., **1989**
- <sup>98</sup> H.G. Hauthal, Fortschritte bei Tensiden – Innovationen der letzten fünf Jahre, *SÖFW-Journal*, **2008**, 6, 10-35.
- <sup>99</sup> G. Broze, *Handbook of detergents. Part A: Properties.*, Marcel Dekker, New York, Basel, **1999**.
- <sup>100</sup> H. Mollet, A. Grubenmann, *Formulierungstechnik - Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2000**, 329.
- <sup>101</sup> T. F. Tadros, *Applied Surfactants Principles and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2005**, 8.

- 
- <sup>102</sup> N. M. van Os, J. R. Haak, L. A. M. Rupert, *Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants*, Elsevier, Amsterdam, **1993**.
- <sup>103</sup> J. W. Goodwin, *Colloids and interfaces with surfactants and polymers: an introduction*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2004**.
- <sup>104</sup> C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1980**.
- <sup>105</sup> F. Krafft, H. Wiglow, Über das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser, III. Die Seifen als Krystalloide, *Ber. dt. Chem. Ges.*, **1895**, 28, 2566–2573.
- <sup>106</sup> J. Eastoe, *Surfactant Aggregation and Adsorption at Interfaces*, in: T. Cosgrove, *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK., **2009**
- <sup>107</sup> J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- <sup>108</sup> J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1992**.
- <sup>109</sup> J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B.W. Ninham, Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers, *J.Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1976**, 72, 1525-1568
- <sup>110</sup> D. J. Mitchell, B.W. Ninham, Micelles, Vesicles and Microemulsions, *J.Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1981**, 77, 601-629
- <sup>111</sup> R.J. Farn, *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing Ltd, **2006**
- <sup>112</sup> T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme et al., Reaktionen in micellaren Systemen, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7338–7364
- <sup>113</sup> A. T. Florence, D. Attwood, *Physicochemical principles of pharmacy*, Pharmaceutical Press, London, Chicago, **2006**
- <sup>114</sup> H. Rehage, Selbstorganisation von Tensiden: Biomimetische Synthesen von Nanomaterialien, *Chemie in unserer Zeit*, **2005**, 39, 36–44.
- <sup>115</sup> D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, Wiley-Interscience, Weinheim, **2005**.
- <sup>116</sup> S. Paria, K. C. Khilar, A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface, *Advances in Colloid and interface Science*, **2004**, 110, 3, 75-95.
- <sup>117</sup> H. Rupprecht, T. Gu, Structure of adsorption layers of ionic surfactants at the solid/liquid interface, *Colloid Polym Sci*, **1991**, 269, 506-522.
- <sup>118</sup> H. Rupprecht, H. Liebl, Einfluss von Tensiden auf das Kolloidchemische Verhalten hochdispenser Kieselsäuren in polaren und unpolaren Lösungsmitteln, *Kolloid, Z.Z. Polym.*, **1972**, 250, 719–23.
- <sup>119</sup> L. R. Snyder, Interactions responsible for the selective adsorption of nonionic organic compounds on alumina. Comparisons with adsorption on silica, *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 489-494.
- <sup>120</sup> T. Wakamatsu, D.W. Fuerstenau, in: W. J. Weber, Jr. and E. Matijevic, *Adsorption from Aqueous Solution*, American Chemical Society, Washington, **1968**, 161–172.
- <sup>121</sup> S.G. Dick, D.W. Fuerstenau, T.W. Healy, Adsorption of alkylbenzene sulfonate (A.B.S.) surfactants at the alumina–water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **1971**, 37, 595–602.
- <sup>122</sup> Y. Gao, J. Du, T. Gu, Hemimicelle Formation of Cationic Surfactants at the Silica Gel-Water Interface, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1987**, 83, 2671-2679.

- <sup>123</sup> P. Somasundaran, D. W. Fuerstenau, Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at the Alumina-Water Interface, *J. Phys. Chem.*, **1966**, 79; 90-96.
- <sup>124</sup> J. F. Scamehorn, R. S. Schechter, W. H. Wade, Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions: I: Isomerically pure anionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, 85; 463-478.
- <sup>125</sup> R. Zhang, P. Somasundaran, Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2006**, 123–126, 213–229.
- <sup>126</sup> S. Paria, K. C. Khilar, A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2004**, 110, 3, 75-95.
- <sup>127</sup> LK Koopal, Modeling association and adsorption of surfactants, in: K. Esumi, M. Ueno, Structure-performance relationships in surfactants, Second edition, Surfactant Science Series vol. 112, Marcel Dekker, New York, **2003**, 111-196.
- <sup>128</sup> E. M. Lee, R. K. Thomas, P. G. Cummins, E. J. Staples, J. Penfold, A.R. Rennie, Determination of the structure of a surfactant layer adsorbed at the silica/water interface by neutron reflection, *Chem Phys Lett*, **1989**, 162, 196.
- <sup>129</sup> J. Howse, R. Steitz, M. Pannek, P. Simon, D. W. Schubert, G. H. Findenegg, Adsorbed surfactant layers at polymer/liquid interfaces, A neutron reflectivity study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 4044-4051.
- <sup>130</sup> J. Penfold, E. Staples, I. Tucker, P. Cummins, Adsorption of Nonionic Surfactants on Silica Sol Particles: The Effects of Sol Type and Concentration, Surfactant Type, Concentration, and Temperature, *J. Chem. Soc.*, **1996**, 100, 18133–18137.
- <sup>131</sup> E. Söderlind, P. Stilbs, Chain conformation of ionic surfactants adsorbed on solid surfaces from carbon-13 NMR chemical shifts, *Langmuir*, **1993**, 9, 1678-1683.
- <sup>132</sup> F. Tiberg, M. Landgren, Characterization of thin nonionic surfactant films at the silica/water interface by means of ellipsometry, *Langmuir*, **1993**, 9, 927-932.
- <sup>133</sup> J. Brinck, F. Tiberg, Adsorption Behavior of Two Binary Nonionic Surfactant Systems at the Silica–Water Interface, *Langmuir*, **1996**, 12, 5042-5047.
- <sup>134</sup> P. Levitz, H. Van Damme, D. Keravis, Fluorescence decay study of the adsorption of nonionic surfactants at the solidliquid interface. 1. Structure of the adsorbed layer on a hydrophilic solid, *J Phys Chem*, **1984**, 88, 2228-2235.
- <sup>135</sup> S. Manne, H. E. Gaub, Molecular-organization of surfactants at solid-liquid interfaces, *Science*, **1995**, 270, 1480-1482.
- <sup>136</sup> L. M. Grant, T. Ederth, F. Tiberg, Influence of surface hydrophobicity on the layer properties of adsorbed non-ionic surfactants, *Langmuir*, **2000**, 16, 2285–2291.
- <sup>137</sup> Z. Király, R. H. K. Börner, G. H. Findenegg, Adsorption and Aggregation of C8E4 and C8G1 Nonionic Surfactants on Hydrophilic Silica Studied by Calorimetry, *Langmuir*, **1997**, 13 3308-3315.
- <sup>138</sup> F. Giordano-Palmino, R. Denoyl, J. Rouquerol, Interfacial Aggregation of a Nonionic Surfactant: Effect on the Stability of Silica Suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1994**, 165, 1, 82-90.
- <sup>139</sup> E. Smulders, *Laundry Detergents*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2002**.
- <sup>140</sup> C. A. Miller, K. H. Raney, Solubilization-emulsification mechanisms of detergency, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1993**, 74, 169-215.

- 
- <sup>141</sup> I. W. Hamley, Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials, John Wiley and Sons, **2007**.
- <sup>142</sup> H.-D. Dörfler: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer-Verlag, Berlin, **2002**.
- <sup>143</sup> A. W. Neumann, R. David, Y. Zuo, Applied Surface Thermodynamics, Second Edition, CRC Press, **2010**
- <sup>144</sup> R. Fürstner, Untersuchungen zum Einfluss von Struktur und Chemie auf die Benetzbarkeit und die Selbstreinigung superhydrophober Oberflächen, Shaker-Verlag, Aachen, **2002**.
- <sup>145</sup> R. D. Allen, N. S. Allen, J. L. Travis, Video-enhanced contrast differential interference contrast (AVEC-DIC) microscopy. A new method capable of analyzing microtubule related motility in the reticulopodial network of *Allogromia laticollaris*, *Cell Motil.*, **1981**, 291–302.
- <sup>146</sup> B. Valeur, Molecular Fluorescence: Principles and Application, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**.
- <sup>147</sup> J. R. Lakowicz, Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd edition, Springer Verlag, New York, **2006**.
- <sup>148</sup> A. P. Demchenko, Introduction to fluorescence sensing, Springer Verlag, **2009**.
- <sup>149</sup> H. Haken, H. C. Wolf. Molekülphysik und Quantenchemie. Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2006**.
- <sup>150</sup> W. W. Parson, Modern Optical Spectroscopy, With Exercises and Examples from Biophysics and Biochemistry, Student Edition, Springer Verlag, **2009**.
- <sup>151</sup> K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas: Environmental Effects on Vibronic Band intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and Their Application in Studies of Micellar Systems, *Journal of the American Chemical Society*, **1977**, 99, 2039-2044.
- <sup>152</sup> K. Kalyanasundaram, Pyrene fluorescence as a probe of fluorocarbon micelles and their mixed micelles with hydrocarbon surfactants, *Langmuir*, **1988**, 4, 942 -945.
- <sup>153</sup> J.S. Ham, A New Electronic State in Benzene, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 756 -759.
- <sup>154</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme Georg Verlag, **2002**.
- <sup>155</sup> Y. Su, B. Ji, K. Zhang, H. Gao, Y. Huang, Y. Hwang, Nano to Micro Structural Hierarchy Is Crucial for Stable Superhydrophobic and Water-Repellent Surfaces, *Langmuir*, **2010**, 26 4984-4989.
- <sup>156</sup> W. Li, Y. P. Diao, S. Y. Wang, G. P. Fang, G. C. Wang, X. J. Dong, S. C. Long, G. J. Qiao, New roughness parameter for the characterization of regularly textured or ordered patterned superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, **2009**, 25: 6076-6080.
- <sup>157</sup> B. Bhushan, Introduction to tribology, Wiley, New York, **2002**.
- <sup>158</sup> E. Bormashenko, Y. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman, R. Pogreb, Z. Barkay, Environmental Scanning Electron Microscopy Study of the Fine Structure of the Triple Line and Cassie-Wenzel Wetting Transition for Sessile Drops Deposited on Rough Polymer Substrates, *Langmuir*, **2007**, 23, 4378-4382.
- <sup>159</sup> E. Bormashenko, T. Stein, R. Pogreb, D. Aurbach, Petal Effect on Surfaces Based on Lycopodium: High-Stick Surfaces Demonstrating High Apparent Contact Angles, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 5568-5572.
- <sup>160</sup> T. Förster, K. Kasper, Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **1955**, 59, 976–980.

- <sup>161</sup> T. Förster, Excimers, Angewandte Chemie International Edition in English, **1969**, 8, 333–343.
- <sup>162</sup> N. J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, Mill Valley, **1991**.
- <sup>163</sup> B. Wardle, Principles and Applications of Photochemistry, John Wiley & Sons, UK, **2009**.
- <sup>164</sup> A. Nakajima, Solvent Effect on the Vibrational Structures of the Fluorescence and Absorption Spectra of Pyrene, Bull. Chem. Soc. Japan, **1971**, 44, 3272-3277.
- <sup>165</sup> R. Mohammadi, J. Wassink, A. Amirfazli, Effect of Surfactants on wetting of Super-Hydrophobic Surfaces, Langmuir, **2004**, 20, 9657-9662.
- <sup>166</sup> M. Ferrari, F. Ravera, S. Rao, L. Liggieri, Surfactant adsorption at superhydrophobic surfaces, Appl. Phys. Lett., **2006**, 89, 053104.
- <sup>167</sup> F.M. Chang, Y.J. Sheng, H. Chen, H.K. Tsao, From superhydrophobic to superhydrophilic surfaces tuned by surfactant solutions, Appl. Phys. Lett., **2007**, 91, 094108.
- <sup>168</sup> C. Asmussen, Chemische Charakterisierung von Alkylethoxylaten, Dissertation, TU Berlin **2000**.
- <sup>169</sup> H. G. Hauthal, In Anionic Surfactants, Marcell Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong, **1995**, 143-220.
- <sup>170</sup> BMBF Endbericht, Biomimetische superhydrophobe Oberflächen: Funktionserhaltung durch Regeneration, Förderkennzeichen 01RI05097, Laufzeit 01.09.2005 bis 31.03.2009