

# Neues von Kaffeeringen

Ronald G. Larson\*

„Kaffeeringe“ · Kolloide · Kontrollierte Verdunstung ·  
Oberflächenmusterung

Im Jahr 1997 fanden Deegan und Mitarbeiter<sup>[1]</sup> die Erklärung für die so häufig beobachtete Entstehung von „Kaffeeringen“ aus kolloidalen Teilchen, die nach dem Abtrocknen millimetergroßer Wassertröpfchen auf Oberflächen zurückbleiben. Dabei entsteht ein Ring und nicht ein gleichmäßiger Fleck, weil die Kante oder Kontaktlinie des Tröpfchens „hängenbleibt“ oder festgehalten wird, sodass Wasser von der Mitte zur Kante strömen muss, um die Kontaktlinie bei fortschreitender Verdunstung fixiert zu halten. Diese verdunstungsgetriebene Strömung trägt suspendierte Teilchen oder gelöste Stoffe zur Kontaktlinie, an der sie dann beim Verdunsten des Lösungsmittels abgeschieden werden. Es ist erstaunlich, dass die „Kaffeering“-Färbungen, die wir doch täglich auf trocknendem Geschirr sehen, erst so spät erklärt wurden – dafür kommt es nun zu einer regelrechten Explosion an Forschungsarbeiten zu dem Thema.

Die Veröffentlichung von Deegan et al. wurde bereits über 1200-mal zitiert und bildet den Ausgangspunkt zahlreicher faszinierender Entdeckungen. Unter den überraschendsten davon ist die kürzlich veröffentlichte Arbeit von Yunker et al.<sup>[2]</sup> in der gezeigt wird, dass beim Ersetzen der sphärischen Kolloide durch leicht gestreckte (mit einem Länge-zu-Breite-Verhältnis von 1.2 oder höher) die Kaffeeringe verschwinden und durch gleichmäßigere Abscheidungen ersetzt werden. Der Übergang von der Kantenabscheidung zu einer gleichmäßigen wird anscheinend durch Stauung der Monoschicht von gestreckten Teilchen an der Oberfläche der Tröpfchen verursacht und wird von Aspektverhältnis und Konzentration der Teilchen beeinflusst. In Gemischen von Kügelchen und gestreckten Kügelchen (die „Sphäroide“ genannt werden) hängt die Stauung auch vom Größenverhältnis der Kugeln und der Sphäroide ab. Die Stauung an der Tröpfchenoberfläche öffnet eine neue Möglichkeit zum Kontrollieren der Abscheidungsmuster über die Variation von Form und Formverteilung der gelösten Stoffe (Yunker et al. nennen ihre Sphäroide „Ellipsoide“, eine etwas ungenaue Begriffsverwendung, da „Ellipsoid“ gewöhnlich Teilchen mit drei unterschiedlich langen Achsen bezeichnet, während „Sphäroide“ axialsymmetrische Teilchen mit zwei gleich langen Achsen und einer dritten, längeren Achse sind; bei den Teilchen von Yunker et al. war die Form gestreckt).

Es wäre interessant, auch die oberflächenblockierenden Übergänge von flachen, abgeplatteten Sphäroidteilchen und von Ellipsoidteilchen mit drei unterschiedlich langen Achsen zu untersuchen. Der Übergang wird vermutlich auch durch Änderungen der Teilchenoberfläche, Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Oberflächenrauigkeit, Teilchen-Flüssigkeit-Kontaktwinkel und anderen Variablen beeinflusst, sodass weiter Raum für zukünftige Studien und Anwendungen besteht.

„Kaffeeringe“ und verwandte Färbungen sind nicht nur Kuriositäten, sie betreffen vielmehr verschiedenste Erscheinungen an der wissenschaftlichen Entwicklungsfront, einschließlich Superhydrophobie,<sup>[3]</sup> Bewegung von Kontaktlinien, gerichtete Aggregation,<sup>[4]</sup> thermische und konzentrationsbedingte Marangoni-Strömung,<sup>[5]</sup> Strömungsinstabilitäten und Entstehung einer Oberflächenhaut, die sich zu gewarzten Tröpfchenformen buckeln kann.<sup>[6]</sup> Praktische Anwendungen der Abscheidung aus einem trocknenden Tröpfchen umfassen Tintenstrahldrucken,<sup>[7]</sup> Entstehung von DNA- und RNA-Mikrofeldern,<sup>[8]</sup> Mustern von Substraten,<sup>[9]</sup> Aggregation von Nanomaterialien<sup>[4]</sup> und so weiter.

Die Nutzung der Teilchenform zum Regulieren von Abscheidungsmustern ist die letzte in einer Reihe von Methoden, die zum Kontrollieren von Abscheidungsmustern gefunden wurden. Andere Methoden umfassen die Verwendung von 1) thermischen Marangoni-Strömungen, 2) konzentrationsbedingten Marangoni-Strömungen, 3) Kontrolle der Kontaktlinienbewegung, 4) gemusterten Substraten, 5) Kristallisation von gelösten Stoffen und 6) Buckelbildung an Grenzflächen.

Marangoni-Strömungen entstehen durch Gradienten der Oberflächenspannung entlang der Tröpfchenoberfläche mit der Folge einer Scherspannung, die Flüssigkeit entlang der Grenzfläche zieht und zirkulierende Strömungen verursacht.<sup>[5]</sup> Solche Gradienten der Oberflächenspannung können durch Temperaturgradienten entlang der Tröpfchenoberfläche entstehen. Die Temperaturunterschiede ihrerseits entstehen durch Verdunstung, die aufgrund ungleichmäßiger Verdunstungs- und Wärmeübertragungsgeschwindigkeiten aus dem Tröpfchen an die Oberfläche ungleichmäßig ist. Beide Ursachen von Ungleichmäßigkeit werden von der Tröpfchenform beeinflusst, insbesondere vom Verhältnis von Tröpfchenhöhe zum Radius. Flache Tröpfchen verdunsten an der Kante schneller als in der Mitte. Auch die Geschwindigkeit der Wärmeleitung durch das Tröpfchen und das darunterliegende Substrat wirkt sich stark auf den Gradienten der Oberflächentemperatur aus. Abhängig vom Gleichgewicht

[\*] Prof. R. G. Larson

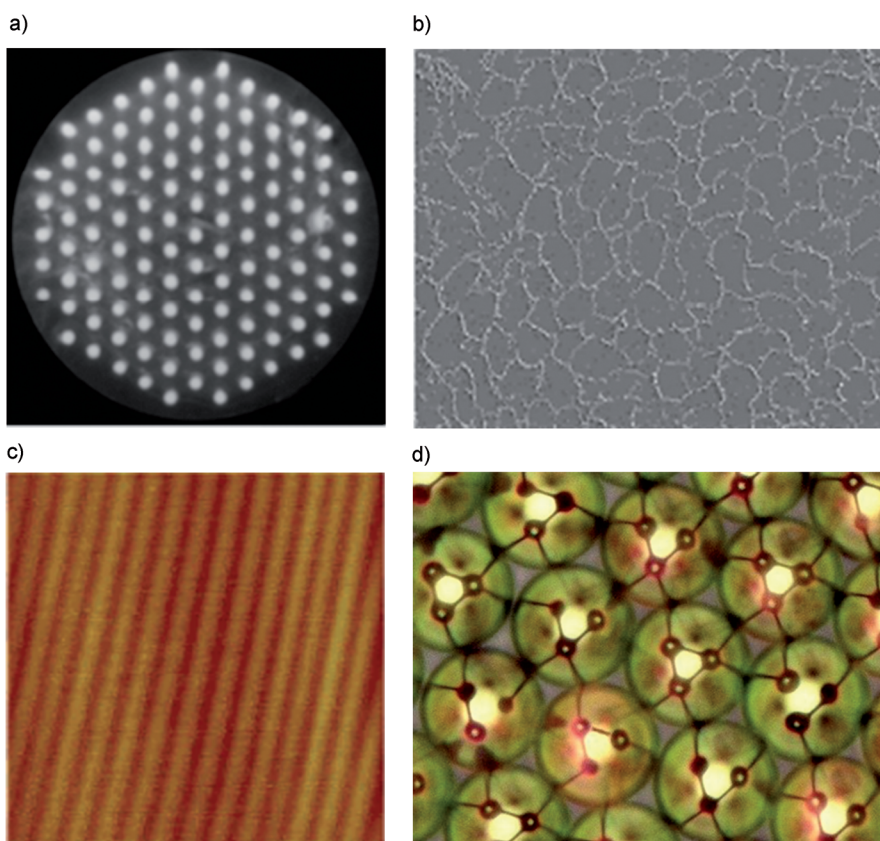
Depts. of Chemical Engineering, Mechanical Engineering, Biomedical Engineering, and Macromolecular Science and Engineering Program, University of Michigan, Ann Arbor, MI 48103 (USA)  
E-Mail: rlarson@umich.edu

dieser beiden Geschwindigkeiten kann die thermische Marangoni-Konvektion Teilchen entweder zum Rand des Tröpfchens oder zur Mitte hin tragen, sodass sie ein Werkzeug zum Kontrollieren der Abscheidungsmuster darstellt. Diese Art der Kontrolle wurde von Harris et al.<sup>[4a]</sup> eingesetzt, die eine Maske mit einem Feld von Löchern über einem trocknenden Tröpfchen anordneten. Die entstehende gemusterte Verdunstungsgeschwindigkeit an der Tröpfchenoberfläche führte zu einer entsprechend gemusterten Abscheidung auf dem Substrat (Abbildung 1 a).

Gradienten der Oberflächenspannung können auch durch Konzentrationsgradienten gelöster Stoffe entlang der Tröpfchenoberfläche entstehen, mit der Folge einer konzentrationsbedingten Marangoni-Strömung, die ebenfalls zum Kontrollieren von Abscheidungsmustern verwendet werden kann. Ein faszinierendes Beispiel ist in der Arbeit von Truskett und Stebe<sup>[10]</sup> zu finden, die eine Tensid-Monoschicht auf der Oberfläche eines Wassertröpfchens absetzten, die bei Variation von Tensidkonzentration und Trocknungsbedingungen einen zweidimensionalen Phasenübergang durchlief (von „gasförmig“ zu flüssig ausgedehnt zu flüssig kondensiert). Derartige Monoschichten konnten abhängig vom Phasenzustand des Tensids sowohl eine Marangoni-Strömung induzieren als auch die Verdunstung selektiv blockieren, und zeigten damit einen wesentlichen Einfluss auf die Abscheidungsmuster von im Tröpfchen suspendierten Kolloiden (Abbildung 1 b).

Auch die Bewegung der Kontaktlinie kann Muster erzeugen. Dies ist besonders interessant, wenn die Bewegung der Kontaktlinie durch Abscheidungen, die an der Kontaktlinie auftreten, gesteuert werden kann. Im Allgemeinen halten die Abscheidungen die Kontaktlinie fest, das Festhalten kann aber überwunden werden, wenn sich das Tröpfchen so weit abflacht, dass der Kontaktwinkel unter einen kritischen Winkel fällt, bei dem sich der Kontakt löst. Nach der Mobilisierung zieht sich die Kontaktlinie zurück, bis der Kontaktwinkel so weit angestiegen ist, dass die Kontaktlinie wieder festgehalten wird. Die Wiederholung dieses Zyklus ergibt eine Abfolge konzentrischer Kontakttringe, die ausgesprochen regelmäßig sein kann (Abbildung 1 c).<sup>[11]</sup>

Ein vierter Fall der Manipulation der Kolloidabscheidung sind gemusterte Substrate. Ein schönes Beispiel wurde von Vakarelski und Mitarbeitern<sup>[9]</sup> vorgestellt, die Tröpfchen auf einem mit einem regelmäßigen Feld von Polystyrolteilchen



**Abbildung 1.** Kontrolle von Abscheidungsmustern aus einem trocknenden Tröpfchen. Bei a) wurde eine Lochmaske über einem trocknenden Tröpfchen angeordnet, mit der Folge von kontrollierten thermischen Marangoni-Strömungsmustern, die zu geometrisch entsprechenden Kolloidteilchenmustern auf einem darunter liegenden Substrat führen. Wiedergabe aus Lit. [4a]. Bei b) führte ein auf die Oberfläche eines trocknenden Tröpfchens aufgebrachtes Tensid zu konzentrationsbedingten Marangoni-Strömungszellen und damit zu einer zellenartigen Kolloidabscheidung. Wiedergabe aus Lit. [10]. Bei c) wurden durch eine periodische Stick-Slip-Bewegung der Kontaktlinie Ringe von gelöstem Polymer abgeschieden. Wiedergabe aus Lit. [11]. Bei d) führte ein vorgemustertes Feld von Teilchen nach dem Trocknen des größten Teils der Flüssigkeit zu zurückbleibenden anhängenden Ringen. Bei vollständigem Trocknen wurden Linien von Gold-Nanoteilchen als Rückstand abgeschieden. Wiedergabe aus Lit. [9].

vorgemusterten Substrat trocknen ließen. Dem Flüssigkeitströpfchen wurden Gold-Nanoteilchen zugegeben, die sich gegen Ende des Trocknens zu anhängenden Ringen um die Polystyrolteilchen zusammensetzten und bei der endgültigen Verdunstung in wohldefinierten Linien abschieden. Die Stabilität des Vorgangs der Linienbildung wurde durch ein zugegebenes Tensid erhöht (Abbildung 1 d).

Eine fünfte Methode umfasst das Steuern von Kristallisationsmustern während des Trocknens. So können vielfältige Abscheidungsmuster durch Verdunstung von Wassertröpfchen erhalten werden, die Proteine im Gemisch mit verschiedenen Salzen umfassen.<sup>[12]</sup> Die Verdunstung führt zu einer Übersättigung mit Salzen, die dann in Mustern kristallisieren, die von der Wahl von Protein und Salz, den entsprechenden Konzentrationen und auch von der Hydrophobie des Substrats abhängen.

Eine sechste Methode zum Steuern der Abscheidung bedient sich der Entstehung einer Kruste von gelöstem Stoff an der Oberfläche des Tröpfchens. Die Kruste widersteht der Verdunstung und bildet schließlich unter der zunehmenden

Kompressionsspannung, die durch das Schrumpfen des verdunstenden Tröpfchens entsteht, Buckel. Diese Art der Musterung wurde von Kajiya et al.<sup>[6]</sup> beschrieben, die polymerhaltige Flüssigkeitströpfchen trockneten, die an der freien Oberfläche feste Polymerkrusten ausbildeten. Die Krusten bildeten bei fortschreitender Verdunstung Buckel und schließlich vulkanartige Polymerabscheidungen nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels.

Zu diesen Methoden zum Manipulieren der kolloidalen Abscheidung aus trocknenden Tröpfchen fügt die Arbeit von Yunker et al. ein siebtes, ausgesprochen neuartiges Verfahren zum Beherrschen der Abscheidungsmuster hinzu, nämlich die Nutzung der Form der kolloidalen Teilchen zum Stauen von Teilchenschichten an der Oberfläche. Das Verfahren von Yunker et al. ist nicht nur ausgesprochen einfach, es könnte auch mit anderen Methoden kombiniert werden, um neue Phänomene und neue Abscheidungsmuster zu erzeugen. Aufgrund der enormen Vielfalt von Teilchenformen und Benetzbarkeiten und der praktisch unbeschränkt vielen Möglichkeiten, Teilchen mit unterschiedlichen Formen und anderen Eigenschaften zu mischen, lassen die Ergebnisse von Yunker et al. vermuten, dass bei weitem noch nicht alle Abscheidungsmuster aus Tröpfchen entdeckt wurden, die möglich sind. So erwarten uns auf dem Gebiet der Abscheidung

von Teilchen und gelösten Stoffen aus trocknenden Tröpfchen wohl noch weitere Überraschungen.

Eingegangen am 14. November 2011

Online veröffentlicht am 25. Januar 2012

- 
- [1] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature* **1997**, *389*, 827–829.
  - [2] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, A. G. Yodh, *Nature* **2011**, *476*, 308–311.
  - [3] D. Tam, V. von Arnim, G. H. McKinley, A. E. Hosoi, *J. Fluid Mech.* **2009**, *624*, 101–123.
  - [4] a) D. J. Harris, H. Hu, J. C. Conrad, J. A. Lewis, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 148301; b) W. Han, Z. Lin, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1566–1579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1534–1546.
  - [5] H. Hu, R. G. Larson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7090–7094.
  - [6] T. Kajiya, E. Nishitani, T. Yamaue, M. Doi, *Phys. Rev. E* **2006**, *73*, 011601.
  - [7] D. Soltman, V. Subramanian, *Langmuir* **2008**, *24*, 2224–2231.
  - [8] V. Dugas, J. Broutin, E. Souteyrand, *Langmuir* **2005**, *21*, 9130–9136.
  - [9] I. U. Vakarelski, D. Y. C. Chan, T. Nonoguchi, H. Shinto, K. Higashitani, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 058303.
  - [10] V. N. Truskett, K. J. Stebe, *Langmuir* **2003**, *19*, 8271–8279.
  - [11] Z. Lin, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2816–2817.
  - [12] R. G. Larson, M. A. Lopez, D. W. Lim, J. Lahann, *MRS Proc.* **2010**, *1273*, 1273-MM03-01.