

# Der Salvinia-Effekt: Lufthaltung an biologischen und biomimetischen Oberflächen

---

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
von der Fakultät für Physik  
des Karlsruher Instituts für Technologie

genehmigte

**Dissertation**

von

**Dipl.-Phys. Daniel Gandyra  
aus Karlsruhe**

Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.2014

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Schimmel

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Gerd Ulrich Nienhaus



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Benetzung ebener, chemisch homogener Oberflächen. Der Begriff des Kontaktwinkels	3
2.2	Benetzung rauer, inhomogener Oberflächen. Wenzel- und Cassie-Zustand . . . . .	5
2.3	Übergänge zwischen Benetzungszuständen. Energetische Betrachtung . . . . .	7
2.4	Superhydrophobe Oberflächen. Abrollwinkel und Kontaktwinkelhysterese . . . . .	11
2.5	Spezielle biologische Oberflächen . . . . .	12
2.5.1	Lotuseffekt . . . . .	12
2.5.2	Lufthaltung . . . . .	13
2.5.3	Salvinia-Effekt . . . . .	16
2.6	Reibungsreduktion durch lufthaltende Oberflächen. Technisches, ökonomisches und ökologisches Potential . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Methoden</b>	<b>23</b>
3.1	Untersuchungsmethoden . . . . .	23
3.1.1	Kontaktwinkelmessgerät . . . . .	23
3.1.2	Rotationsviskosimeter . . . . .	24
3.1.3	Lichtmikroskop . . . . .	25
3.1.4	Konfokalmikroskop . . . . .	26
3.1.5	Rasterelektronenmikroskop . . . . .	27
3.1.6	Rasterkraftmikroskop . . . . .	30
3.2	Präparative Methoden . . . . .	32
3.2.1	Pflanzenpräparation für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .	32
3.2.2	Kritische-Punkt-Trockner . . . . .	33
3.2.3	Sputtercoater . . . . .	34
3.2.4	Plasmareiniger . . . . .	35
3.3	Pflanzenhaltung und Pflege . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Präparative Methoden zur Herstellung der biomimetischen Systeme</b>	<b>37</b>
4.1	Herstellung der biomimetischen Systeme durch Replikation von Masterstrukturen	37
4.1.1	Masterstrukturen aus Metall. Untersuchte Geometrien und Herstellung . .	37
4.1.2	Konzept zur Herstellung von Masterstrukturen mit komplexen Filamenten durch Stereolithographie . . . . .	38
4.1.3	Technik zur Replikation der Masterstrukturen in Epoxidharz sowie PDMS. Herstellung großflächiger lufthaltender Oberflächen . . . . .	40
4.1.4	Zusammenfassung . . . . .	43
4.2	Beschichtung der biomimetischen Systeme . . . . .	44
4.2.1	Superhydrophobe Beschichtungen . . . . .	44
4.2.2	Hydrophile Beschichtung der Spitzen . . . . .	46

## Inhaltsverzeichnis

4.2.3	Zusammenfassung	46
4.3	Verfahren zur superhydrophoben Beschichtung der Epoxidharzsysteme unter Verwendung stromloser Kupferdeposition	46
4.3.1	Stromlose Verkupferung. Notwendigkeit und bisheriges Verfahren	47
4.3.2	Vorbehandlung der Epoxidharzoberfläche	48
4.3.3	Aufwachsen der Kupferschicht. Bestimmung der optimalen Verkupferungsdauer	52
4.3.4	Nachbehandlung der verkupferten Substrate und Superhydrophobierung	54
4.3.5	Zusammenfassung	56
4.4	Zusammenfassung	58
<b>5</b>	<b>Das biologische Vorbild <i>Salvinia molesta</i> – Trichomwachstum, physikalische und chemische Eigenschaften der Trichome, Blattrandeffekte</b>	<b>61</b>
5.1	Trichomwachstum und Bildung der hydrophoben Wachsschicht	61
5.2	Pinning durch die hydrophile Trichomspitze und Erweiterung der Definition des <i>Salvinia</i> -Effekts	64
5.2.1	Kontaktwinkel der hydrophilen Trichomspitze	64
5.2.2	Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Trichomspitze	64
5.2.3	Einfluss der Faltung der hydrophilen Endzellen auf die Wasseradhäsionskraft	67
5.2.4	Erweiterung der Definition des <i>Salvinia</i> -Effekts um den Luftfeder-Effekt	69
5.2.5	Zusammenfassung	71
5.3	Blattrandeffekte	72
5.3.1	Aufbau des Blattrands	72
5.3.2	Einfluss des Blattrandaufbaus auf die Luftschichtstabilität	75
5.3.3	Zusammenfassung	76
5.4	Elastizität und Dämpfungsverhalten der Trichome	77
5.4.1	Elastizität der Trichome	77
5.4.2	Dämpfungskonstante der Trichome	81
5.4.3	Zusammenfassung	85
5.5	Zusammenfassung	85
<b>6</b>	<b>Biomimetische Systeme – Untersuchung der Stabilität ihres Luftfilms und der Reibungsreduktion</b>	<b>87</b>
6.1	Unterdruckstabilität des Luftfilms. Pinning durch die hydrophile Nadelspitze und Luftfeder-Effekt	87
6.1.1	Pinning. Einfluss der Fläche der hydrophilen Pinningstellen auf ihre Wasseradhäsionskraft	87
6.1.2	Quantifizierung des Luftfeder-Effekts	89
6.1.3	Zusammenfassung	92
6.2	Überdruckstabilität des Luftfilms	93
6.2.1	Vergleichende Überdruckstabilität bei verschiedenen Filamentgeometrien. Vorteile der Schneebeengeometrie	93
6.2.2	Ränder und Kompartimente: Notwendigkeit und Realisierung	96
6.2.3	Zusammenfassung	99
6.3	Reibungsreduktion durch den Luftfilm	100
6.3.1	Aufbau eines Messstands und Messung der Reibungsreduktion der lufthaltenden Nadelproben	100



6.3.2	Messung der Reibungsreduktion der lufthaltenden Nadelproben unter Verwendung eines Rotationsviskosimeters . . . . .	105
6.3.3	Zusammenfassung . . . . .	110
6.4	Zusammenfassung . . . . .	111
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>



# 1 Einleitung

Superhydrophobe, unter Wasser lufthaltende Oberflächen haben ein großes Anwendungspotential als reibungsreduzierende Beschichtungen – beim Flüssigkeitstransport bis hin zur Schifffahrt [1]. Die Messung der Reibungsreduktion künstlicher Oberflächen dieser Art stand vielfach im Fokus wissenschaftlicher Arbeiten der letzten Jahre [2–11]. Gleichwohl ist es für jedwede Anwendung unabdingbar, dass die Luftschicht stabil ist, und hierbei versagen alle bislang entwickelten Oberflächen [6, 10, 11].

Von den Blättern des Schwimmpfarns *Salvinia molesta* ist bekannt, dass diese unter Wasser eine außergewöhnlich stabile Luftschicht zu halten in der Lage sind [1]. Für diesen „Salvinia-Effekt“ verantwortlich gemacht wurde die heterogene Oberflächenchemie der Blätter: Diese sind mit superhydrophoben Pflanzenhaaren (Trichomen) bedeckt, welche hydrophile Spitzen aufweisen. Zwischen den Spitzen spannt sich beim untergetauchten Blatt die Luft-Wasser-Grenzfläche auf und wird aufgrund deren hoher Wasseradhäsionskraft in dieser Lage gehalten („Pinning“). Die darunter befindliche Luft wird stabil eingeschlossen.

In einem biomimetischen Ansatz wurden die Blätter von *Salvinia molesta* in der vorliegenden Arbeit intensiv untersucht und als natürliches Vorbild zur Gestaltung von künstlichen, unter Wasser stabil lufthaltenden Oberflächen genommen. Dabei wurde entdeckt, dass die hydrophilen Pinningstellen nur einen kleinen Teil zur hohen Luftschichtstabilität beitragen. Den größten Beitrag, beim Blatt 99 %, leistet der „Luftfeder-Effekt“ – die eingeschlossene dünne Luftschicht wirkt aufgrund der zu ihrer Ausdehnung erforderlichen Arbeit selbst als steife Luftfeder einer Verschiebung der Luft-Wasser-Grenzfläche entgegen. Hierbei erwies sich als entscheidend, dass das Luftvolumen allseitig fest eingeschlossen bleibt, wofür eine durch die spezielle Blattrandgestaltung bewirkte perfekte Randversiegelung ursächlich ist – Ränder bei künstlichen Oberflächen sind dagegen in der Regel die zuerst versagenden Stellen. Schließlich spielen die elastomechanischen Eigenschaften der Trichome eine Rolle, die es erlauben, einer bewegten Luft-Wasser-Grenzfläche zu folgen und auf Stoßbelastungen zu reagieren. Die komplexe schneebesenartige Form der Trichome scheint nicht nur hierfür optimiert zu sein, sondern verhinderte auch deutlich effektiver als einfachere Geometrien ein Eindringen von Wasser in die Zwischenräume mit einzigartigem Rückschnappverhalten der Luft-Wasser-Grenzfläche in die Ursprungslage.

Zur Umsetzung dieser gewonnenen Erkenntnisse in biomimetische, unter Wasser stabil lufthaltende Oberflächen wurden Replikationstechniken zur Bereitstellung geeignet strukturierter Oberflächen sowie ein großflächig anwendbares Verfahren zu deren funktioneller Beschichtung entwickelt. Die erstellten Salvinia-Effekt-Oberflächen wurden auf die Stabilität ihrer Luftschicht als auch auf ihre Reibungsreduktion untersucht, optimiert und eine Strategie zur Herstellung künstlicher, unter Wasser lufthaltender Oberflächen mit großer Luftschichtstabilität für technische Anwendungen erarbeitet.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich neben Einleitung und Zusammenfassung in fünf weitere Kapitel: Kapitel zwei beschreibt die zum Verständnis der Benetzung von Oberflächen und Lufthaltung nötigen Grundlagen. Kapitel drei stellt die angewandten Untersuchungs- und Präparationsmethoden vor. Kapitel vier beschreibt die zur Herstellung und Funktionalisierung von künstlichen, unter Wasser lufthaltenden Oberflächen entwickelten und optimierten Techniken. Das fünfte Kapitel befasst sich mit der quantitativen Untersuchung des natürlichen Vorbilds,

## 1 Einleitung

den Schwimmblättern von *Salvinia molesta*, die zu oben genannten Erkenntnissen führten und dann für eine biomimetische Applikation zur Verfügung standen. In Kapitel sechs wurden die künstlichen Oberflächen auf ihre Luftschichtstabilität sowie Reibungsreduktion untersucht und optimiert.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen zum Benetzungsverhalten verschiedener Oberflächen diskutiert. Abschnitt 2.1 behandelt die Benetzung ebener, chemisch homogener Oberflächen, Abschnitt 2.2 befasst sich mit dem Einfluss von Rauigkeiten und chemischen Inhomogenitäten. In Abschnitt 2.3 werden Übergänge zwischen verschiedenen Benetzungszuständen diskutiert. Abschnitt 2.4 behandelt die speziellen Eigenschaften von superhydrophoben Oberflächen, die in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung sind. Spezielle biologische Oberflächen mit besonderem Benetzungsverhalten, insbesondere lufthaltende Oberflächen, sind Gegenstand von Abschnitt 2.5. Auf die Reibungsreduktion durch diese und das sich daraus ergebende Anwendungspotential wird in Abschnitt 2.6 eingegangen.

### 2.1 Benetzung ebener, chemisch homogener Oberflächen. Der Begriff des Kontaktwinkels

Flüssigkeiten, die in Kontakt mit Festkörperoberflächen gebracht werden, benetzen diese verschieden stark [12]. Das unterschiedliche Benetzungsverhalten wird von der Grenzflächenenergie  $\gamma$  zwischen den beteiligten Phasen bestimmt, mit  $[\gamma] = \text{J/m}^2$ . Sie ist gleich der Energie in J, die aufgebracht werden muss, um eine Grenzfläche von  $1 \text{ m}^2$  zwischen zwei Phasen zu erzeugen und hat folgende mikroskopische Ursache [13, 14]: Im Inneren einer Phase gehen die Teilchen allseitig Bindungen zu ihren Nachbarpartikeln ein. Bei der Erzeugung einer Grenzfläche werden diese Bindungen nach einer Seite aufgebrochen. Dies kostet einen bestimmten Energiebetrag, wobei ein Energierückgewinn durch das Ausbilden von Bindungen zu den Teilchen der jeweils anderen Phase an der Grenzfläche möglich ist. Der Netto-Energiebedarf ist die Grenzflächenenergie  $\gamma$ .

Wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine ebene, chemisch homogene Festkörperoberfläche aufgebracht, so treten drei Grenzflächen zwischen den beteiligten Phasen Flüssigkeit (l), Festkörper (s) und umgebendem Gas (g) auf. Dies ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Abhängig von den drei Grenzflächenenergien  $\gamma_{ls}$ ,  $\gamma_{lg}$  und  $\gamma_{sg}$  nimmt der Tropfen im Gleichgewicht eine Form an, sodass die Gesamtenergie

$$G = A_{lg} \cdot \gamma_{lg} + A_{ls} \cdot \gamma_{ls} - A_{sg} \cdot \gamma_{sg}$$

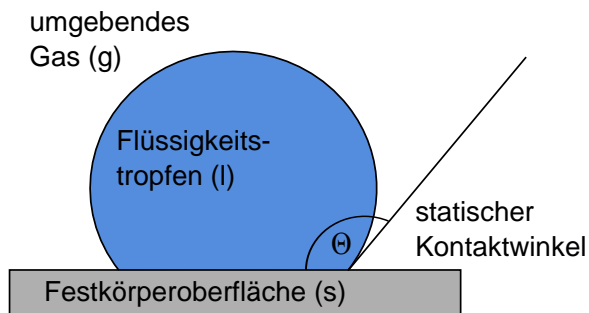
des Systems, mit  $A_{ij}$  den Grenzflächen zwischen den beteiligten Phasen, minimal ist [12]. Dies gilt für genügend kleine Tropfen, bei denen der Einfluss der Gravitationskraft vernachlässigbar ist. Dann ist die Gleichgewichtsform des Tropfens ein Kugelabschnitt, charakterisiert durch einen Benetzungswinkel  $\Theta$ , unter dem der Tropfen auf die Festkörperoberfläche trifft. Dieser wird als statischer Kontaktwinkel oder Youngwinkel bezeichnet und ist über die Young-Gleichung [15]

$$\gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg} \cos \Theta$$

mit den Grenzflächenenergien  $\gamma_{ij}$  verknüpft.

Eine weitere Verknüpfung zwischen dem statischen Kontaktwinkel  $\Theta$  und den Grenzflächenenergien  $\gamma_{ij}$  ist die Neumann'sche Zustandsgleichung [16]

$$\cos \Theta = 2 \sqrt{\frac{\gamma_{sg}}{\gamma_{lg}}} e^{-\beta(\gamma_{lg} - \gamma_{sg})^2} - 1,$$



**Abbildung 2.1:** Benetzung ebener, chemisch homogener Oberflächen. Ein Flüssigkeitstropfen, der auf eine ebene, chemisch homogene Festkörperoberfläche aufgebracht wird, nimmt eine Gleichgewichtsform mit statischem Kontaktwinkel  $\Theta$  an. Dieser ist über die Young-Gleichung [15] von den Grenzflächenenergien  $\gamma_{sg}$ ,  $\gamma_{ls}$  und  $\gamma_{lg}$  der beteiligten Phasen Flüssigkeit (l), Festkörper (s) und umgebendem Gas (g) abhängig:  

$$\gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg} \cos \Theta.$$

mit dem empirisch bestimmten Parameter  $\beta = 124,7 \text{ m}^2\text{N}^{-2}$ .

Oberflächen werden nach dem statischen Kontaktwinkel auf ihre Benetzbarkeit durch Flüssigkeiten eingeteilt [12, 13, 17]:






Im Grenzfall  $\Theta = 0^\circ$  spricht man von vollständiger Benetzbarkeit, das heißt ein Ausbreiten des Tropfens über die gesamte Festkörperoberfläche. Da hierbei die Grenzfläche zwischen Festkörper und Gas zugunsten der beiden Grenzflächen zwischen Festkörper und Flüssigkeit sowie Flüssigkeit und Gas, mit jeweils gleicher Fläche wie erstere, verschwindet, ist dies nur möglich, wenn die Summe der Grenzflächenenergien  $\gamma_{lg}$  und  $\gamma_{ls}$  gleich der Grenzflächenenergie  $\gamma_{sg}$  ist. Die Richtigkeit dieser Überlegung wird durch die Young-Gleichung bestätigt.

Diesem Grenzfall nahe kommt etwa das Benetzungsverhalten von polaren Flüssigkeiten auf polaren Festkörperoberflächen. Ein Beispiel hierfür ist die Benetzung von Glas durch Wasser mit einem statischen Kontaktwinkel von etwa  $20^\circ$ . An der Grenzfläche von Flüssigkeit und Festkörper können dann zwischen den Flüssigkeits- und den Festkörperteilchen Wasserstoffbrückenbindungen eingegangen werden, weshalb der Netto-Energiebedarf  $\gamma_{ls}$  zur Erzeugung dieser Grenzfläche entsprechend klein ist. Dagegen liegen die Werte für  $\gamma_{sg}$  und  $\gamma_{lg}$  nahe beieinander, was nach der Young-Gleichung zu einem Kontaktwinkel klein gegen  $90^\circ$  führt. Allgemein heißen Oberflächen mit  $\Theta < 90^\circ$  benetzbar und im Falle von Wasser als benetzende Flüssigkeit hydrophil.

Dagegen spricht man bei statischen Kontaktwinkeln  $\Theta > 90^\circ$  von unbenetzbaren Oberflächen, im Falle von Wasser als benetzende Flüssigkeit von hydrophoben Oberflächen. Ein solches Verhalten findet man beispielsweise bei polaren Flüssigkeiten auf unpolaren Festkörperoberflächen, etwa Wasser auf Polytetrafluorethylen mit einem Kontaktwinkel von etwa  $120^\circ$ . Hierbei können die Flüssigkeitsteilchen an der Grenzfläche zum Festkörper nur schwache van-der-Waals-Bindungen mit den Festkörperteilchen eingehen. Entsprechend kostet die Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit viel Energie, weshalb diese im Gleichgewichtszustand zugunsten der anderen Grenzflächen minimiert wird.

## 2.2 Benetzung rauer, inhomogener Oberflächen. Wenzel- und Cassie-Zustand

Speziell für Wasser differenziert man wie folgt weiter:

superhydrophile Oberflächen:	$0^\circ \leq \Theta \leq 20^\circ$	
hydrophile Oberflächen:	$20^\circ < \Theta < 90^\circ$	
indifferente Oberflächen:	$\Theta = 90^\circ$	
hydrophobe Oberflächen:	$90^\circ < \Theta \leq 150^\circ$	
superhydrophobe Oberflächen:	$150^\circ < \Theta \leq 180^\circ$	

Dabei ist jedoch insbesondere der Wasserkontaktwinkel, oberhalb dessen eine Oberfläche als superhydrophob bezeichnet wird, nicht einheitlich definiert und wird in verschiedenen Arbeiten mit  $> 140^\circ$  bis hin zu  $> 160^\circ$  angegeben [18–20].

Superhydrophobie ist allein durch die Oberflächenchemie nicht erreichbar. Die größten Kontaktwinkel, die auf ebenen, chemisch homogenen Oberflächen erreicht werden, liegen bei ungefähr  $120^\circ$  [21]. Größere statische Wasserkontaktwinkel sind die Folge einer hydrophoben Oberflächenchemie in Kombination mit einer Oberflächenstrukturierung. Dies ist Thema des nächsten Abschnitts.

## 2.2 Benetzung rauer, inhomogener Oberflächen. Wenzel- und Cassie-Zustand

Der Einfluss von Rauigkeiten auf den statischen Kontaktwinkel einer chemisch homogenen Oberfläche wurde von Wenzel untersucht [22, 23]. Es gilt dabei der Zusammenhang

$$\cos \Theta_W = r \cdot \cos \Theta,$$

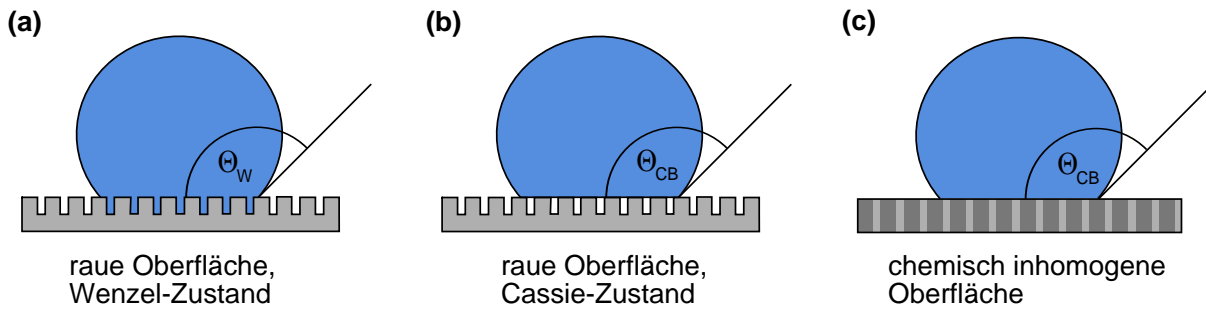
wobei  $\Theta_W$  der auf der rauen Oberfläche gemessene statische Kontaktwinkel ist und  $\Theta$  der der chemisch identischen, ebenen Oberfläche. Beide sind über den Rauigkeitsfaktor der Oberfläche  $r \geq 1$  miteinander verknüpft, welcher gleich dem Verhältnis aus der tatsächlichen und auf eine Ebene projizierten Oberfläche ist. Die angegebene Formel gilt mit der Einschränkung, dass die Rauigkeiten klein gegen die Tropfengröße sind, sowie dass der Tropfen überall in Kontakt zur Oberfläche steht und kein Gas zwischen Tropfen und Festkörper eingeschlossen ist [24]. Dies wird als Wenzel-Zustand bezeichnet, siehe Abbildung 2.2 (a).

Statische Kontaktwinkel kleiner als  $90^\circ$  werden nach Wenzel durch Rauigkeiten demnach verringert, Kontaktwinkel größer als  $90^\circ$  vergrößert. Speziell werden hydrophile Oberflächen hydrophiler, hydrophobe hydrophober.

Bei einer ebenen Festkörperoberfläche, die chemisch inhomogen ist, ändern sich die Benetzungseigenschaften hierdurch wie folgt. Sie setze sich wie in Abbildung 2.2 (c) dargestellt aus zwei Oberflächentypen mit statischen Kontaktwinkeln  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  sowie Anteilen  $f_1$  und  $f_2$  zusammen, mit  $f_1 + f_2 = 1$ . Die chemischen Inhomogenitäten sollen klein gegen die Tropfengröße sein. Nach Cassie und Baxter [25] ergibt sich der messbare statische Kontaktwinkel  $\Theta_{CB}$  dann zu

$$\cos \Theta_{CB} = f_1 \cdot \cos \Theta_1 + f_2 \cdot \cos \Theta_2.$$

## 2 Grundlagen



**Abbildung 2.2:** Benetzung rauer und chemisch inhomogener Oberflächen. Bei der Benetzung einer rauen, chemisch homogenen Oberfläche (a, b) können zwei Grenzfälle unterschieden werden: Hat die Flüssigkeit überall Kontakt zum Festkörper, spricht man vom Wenzel-Zustand (a). Der messbare Kontaktwinkel  $\Theta_W$  hängt über die Wenzelgleichung mit dem Kontaktwinkel der chemisch identischen, ebenen Oberfläche zusammen. Dagegen spricht man vom Cassie-Zustand, wenn zwischen den Rauigkeiten Gas eingeschlossen bleibt (b). Der messbare Kontaktwinkel  $\Theta_{CB}$  wird durch die Cassie-Baxter-Gleichung beschrieben. Letzterer Zustand ist ein Spezialfall des Cassie-Baxter-Modells der Benetzung einer ebenen Oberfläche, die chemisch inhomogen ist (c).

Diese Formel erlaubt weiterhin die Untersuchung des Einflusses von Rauigkeiten einer chemisch homogenen Oberfläche auf den statischen Kontaktwinkel, wenn zwischen Tropfen und Oberfläche Gas eingeschlossen ist [24]. Dies wird als Cassie-Zustand bezeichnet und ist in Abbildung 2.2 (b) schematisch dargestellt. Im Cassie-Baxter-Modell entspricht diese Situation einem Tropfen auf einer ebenen Oberfläche, wobei diese sich aus dem Festkörper mit statischem Kontaktwinkel  $\Theta_1 = \Theta$  und Anteil  $f_1 = f$  sowie Luft mit statischem Kontaktwinkel  $\Theta_2 = 180^\circ$  und Anteil  $f_2 = 1 - f$  zusammensetzt. Dann gilt

$$\begin{aligned}\cos \Theta_{CB} &= f \cdot \cos \Theta + (1 - f) \cdot \cos 180^\circ \\ &= f \cdot \cos \Theta + f - 1.\end{aligned}$$

Bei dieser Form der Benetzung wird der statische Kontaktwinkel durch die Rauigkeit also stets vergrößert. Speziell werden sowohl hydrophile als auch hydrophobe Oberflächen hydrophober.

Um zu verstehen, unter welchen Bedingungen eine Flüssigkeit, die in Kontakt mit einer rauen Festkörperoberfläche gebracht wird, den Rauigkeiten folgt bzw. zwischen diesen Gas eingeschlossen wird, dient folgendes einfaches Modell [12]. Die raue Oberfläche wird hierbei im Profil durch eine Kosinuskurve angenähert,

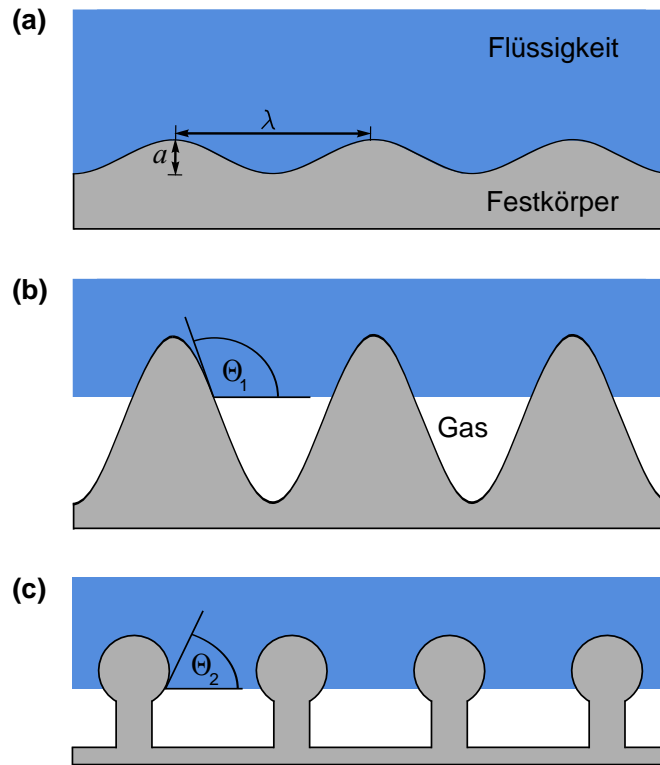
$$y(x) = a \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x\right),$$

mit Wellenlänge  $\lambda$  und Amplitude  $a$ . Sie habe eine Chemie, sodass der statische Kontaktwinkel der identischen ebenen Oberfläche (Youngwinkel) größer als  $90^\circ$  wäre. In Abbildung 2.3 (a) und (b) sind zwei derartige Oberflächenprofile gleicher Wellenlänge, aber unterschiedlicher Amplituden dargestellt. Während eine eher ebene Oberflächenstruktur (a) von der Flüssigkeit überall benetzt wird, wird ab einer bestimmten Amplitude zwangsläufig Gas eingeschlossen (b). Denn das Ausbilden einer in diesem Modell als horizontal angenommenen Grenzlinie zwischen Flüssigkeit und Gas erfolgt dann, wenn an der Stelle der betragsmäßig größten Steigung  $\frac{2\pi a}{\lambda}$  des Profils der Winkel zwischen Tangente und Horizontale größer als der Youngwinkel  $\Theta$  ist:



## 2.3 Übergänge zwischen Benetzungszuständen. Energetische Betrachtung

**Abbildung 2.3:** Benetzungsverhalten verschiedener Oberflächenprofile. Eine raue Festkörperoberfläche mit Youngwinkel  $\Theta_1 \approx 110^\circ$  habe ein kosinusförmiges Profil mit fester Wellenlänge  $\lambda$  und variabler Amplitude  $a$  (a, b). Während eine eher ebene Oberfläche (a) von der Flüssigkeit überall benetzt wird, wird ab Überschreiten einer bestimmten Amplitude zwangsläufig Gas eingeschlossen. Dies geschieht, sobald sich an den einzelnen Erhebungen der Youngwinkel zur als horizontal angenommenen Gas-Flüssigkeits-Grenzlinie ausbilden kann (b). Auch bei Materialien mit geringeren Youngwinkeln, hier  $\Theta_2 \approx 60^\circ$ , ist Gaseinschluss bei Flüssigkeitskontakt möglich, sofern die Oberflächenstrukturen Hinterschneidungen aufweisen (c). (nach [12, 26, 27])



$$\frac{2\pi a}{\lambda} > \tan \Theta$$

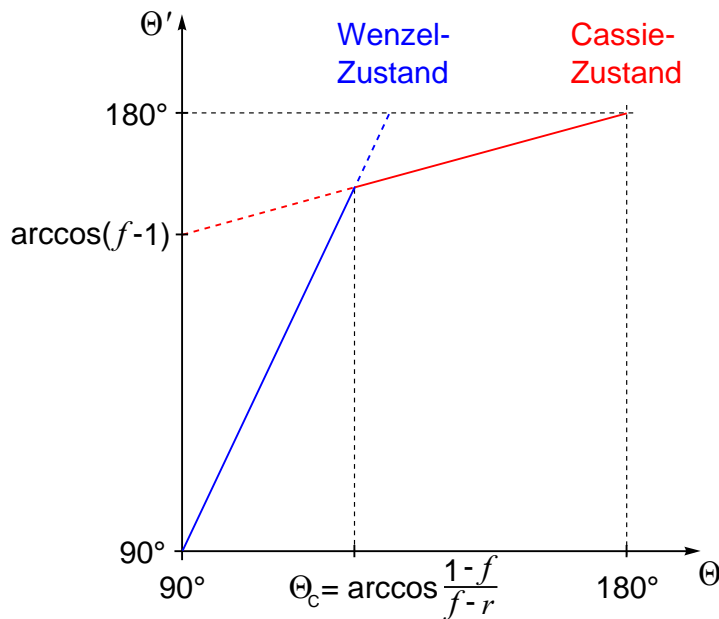
$$\Leftrightarrow a > \frac{\lambda \tan \Theta}{2\pi}$$

Oberflächen mit Youngwinkel größer als  $90^\circ$ , speziell hydrophobe Oberflächen bei Benetzung mit Wasser, die eine genügend hohe Rauigkeitsamplitude aufweisen, schließen bei Flüssigkeitskontakt also zwangsläufig Gas zwischen den Rauigkeiten ein. Auch im Falle von Oberflächen mit Youngwinkel kleiner als  $90^\circ$ , speziell hydrophilen Materialien, ist dies prinzipiell möglich [26, 28, 29]. Dies erfordert dann Oberflächenstrukturen mit Hinterschneidungen, siehe Abbildung 2.3 (c).

Im nächsten Abschnitt werden die Benetzungszustände rauher Oberflächen mit bzw. ohne Gaseinschluss aus energetischen Gesichtspunkten beleuchtet.

## 2.3 Übergänge zwischen Benetzungszuständen. Energetische Betrachtung

Bei einer Oberflächenchemie mit großem Youngwinkel  $\Theta$ , deren Benetzung also viel Energie kostet, erwartet man auf rauhen Oberflächen auch aus energetischer Sicht keine vollständige Benetzung ohne Gaseinschluss. Im Falle geringerer Youngwinkel  $\Theta$  scheint dies eher möglich zu sein. Bico et al. [31] nahmen einen kritischen Youngwinkel  $\Theta_C$  an, bei dessen Überschreiten der Cassie-Zustand gegenüber dem Wenzel-Zustand günstiger ist, wenn eine Flüssigkeit auf eine raue Oberfläche gegebener Geometrie aufgebracht wird [30, 32, 33]. Der messbare statische Kontaktwinkel  $\Theta'$  ändert sich durch eine Oberflächenrauigkeit im Falle der Benetzung nach Wenzel



**Abbildung 2.4:** Kritischer Kontaktwinkel. Der messbare statische Kontaktwinkel  $\Theta'$  eines Flüssigkeitstropfens auf einer rauen Festkörperoberfläche, definiert durch die Parameter  $r$  und  $f$  (siehe Abschnitt 2.2), und mit Youngwinkel  $\Theta$  ändert sich bei Benetzung nach Wenzel gemäß  $\cos \Theta' = r \cdot \cos \Theta$  (blaue Kurve) und nach Cassie-Baxter gemäß  $\cos \Theta' = f \cdot \cos \Theta + f - 1$  (rote Kurve). Bei festem  $r, f$  gibt es einen bestimmten Youngwinkel  $\Theta = \Theta_c$ , festgelegt durch die Oberflächenchemie, bei dem beide Benetzungszustände koexistieren. Für  $\Theta < \Theta_c$  ist der Wenzelzustand energetisch günstiger, für  $\Theta > \Theta_c$  der Cassie-Zustand. (nach [30])

zu

$$\cos \Theta' = r \cdot \cos \Theta,$$

im Falle der Benetzung nach Cassie-Baxter zu

$$\cos \Theta' = f \cdot \cos \Theta + f - 1.$$

In Abbildung 2.4 sind die Abhängigkeiten  $\Theta'$  von  $\Theta$  für beide Benetzungsarten graphisch dargestellt. Bei einem bestimmten  $\Theta$ , gegeben durch die Oberflächenchemie, können beide Benetzungsarten auf einer gegebenen rauen Oberfläche, festgelegt durch die Parameter  $r$  und  $f$ , koexistieren. Dies ist der gesuchte kritische Youngwinkel, der sich durch Gleichsetzen obiger Gleichungen zu

$$\Theta_c = \arccos\left(\frac{1-f}{f-r}\right)$$

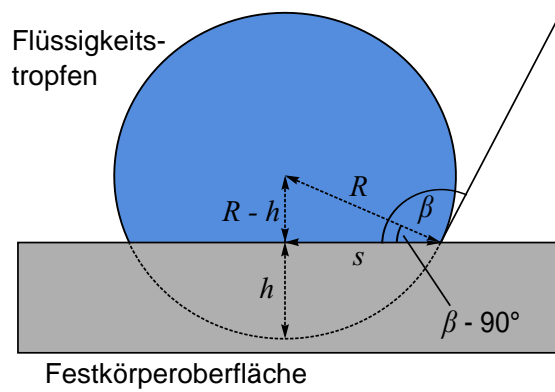
ergibt. Für  $\Theta < \Theta_c$  ist ein auf die Oberfläche aufgebrachtener Flüssigkeitstropfen im Wenzel-Zustand, für  $\Theta > \Theta_c$  im Cassie-Zustand.

Vielfach wurde jedoch gefunden, dass ein auf eine hydrophobe, raue Oberfläche aufgebrachtener Flüssigkeitstropfen sowohl im Cassie-Zustand, als auch im Wenzel-Zustand existieren kann [34, 35]. Dennoch muss bei einer gegebenen Oberflächenstruktur und -chemie einer dieser beiden Gleichgewichtszustände die geringere Energie besitzen. Es ist jedoch nicht garantiert, dass der Tropfen beim Aufsetzen in diesen energetisch günstigsten Zustand geht. Übergänge zwischen beiden Benetzungszuständen sind möglich. Im Folgenden wird die Ausbildung der jeweiligen Benetzungszustände und Übergänge zwischen diesen aus energetischer Sicht betrachtet [30, 36].

Die Energie, die erforderlich ist, um einen Flüssigkeitstropfen auf eine Festkörperoberfläche aufzubringen, ergibt sich aus den Beiträgen der Grenzflächen  $A_{ij}$  zwischen Flüssigkeit (1), Fest-

### 2.3 Übergänge zwischen Benetzungszuständen. Energetische Betrachtung

**Abbildung 2.5:** Schema zur Berechnung der Benetzungsenergie. Unter Vernachlässigung der Gravitation (genügend kleiner Tropfen) hat ein auf eine Festkörperoberfläche aufgebracht Flüssigkeitstropfen die Form eines Kugelabschnitts. Dabei ist  $R$  der Radius der Kugel,  $h$  die Höhe und  $s$  der Radius der abgeschnittenen Kugelkappe, sowie  $\beta$  der messbare Kontaktwinkel. (nach [30])



körper (s) und Gas (g), mit den entsprechenden Grenzflächenenergien  $\gamma_{ij}$ , zu

$$\begin{aligned} W &= A_{lg}\gamma_{lg} + A_{ls}\gamma_{ls} - A_{sg}\gamma_{sg} \\ &= A_{lg}\gamma_{lg} - (\gamma_{sg} - \gamma_{ls})^{\text{eff}} A_{ls} \\ &= A_{lg}\gamma_{lg} - \cos \Theta A_{ls}\gamma_{lg}. \end{aligned}$$

Dabei wurde mit  $(\gamma_{sg} - \gamma_{ls})^{\text{eff}}$  eine effektive Grenzflächenenergie der Festkörper-Flüssigkeit-Grenzfläche bezüglich der unbenetzten Festkörperoberfläche eingeführt. Im Falle eines aufgesetzten Flüssigkeitstropfens, der unter Vernachlässigung der Gravitation die Form eines Kugelabschnitts hat und sich im Wenzel-Zustand befindet, gilt für die Grenzflächen

$$\begin{aligned} A_{lg} &= 4\pi R^2 - 2\pi R h \\ &= 2\pi R^2 (1 - \cos \beta) \\ A_{ls} &= (\pi s^2) \cdot r \\ &= \pi R^2 r \sin^2 \beta. \end{aligned}$$

Dabei ist  $R$  der Radius der Kugel,  $h$  die Höhe und  $s$  der Radius der abgeschnittenen Kugelkappe,  $\beta$  der messbare Kontaktwinkel und  $r$  der Rauigkeitsfaktor der Oberfläche (siehe Abbildung 2.5). Bei der Umformung wurde verwendet:

$$\begin{aligned} \frac{s}{R} &= \cos(\beta - 90^\circ) = \sin \beta \quad \Rightarrow \quad s = R \sin \beta \\ \frac{R-h}{R} &= \sin(\beta - 90^\circ) = -\cos \beta \quad \Rightarrow \quad h = R(1 + \cos \beta) \end{aligned}$$

Eingesetzt in die Formel für die Benetzungsenergie ergibt

$$W_W = 2\pi R^2 \gamma_{lg} (1 - \cos \beta) - \cos \Theta \pi R^2 r \sin^2 \beta \gamma_{lg}.$$

Mit der Nebenbedingung eines konstanten Tropfenvolumens

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{\pi h^2}{3}(3R - h) \\ &= \frac{\pi R^3}{3} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta), \\ \Rightarrow w &:= V - \frac{\pi R^3}{3} (2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta) = 0, \end{aligned}$$

## 2 Grundlagen

ergibt sich die Energie des Tropfens mit Hilfe der Methode der Lagrange-Multiplikatoren durch Minimierung des Energiefunktional

$$\begin{aligned}\tilde{W}_W &= W_W - \lambda \cdot w \\ &= 2\pi R^2 \gamma_{lg} - 2\pi R^2 \gamma_{lg} \cos \beta - \pi R^2 r \gamma_{lg} \cos \Theta \sin^2 \beta - \\ &\quad \lambda V + \frac{2}{3} \lambda \pi R^3 - \lambda \pi R^3 \cos \beta + \frac{1}{3} \lambda \pi R^3 \cos^3 \beta,\end{aligned}$$

das heißt  $\left(\frac{\partial \tilde{W}_W}{\partial \lambda}\right) = 0$ ,  $\left(\frac{\partial \tilde{W}_W}{\partial R}\right) = 0$ ,  $\left(\frac{\partial \tilde{W}_W}{\partial \beta}\right) = 0$ . Während die erste Gleichung gerade die Nebenbedingung liefert, lässt sich über die zweite und dritte Gleichung  $\lambda$  eliminieren und es ergibt sich nach trigonometrischen Vereinfachungen

$$\begin{aligned}\cos \beta &= r \cdot \cos \Theta \\ &\equiv \cos \Theta_W.\end{aligned}$$

Dies ist die Wenzel-Gleichung. Im Falle der vollständigen Benetzung einer rauen Oberfläche nimmt der Flüssigkeitstropfen als energetisch günstigsten Zustand also eine Form an, die durch den Kontaktwinkel nach Wenzel gegeben ist.

Analog folgt für einen Tropfen im Cassie-Zustand, also mit

$$\begin{aligned}A_{lg} &= 2\pi R^2 (1 - \cos \beta) + (1 - f) \pi R^2 \sin^2 \beta \\ A_{ls} &= \pi R^2 f \sin^2 \beta,\end{aligned}$$

die Benetzungsenergie zu

$$W_{CB} = 2\pi R^2 \gamma_{lg} (1 - \cos \beta) + (1 - f) \pi R^2 \sin^2 \beta \gamma_{lg} - \cos \Theta \pi R^2 f \sin^2 \beta.$$

Unter der Nebenbedingung eines konstanten Tropfenvolumens wird das entsprechende Energiefunktional minimal für einen Kontaktwinkel  $\beta$  mit

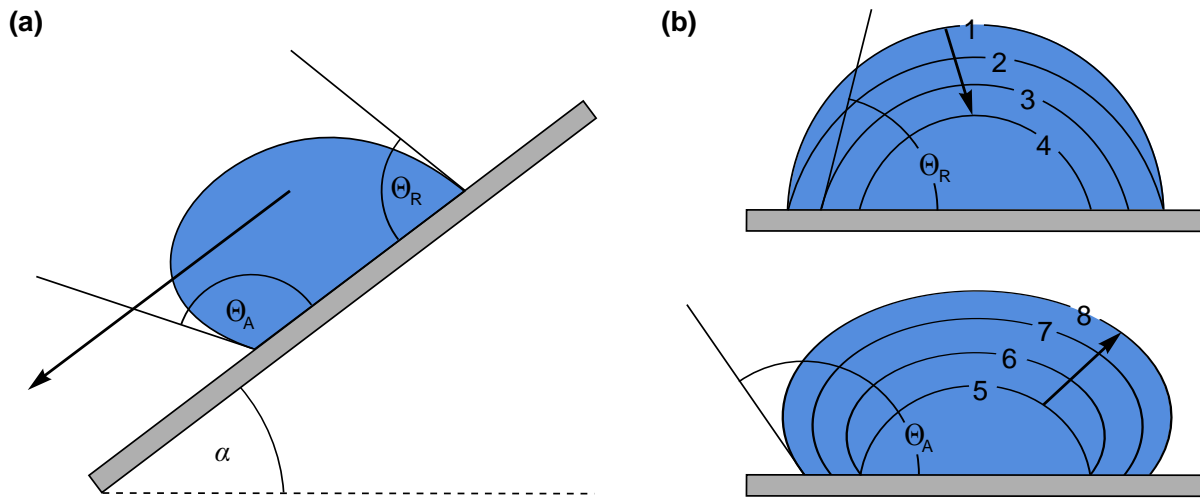
$$\begin{aligned}\cos \beta &= f \cdot \cos \Theta + f - 1 \\ &\equiv \cos \Theta_{CB},\end{aligned}$$

was der Cassie-Baxter-Gleichung entspricht. Im Falle der Benetzung einer rauen Oberfläche unter Einschluss von Gas zwischen den Rauigkeiten wird der Tropfen also einen Kontaktwinkel nach Cassie-Baxter bilden, um die Energie zu minimieren.

Die Energiedifferenz zwischen beiden Benetzungszuständen ist dann, nach Umformung und ausgedrückt durch das Tropfenvolumen  $V$ , die Grenzflächenenergie  $\gamma_{lg}$  zwischen Flüssigkeit und Gas sowie den Kontaktwinkeln nach Wenzel und Cassie-Baxter,  $\Theta_W$  und  $\Theta_{CB}$ , gleich

$$\begin{aligned}\Delta W &= W_{CB} - W_W \\ &= \pi^{\frac{1}{3}} (3V)^{\frac{2}{3}} \gamma_{lg} \left[ (1 - \cos \Theta_{CB})^2 (2 + \cos \Theta_{CB}) - (1 - \cos \Theta_W)^{\frac{2}{3}} (2 + \cos \Theta_W)^{\frac{1}{3}} \right].\end{aligned}$$

Steht dem System diese Energie zur Verfügung, kann der Tropfen in beiden Zuständen existieren, obwohl entweder der Cassie-Baxter oder der Wenzel-Zustand der energetisch günstigere ist.



**Abbildung 2.6:** Kontaktwinkelhysterese. (a) Ein Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche beginnt ab einem bestimmten Kippwinkel  $\alpha$  abzurutschen. Dabei bildet sich an der Tropfenvorderseite der Fortschrittswinkel  $\Theta_A$  aus, an der Rückseite der Rückschreitwinkel  $\Theta_R$ . Die Differenz aus beiden wird als Kontaktwinkelhysterese bezeichnet. Insbesondere zur Charakterisierung von superhydrophoben Oberflächen sind diese Größen neben der Angabe des statischen Kontaktwinkels wichtig. (b) Der Rückschreitwinkel stellt sich auch ein, wenn das Volumen des Tropfens auf der horizontalen Festkörperoberfläche stetig verkleinert wird (Schritte 1 - 4), der Fortschrittswinkel bei stetiger Vergrößerung des Tropfenvolumens (Schritte 5 - 8). (nach [30])

## 2.4 Superhydrophobe Oberflächen. Abrollwinkel und Kontaktwinkelhysterese

Nach den vorangegangenen allgemein gehaltenen Betrachtungen zum Benetzungsverhalten von Festkörperoberflächen durch Flüssigkeiten geht es nun speziell um superhydrophobe Oberflächen, die für diese Arbeit über Lufthaltung unter Wasser entscheidend sind. Superhydrophobe Oberflächen wurden als solche definiert, deren statischer Wasserkontaktwinkel größer als  $150^\circ$  ist. Allein die Angabe des statischen Kontaktwinkels reicht jedoch nicht aus, um das Verhalten von Flüssigkeiten auf Festkörperoberflächen zu beschreiben. Insbesondere bei superhydrophoben Oberflächen ist zu ihrer Charakterisierung das dynamische Verhalten des Wassertropfens ebenso von Bedeutung [30, 37].

Wird die Festkörperoberfläche, auf die der Tropfen aufgebracht wurde, von der Horizontalen ausgehend gekippt, so beginnt dieser ab einem bestimmten Kippwinkel  $\alpha$  zu rutschen. Dieser Winkel wird Abrollwinkel genannt [38]. Betrachtet man diesen Vorgang im Profil (siehe Abbildung 2.6 (a)), so ist der Kontaktwinkel an der Tropfenvorderseite, wo stetig Festkörperoberfläche benetzt wird, im Allgemeinen größer als der statische Wasserkontaktwinkel. Dagegen ist er an der Tropfenrückseite, wo stetig Festkörperoberfläche entnetzt wird, kleiner. Ersterer wird als Fortschrittswinkel  $\Theta_A$  bezeichnet, letzterer als Rückschreitwinkel  $\Theta_R$ . Die Differenz aus Fortschrittswinkel und Rückschreitwinkel bezeichnet man als Kontaktwinkelhysterese CAH [39],

$$\text{CAH} = \Theta_A - \Theta_R.$$

Je geringer die Kontaktwinkelhysterese, desto kleiner ist der Abrollwinkel. Es besteht dabei der

## 2 Grundlagen

Zusammenhang [40]

$$\sin \alpha = \frac{\gamma_{\text{ls}} \omega (\cos \Theta_{\text{R}} - \cos \Theta_{\text{A}})}{mg},$$

wobei  $\gamma_{\text{ls}}$  die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit ist,  $\omega$  die Tropfenbreite senkrecht zur Bewegungsrichtung,  $m$  seine Masse und  $g \approx 9,81 \text{ ms}^{-2}$  die Erdbeschleunigung. Speziell superhydrophobe Oberflächen zeichnen sich durch eine geringe Kontaktwinkelhysterese und kleine Abrollwinkel aus. Bei deren Charakterisierung sollten neben dem statischen Wasserkontaktwinkel stets auch Fortschritt- und Rückschreitwinkel, die sich daraus ergebende Kontaktwinkelhysterese sowie der Abrollwinkel angegeben werden.

Wird das Volumen eines auf eine horizontale Festkörperoberfläche aufgebrachten Wassertropfens vergrößert, so ändert sich die benetzte Fläche solange nicht, bis der Kontaktwinkel den Fortschrittwinkel erreicht [30]. Erst ab diesem Moment vergrößert sich die benetzte Festkörperoberfläche (siehe Abbildung 2.6 (b)). Umgekehrt bleibt die benetzte Fläche bei Verringerung des Tropfenvolumens solange konstant, bis der Kontaktwinkel gleich dem Rückschreitwinkel ist. Dies ist, neben der Aufnahme des Kippvorgangs einer horizontalen Festkörperoberfläche, eine weitere Möglichkeit, den Fortschritt- und Rückschreitwinkel zu messen.

## 2.5 Spezielle biologische Oberflächen

In der Natur findet man bei einigen Lebewesen superhydrophobe Oberflächen, die im Rahmen der Evolution auf verschiedene Problemstellungen hin optimiert sind. Oft sind dies Problemstellungen, wie sie auch in der Technik auftreten. Es ist daher lohnend, solche Oberflächen zu studieren und sie als Vorbild zur Herstellung technischer Oberflächen einzusetzen. Dieses Konzept wird Bionik oder Biomimetik genannt [41]. Als ein bereits umgesetztes Beispiel wird in Abschnitt 2.5.1 die selbstreinigende superhydrophobe Blattoberfläche des Lotus (*Nelumbo nucifera*) kurz vorgestellt. Für diese Arbeit von Interesse ist jedoch eine andere Fähigkeit des Lotusblattes, insbesondere aber anderer biologischer Oberflächen, nämlich die Fähigkeit zur Haltung eines Luftfilms unter Wasser. Dies ist Gegenstand von Abschnitt 2.5.2. Abschnitt 2.5.3 schließlich stellt die Fähigkeit einer bestimmten lufthaltenden Pflanze vor, des Schwimmpfarns *Salvinia molesta*, seinen Luftfilm besonders langzeit- und störungsstabil zu halten. Dies ist der Salvinia-Effekt, der für die in dieser Arbeit entwickelten und untersuchten künstlichen lufthaltenden Oberflächen von grundlegender Bedeutung ist [1].

### 2.5.1 Lotuseffekt

Die Blätter der Lotuspflanze (*Nelumbo nucifera*, siehe Abbildung 2.7 (a)) zeigen den Lotus- bzw. Selbstreinigungseffekt [42]: Wasser perlt von der Blattoberfläche ab und nimmt dabei auf dieser befindliche Schmutzpartikel mit (Abbildung 2.7 (b) und (c)). Dies ist von großem Vorteil für die in sumpfigen Gegenden beheimatete Lotuspflanze, um einer Verschmutzung ihrer Blätter zu begegnen [43].

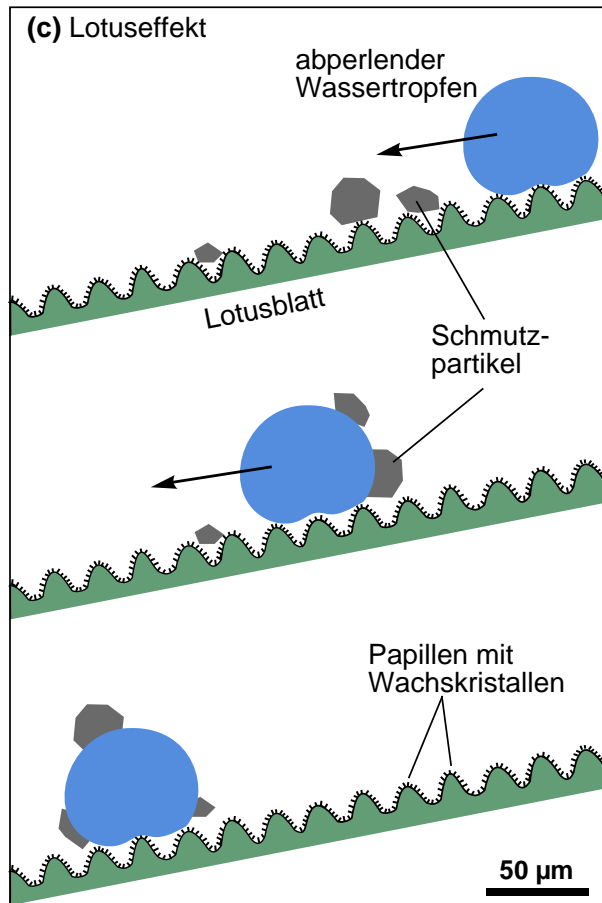
Barthlott und Neinhuis [42] brachten den Lotuseffekt mit der hierarchisch strukturierten, superhydrophoben Oberfläche des Lotusblattes in Verbindung, siehe Abbildung 2.7 (c). Die Blattoberfläche besitzt etwa  $15 \mu\text{m}$  hohe und im Abstand von etwa  $10 - 15 \mu\text{m}$  angeordnete Papillen, welche von hydrophoben, epikutikularen Wachsrohren der Länge  $1 - 2 \mu\text{m}$  bedeckt sind [45, 46]. Diese Doppelstruktur reduziert einerseits die Auflagefläche und damit die Adhäsionskraft von Schmutzpartikeln auf dem Lotusblatt erheblich. Andererseits dringt auf das Blatt

(a) Lotuspflanze (*N. nucifera*)

(b) Wassertropfen auf Lotusblatt



(c) Lotuseffekt



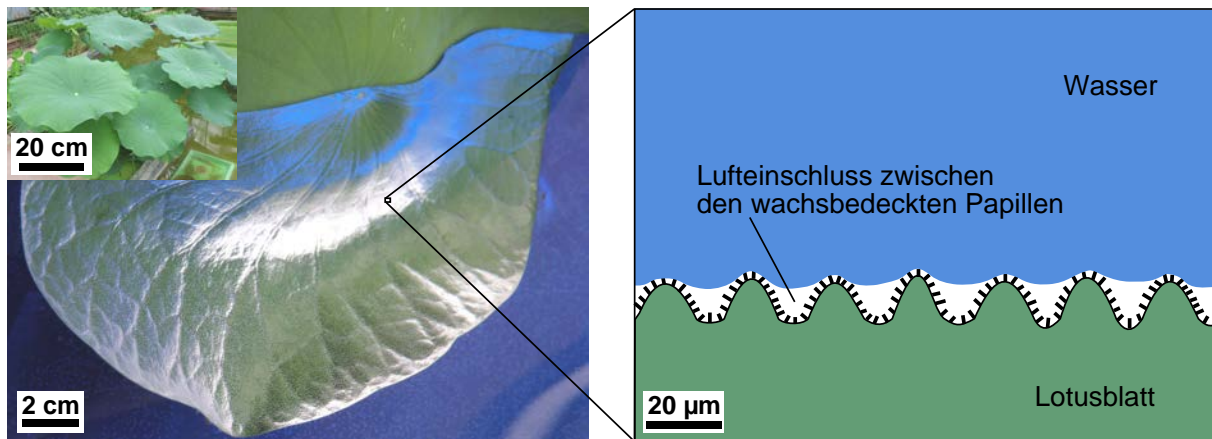
**Abbildung 2.7:** Lotuseffekt. Auf den Blättern der Lotuspflanze (*Nelumbo nucifera*) (a) perlt Wasser ab (b) und nimmt dabei auf der Blattoberfläche liegende Schmutzpartikel mit (c). Verantwortlich hierfür sind auf der Blattoberfläche angeordnete Papillen, die mit hydrophoben Wachskristallen bedeckt sind. Aufgebrachte Wassertropfen verbleiben im Cassie-Zustand, mit einem statischen Kontaktwinkel von  $162^\circ$  und einen Abrollwinkel von wenigen Grad [44]. Beim Abrollen bleiben Schmutzpartikel an den Tropfen haften und werden weggespült, da die Adhäsionskräfte zwischen beiden erheblich größer sind als zwischen den Schmutzpartikeln und der Blattoberfläche an den wenigen Kontaktpunkten. (nach [42])

gelangendes Wasser nicht in die Zwischenräume ein, sondern verbleibt im energetisch günstigeren Cassie-Zustand. Aufgebrachte Wassertropfen haben einen statischen Kontaktwinkel von  $162^\circ$  und einen Abrollwinkel von wenigen Grad [44], aufgrund der geringen Adhäsionskräfte an den wenigen Auflagepunkten. Kommen die Wassertropfen beim Abrollen mit den Schmutzpartikeln in Kontakt, so bleiben letztere daran haften und werden weggespült, da die Adhäsionskräfte zwischen Schmutzpartikel und Blattoberfläche erheblich geringer sind als zwischen Schmutzpartikel und Wassertropfen.

In einem biomimetischen Ansatz konnten technische Lotus-Effekt-Oberflächen hergestellt werden, etwa selbstreinigende Fassadenfarben [47].

## 2.5.2 Lufthaltung

So wie bei einem Wassertropfen auf einem Lotusblatt zwischen diesem und dem Blatt in den Papillenzwischenräumen Luft eingeschlossen wird, geschieht dies auch bei komplettem Untertau-



**Abbildung 2.8:** Ein unter Wasser getauchtes Lotusblatt zeigt Lufthaltung: Wie bei einem auf dem Blatt befindlichen Wassertropfen im Cassie-Zustand zwischen diesem und dem Blatt in den Papillenzwischenräumen Luft eingeschlossen wird, geschieht dies auch bei komplettem Untertauchen des Blattes. Es ist dann von einer dünnen Luftschicht bedeckt, die sich aufgrund von Totalreflexion als silbrig-glänzender Film zeigt.

chen des Blattes unter Wasser. Das Blatt ist dann unter Wasser von einer dünnen Luftschicht bedeckt, die sich aufgrund von Totalreflexion als silbrig-glänzender Film zeigt, siehe Abbildung 2.8. Dieses Phänomen wird in [43] als Lufthaltung bezeichnet.

Die Luftschicht des untergetauchten Lotusblattes wird allerdings selbst im statischen Fall nur wenige Minuten gehalten. Andere Spezies haben lufthaltende Oberflächen ausgebildet, die diese wesentlich länger halten können (Tage bis Monate, auch bis zum biologischen Tod des Objekts) [48–50]. Bei der Untersuchung verschiedener Spezies mit lufthaltenden Oberflächen wurden in [43] fünf Kriterien gefunden, die sich für eine möglichst langzeit- und auch unter Bewegung, Überströmung und anderen Störfaktoren stabile Lufthaltung als ausschlaggebend erwiesen:

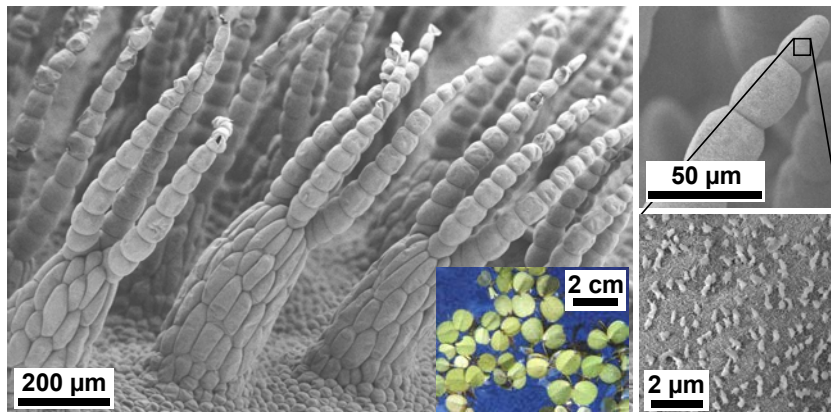
1. Hydrophobe Oberflächenchemie
2. Grobe Strukturierung der Oberfläche mit Filamenten von einigen  $\mu\text{m}$  bis mm Länge, zwischen denen die Luft eingeschlossen wird
3. Feinstrukturierung der Oberfläche auf kleinerer Längenskala
4. Hinterschneidungen bei den Filamenten, siehe Abschnitt 2.2, Abbildung 2.3
5. Elastizität der Filamente, um einer unter dem Einfluss der Störungen schwankenden Luft-Wasser-Grenzfläche zu folgen

Aus dem Pflanzenreich zeigen insbesondere die Blätter der Schwimmfarne (Gattung *Salvinia*) ein sehr gutes Lufthaltevermögen [48]. Die hierfür verantwortliche Oberflächenstruktur und -chemie der Blätter der Arten *Salvinia minima*, *Salvinia oblongifolia*, *Salvinia cucullata* und *Salvinia molesta* wird im Folgenden beschrieben.

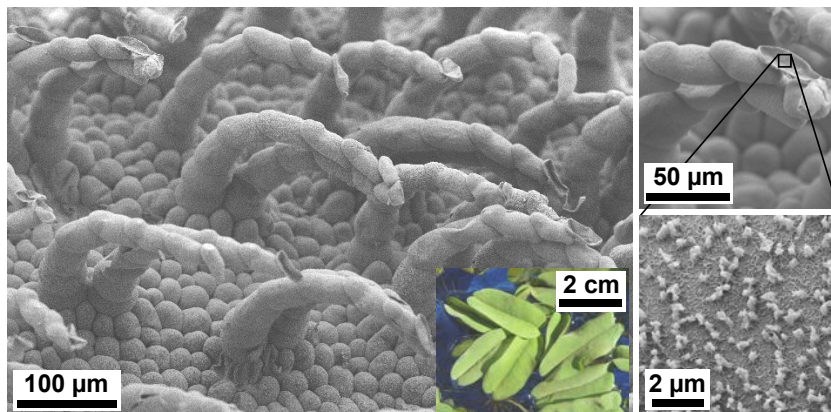
Alle Arten der Gattung *Salvinia* sind frei auf der Wasseroberfläche schwimmende Pflanzen [51, 52]. Sie bilden horizontal unter der Wasseroberfläche wachsende Stängel aus, an denen die Blätter in Dreiergruppen entspringen. Davon sind zwei zur Photosynthese fähige Schwimmblätter, das dritte übernimmt die Funktion einer Wurzel und ist hierfür in fein behaarte Fasern aufgespalten. Die Oberseite der Schwimmblätter ist mit hydrophoben Trichomen (Pflanzenhärchen) bedeckt, welche für die Lufthaltung verantwortlich sind. Über den evolutionären Vorteil



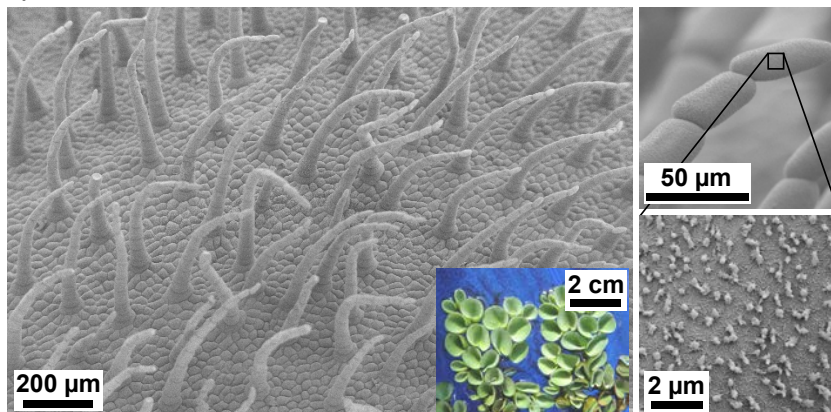
a) *Salvinia minima*



b) *Salvinia oblongifolia*



c) *Salvinia cucullata*



**Abbildung 2.9:** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Schwimmblattoberfläche von *Salvinia minima* (a), *Salvinia oblongifolia* (b), *Salvinia cucullata* (c) und Photos der Pflanzenkörper. Die Schwimmblätter zeigen ein sehr gutes Lufthaltevermögen unter Wasser [48]. Verantwortlich hierfür sind durch Bedeckung mit Wachskristallen hydrophobe Trichome, zwischen denen beim Untertauchen Luft eingeschlossen wird. Ihre Geometrie reicht von einer vierästigen Aufspaltung ausgehend von einem Sockel bei *Salvinia minima* (a), über zwei sich an den Spitzen vereinigenden Zellsträngen bei *Salvinia oblongifolia* (b), hin zu einfachen Zellsträngen bei *Salvinia cucullata* (c). Die Vorteile der einzelnen Geometrien für die Lufthaltung werden im Text diskutiert.

## 2 Grundlagen

lufthaltender Schwimmblätter wird vermutet, dass sie der Pflanze im Falle eines Untertauchens einen erhöhten Auftrieb verleihen und diese somit schneller wieder an die Oberfläche gelangen. Zudem gewährleistet der Luftfilm auch bei längerem Untertauchen den für Atmung und Photosynthese nötigen Gasaustausch [48].

Die Art *Salvinia minima* bildet bis zu 6 cm lange Ausläufer mit runden bis wenig elliptischen, bis zu 1,5 cm langen und entlang der Mittelrippe leicht gefalteten Schwimmblättern [53, 54]. Abbildung 2.9 (a) zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von deren Oberfläche. Ihre etwa 1 mm langen Trichome verzweigen sich ausgehend von einem Sockel in vier aus hintereinandergereihten Zellen bestehenden Ästen. Diese Aufspaltung hat seinen Sinn vermutlich in einer größeren zu benetzenden hydrophoben Oberfläche und somit einem größeren Widerstand gegen Eindringen von Wasser in die Trichomzwischenräume als im Fall nicht aufgespalteter Trichome. Zusätzlich verleiht die Aufspaltung in dünne Äste diesem Teil der Trichome eine größere Elastizität. Ihre hydrophobe Chemie erhalten die Trichome durch Bedeckung mit Wachskristallen, zum einen etwa 300 nm hohe, transversal gezahnte Wachsstäbchen, zum anderen dazwischen liegende, dünne Wachsfasern von etwa 30 nm Höhe [45]. Derartige Wachskristalle finden sich bei allen Arten der Gattung *Salvinia*.

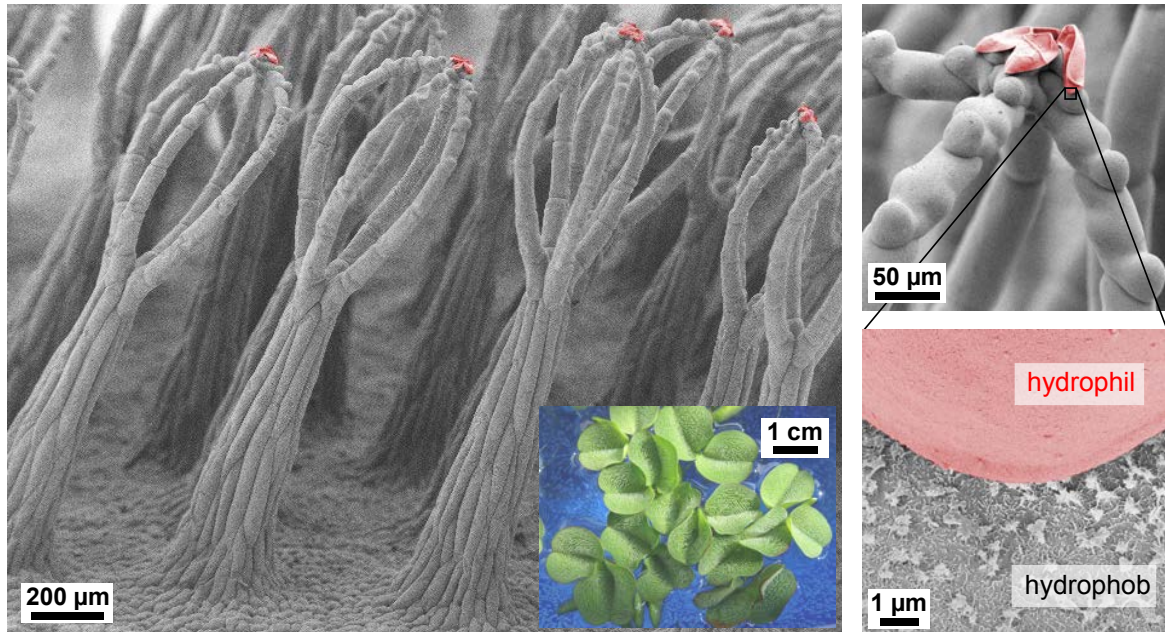
*Salvinia oblongifolia* ist die größte Art ihrer Gattung [55]. Einzelpflanzen werden bis zu 50 cm lang und besitzen längliche Schwimmblätter von bis zu 6 cm Länge und 1,5 cm Breite, die entlang der Mittelrippe leicht gefaltet sind. Ein Kiel entlang der Blattachse auf der Blattunterseite aus einem gasgefüllten, schwammartigen Gewebe unterstützt den Auftrieb der Blätter. Die hydrophoben Trichome auf der Oberseite der Schwimmblätter sind etwa 200  $\mu\text{m}$  lang und bestehen aus je zwei Zellsträngen, die sich an der Spitze treffen, wobei die beiden Endzellen abgestorben sind, siehe Abbildung 2.9 (b). Durch die gekrümmte Form der Trichome treffen diese beim untergetauchten Blatt sehr flach auf die Luft-Wasser-Grenzfläche. Dies setzt eindringendem Wasser einen höheren Widerstand entgegen, da pro Eindringtiefe mehr hydrophobe Trichomfläche benetzt werden muss als im Falle senkrecht vom Blatt abstehender Trichome. Auch wird die transversale Elastizität hierdurch erhöht.

*Salvinia cucullata* (Abbildung 2.9 (c)) wird bis etwa 25 cm lang [55, 56]. Ihre trichterförmig zusammengerollten Schwimmblätter erreichen Durchmesser von bis zu 1,5 cm. Die hydrophoben Trichome sind einzelne, gekrümmte Zellstränge von etwa 400  $\mu\text{m}$  Länge, mit den genannten Vorteilen für die Luftschichtstabilität.

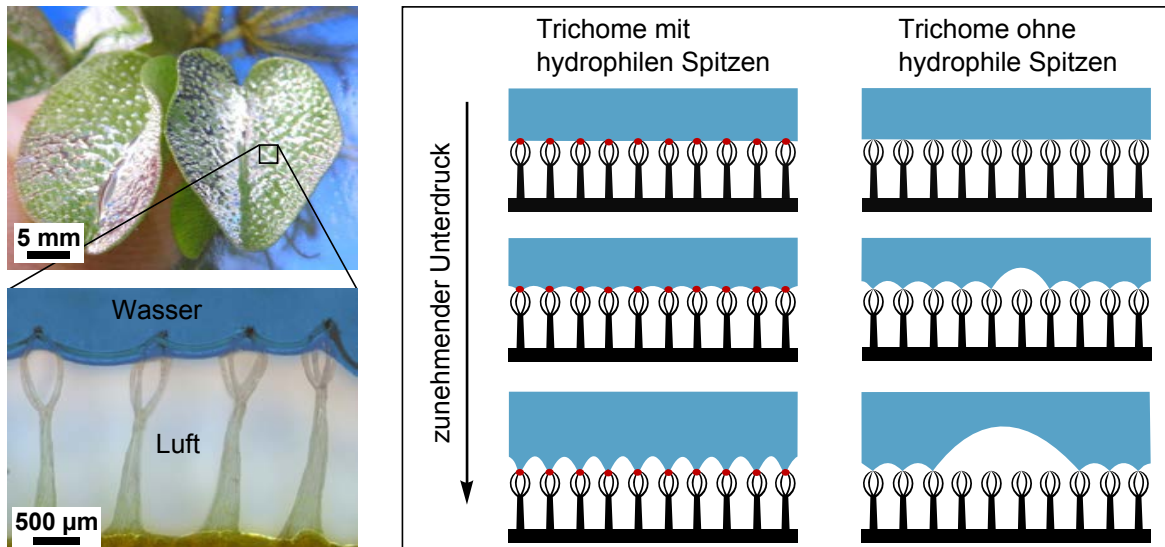
### 2.5.3 Salvinia-Effekt

Bei der Art *Salvinia molesta* wurde die Lufthaltefähigkeit ihrer Schwimmblätter im Laufe der Evolution am weitesten perfektioniert [1]. Die Pflanze wird bis zu 30 cm lang und besitzt ovale Schwimmblätter von bis zu 2,5 cm Länge [53, 55]. Sie sind entlang der Mittelrippe gefaltet. Die Oberseite der Schwimmblätter ist bedeckt mit bis zu 2 mm langen Trichomen mit einer schneebesenartigen Struktur (siehe Abbildung 2.10 (a)): Ausgehend von einem Sockel verzweigen sich die Trichome in vier aus hintereinandergereihten Zellen bestehende Äste, die zu einer gemeinsamen Spitze mit vier abgestorbenen Endzellen zusammenlaufen. Diese Geometrie hat vermutlich folgende Vorteile für die Lufthaltung: Beim untergetauchten Blatt spannt sich die Luft-Wasser-Grenzfläche zwischen den Spitzen der Trichome auf. Schwankt diese unter dem Einfluss von Störungen, so können die Trichome dieser Bewegung aufgrund der Elastizität des Schneebesen-Körbchens folgen, ohne den Wasserkontakt zu verlieren oder umgekehrt Wasser in die Trichomzwischenräume gelangen zu lassen. Letzteres wird zudem durch die Aufspaltung der Trichome in die vier Äste und deren flaches Zulaufen auf die Luft-Wasser-Grenzfläche erschwert, da pro Eindringtiefe mehr hydrophobe Fläche zu benetzen ist als im Falle einer einfachen Stäbchen-

a) Trichome von *Salvinia molesta*



b) Salvinia-Effekt



**Abbildung 2.10:** Eingefärbte Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Schwimmblattoberfläche von *Salvinia molesta* und Photos des Pflanzenkörpers (a). Die bis zu 2 mm langen Trichome haben eine schneebesenartige Struktur, was wie im Text diskutiert die Stabilität der Luftschicht beim untergetauchten Blatt erhöht. Insbesondere wird die (Unterdruck-)Stabilität durch eine heterogene Chemie der Blattoberfläche erhöht: Die für die Lufthaltung verantwortlichen hydrophoben Wachskristalle auf der Trichomoberfläche fehlen auf den Zellen der Trichomspitze, was diese hydrophil macht (rot eingefärbte Bereiche). Dies stabilisiert die Luftschicht bei durch Störungen induzierten Unterdrücken, da mehr Energie erforderlich ist, um den Kontakt zwischen Trichomspitze und Wasser zu brechen. Die Bildung von Luftblasen und damit ein Abtragen der Luftschicht wird so gegenüber hypothetischen vollständig hydrophoben Trichomen erschwert. Dies wurde in [1] als Salvinia-Effekt bezeichnet (b). (Schnittbild des untergetauchten Blattes mit freundlicher Genehmigung von M. Mayer, Universität Bonn)

geometrie der Trichome. Neben dieser optimierten Trichomgeometrie stabilisiert eine heterogene Chemie der Trichome die Luftschicht der untergetauchten Blätter. Dies wurde in [1] als *Salvinia-Effekt* bezeichnet: Die Trichome sind wie bei den anderen beschriebenen Arten der Gattung *Salvinia* von hydrophoben Wachskristallen bedeckt, welche die Lufthaltung unter Wasser ermöglichen. Lediglich an den vier abgestorbenen Endzellen der Trichome fehlen diese Wachskristalle, wie in Abbildung 2.10 (a) zu sehen ist (rot eingefärbte Bereiche). Dies macht die Trichomspitze hydrophil und stabilisiert die Luftschicht beim untergetauchten Blatt unter Störungen (siehe Abbildung 2.10 (b)). Hierbei induzierte Unterdrücke würden bei vollständig hydrophoben Trichomen rasch zum Verlust des Kontakts zwischen Trichomspitze und Wasser und zum Abtragen der Luftschicht durch Bildung von Luftblasen führen. Die höhere Wasseradhäsionskraft einer hydrophilen Trichomspitze erfordert dagegen mehr Energie zum Abreißen des Wassers, sodass sich bei steigendem Unterdruck die Luft-Wasser-Grenzfläche zwischen den Trichomspitzen stärker nach außen wölben kann ohne abzureißen und größere Blasen zu bilden. Gleichwohl wurde im Rahmen dieser Arbeit entdeckt, dass die erhöhte Wasseradhäsionskraft nur einen kleinen Teil zu der hohen Luftschichtstabilität der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* beiträgt. Aufgrund dessen wurde der Begriff des *Salvinia-Effekts* wie in Abschnitt 5.2 beschrieben erweitert.

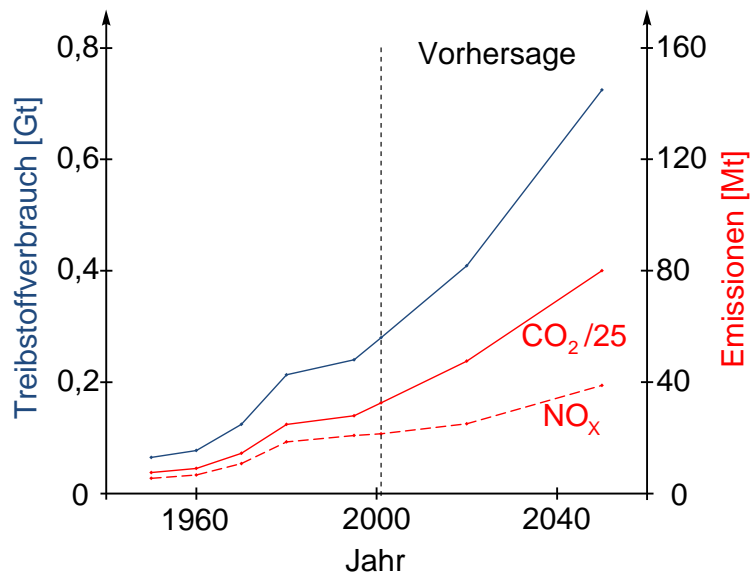
## 2.6 Reibungsreduktion durch lufthaltende Oberflächen. Technisches, ökonomisches und ökologisches Potential

Künstliche, stabil lufthaltende Oberflächen sind vor allem deshalb von großem Interesse, weil eine Luftschicht zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit den Reibungswiderstand verringert, wenn sich beide gegeneinander bewegen. Dies eröffnet vielfache Anwendungen wie reibungsreduzierende Schiffsbeschichtungen oder der reibungsreduzierte Transport von Flüssigkeiten [1]. Am Beispiel der Schiffsbeschichtungen soll im Folgenden das große ökologische und ökonomische Potential dieser Technologie verdeutlicht werden, bevor anschließend auf die Physik der Reibungsreduktion und den Stand der Forschung im Bereich der künstlichen reibungsreduzierenden Oberflächen eingegangen wird.

Die Bedeutung der Schifffahrt hat im letzten Jahrhundert enorm zugenommen [57]. Betrachtet man allein den Güterverkehr auf dem Seeweg, so macht dessen Volumen derzeit etwa 80 % des weltweit gehandelten Gütervolumens aus [58]. Von einer weiteren Zunahme des Güterverkehrs auf See kann ausgegangen werden, hinzu kommen die Schiffe der Fischerei- und Militärfлотten. Mit dieser Entwicklung einher geht eine beträchtliche Zunahme des Treibstoffverbrauchs der Weltflotte, sowie deren Emissionen wie Kohlenstoffdioxid und Stickstoffoxide. Abbildung 2.11 zeigt dies für den Zeitraum von 1950 bis 2001 nach [59], sowie eine Zukunftsprognose bis 2050 nach [60]. Berücksichtigt sind alle Schiffe der Weltflotte größer als 100 Gt. Das Modell für die Zukunftsprognose sieht keine neuen Technologien und Emissionsregulierungen vor, die Verwendung von Treibstoffen wie bisher sowie eine Wachstumsrate des Bruttoinlandsprodukts von 3,6 %.

Diese Entwicklung des Treibstoffverbrauchs im Schiffsverkehr zu dämpfen ist von höchstem ökologischen und ökonomischen Interesse. Die vom Treibstoff gelieferte Energie wird benötigt, um das Schiff gegen den Widerstand des Wassers und der Luft zu bewegen [61]. Bei mit moderaten Geschwindigkeiten fahrenden Schiffen, etwa Schüttgutfrachtern und Tankern (etwa 15 kn; 1 kn = 1,852 km/h), dominiert mit 70–80 % des Gesamtwiderstands der Beitrag des Reibungswiderstand zwischen Schiffsrumpf und Wasser. Bei schneller fahrenden Schiffen wie Containerschiffen (etwa 25 kn) beträgt dieser Anteil noch etwa 40 %. Weitere Beiträge zum Gesamtwiderstand entstehen durch das notwendige Verdrängen des Wassers durch den Schiffsrumpf, durch Erzeugung von Wasserwellen sowie durch den Luftwiderstand des Schiffüberbaus. Den Reibungswiderstand

**Abbildung 2.11:** Treibstoffverbrauch und Emissionen aller Schiffe der Welt größer 100 Gt von 1950 bis 2050 nach [59, 60]. Der Treibstoffverbrauch und die damit verbundenen Emissionen einer wachsenden Weltflotte haben im letzten Jahrhundert stark zugenommen [59], eine noch größere Zunahme wird für die Zukunft prognostiziert [60]. Dies zu dämpfen ist von großem ökologischen und ökonomischen Interesse. Einen gewichtigen Beitrag hierzu können reibungsreduzierende, lufthaltend beschichtete Schiffsrümpfe leisten.

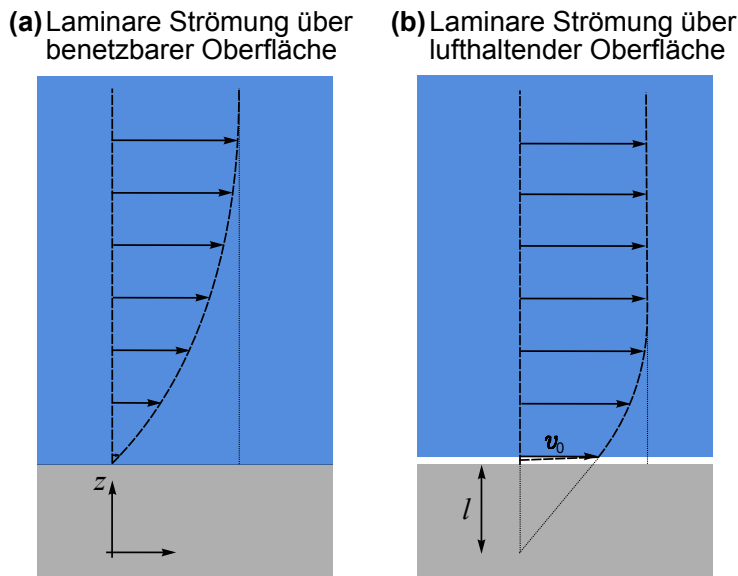


zwischen Schiffsrumpf und Wasser zu verringern würde demnach einen gewichtigen Beitrag zur Einsparung von Treibstoff und der Verringerung von Emissionen durch den Schiffsverkehr leisten. Wie im Folgenden erläutert, kann dies durch eine lufthaltende Beschichtung des Schiffsrumpfs erreicht werden. Der Einsatz lufthaltender Oberflächen zur Verringerung des Reibungswiderstands zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit ist jedoch nicht nur für die Schifffahrt interessant. In allen Fällen, in denen sich ein Festkörper gegen eine Flüssigkeit bewegt oder umgekehrt, wird der Reibungswiderstand durch das Zwischenschalten einer Luftschicht verringert. Ein weiteres Einsatzgebiet ist etwa der Transport von Flüssigkeiten durch Leitungen.

Zum Verständnis des Einflusses einer Luftschicht auf den Reibungswiderstand zeigt Abbildung 2.12 (a) zunächst eine nicht lufthaltende, ebene Festkörperoberfläche, die von einer Flüssigkeit laminar überströmt wird. Für das eingezeichnete Vektorfeld der lokalen Strömungsgeschwindigkeit  $v(z)$  gilt im Allgemeinen die Randbedingung, dass diese an der Grenzfläche zum Festkörper gleich Null ist [7]. Mit zunehmendem Abstand  $z$  zur Festkörperoberfläche nimmt  $v$  zu und nähert sich dem konstanten Wert der Hauptströmung an. Hält die Festkörperoberfläche dagegen einen Luftfilm, so werden die Wasserschichten weniger stark abgebremst, siehe Abbildung 2.12 (b). Bei Annäherung an die Festkörperoberfläche behält die lokale Strömungsgeschwindigkeit länger den Wert der Hauptströmung der Flüssigkeit und wird nicht auf Null verringert, sondern auf einen endlichen Wert  $v_0$  an der Grenzfläche zur Luft. Innerhalb der Luftschicht sinkt die lokale Strömungsgeschwindigkeit dann rasch auf Null, aufgrund der im Vergleich zur Flüssigkeit deutlich geringeren dynamischen Viskosität der Luft. Dadurch wird die Übertragung des parallel zur Festkörperoberfläche weisenden Impulses behindert. Ein Maß für das weniger starke Abbremsen der Wasserschichten – und damit für die Reduktion des Reibungswiderstands – ist die Slip-Länge  $l$ . Sie ist gleich dem Verhältnis der lokalen Strömungsgeschwindigkeit  $v_0$  der Flüssigkeit an der Grenzfläche zur Luft und der dortigen Scherrate  $\dot{\gamma} = dv/dh$ , und ist in Abbildung 2.12 (b) veranschaulicht [7].

Die Messung von Slip-Längen künstlicher lufthaltender Oberflächen unter Verwendung von Rheometern oder Strömungskanälen war Gegenstand zahlreicher Publikationen der letzten Jahre. 2006 wurden an superhydrophoben Oberflächen mit Mikrosäulen, zwischen denen unter Wasser Luft eingeschlossen wurde, Slip-Längen von bis zu 20  $\mu\text{m}$  gemessen [2]. 2008 wurden Werte bis 185  $\mu\text{m}$  mit superhydrophoben Oberflächen mit Mikroglittern erreicht [3]. In [4] wurden an su-





**Abbildung 2.12:** Vektorfeld der lokalen Strömungsgeschwindigkeit  $v(z)$  einer laminar überströmten benetzbaren (a) und einer lufthaltenden Oberfläche (b). Bei ersterer führt die Randbedingung  $v(0) = 0$  zu einer stärkeren Abbremsung der einzelnen Wasserschichten für sinkende  $z$  als im Falle einer lufthaltenden Oberfläche, wo die lokale Strömungsgeschwindigkeit einen endlichen Wert  $v_0$  an der Grenzfläche zur Luft hat. Innerhalb der Luftschicht sinkt  $v$  dann rasch auf Null, aufgrund der im Vergleich zur Flüssigkeit deutlich geringeren dynamischen Viskosität der Luft. (nach [7])

perhydrophoben Mikrosäulenstrukturen Sliplängen von  $103\ \mu\text{m}$  gemessen, und in [5] sogar Werte von bis zu  $400\ \mu\text{m}$  mit superhydrophoben Mikrogitterstrukturen erreicht.

Andere Methoden erlauben einen direkten Zugang zur Größe Reibungsreduktion einer lufthaltenden Oberfläche im Vergleich zu einer benetzbaren. 2003 konnte mit einer superhydrophoben mikrostrukturierten Oberfläche in einem Strömungskanal eine Reibungsreduktion von bis zu 20 % erreicht werden [6]. Dieser Wert wurde durch Vergleich des mittels PIV (particle imaging velocimetry) gewonnenen Strömungsprofils über der Oberfläche mit dem über einer nicht lufthaltenden errechnet. 2004 konnten in [7] mit superhydrophoben Oberflächen mit Mikrosäulen bis zu 40 % Reibungsreduktion erreicht werden. Hierzu wurde der mit dem Reibungswiderstand in Beziehung stehende Druckabfall über der Probe in einem Strömungskanal gemessen. In den letzten Jahren wurde in [8] eine Reibungsreduktion von bis zu 15 % gemessen, indem die Sinkgeschwindigkeiten von Kugeln mit und ohne superhydrophober mikrostrukturierter Oberfläche verglichen wurden. In einem ähnlichen Experiment wurde dieser Wert in [9] bestätigt. In [10] wurde der Fluss von Wasser durch dünne Röhrchen gemessen, welche eine superhydrophobe mikrostrukturierte Innenseite aufwiesen. Der Reibungswiderstand wurde dabei im Vergleich zu unbeschichteten Röhrchen um bis zu 40 % reduziert. Mit Hilfe eines Schiffmodells, dessen Rumpf mit einer superhydrophoben mikrostrukturierten Oberfläche versehen war, konnte in [11] eine Reibungsreduktion von bis zu 38,5 % gemessen werden im Vergleich zu einem identischen Schiff mit benetzbarem Rumpf.

Die relative Geschwindigkeit zwischen Wasser und der lufthaltenden Oberfläche war in den genannten Experimenten nicht groß. Neben experimentellen Einschränkungen lag dies insbesondere daran, dass die Luftschicht nicht stabil gegen größere Strömungsgeschwindigkeiten war. So fiel die Reibungsreduktion von 40 % in [10] auf Null, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers durch die lufthaltend beschichteten Röhrchen auf nur  $0,3\ \text{ms}^{-1}$  erhöht wurde. In [11] sank die Reibungsreduktion durch die lufthaltende Rumpfbeschichtung des Modellschiffs von den genannten 38,5 % bei einer Schiffsgeschwindigkeit von  $0,46\ \text{ms}^{-1}$  auf 16,4 % bei  $0,5\text{--}0,6\ \text{ms}^{-1}$ . Auch die Langzeitstabilität der Luftschicht bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit war selten gegeben. In [6] sank die Reibungsreduktion bewirkt durch die lufthaltende Beschichtung des Strömungskanals bei einer Strömungsgeschwindigkeit von  $0,6\ \text{ms}^{-1}$  von den angegebenen 20 % auf 10 %

## 2.6 Reibungsreduktion durch lufthaltende Oberflächen

nach wenigen Minuten. Für zukünftige Anwendungen von künstlichen lufthaltenden Oberflächen als reibungsreduzierende Schiffsbeschichtungen oder für den reibungsreduzierten Transport von Flüssigkeiten ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Luftschicht für möglichst lange Zeit und unter möglichst großen Strömungsgeschwindigkeiten sowie anderen Störfaktoren stabil ist und nicht abgetragen wird. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Erreichung dieses Ziels leisten, indem die Mechanismen, die hinter der hohen Luftschichtstabilität der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* stecken, ergründet und auf künstliche, unter Wasser lufthaltende Oberflächen angewendet wurden.

Das folgende Kapitel beschreibt die hierfür verwendeten Untersuchungs- und Präparationsmethoden.





## 3 Methoden

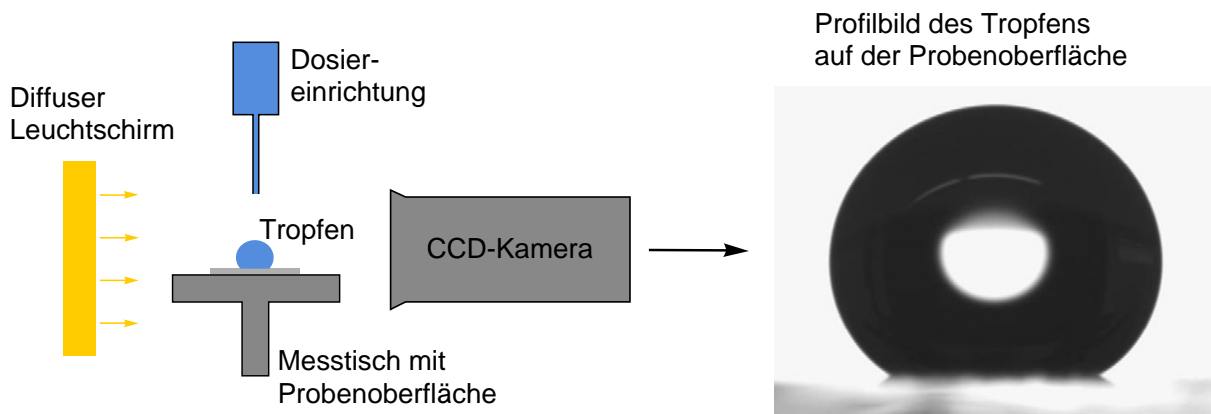
Das vorliegende Kapitel befasst sich mit den Untersuchungs- und präparativen Methoden, die in dieser Arbeit Anwendung fanden. Es werden alle kommerziellen Geräte vorgestellt, selbstentwickelte Aufbauten werden dagegen in den Abschnitten ihrer Verwendung beschrieben. Abschnitt 3.1 beschreibt mit dem Kontaktwinkelmessgerät, dem Rheometer, dem Lichtmikroskop, dem Konfokalmikroskop, dem Rasterelektronenmikroskop und dem Rasterkraftmikroskop zur Probencharakterisierung und -untersuchung verwendeten Geräte. Abschnitt 3.2 stellt Verfahren und Geräte zur Probenpräparation vor: Die Präparation von pflanzlichen Proben für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen, den Sputtercoater, den Kritische-Punkt-Trockner und den Plasmareiniger. Der letzte Abschnitt 3.3 geht auf Haltung und Pflege der untersuchten lufthaltenden Pflanzen ein.

### 3.1 Untersuchungsmethoden

#### 3.1.1 Kontaktwinkelmessgerät

Ein Kontaktwinkelmessgerät erlaubt die Charakterisierung von Oberflächen nach ihren Benetzungseigenschaften, insbesondere statischem Kontaktwinkel, Fortschreit- und Rückschreitwinkel und daraus die Kontaktwinkelhysterese, sowie Kippwinkel (siehe Abschnitte 2.1, 2.2 und 2.4). In dieser Arbeit wurde das Kontaktwinkelmessgerät OCA20 (datapysics) mit der zugehörigen Software SCA 202 v3.12.11 verwendet. Die benetzende Flüssigkeit war stets destilliertes Wasser. Den Aufbau eines solchen Geräts zeigt Abbildung 3.1 [62]: Zur Messung des statischen Wasserkontaktwinkels wurde mit Hilfe einer Dosiereinrichtung ein Wassertropfen auf die Probenoberfläche gegeben. Das Tropfenvolumen war über die genannte Software einstellbar und betrug in dieser Arbeit stets 10  $\mu\text{l}$ . Die Probenoberfläche lag dabei auf einem in alle drei Raumrichtungen verschiebbaren Messtisch und wurde so vor einer CCD-Kamera ( $768 \times 576$  px) platziert, dass der von einem Leuchtschirm diffus angestrahlte Tropfen im Profil scharf abgebildet wurde. Aus einem derartigen Profilbild, siehe Abbildung 3.1 rechts, wurde nun mit Hilfe der Software der statische Wasserkontaktwinkel bestimmt. Zur Messung von Fortschreit- bzw. Rückschreitwinkel wurde das Tropfenvolumen mit einer Rate von  $1 \mu\text{l s}^{-1}$  vergrößert bzw. verringert, wobei die Kanüle der Dosiereinheit im Tropfen verblieb. Dieser Vorgang wurde mit der CCD-Kamera mit bis zu 50 Bildern pro Minute aufgenommen und aus einem geeigneten Einzelbild der gesuchte Winkel ermittelt. Der Messtisch war zudem kippbar, sodass aus einer Aufzeichnung des Kippvorgangs mit der CCD-Kamera der Kippwinkel bestimmt werden konnte.

Aus einem Profilbild wurde der entsprechende Kontaktwinkel wie folgt bestimmt [62, 63]: Zunächst wurde die Basislinie festgelegt, die Linie zwischen Probenoberfläche und Tropfen. Dies erfolgte automatisch durch die Software, bei offensichtlichen Fehlern waren manuelle Korrekturen möglich. Dann wurde von der Software aus der Helligkeitsdifferenz zwischen Tropfen und Umgebung dessen Konturlinie eingefügt. Anschließend wurde der Kontaktwinkel nach folgenden Verfahren bestimmt, die je nach Tropfenform gewählt wurden: Bei kleinen Kontaktwinkeln sich ergebenden flachen Tropfen ist der Einfluss der Schwerkraft vernachlässigbar und die Tropfenkontur in guter Näherung ein Kreisbogen. Ein solcher wird beim Kreis-Fit-Verfahren an die



**Abbildung 3.1:** Kontaktwinkelmessgerät. Zur Messung des statischen Kontaktwinkels einer Flüssigkeit auf einer Probenoberfläche wird mit Hilfe einer Dosiereinrichtung ein Tropfen auf diese aufgebracht. Die Probenoberfläche befindet sich dabei auf einem beweglichen Messtisch, sodass der von einem diffusen Leuchtschirm angestrahlte Tropfen in den Fokus einer CCD-Kamera gerückt werden kann. Aus dem aufgenommenen Profilbild des Tropfens wird anschließend mit der Gerätesoftware der statische Kontaktwinkel bestimmt. Auch die Messung des Fortschreit- und Rückschreitwinkels sowie des Kippwinkels ist möglich, wie im Text beschrieben.

Tropfenkontur angepasst und als Kontaktwinkel der Winkel zwischen Tangente an den Kreisbogen im Dreiphasenpunkt und der Basislinie ausgegeben. Mit steigendem Kontaktwinkel führt der Einfluss der Schwerkraft zu einer Abplattung des Tropfens. Hier eignet sich das Ellipsen-Fit-Verfahren besser, bei dem anstelle eines Kreisbogens ein Ellipsenbogen an die Tropfenkontur angepasst wird. Insbesondere bei sehr großen Kontaktwinkeln superhydrophober Oberflächen lieferte das Laplace-Young-Fit-Verfahren die besten Resultate. Dabei wird an die Tropfenkontur eine Konturlinie angepasst, die sich aus einer parameterabhängigen Gleichung ergibt, welche sich unter Berücksichtigung der Schwerkraft aus der Laplace-Young-Gleichung ergibt. Diese beschreibt einen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung, Innendruck des Tropfens und der Krümmung seiner Oberfläche [63].

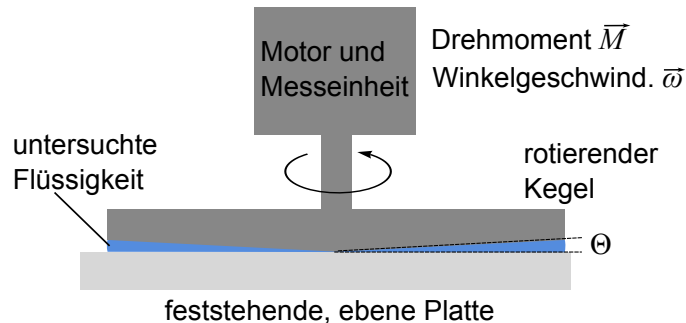
### 3.1.2 Rotationsviskosimeter

Ein Viskosimeter ist ein Messgerät, mit dem die dynamische Viskosität einer Flüssigkeit bestimmt werden kann. In dieser Arbeit wurde ein Rotationsviskosimeter DV-II+ Pro (Brookfield) verwendet, jedoch nicht in seiner eigentlichen Funktion, sondern zur Messung der Reibungsreduktion der entwickelten künstlichen lufthaltenden Oberflächen. Daher wird im Folgenden nur kurz auf die Funktion eines Rotationsviskosimeters eingegangen, genaueres ist etwa in [64, 65] nachzulesen.

Beim verwendeten Rotationsviskosimeter rotiert ein flacher Kegel mit konstanter Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  gegen eine feststehende, ebene Platte, wobei die untersuchte Flüssigkeit den Spalt zwischen beiden ausfüllt (siehe Abbildung 3.2). Gemessen wird das zur Aufrechterhaltung dieser Winkelgeschwindigkeit nötige Drehmoment  $M$ , woraus sich die Schubspannung ergibt. Bei gegebener Winkelgeschwindigkeit ist die Scherrate  $\dot{\gamma} = dv/dh$  berechenbar und führt auf die dynamische Viskosität der Flüssigkeit als Quotient von Schubspannung und Scherrate.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Rotationsviskosimeter zur Messung der Reibungsreduktion durch Luftschichten verwendet. Dazu wurde anstelle der feststehenden ebenen Platte eine

**Abbildung 3.2:** Rotationsviskosimeter. Bei einem wie hier abgebildeten Kegel-Platte-Rotationsviskosimeter rotiert ein flacher Kegel gegen eine feststehende, ebene Platte, wobei die untersuchte Flüssigkeit den Spalt zwischen beiden ausfüllt. Bei einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  wird das zur Aufrechterhaltung dieser nötige Drehmoment  $M$  gemessen, woraus sich die dynamische Viskosität der Flüssigkeit wie im Text beschrieben errechnen lässt.

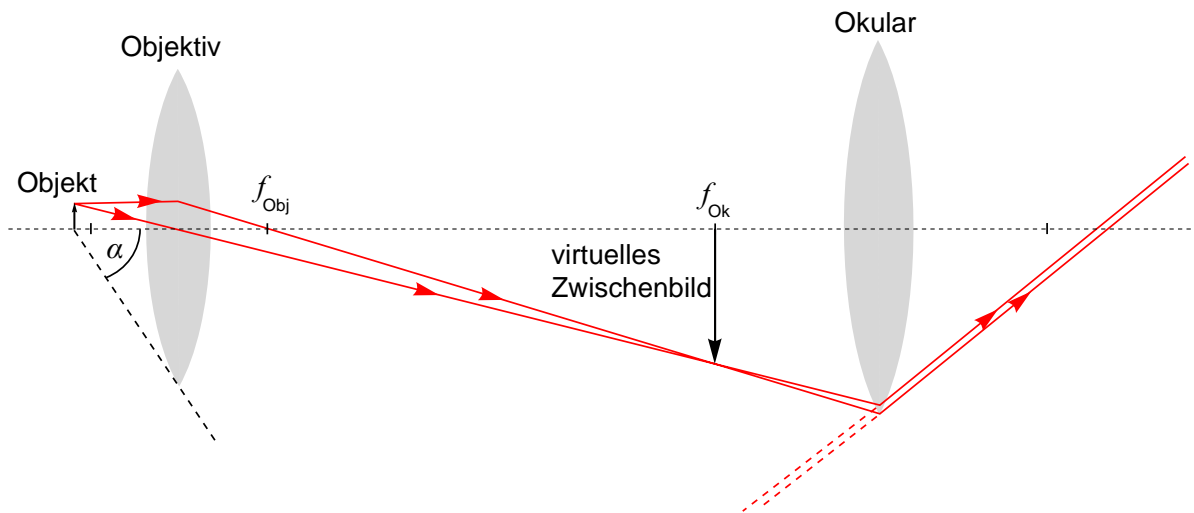


ebene, künstliche lufthaltende Oberfläche eingesetzt. Im Spalt befand sich Wasser. Bei einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit des Kegels wurde das hierfür nötige Drehmoment gemessen. Als Reibungsreduktion wurde die prozentuale Verringerung des Drehmoments bezüglich einer nicht lufthaltenden ebenen Platte anstelle der lufthaltenden Probe definiert, über der sich der Kegel mit gleicher Winkelgeschwindigkeit drehte. Die Kegel-Platte-Geometrie des Rheometers war deshalb ideal dafür, da sich bei gegebener Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  stets die gleiche lokale Strömungsgeschwindigkeit direkt über der untersuchten Oberfläche ergibt. Denn mit steigendem Abstand  $r$  von der Symmetrieachse des Kegels steigt seine Bahngeschwindigkeit mit  $v = \omega r$  und der Abstand von der Oberfläche, wo diese vorherrscht, mit  $h = r \tan \Theta$ . Dann nimmt  $v(h) = (\omega / \tan \Theta) \cdot h$  linear mit  $h$  zu und im Wasserspalt baut sich ein lineares Geschwindigkeitsprofil auf mit jeweils gleicher lokaler Strömungsgeschwindigkeit direkt über der untersuchten Oberfläche.

### 3.1.3 Lichtmikroskop

Ein Lichtmikroskop vergrößert Objekte durch optische Abbildung mit Linsen. Seine Funktionsweise wird im Folgenden anhand des Strahlengangs eines einfachen Lichtmikroskops in Abbildung 3.3 beschrieben [66, 67]. Es besitzt zwei Linsen(systeme), das Objektiv und das Okular, deren Abbildungsmaßstäbe sich multiplizieren. Die Objektivlinse erzeugt ein vergrößertes, umgekehrtes, reelles Zwischenbild eines beleuchteten Objekts. Dieses befindet sich hierbei wenig außerhalb der Objektivbrennweite  $f_{\text{Obj}}$ , sodass das Zwischenbild möglichst groß ist. Das Zwischenbild wird mit dem Okular als Lupe betrachtet, welches zu diesem Zweck in einem Abstand vom Objektiv angebracht ist, sodass das Zwischenbild in die Brennebene des Okulars fällt. Die Lichtstrahlen treten dann parallel aus und scheinen beim Blick in das Okular aus dem Unendlichen zu kommen. Das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops ist durch Beugung begrenzt und gleich  $\delta = 0,61\lambda_0/NA$ , mit der verwendeten Lichtwellenlänge im Vakuum  $\lambda_0$  und der numerischen Apertur  $NA = n \cdot \sin \alpha$ . Dabei ist  $n$  die Brechzahl des Mediums zwischen Objekt und Objektiv und  $\alpha$  der halbe vom Objektiv maximal erfasste Öffnungswinkel.

Die in dieser Arbeit angefertigten Lichtmikroskopbilder wurden mit einem VHX-1000 (Keyence) aufgenommen, ausgestattet mit den optischen Systemen VH-Z100R für Gesamtvergrößerungen zwischen 100 und 1000 sowie VH-Z20R für Gesamtvergrößerungen zwischen 20 und 200. Bei der Bildaufnahme und -auswertung kam die Kommunikationssoftware VHX-1000, Version 1.00 zum Einsatz.

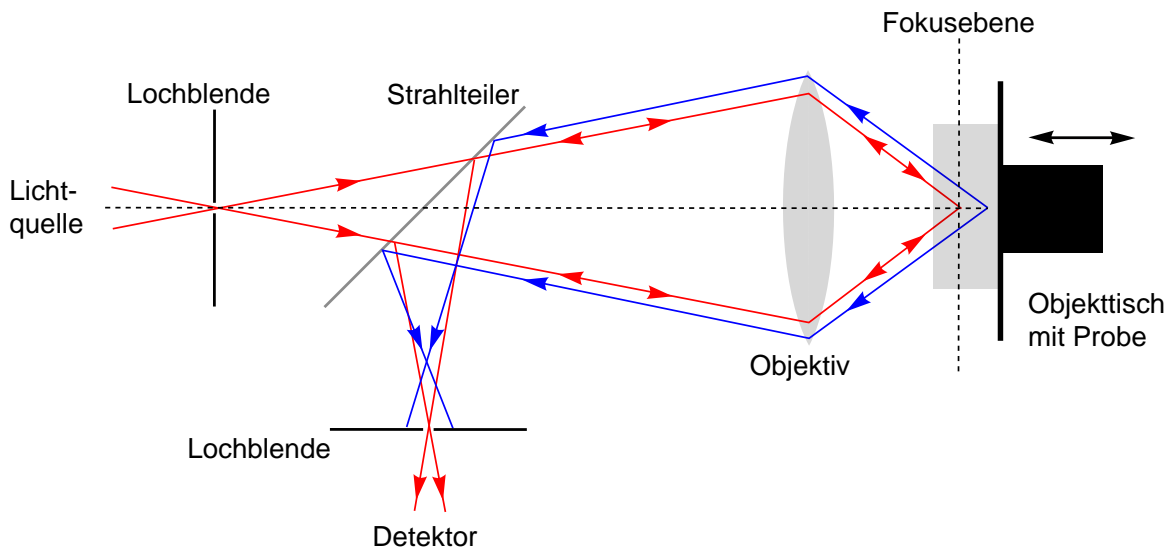


**Abbildung 3.3:** Strahlengang im Lichtmikroskop. Ein Lichtmikroskop vergrößert Objekte durch optische Abbildung mit zwei Linsen(systemen), dem Objektiv und dem Okular. Dabei erzeugt das Objektiv ein vergrößertes reelles Zwischenbild, welches mit dem Okular als Lupe betrachtet wird. Die Gesamtvergrößerung ergibt sich durch Multiplikation der Abbildungsmaßstäbe beider Linsen. Aufgrund von Beugung können Objekte kleiner als  $\delta = 0,61\lambda_0/NA$  nicht aufgelöst werden, mit  $\lambda_0$  der verwendeten Lichtwellenlänge im Vakuum und der numerischen Apertur  $NA = n \cdot \sin\alpha$ .  $n$  ist die Brechzahl des Mediums zwischen Objekt und Objektiv und  $\alpha$  der halbe vom Objektiv maximal erfasste Öffnungswinkel. (nach [66, 67])

### 3.1.4 Konfokalmikroskop

Ein Konfokalmikroskop ist ein Lichtmikroskop, bei dem nicht wie im vorigen Abschnitt beschrieben das gesamte Objekt beleuchtet wird und sich die Bildinformation aus der scharfen Abbildung der Punkte im Fokus und der unscharfen Abbildung aller anderen ergibt. Stattdessen geschieht die Beleuchtung punktwise, und es wird nur das von diesem Punkt reflektierte oder emittierte Licht detektiert. Durch Abrastern des Objekts entsteht dann ein scharfes, dreidimensionales Bild. Die Funktionsweise eines Konfokalmikroskops wird im Folgenden anhand des Strahlengangs in Abbildung 3.4 erläutert [68, 69]. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät ist ein Laser-Konfokalmikroskop. Bei einem solchen wird ein Laserstrahl mittels einer Objektivlinse auf einen Punkt der Probe fokussiert. Das von der Probe reflektierte oder emittierte Licht wird über das Objektiv zurückgeleitet, wobei es über einen Strahlteiler und eine Lochblende auf den Detektor trifft. Die Lochblende ist derart in den Strahlengang eingebaut, dass lediglich das vom Fokuspunkt stammende Licht den Detektor vollständig erreicht (roter Strahl in Abbildung 3.4). Licht von anderen Punkten des Objekts (blauer Strahl in Abbildung 3.4) erscheint als Scheibe auf der Lochblende und trägt kaum zum Detektorsignal bei. Um nun das gesamte Objekt abzubilden, rastert der Laserpunkt mittels beweglicher Spiegel über die feststehende Probe und bildet die gesamte Fokusebene ab. Anschließend wird der Objektstisch samt Probe entlang der optischen Achse verschoben, um die nächste Fokusebene abzubilden und schließlich ein dreidimensionales Bild der Probe zu erzeugen.

Das in dieser Arbeit verwendete Laser-Konfokalmikroskop war ein TCS SP2 (Leica). Es besaß vier Anregungslaser der Wellenlängen 458 nm, 488 nm, 514 nm und 633 nm. Zur Detektion des reflektierten oder emittierten Lichts dienten drei Photoelektronenvervielfacher, deren detektierte Wellenlängen jeweils zwischen 350 nm und 850 nm eingestellt werden konnten [69]. Das Gerät wurde eingesetzt, um die Luft-Wasser-Grenzfläche der biologischen und biomimetischen luftthal-



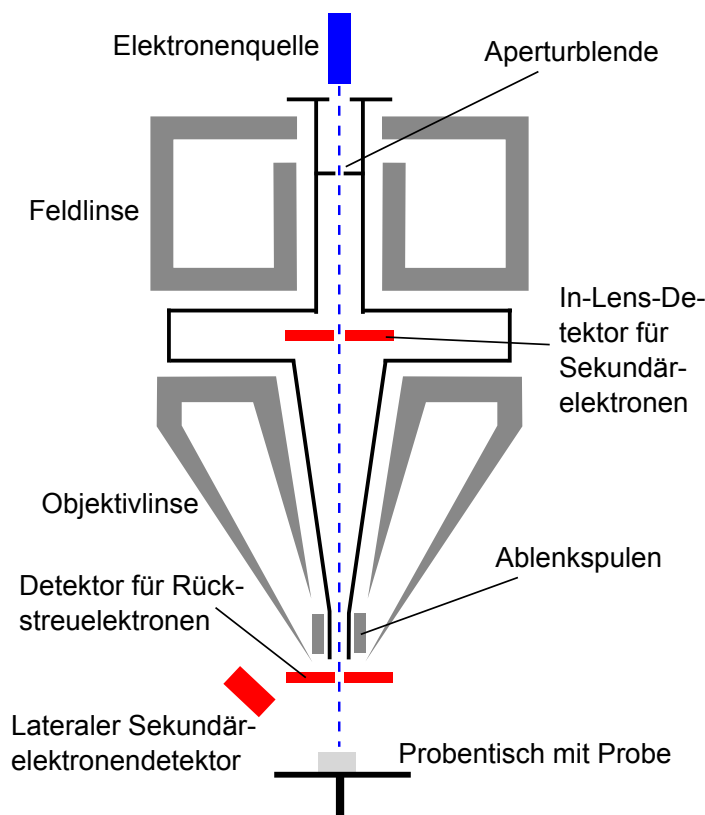
**Abbildung 3.4:** Strahlengang im Konfokalmikroskop. Licht wird mittels einer Objektivlinse auf einen Punkt der abzubildenden Probe fokussiert. Das von diesem Punkt reflektierte oder emittierte Licht (roter Strahl) erreicht über einen Strahlteiler und eine Lochblende den Detektor. Die Lochblende ist so in den Strahlengang eingebaut, dass von anderen Punkten der Probe ausgehendes Licht (blauer Strahl) als Scheibe auf die Lochblende trifft und im Detektorsignal unterdrückt wird. Nur das vom Fokuspunkt stammende Licht trägt zum Signal bei. Durch Rastern des Lichtpunkts über die feststehende Probe wird die gesamte Fokusebene abgebildet. Anschließend wird der Objektisch samt Probe entlang der optischen Achse verschoben, um die nächste Fokusebene abzubilden und schließlich ein dreidimensionales Bild der Probe zu erzeugen. (nach [68])

tenden Oberflächen dreidimensional abzubilden. Hierzu wurde ausschließlich ein HC PC Fluotar Objektiv mit Abbildungsmaßstab 5 und numerischer Apertur 0,15 sowie ein HC Plan Okular mit Abbildungsmaßstab 10 verwendet. Die Bildaufnahme und -auswertung erfolgte über die Leica Confocal Software, Version 2.61.

### 3.1.5 Rasterelektronenmikroskop

Mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) können elektrisch leitfähige Oberflächen mit Auflösungen von wenigen Nanometern, einer hohen Tiefenschärfe und elementspezifischen Kontrasten vergrößert abgebildet werden [70]. Die Oberfläche der Probe wird hierzu im Vakuum mit einem durch elektromagnetische Linsen fokussierten Elektronenstrahl abgerastert und die durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe entstehenden Effekte wie Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen oder Augerelektronen mit verschiedenen Detektoren erfasst und zur Bildgebung verwendet. Die in dieser Arbeit gezeigten REM-Bilder wurden mit einem LEO 1530 mit zugehöriger Software LEO-32 V03.02.04 aufgenommen, dessen Funktionsweise im Folgenden beschrieben wird. Die Information stammt aus [70–72], worauf auch für eine weiterführende Betrachtung verwiesen wird. Abbildung 3.5 zeigt die Hauptkomponenten des Geräts [73].

Die Primärelektronen wurden durch thermisch unterstützte Feldemission von einer auf 1800 K aufgeheizten Wolframspitze emittiert, an der ein Potential von einigen Kilovolt angelegt war. Der Durchmesser des Elektronenstrahls wurde mit einer Aperturblende geregelt. Eine elektromagnetische Feld- sowie Objektivlinse fokussierte den Strahl auf die Oberfläche der Probe. Diese befand sich auf einem verschieb-, dreh- und kippbaren Probenstisch. Mit Hilfe von Ablenkspulen wurde der Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert und dabei mit verschiedenen



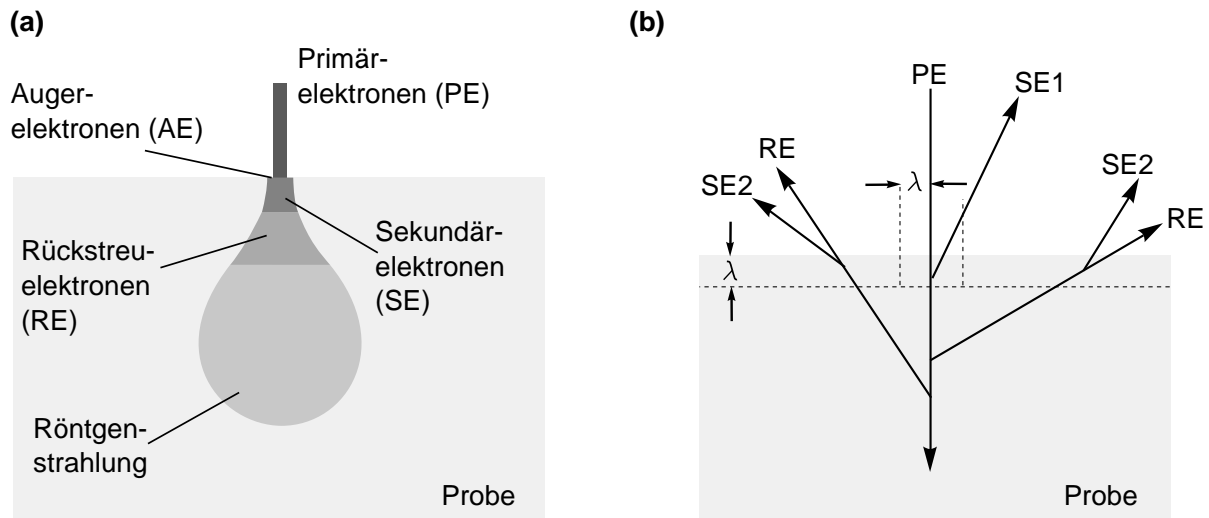
**Abbildung 3.5:** Aufbau des verwendeten Rasterelektronenmikroskops. Ein Elektronenstrahl wird im Vakuum mittels elektromagnetischer Feld- und Objektivlinse auf eine leitende Probenoberfläche fokussiert. Mittels Ablenkspulen wird der Strahl über die Probenoberfläche gerastert und dabei mit verschiedenen Detektoren für jeden Punkt die Intensität der bildgebenden Elektronen gemessen und in eine Helligkeitsinformation umgerechnet. Als bildgebende Elektronen wurden Sekundärelektronen sowie Rückstreuelektronen verwendet. Für die Detektion ersterer standen zwei Detektoren zur Verfügung, ein ringförmig um die Primärstrahlachse und ein seitlich über der Probe angebrachter. Die Rückstreuelektronen wurden mit einem ringförmig um die Primärstrahlachse angebrachten Detektor nachgewiesen. (nach [73])

Detektoren für jeden Punkt die Intensität der bildgebenden Elektronen gemessen und in eine Helligkeitsinformation umgerechnet. Das LEO 1530 besaß zwei Detektoren für Sekundärelektronen. Einer war ringförmig um die Primärstrahlachse angebracht (In-Lens-Detektor), der andere seitlich über der Probe (lateraler Sekundärelektronendetektor). Ein weiterer ringförmig um die Primärstrahlachse angebrachter Detektor war für die Messung der Rückstreuelektronenintensität bestimmt. Bei der Untersuchung herrschte im Gerät ein Druck von etwa  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar.

Die Auflösung eines REM hängt ab vom erreichten Durchmesser des auf die Probenoberfläche fokussierten Elektronenstrahls sowie der Größe des Wechselwirkungsbereichs, aus dem die bildgebenden Effekte stammen. Letzteres wird in den nächsten Abschnitten bei den einzelnen Effekten besprochen, für ersteres maßgebend sind die Brechkraft der Linsen sowie Linsenfehler. Der wichtigste Linsenfehler beim REM ist der Astigmatismus. Zwei senkrecht stehende Sagittalschnitte durch die Linse haben verschiedene Brennweiten. Dieser Effekt konnte beim LEO 1530 durch Korrekturlinsen im Strahlengang reduziert werden. Daneben trägt die sphärische Aberration zur Verschlechterung der Auflösung bei. Dies ist der Effekt, dass die Brennweite achsennaher Strahlen größer ist als die achsenferner. Korrekturen waren beim verwendeten Gerät nicht möglich. Der Effekt war umso geringer, je kleiner die Blende gewählt wurde.

Im Folgenden werden die wichtigsten zur Bildgebung verwendeten Sekundäreffekte beschrieben, die durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe entstehen. Sie stammen aus verschiedenen Lateral- und Tiefenbereichen der Probe, wie in Abbildung 3.6 dargestellt.

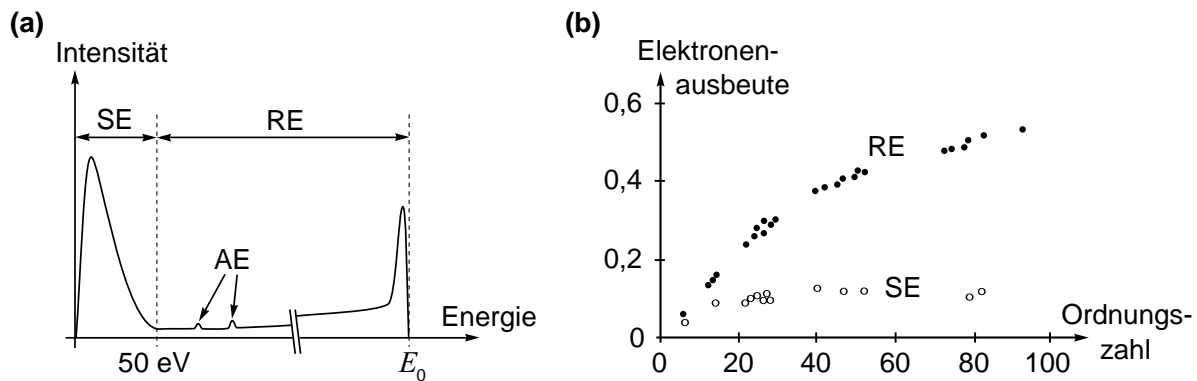
Zum einen sind dies elastisch, zum Teil mehrfach gestreute Primärelektronen. Diese Rückstreuelektronen haben Energien zwischen Null und der Primärelektronenenergie mit einem Maximum



**Abbildung 3.6:** Quellbereich der bei einem Rasterelektronenmikroskop zur Bilderzeugung genutzten Effekte. Diese stammen aus verschiedenen Lateral- und Tiefenbereichen der Probe (a, nach [74]). Sekundärelektronen stammen aus einem geringen Tiefenbereich  $\lambda$  von nicht mehr als etwa 50 nm und einem entsprechenden lateralen Bereich nur wenig größer als der Primärelektronenstrahldurchmesser (b, nach [75]). Die entsprechenden Bilder sind daher sehr oberflächensensitiv und haben eine hohe laterale Auflösung. Rückstreu-elektronen geben auch Informationen aus größeren Probentiefen. Die mit ihnen erzeugten Bilder haben eine schlechtere laterale Auflösung. Da auch Rückstreu-elektronen Sekundärelektronen auslösen können (SE2 in (b)), verschlechtert dies das Sekundärelektronenbild in der lateralen Auflösung.

bei etwa 85 % dieser (siehe Abbildung 3.7 (a)), wengleich solche mit Energien unter 50 eV als willkürliche Grenze den im nächsten Absatz besprochenen Sekundärelektronen zugeschrieben werden. Rückstreu-elektronen können je nach Probenmaterial und Energie Strecken von einigen 100 Nanometern bis wenigen Mikrometern im Material zurücklegen daher recht weit vom Primärelektronenstrahl die Probe verlassen (siehe Abbildung 3.6 (b)). Die laterale Auflösung der mit Rückstreu-elektronen erzeugten Bilder ist damit schlechter als die mit Sekundärelektronen erzeugten. Zudem ist das Signal kein rein oberflächensensitives, da die Rückstreu-elektronen zum Teil aus größeren Probentiefen stammen (siehe Abbildung 3.6). Für einen bestimmten Primärelektronenstrom steigt die Anzahl der rückgestreuten Elektronen mit der Ordnungszahl des Probenmaterials, siehe Abbildung 3.7 (b). Das Rückstreu-elektronenbild weist daher einen Materialkontrast auf. Einen Topographiekontrast erhält das Bild daher, dass der Detektor die Elektronen aufgrund ihrer hohen Energie nicht anziehen muss und die Intensität der gemessenen Rückstreu-elektronen daher von der lokalen Neigung der Probe bezüglich des Detektors abhängt. Auch treten an Kanten mehr Rückstreu-elektronen aus, und Abschattungseffekte können auftreten.

Zum anderen können sowohl Primärelektronen, als auch Rückstreu-elektronen Probenatome ionisieren. Die herausgeschlagenen Elektronen können das Probenmaterial verlassen und werden Sekundärelektronen genannt. Per Definition sind dies alle von der Probe emittierten Elektronen mit einer Energie kleiner als 50 eV, mit einem Maximum in der Energieverteilung bei etwa 10 eV (siehe Abbildung 3.7 (a)). Wie in Abbildung 3.7 (b) dargestellt, ist die Elektronenausbeute der Sekundärelektronen kaum vom Probenmaterial abhängig, die entsprechenden Bilder zeigen daher kaum Materialkontrast. Die mittlere freie Weglänge der Sekundärelektronen beträgt etwa 0,5–1,5 nm bei Metallen und 10–20 nm bei Isolatoren, sodass die Bildinformation anders als bei den Rückstreu-elektronen lediglich aus einer dünnen Oberflächenschicht der Dicke  $\lambda$  ungefähr



**Abbildung 3.7:** Energieverteilung und Ausbeute der bei einem Rasterelektronenmikroskop zur Bilderzeugung genutzten Effekte. (a) Rückgestreute Primärelektronen (RE) können Energien bis zur Primärelektronenenergie  $E_0$  aufweisen mit einem Maximum bei etwa 85 % dieser. Bis zu einer Energie von etwa 50 eV ordnet man diese jedoch noch den Sekundärelektronen (SE) zu. Diese werden durch Ionisation von Probenatomen durch Primär- oder Rückstreuelektronen erzeugt und haben ein Maximum in der Energieverteilung bei etwa 10 eV. Augerelektronen (AE) liefern diskrete Energiepeaks. (nach [75]) (b) Im Gegensatz zu Sekundärelektronen ist die Elektronenausbeute von Rückstreuelektronen abhängig von der Ordnungszahl des Probenmaterials. Dies führt zu einem Materialkontrast im Rückstreuelektronenbild. (nach [76, 77])

gleich der fünffachen mittleren freien Weglänge stammt (siehe Abbildung 3.6). Zudem ist der laterale Quellbereich der Sekundärelektronen, die von Primärelektronen erzeugt werden (SE1), kaum größer als der Durchmesser des Primärelektronenstrahls auf der Probe. Dies führt zu einer hohen lateralen Auflösung der Sekundärelektronenbilder. Ein kleinerer Teil der detektierten Sekundärelektronen besteht aus solchen, die von Rückstreuelektronen erzeugt wurden (SE2). Diese haben einen größeren lateralen Quellbereich, siehe Abbildung 3.6 (b), und verschlechtern die laterale Auflösung leicht, erhöhen jedoch den Materialkontrast aufgrund der Beteiligung der Rückstreuelektronen. Ein Sekundärelektronendetektor muss die Elektronen anziehen. Einen Topographiekontrast erhalten die Bilder dadurch, dass aus geneigten Flächen und Kanten mehr Sekundärelektronen austreten als auf horizontalen Flächen, sowie aufgrund von Abschattungseffekten.

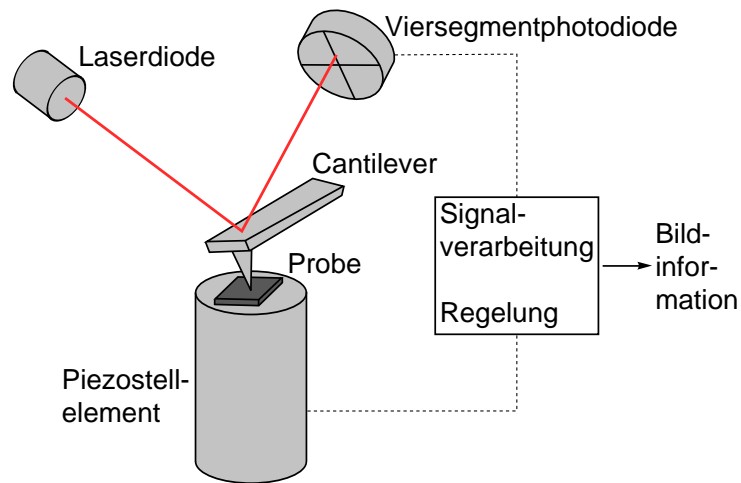
### 3.1.6 Rasterkraftmikroskop

Mit dem Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) wurde 1986 ein Verfahren entwickelt, das die Abbildung einer Probenoberfläche bis hin zu atomarer Auflösung erlaubt [78]. Zur Bildgebung werden dabei lokale Wechselwirkungskräfte zwischen der Probenoberfläche und einer sehr scharfen Spitze verwendet, die gegen erstere bewegt wird. Da das AFM in der vorliegenden Arbeit nicht in dieser Funktion zur Abbildung von Oberflächen verwendet wurde, sondern zur Messung der elastischen Eigenschaften der Filamente lufthaltender Strukturen, wird im Folgenden nur kurz darauf eingegangen. Für eine weiterführende Betrachtung wird auf die verwendeten Quellen [79–81] verwiesen.

Den typischen Aufbau eines AFMs zeigt Abbildung 3.8. Hier wird eine sehr scharfe Spitze, die am Ende eines verbiegbaren Balkens (Cantilever) angebracht ist, mit der Probenoberfläche in Kontakt gebracht. Die Lage der Spitze wird über die Reflexion eines auf den Cantilever fokussierten Laserstrahls auf eine Viersegmentphotodiode detektiert. Die Probe befindet sich dabei auf einem Piezostellelement und erlaubt die Bewegung der Probe gegen die Spitze in alle drei Raumrichtungen. Die beim lateralen Abrastern der Probenoberfläche mit der Spitze durch die



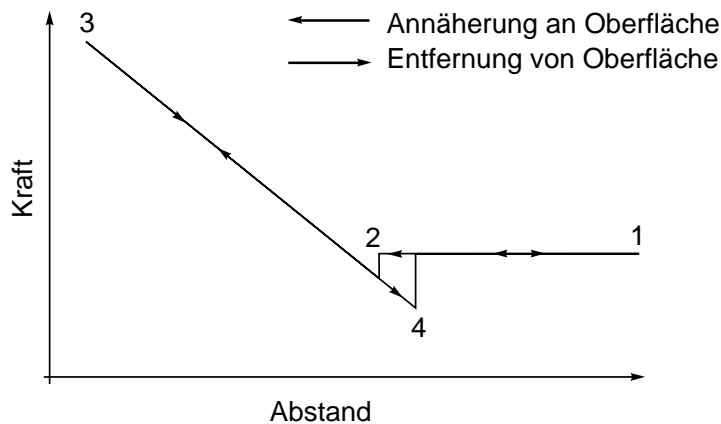
**Abbildung 3.8:** Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops im Kontaktmodus. Eine sehr scharfe Spitze am Ende eines verbiegbaren Balkens (Cantilever) wird mit der Oberfläche einer Probe in Kontakt gebracht. Diese befindet sich auf einem Piezostellelement, was die Bewegung beider gegeneinander ermöglicht. Beim lateralen Abrastern der Probenoberfläche mit der Spitze wird die durch die Wechselwirkungskräfte zwischen beiden resultierende Verbiegung oder Torsion des Cantilevers mit einem Lichtzeiger orts aufgelöst detektiert und zur Bildgebung verwendet. (nach [80])



Wechselwirkungskräfte zwischen beiden resultierende Verbiegung oder Torsion des Cantilevers wird von der Photodiode orts aufgelöst detektiert und zur Bildgebung verwendet. Dies ist der Kontaktmodus eines AFMs, für weitere Betriebsmodi wird auf die genannten Quellen verwiesen.

Die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe können abstoßend oder anziehend sein. Auf sehr kurzen Abständen (Größenordnung 1 nm) dominieren abstoßende Wechselwirkungen: Zum einen ist dies die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronenhüllen der Spitzen- und Probenatome und zwischen deren Kernen, zum anderen die Pauli-Abstoßung aufgrund der notwendigen Anhebung der Elektronen in höhere Orbitale bei Durchdringung der Elektronenhüllen der Spitzen- und Probenatome. Bei größeren Abständen zwischen Spitze und Probe (Größenordnung 10 nm) überwiegen anziehende Wechselwirkungen, die ihren Ursprung in van-der-Waals-Kräften zwischen permanenten oder induzierten Dipolen haben. Auch Kapillarkräfte aufgrund von Flüssigkeitsfilmen auf Spitze und Probe bewirken bei gegenseitigem Kontakt eine anziehende Wechselwirkung.

Nähert man die Spitze in senkrechter Richtung der Probenoberfläche an und entfernt sie wieder, und zeichnet dabei die auf den Cantilever wirkende Kraft gegen den Abstand auf, so erhält man eine Kraft-Abstands-Kurve. Eine ideale Kurve dieser Art ist in Abbildung 3.9 dargestellt: Die horizontale Linie entspricht einer Kraft von Null bei genügend großem Abstand der Spitze zur Probe (1 in Abbildung 3.9). Bei Annäherung schnappt die Spitze bei einem bestimmten Abstand aufgrund der anziehenden Wechselwirkungen in die aus der Summe der oben genannten Wechselwirkungskräfte resultierenden Gleichgewichtslage auf der Probenoberfläche (2). Bei weiterem Annähern bis (3) ist eine abstandsproportionale Kraft erforderlich, um den Cantilever zu verbiegen, wobei die Steigung von den elastischen Eigenschaften der Probe abhängt. Bei Umkehr der Bewegung folgt die Kurve diesem Verlauf zurück, jedoch geschieht das Ausschnappen der Spitze in die Nullposition aufgrund von Kapillarkräften bei einem größeren Abstand als das Einschnappen, wenn die Federkraft des Cantilevers die anziehende Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe erreicht (4). In dieser Arbeit wurden Kraft-Abstands-Kurven auf Filamenten lufthaltender Oberflächen aufgezeichnet (siehe Abschnitt 5.3.1), und aus der Steigung der Kurve die Federkonstante der Filamente bestimmt.



**Abbildung 3.9:** Kraft-Abstands-Kurve, gemessen mit einem Rasterkraftmikroskop. Die horizontale Linie entspricht einer Kraft von Null bei genügend großem Abstand der Spitze zur Probe (1). Nähert man beide einander an, schnappt die Spitze bei einem bestimmten Abstand aufgrund der anziehenden Wechselwirkungen auf die Probenoberfläche (2). Weiteres Annähern bis (3) benötigt eine abstandsproportionale Kraft, um den Cantilever zu verbiegen. Bei Umkehr der Bewegung folgt die Kurve diesem Verlauf zurück, jedoch geschieht das Ausschlagen der Spitze in die Nullposition erst, wenn die Federkraft des Cantilevers die anziehende Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe erreicht (4). (nach [80])

## 3.2 Präparative Methoden

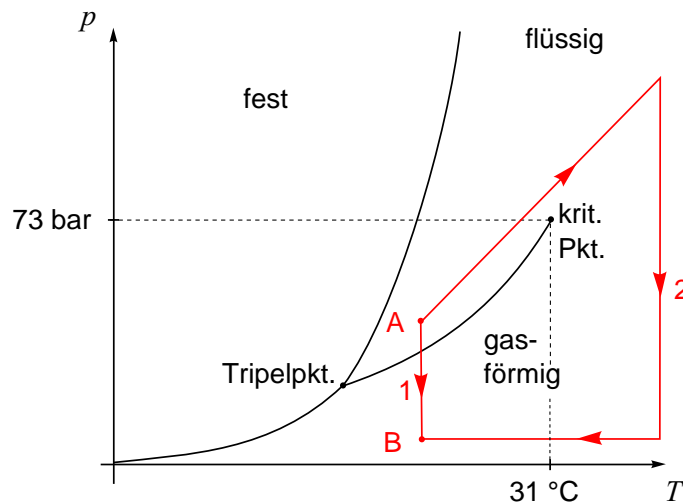
### 3.2.1 Pflanzenpräparation für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Biologische Proben können aufgrund ihres Wassergehalts meist nicht ohne vorherige Präparation mit einem REM abgebildet werden. Im Vakuum der Probenkammer würden die Zellen sonst durch explosionsartiges Verdampfen des Wassers zerstört werden. Eine vorherige Trocknung ist daher nötig. Eine einfache Lufttrocknung kommt in der Regel nicht in Frage, da durch die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen Wasser und Gas Zerstörungen, Schrumpfungen und Verzerrungen der Zellstruktur beim Phasenübergang auftreten [82]. Unter Umgehung eines Phasenübergangs werden biologische Proben meist in einem Kritische-Punkt-Trockner getrocknet, wie er im folgenden Abschnitt 3.2.2 beschrieben wird. Zur Vorbereitung der Proben müssen diese zuerst fixiert und entwässert werden. Dazu wurde wie in [83] verfahren:

Fixierung meint das Abtöten des Zellgewebes, ohne seine Struktur zu verändern [82]. Zur Fixierung der in dieser Arbeit untersuchten lufthaltenden Pflanzenblätter wurden diese gleich nach dem Abtrennen von der Pflanze und Zurechtschneiden in eine Formol-Alkohol-Eisessig-Fixierlösung gegeben, die sich zusammensetzte aus 2 Vol.-% Formaldehydlösung (37%), 5 Vol.-% Essigsäure (100%), 65 Vol.-% Ethanol (100%) und 28 Vol.-% destilliertem Wasser. In dieser Lösung wurden die Blattstücke 24 h belassen.

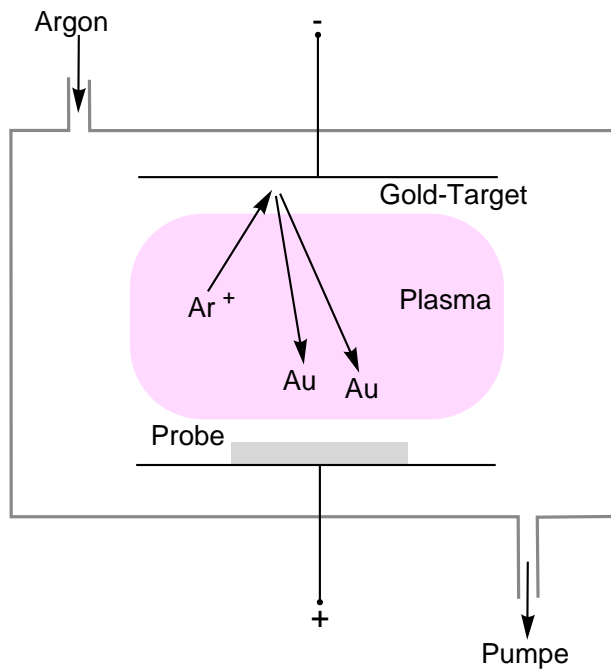
Anschließend wurden die Blattstücke schrittweise, um Zerstörungen der Zellstruktur durch einen raschen Konzentrationsausgleich zu vermeiden, in Ethanol überführt. Dazu wurden sie aus der Fixierlösung zunächst in 65 %-igem Ethanol ausgewaschen, dann in 70 %igen, 80 %igen, 90 %igen, 95 %igen, und 100 %igen Ethanol gegeben. In jeder Alkoholstufe verblieben die Proben 1,5 h, ausgenommen im 95 %igen Ethanol, wo die Proben über Nacht belassen wurden. Der 100 %ige Ethanol wurde 3 mal gewechselt, um die Restwassermenge zu minimieren. Die entwässerten Proben wurden anschließend in einem Kritische-Punkt-Trockner getrocknet.

**Abbildung 3.10:** Darstellung einer Kritische-Punkt-Trocknung unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid in dessen Phasendiagramm. Wird ein flüssigkeitsenthaltendes biologisches Objekt an Luft getrocknet (Weg 1 von A nach B), findet ein Phasenübergang statt, der mit Zerstörungen der Zellstruktur einhergeht. In einem Kritische-Punkt-Trockner wird die Flüssigkeit zunächst in den überkritischen Zustand versetzt, wo Flüssigkeit und Gas bei gleicher Dichte koexistieren. Anschließend wird bei gleichbleibender Temperatur der Druck verringert und nach Erreichen des Umgebungsdrucks die trockene Probe abgekühlt (Weg 2). Ein Phasenübergang findet dabei nicht statt.



### 3.2.2 Kritische-Punkt-Trockner

Der verwendete Kritische-Punkt-Trockner war ein CPD 030 (Bal-Tec). Die Funktionsweise eines solchen Geräts, das die Trocknung biologischer Proben unter Umgehung eines Phasenübergangs (Abbildung 3.10) erlaubt, wird im Folgenden beschrieben [82]. Hauptbestandteil eines Kritische-Punkt-Trockners ist eine beheizbare Druckkammer. In diese wurde das wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben fixierte und entwässerte, in Ethanol befindliche Objekt zusammen mit einer Menge Ethanol gegeben. Nun wurde die Druckkammer wiederholt mit flüssigem Kohlenstoffdioxid geflutet und dieses wieder abgeführt, wobei darauf zu achten war, dass das Objekt während des gesamten Prozesses von Flüssigkeit umgeben war. Um zu gewährleisten, dass das Ethanol möglichst vollständig durch flüssiges Kohlenstoffdioxid ersetzt wurde, wurde dieser Schritt acht Mal durchgeführt und die Flüssigkeit zwischen jedem Schritt mit einem in der Druckkammer befindlichen Rührstab 10 min durchmischt. Dieses Vorgehen hatte sich in [83] bewährt. Anschließend wurde die Temperatur in der Druckkammer erhöht, bis sich das Kohlenstoffdioxid oberhalb seines kritischen Punktes befand. Dies war ab einer Temperatur von  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von  $73\text{ bar}$  der Fall. Im überkritischen Zustand, wo Flüssigkeit und Gas bei gleicher Dichte koexistieren, wurde nun durch Abführen des überkritischen Fluids der Druck in der Kammer bei gleichbleibender Temperatur bis auf Umgebungsdruck verringert. Dies geschah bei einem geringen Fluß von  $20\text{--}50\text{ lh}^{-1}$ , um ein Aufplatzen der Zellen der Probe durch das sie verlassende Fluid zu verhindern [83]. Die trockene Probe konnte anschließend der Druckkammer entnommen werden. Abbildung 3.10 zeigt diesen Trocknungsprozess unter Umgehung eines Phasenübergangs im Kritische-Punkt-Trockner (Weg 2) im Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu einer einfachen Lufttrocknung (Weg 1), bei der ein Phasenübergang und damit einhergehende Zerstörungen der Zellstruktur stattfinden würden.

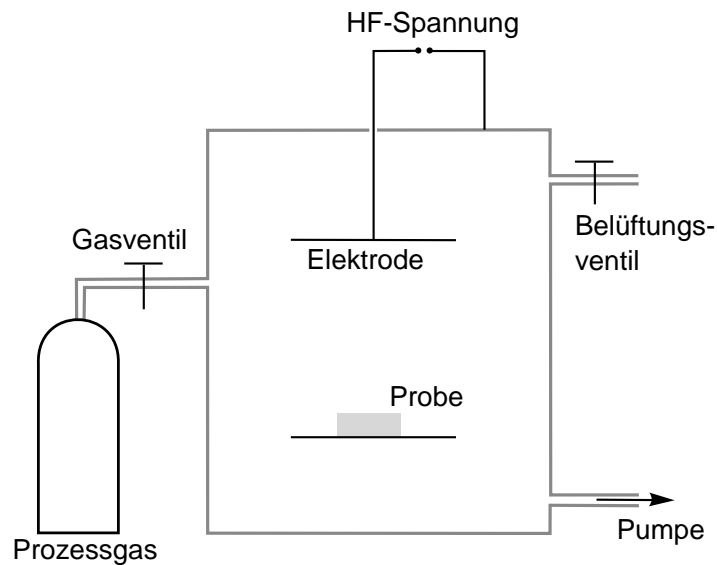


**Abbildung 3.11:** Funktionsweise eines Sputtercoaters zur Beschichtung von nicht leitfähigen Proben vor einer Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop. Die Probe befindet sich auf einer als Anode dienenden Metallplatte über einer Kathode, hier aus Gold. Im Raum dazwischen wird bei niedrigem Druck von typischerweise  $3 \cdot 10^{-1}$  mbar ein Argon-Plasma generiert. Auf die Goldkathode beschleunigte Argonionen können beim Auftreffen Goldatome heraus schlagen, welche dann auf der Probe kondensieren und eine Goldschicht bilden können.

### 3.2.3 Sputtercoater

Nicht leitfähige Proben müssen vor einer Untersuchung im REM in der Regel mit einem leitfähigen Material beschichtet werden, um eine Aufladung der Probe durch den Elektronenstrahl zu verhindern [84]. Das Standardverfahren hierfür ist die Sputterdeposition in einem Sputtercoater, in dem durch Ionenbeschuss Material von einem leitfähigen Target abgetragen und auf die Probe aufgebracht wird [85, 86]. Abbildung 3.11 zeigt den Aufbau eines solchen Geräts. In dieser Arbeit wurde zur Beschichtung aller im REM untersuchten Proben ein Sputter Coater 108auto (Cressington) mit einem Goldtarget verwendet. Die zu beschichtende Probe befand sich auf einer als Anode dienenden Metallplatte über einer Kathode aus Gold. Der Raum zwischen beiden Elektroden wurde nach Abpumpen der Luft mit Argon bis zu einem Druck von etwa  $3 \cdot 10^{-1}$  mbar gefüllt. Anschließend wurde an den Elektroden ein Potential von wenigen Kilovolt angelegt. Dies führte durch emittierte und beschleunigte Elektronen zu einer Stoßionisation der Argonatome und es bildete sich ein Plasma. Argonionen, die auf das Goldtarget beschleunigt wurden, schlugen beim Auftreffen Goldatome heraus. Aufgrund des niedrigen Gasdrucks erreichten diese die Probe, kondensierten auf dieser und bildeten eine Goldschicht. Um den Vorgang bei Erreichen der gewünschten Schichtdicke abubrechen, besaß das verwendete Gerät einen Schwingquarz auf der Anodenseite, der ebenfalls mit Gold beschichtet wurde und dadurch seine Resonanzfrequenz änderte. Ein Schichtdickenmessgerät Cressington Thickness Monitor mtm10 registrierte diese Änderung und rechnete in die entsprechende Schichtdicke um. In der vorliegenden Arbeit wurden die Proben für eine Untersuchung im REM mit einer 20 nm dicken Goldschicht versehen. Der Sputterstrom betrug 30 mA bei nicht biologischen Proben und 10 mA bei den wie in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 beschriebenen präparierten Pflanzenproben, um eine Denaturierung der ihre Blattoberfläche bedeckenden Wachskristalle zu verhindern. Dies hatte sich in [83] bewährt.

**Abbildung 3.12:** Funktionsweise eines Plasmareinigers. Die mittels Plasma zu reinigende Probenoberfläche befindet sich in einer von dem Prozessgas bei niedrigem Druck von typischerweise einigen  $10^{-1}$  mbar durchflossenen Probenkammer. Das Prozessgas wird durch Stoßionisation nach Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung im Megahertz-Bereich zwischen zwei Elektroden in den Plasmazustand versetzt. Auf die Oberfläche treffende Ionen des Plasmas entfernen dort befindliche Schmutzteilechen physikalisch oder chemisch.



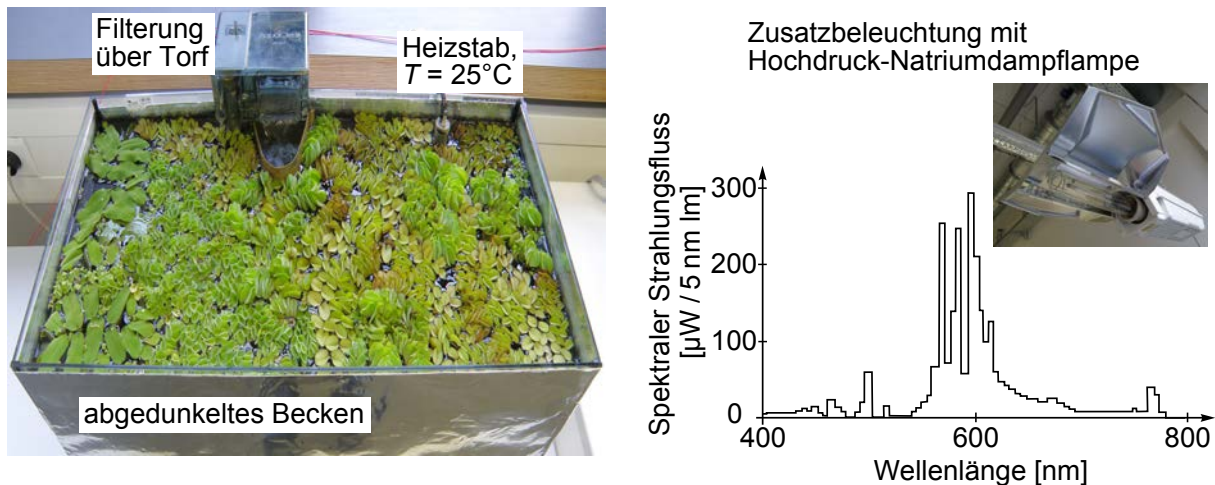
### 3.2.4 Plasmareiniger

Durch Behandlung mit einem Plasma lassen sich Oberflächen effektiv reinigen. Dazu werden Plasmareiniger eingesetzt, deren typischer Aufbau in Abbildung 3.12 dargestellt ist. In dieser Arbeit wurde ein Plasmareiniger vom Typ femto (diener electronic) verwendet, dessen Funktionsweise im Folgenden beschrieben wird [87]. Nach Bestücken mit der Probe wurde die Probenkammer des Plasmareinigers evakuiert und anschließend mit dem gewünschten Prozessgas bis zu einem Druck von einigen  $10^{-1}$  mbar durchflutet. Das Prozessgas wurde dann durch Stoßionisation nach Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung im Megahertz-Bereich zwischen zwei Elektroden in den Plasmazustand versetzt. Treffen die mit der Frequenz der Wechselspannung oszillierenden Ionen des Plasmas auf die Probenoberfläche, können sie vorhandene Schmutzteilechen abtragen. Neben diesem physikalischen Reinigungsprozess ist auch eine Reinigung durch chemische Reaktionen möglich, etwa bei Verwendung eines Sauerstoffplasmas [88]. Organische Verunreinigungen können etwa durch die reaktiven Sauerstoffionen in Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Wasser oder niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffe überführt werden. Die Plasmabehandlung einer Oberfläche kann auch dazu eingesetzt werden, diese in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen und sie so für einen folgenden Prozess zu aktivieren. So wurde in der vorliegenden Arbeit der Plasmareiniger dazu verwendet, um die Methyl-Endgruppen von Polydimethylsiloxan im Sauerstoffplasma in Hydroxyl-Endgruppen umzuwandeln als einen Prozessschritt zur Replikation lufthaltender Oberflächen aus Polydimethylsiloxan [89], siehe Abschnitt 4.1.3.

## 3.3 Pflanzenhaltung und Pflege

Die in dieser Arbeit untersuchten und als Vorbild für biomimetische Oberflächen verwendeten lufthaltenden Pflanzen der Gattung *Salvinia*, siehe Abschnitt 2.5.2, wurden in einem Aquarium mit 60l Fassungsvermögen gehalten (siehe Abbildung 3.13 links). Um Algenwachstum zu verhindern, war dieses an den Seiten abgedunkelt. Da die Pflanzen weiches und leicht saures Wasser mit einer Karbonathärte von 2–12°dH und einem pH-Wert von 6,5–7 bevorzugen [55], wurde für die Pflanzenhaltung Leitungswasser (Karbonathärte 15°dH, pH-Wert 7,3 [90]) mit der glei-

### 3 Methoden



**Abbildung 3.13:** Haltung der in dieser Arbeit untersuchten und als Vorbild für biomimetische Oberflächen verwendeten lufthaltenden Pflanzen der Gattung *Salvinia*. Um optimales Wachstum zu gewährleisten [55], wurden die Pflanzen in einem beheizten Aquarium (links) bei 25 °C in weichem (Karbonathärte etwa 7°dH) und durch Filterung über Torf leicht saurem (pH 6,5–7) Wasser gehalten. Auf eine ausreichende Nährstoffversorgung mit Grünpflanzendünger wurde geachtet. Neben einfallendem Sonnenlicht wurden die Pflanzen mit einer Hochdrucknatriumdampflampe zusätzlich mit Licht versorgt. Aufgrund ihrer hohen abgestrahlten Intensität eignen sich derartige Lampen sehr gut als Zusatzbeleuchtung in der Pflanzenzucht, wenngleich ihr Spektrum (rechts, nach [92]) nicht in das Maximum des pflanzlichen Aktionsspektrums fällt.

chen Menge entsalztem Wasser gemischt. Eine Filterung über Torf senkte den pH-Wert auf den gewünschten Wert. Die optimale Wassertemperatur für die Pflanzen lag bei 22–26 °C [55] und wurde durch einen Regelheizer auf 25 °C gehalten. Da die Pflanzen viel Licht benötigen [55], wurde als Zusatz zum einfallenden Sonnenlicht eine Hochdrucknatriumdampflampe vom Typ SON-T Agro 400W (Philips) etwa 2 m über dem Aquarium montiert. Ihr Spektrum zeigt Abbildung 3.13 rechts. Wenngleich in dem abgestrahlten Wellenlängenbereich das Aktionsspektrum der Pflanzen nicht am größten ist, eignen sich Lampen dieses Typs dennoch aufgrund ihrer hohen abgestrahlten Intensität sehr gut als Zusatzbeleuchtung und werden häufig in der Pflanzenzucht eingesetzt [91]. Jede Woche mussten etwa 5 l entsalztes Wasser dem Aquarium zugeführt werden, um das verdunstete Wasser zu ersetzen. Zur Versorgung der Pflanzen mit Nährstoffen wurde dieses mit dem Grünpflanzendünger von COMPO nach Anleitung angereichert. Die Pflanzen stammten aus den Botanischen Gärten des Karlsruher Instituts für Technologie sowie der Universität Bonn.

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit entwickelten Techniken beschrieben, mit denen auf Grundlage der untersuchten Pflanzen künstliche, unter Wasser lufthaltender Oberflächen hergestellt wurden.

## 4 Präparative Methoden zur Herstellung der biomimetischen Systeme

In diesem Kapitel werden die Techniken vorgestellt, mit denen in der vorliegenden Arbeit die Oberfläche der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* in künstliche lufthaltende Oberflächen umgesetzt wurde. Abschnitt 4.1 befasst sich mit der Herstellung geeigneter strukturierter Oberflächen dieser biomimetischen Systeme, Abschnitt 4.2 stellt die superhydrophoben und hydrophile Beschichtungen vor, mit der diese anschließend funktionalisiert und zur stabilen Lufthaltung befähigt wurden. Für das großflächige Aufbringen der superhydrophoben Beschichtung wurde ein Verfahren unter Verwendung stromloser Kupferdeposition entwickelt, welches in Abschnitt 4.3 gezeigt wird. Abschnitt 4.4 fasst die Herstellungs- und Funktionalisierungstechniken zusammen.

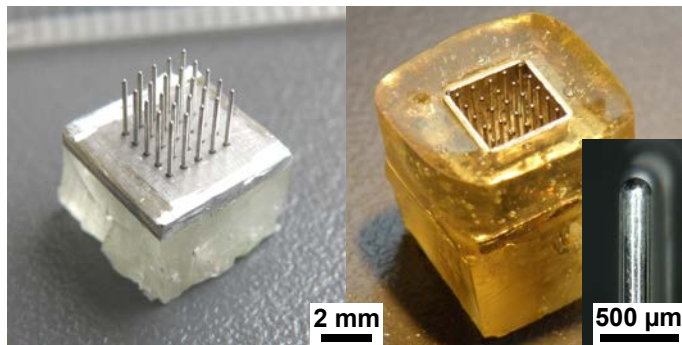
### 4.1 Herstellung der biomimetischen Systeme durch Replikation von Masterstrukturen

Die untersuchten künstlichen strukturierten Oberflächen, welche die Schwimmblattoberfläche von *Salvinia molesta* zum Vorbild haben, wurden überwiegend durch Replikationstechniken hergestellt. Dies erlaubte ausgehend von einer Masterstruktur deren rasche Vervielfältigung. Die Masterstrukturen wurden in der Regel aus Metall gefertigt, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, jedoch wurde auch ein Konzept zur Herstellung von Kunststoffmasterstrukturen mittels Stereolithographie entwickelt. Dieses wird in Abschnitt 4.1.2 vorgestellt. Die Replikationstechnik zur Abformung der Masterstrukturen wird in Abschnitt 4.1.3 erläutert, Abschnitt 4.1.4 fasst zusammen.

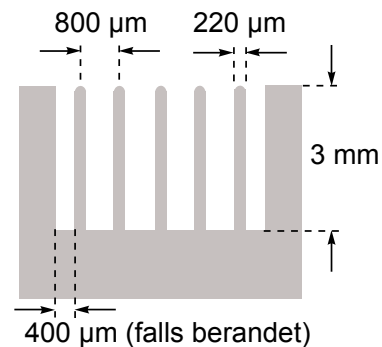
#### 4.1.1 Masterstrukturen aus Metall. Untersuchte Geometrien und Herstellung

Eine Masterstruktur, die die Schwimmblattoberfläche von *Salvinia molesta* unter Verzicht auf die komplexe Schneebesenform ihrer Trichome biomimetisch umsetzt, wurde schon in der dieser Arbeit vorausgehenden Diplomarbeit [83] entwickelt und ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Es handelt sich um ein Feld aus Edelstahlnadeln (Akupunkturnadeln der Firma Helio Medical Supplies) mit einem Durchmesser von 220  $\mu\text{m}$ , deren Spitzen mit Schleifpapier der Körnung 500 halbkugelförmig abgerundet wurden. Dies wurde lichtmikroskopisch geprüft. Fünf mal fünf derartige Nadeln wurden mit Hilfe einer entsprechenden Lochmaske aus Edelstahlblech zu einem Feld mit quadratischer Einheitszelle und Gitterkonstante 800  $\mu\text{m}$  angeordnet. Die Nadelhöhe betrug 3 mm. Die Lochmaske wurde mittels Laserbearbeitung von der Hauptwerkstatt des Karlsruher Instituts für Technologie, Campus Nord, gefertigt. Je nach Anforderung an eine spätere Untersuchung oder Weiterverarbeitung zu großflächigeren Oberflächen wurde diese Struktur sowohl direkt abgeformt, als auch zunächst mit einem Rand versehen und dann abgeformt. Im letztgenannten Fall wurde das Nadelfeld mit einem quadratischen Rand aus Edelstahlblech umgeben, sodass dieser mit den Nadelspitzen abschloss und einen Abstand von 400  $\mu\text{m}$  zu den äußeren Nadeln hatte. Die Abdichtung erfolgte mit Epoxidharz (5 Min. Epoxy der Firma R&G).

(a) Masterstruktur mit abgerundeten Nadeln



(b) Geometrie



**Abbildung 4.1:** Masterstruktur mit abgerundeten Nadeln als Filamente als einfache biomimetische Umsetzung der strukturierten Schwimblattoberfläche von *Salvinia molesta*. Hierzu wurden fünf mal fünf an den Spitzen halbkugelförmig abgerundete Edelstahlnadeln zu einem Feld mit quadratischer Einheitszelle angeordnet und optional mit einem Rand versehen (a). Eine genaue Beschreibung der Fertigungstechnik ist dem Text zu entnehmen. Die Geometrie einer solchen Oberflächenstruktur zeigt die schematische Darstellung (b).

Der Großteil der in dieser Arbeit untersuchten biomimetischen lufthaltenden Oberflächen hatte die zuvor genannte Geometrie. Jedoch wurden auch strukturierte Oberflächen erstellt, deren Filamente näher an den schneebesenartigen Trichomen von *Salvinia molesta* lagen, um deren Einfluss auf die Lufthaltung zu studieren. Eine solche Oberfläche zeigt Abbildung 4.2 (a), (b) und wurde im Rahmen einer betreuten Diplomarbeit entwickelt [93]. Zur Herstellung der Filamente wurde Kupferdraht mit einem Durchmesser von  $50\ \mu\text{m}$  verwendet. Zwei solcher Drähte wurden über Kreuz um ein Kreuz aus Metallnadeln mit Durchmesser  $220\ \mu\text{m}$  gebogen und anschließend verdreht, siehe Abbildung 4.2 (c). Nach Entfernung der Metallnadeln erhielt man ein schneebesenartiges Filament, das in seiner Dimension sehr nahe an den Trichomen von *Salvinia molesta* lag. Wie bei der Herstellung der zuvor genannten Oberflächenstrukturen wurden auch hier fünf mal fünf Filamente in einem Feld mit quadratischer Einheitszelle und Gitterkonstante  $800\ \mu\text{m}$  angeordnet. Eine Berandung war für die angestrebte Untersuchung (siehe Abschnitt 6.2.1) nicht erforderlich.

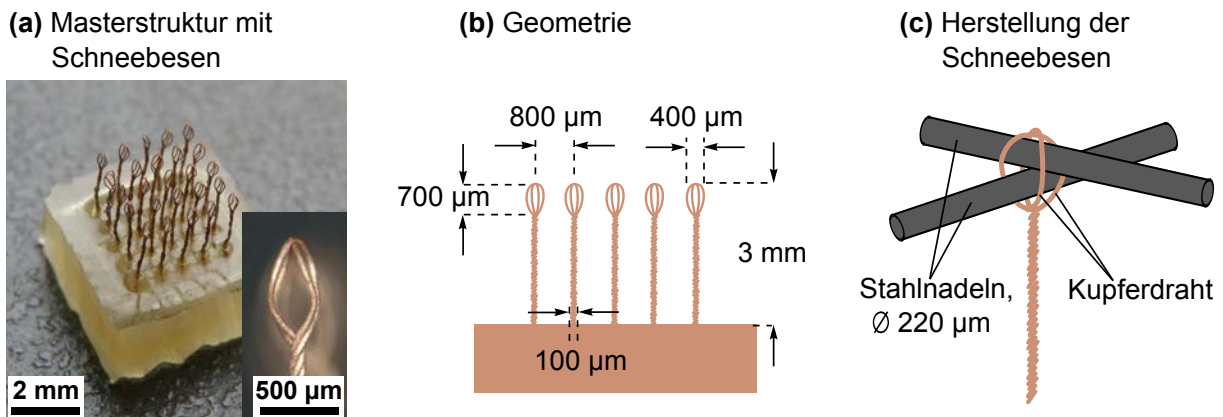
#### 4.1.2 Konzept zur Herstellung von Masterstrukturen mit komplexen Filamenten durch Stereolithographie

Wenngleich alle in dieser Arbeit untersuchten biomimetischen lufthaltenden Oberflächen von den im vorigen Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Masterstrukturen aus Metall ausgehen, wurde parallel dazu nach Möglichkeiten für eine effizientere Herstellung von Masterstrukturen gesucht. Eine Möglichkeit bietet das Drucken dieser mittels Stereolithographie. Im Rahmen einer betreuten Diplomarbeit [94] wurde hierfür ein Konzept erarbeitet, das im folgenden vorgestellt wird.

Die Stereolithographie ist ein Fertigungsverfahren, bei dem durch selektive Belichtung ein flüssiges photosensitives Polymer schichtweise ausgehärtet wird und so ein dreidimensionales Objekt erzeugt wird. Den Aufbau der in [94] realisierten Apparatur zeigt Abbildung 4.3. Gedruckt wurde hierbei nach dem Bottom-Up-Prinzip, bei dem das flüssige Photopolymer in einer Druckwanne über einem transparenten Boden selektiv beleuchtet wird. Das im Druck befindliche Objekt hängt dabei an einer Druckplattform und baut sich schichtweise von unten nach oben auf, während die Plattform nach jeder gedruckten Schicht angehoben wird, siehe Abbildung 4.3 (a). Die mecha-



#### 4.1 Herstellung der biomimetischen Systeme durch Replikation von Masterstrukturen

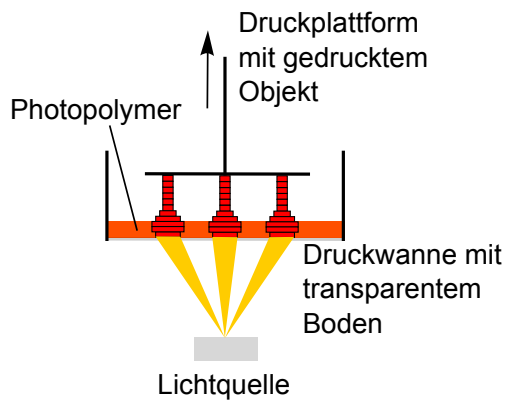


**Abbildung 4.2:** Masterstruktur mit Schneebesenfilamenten als biomimetische Umsetzung der strukturierten Schwimmblattoberfläche von *Salvinia molesta*. Zur Herstellung einer solchen Oberflächenstruktur wurden fünf mal fünf aus Kupferdraht geformte Schneebesenfilamente zu einem Feld mit quadratischer Einheitszelle angeordnet (a). Das schematische Diagramm (b) zeigt seine Dimension. Die Filamente wurden durch überkreuztes Biegen und anschließendes Verdrillen zweier Kupferdrähte um ein Kreuz aus Stahlnadeln hergestellt (c). Details zur Fertigung sind dem Text zu entnehmen.

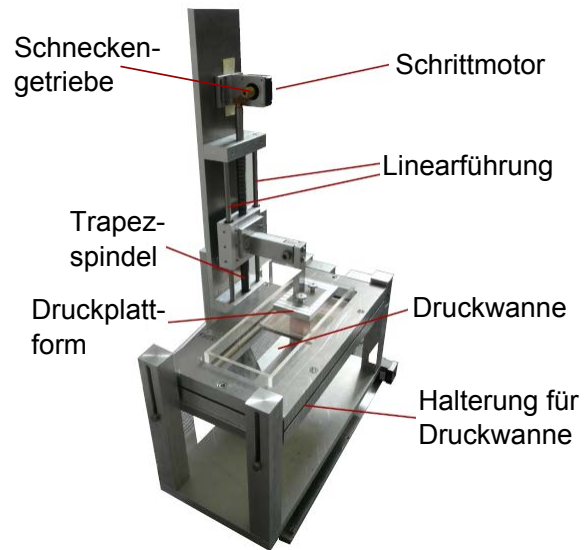
nische Einheit der Apparatur, die für das Anheben der Druckplattform verantwortlich ist, ist in Abbildung 4.3 (b) gezeigt. Sie wurde in großen Teilen als Auftragsarbeit von der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik des Karlsruher Instituts für Technologie, Campus Süd, gefertigt. Die Druckplattform war an einem linear geführten Schlitten befestigt; das Anheben erfolgte mit Hilfe einer Trapezgewindespindel mit 2 mm Hub pro Umdrehung, welche über ein Schneckengetriebe mit einer Untersetzung von 25 mit einem bipolaren Schrittmotor mit  $0,9^\circ$  pro Schritt und  $22 \Omega$  Spulenwiderstand verbunden war. Damit konnten Schichtdicken von minimal 50  $\mu\text{m}$  gedruckt werden.

Die Druckwanne, die das flüssige Photopolymer enthielt, wurde aus Polymethylmethacrylat gefertigt, deren Boden etwa 1 mm dick mit Polydimethylsiloxan (Sylgard 184 der Firma Dow Corning) beschichtet wurde. Während des Drucks sorgte dies durch Diffusion von Sauerstoff durch das Polydimethylsiloxan in das flüssige Photopolymer für eine Unterbindung der Polymerisation in einer dünnen Schicht von wenigen Mikrometern [95]. Dadurch wurde eine Haftung des im Druck befindlichen Objekts am Wannenboden unterbunden. Für das verwendete Photopolymer bewährte sich eine Mischung von 98 ml Polyethylenglycol Diacrylat Mn575 (Sigma Aldrich), 2 g Photoinitiator Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (Sigma Aldrich), und 1,86 g Abtönfarbe Kirschrot (Artidee). Der verwendete Photoinitiator absorbierte auch im sichtbaren Bereich, sodass die Polymerisation durch eine 210 W Quecksilberhochdrucklampe (Osram), eingebaut in einen mit zusätzlicher Bikonvexlinse mit einer Brennweite von 300 mm versehenen Videoprojektor (Acer H6510BD), initiiert werden konnte. Die Abtönfarbe in der Photopolymerlösung sorgte für eine Absorption des für die Photopolymerisation verantwortlichen Lichts in einer genügend dünnen Schicht. Die Ansteuerung des Schrittmotors der Apparatur sowie die Synchronisation mit den mittels PC und Videoprojektor ausgestrahlten Schwarz-Weiß-Schnittbildern wurde automatisiert. Hierbei kam eine Arduino Mega 2560 Platine in Kombination mit einer modifizierten Hauptplatine einer HP-Tastatur zur Ansteuerung des PC und eine Mikroschrittsteuerung SMC11 (Nanotec) zur Ansteuerung des Schrittmotors zum Einsatz. Die Programmierung der Arduino-Platine erfolgte über die Arduino-Software Version 1.05. Detailliertere Informationen sind in [94] nachzulesen.

(a) Prinzip der Bottom-Up-Stereolithographie



(b) Umsetzung der mechanischen Einheit



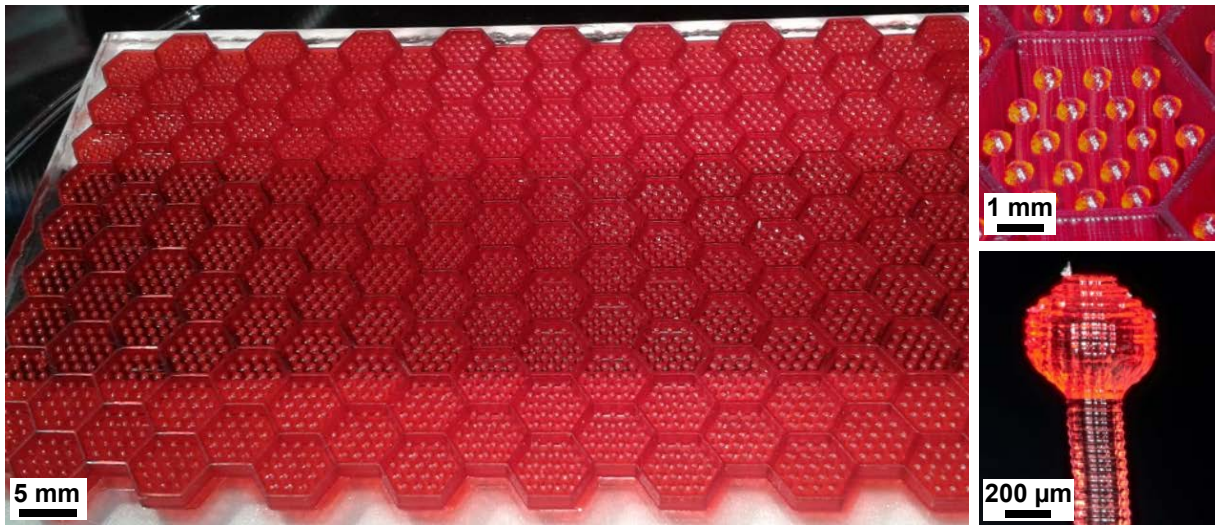
**Abbildung 4.3:** Aufbau zur Herstellung von Masterstrukturen mittels Bottom-Up-Stereolithographie. Hierbei wird flüssige Photopolymer über dem transparenten Boden einer Druckwanne selektiv beleuchtet, wobei das im Druck befindliche Objekt sich an einer schrittweise anhebenden Druckplattform befindet und sich schichtweise von unten nach oben aufbaut (a, nach [94]). Das Anheben erfolgte mit Hilfe einer Trapezspindel, welche über ein Schneckengetriebe mit einem Schrittmotor verbunden war und wurde linear geführt (b, aus [94]).

Ein Beispiel für eine mit der beschriebenen Stereolithographie-Apparatur erstellten großflächigen Masterstruktur mit komplexer Filamentgeometrie zeigt Abbildung 4.4. Die etwa 3 mm hohen Filamente bestehen aus einem Zylinder mit einem Durchmesser von etwa  $250\ \mu\text{m}$ , der nach oben in eine Kugel mit einem Durchmesser von etwa  $600\ \mu\text{m}$  übergeht und stellen eine vereinfachte Geometrie der schneebesenartigen Trichome von *Salvinia molesta* dar. Sie wurden in einem hexagonalen Gitter mit Gitterkonstante 1 mm zu einem Feld angeordnet, wobei je 19 Filamente von einer Berandung in Form eines regelmäßigen Sechsecks umgeben sind, die mit den Filamentspitzen abschloss. Superhydrophob funktionalisiert mit Teflon-HMFS (siehe Abschnitt 4.2.1) war die Oberfläche lufthaltend unter Wasser. Allerdings eignet sich das Material aufgrund seines Quellverhaltens in Wasser kaum für eine direkte Verwendung als lufthaltende Oberfläche, sondern zur Herstellung von Masterstrukturen für eine Abformung wie im folgenden Abschnitt 4.1.3 beschrieben. Dies ist Gegenstand einer parallel laufenden Promotionsarbeit [96] und wird hier nicht weiter verfolgt. Jedoch konnte klar das Anwendungspotential der Stereolithographie zur Herstellung von strukturierten Oberflächen mit komplex geformten Filamenten für die Herstellung lufthaltender Oberflächen gezeigt werden.

#### 4.1.3 Technik zur Replikation der Masterstrukturen in Epoxidharz sowie PDMS. Herstellung großflächiger lufthaltender Oberflächen

Da für die in Kapitel 6 beschriebenen Untersuchungen der biomimetischen lufthaltenden Oberflächen eine Vielzahl dieser benötigt wurden, bot sich eine Replikationstechnik ausgehend von den beschriebenen Masterstrukturen an. Dies gilt insbesondere auch für eine zukünftige Anwendung. Im Folgenden wird diese Replikationstechnik erläutert.

#### 4.1 Herstellung der biomimetischen Systeme durch Replikation von Masterstrukturen

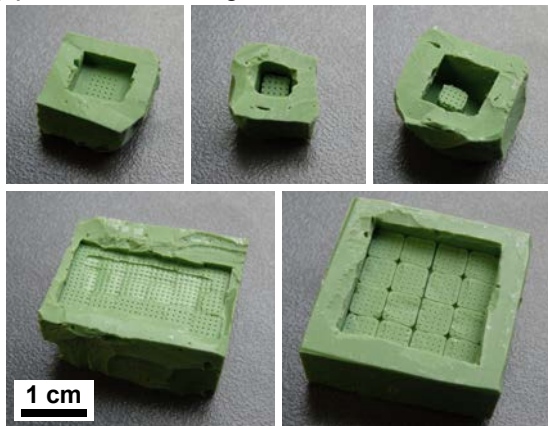


**Abbildung 4.4:** 3D-lithographisch erzeugte großflächige Masterstruktur mit komplex geformten Filamenten. Diese sind etwa 3 mm hoch und bestehen aus einem Zylinder mit einem Durchmesser von etwa 250 µm, der nach oben in eine Kugel mit einem Durchmesser von etwa 600 µm übergeht und stellen eine vereinfachte Geometrie der schneebesenartigen Trichome von *Salvinia molesta* dar. Die Filamente sind in einem hexagonalen Gitter mit Gitterkonstante 1 mm zu einem Feld angeordnet, wobei je 19 Filamente von einer Berandung in Form eines regelmäßigen Sechsecks umgeben sind. (aus [94])

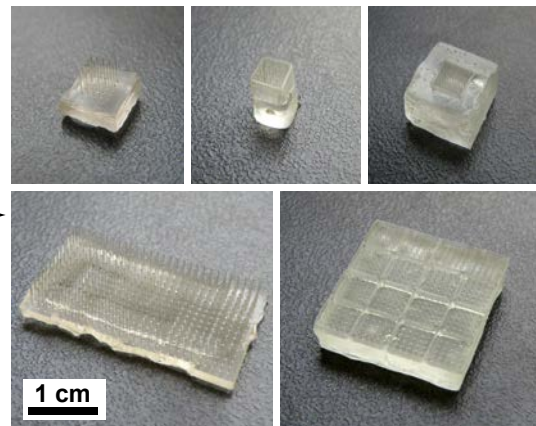
Für die Replikation von nicht zu großflächigen Oberflächen bis zu wenigen Quadratzentimetern wurde verfahren wie erstmals in [97] beschrieben und schon in [83] für die Replikation künstlicher lufthaltender Oberflächen angewandt (siehe Abbildung 4.5 (a)). Hierbei wird von der zu replizierenden Struktur zunächst ein Negativ erstellt, indem diese mit einer Zweikomponentenabformmasse auf Basis von Polyvinylsiloxan (Dentalwachs President light body, niedere Viskosität, der Firma Coltène) umhüllt wird. Nach einer Aushärtezeit von wenigen Minuten konnte die Negativform von der zu replizierenden Struktur gelöst werden. Anschließend wurde das Dentalwachs negativ mit Epoxidharz (Epoxidharz L, vermengt nach Anleitung mit Härter L, beides von der Firma R&G) aufgefüllt. Um ein vollständiges Ausfüllen des Dentalwachsnegativs zu erreichen, insbesondere etwa der durch die Filamente der beschriebenen Masterstrukturen gebildeten Hohlräume, wurde das Negativ nun in einem Exsikkator für etwa 10 min bei etwa 30 mbar entlüftet. Nach dem anschließenden Aushärten des Epoxidharzes, was bei einer Temperatur von 60 °C etwa 3 h benötigte, konnte das Epoxidharzreplikat herausgelöst werden. Abbildung 4.5 (a) zeigt in der oberen Reihe drei Dentalwachsnegative von Masterstrukturen mit fünf mal fünf abgerundeten, 3 mm hohen Nadeln als Filamenten, ohne bzw. mit verschiedenen dicken Berandungen (Kompartimentgrundfläche dann jeweils vier mal vier Millimeter), wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben und in Abbildung 4.1 gezeigt, sowie hieraus angefertigte Epoxidharzreplikate. In der unteren Reihe sind entsprechende Negative und Replikate großflächigerer Oberflächen mit identischen Filamenten abgebildet. Die hierfür als Master für die Herstellung der Negative dienenden Strukturen wurden nicht aus Metall gefertigt, sondern durch Zusammenfügen einer Vielzahl von Epoxidharzreplikaten mit fünf mal fünf abgerundeten Nadeln als Filamente. Waren diese unberandet, so ergab sich ein reines Nadelfeld (links), waren sie berandet, erhielt man ein Nadelfeld, das aus einzelnen quadratischen Kompartimenten mit je fünf mal fünf Nadeln aufgebaut war (rechts). Die Wände der Kompartimente waren dabei etwa 250 µm dick, die Nadelhöhe betrug 1 mm.

#### 4 Präparative Methoden zur Herstellung der biomimetischen Systeme

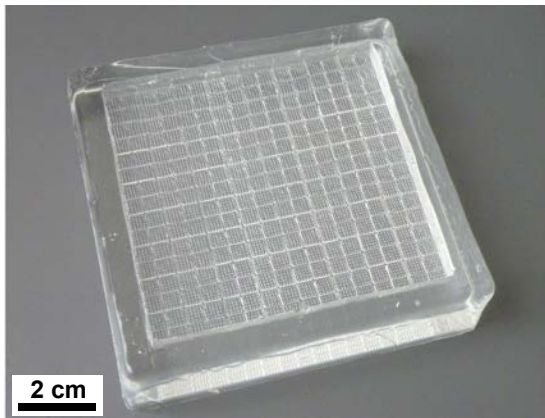
(a) Dentalwachsnegative



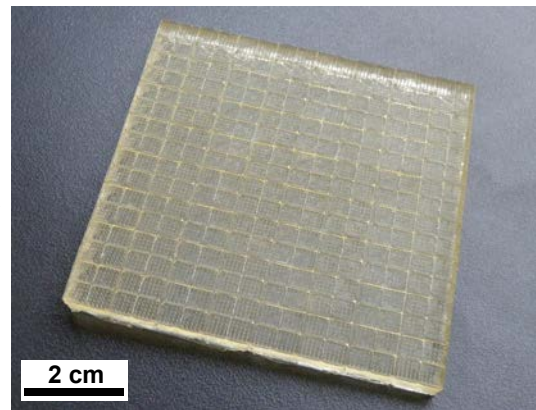
Epoxidharzpositive



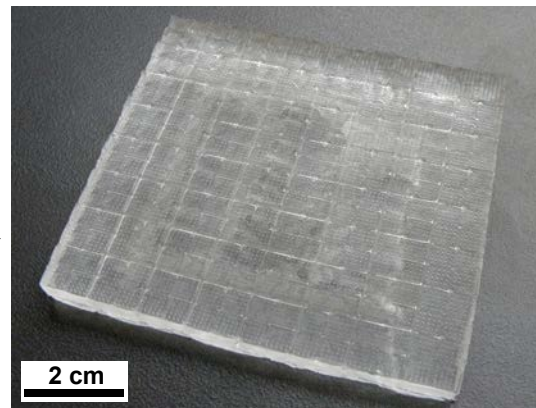
(b) PDMS-Negativ



Epoxidharzpositiv



PDMS-Positiv



**Abbildung 4.5:** Technik zur Abformung der Masterstrukturen. Zur Replikation nicht zu großflächiger Masterstrukturen von wenigen Quadratzentimetern (a) wurden Negative aus Dentalwachs erstellt (links). Diese wurden mit Epoxidharz befüllt und entlüftet, nach dem Aushärten konnten die Replikate entnommen werden (rechts). Waren die zu replizierenden Oberflächen großflächiger als einige Quadratzentimeter, so versagte diese Replikationstechnik. In diesem Fall (b) wurden Negative aus Polydimethylsiloxan (PDMS) verwendet, wobei sich zur Abformung in Epoxidharz (rechts oben) eine Vaseline trennschicht bewährte. Die PDMS-Negative eignen sich zudem, nach Beschichtung mit Perfluordecyltrichlorsilan (FDTS), zur Herstellung flexibler PDMS-Replikate (rechts unten). Detailliertere Angaben zur Replikationstechnik sind dem Text zu entnehmen.

#### 4.1 Herstellung der biomimetischen Systeme durch Replikation von Masterstrukturen

Waren die zu replizierenden Oberflächen größer als einige Quadratzentimeter, so versagte diese Replikationstechnik. Es gelang dann nicht, das hochviskose Dentalwachs innerhalb seiner Aushärtezeit von wenigen Minuten mit der nötigen Sorgfalt in sämtliche Zwischenräume der Masterstruktur einzufüllen. Daher wurde eine alternative Abformtechnik unter Verwendung von Polydimethylsiloxan (PDMS; Sylgard 184 der Firma Dow Corning) als Negativmaterial entwickelt. Die Masterstruktur wurde hierbei in einem geeigneten Gefäß mit flüssigem PDMS bedeckt. In einem Exsikkator erfolgte anschließend eine zehnmünütige Entlüftung bei einem Druck von etwa 30 mbar. Nach dem Aushärten des PDMS bei 80 °C innerhalb von etwa 1 h konnte die Masterstruktur herausgelöst werden. Dies gelang deutlich einfacher, wenn die Masterstruktur vorher mit einer dünnen Trennschicht aus Vaseline versehen worden war. Zum Aufbringen wurde hierzu eine filtrierte Lösung von 10 Vol-% Vaseline (Weißes Vaseline von Engelhard Arzneimittel) in Reinigungsbenzin (Max Bahr) verwendet. Ein PDMS-Negativ eines in Kompartimente unterteilten Nadelfelds wie im vorigen Absatz beschrieben, jedoch mit einer Kantenlänge von etwa 8 cm sowie ein hiermit erstelltes Epoxidharzreplikat zeigt Abbildung 4.5 (b) oben. Der Replikationsvorgang war gleich dem bei der Verwendung von Dentalwachsnegativen, jedoch empfahl es sich auch hier, das PDMS-Negativ vor dem Befüllen mit Epoxidharz mit einer Vaselinetrennschicht zu versehen. Weiterhin kam es vor, dass die Epoxidharzreplikate durch das Herauslösen aus dem Negativ verkrümmt wurden. Um wieder alle Nadelspitzen auf eine Ebene zu bringen, wurde wie folgt verfahren: Das Replikat wurde für 15 min einer Temperatur von 80 °C ausgesetzt, wodurch es aufweichte. Anschließend wurde es mit den Nadelspitzen nach unten auf eine ebene Metallplatte aufgesetzt und von oben gleichmäßig beschwert. Nach dem Erkalten befanden sich alle Nadelspitzen auf dem gleichen Niveau.

Im Rahmen einer betreuten Masterarbeit [98] wurde weiterhin eine Technik zur Herstellung von flexiblen Replikaten aus PDMS entwickelt. Hierzu konnten ebenfalls PDMS-Negative verwendet werden, jedoch mussten diese nach [89] vor einer Befüllung mit flüssigem PDMS mit einer Trennschicht aus Perfluordecyltrichlorsilan (FDTS; Sigma-Aldrich) versehen werden. Zu diesem Zweck mussten zunächst die Methyl-Endgruppen des PDMS zu Hydroxyl-Endgruppen oxidiert werden. Dies geschah in dem in Unterschnitt 3.2.4 beschriebenen Plasmareiniger, wo die PDMS-Negative für 1 min bei einem Sauerstofffluss von 3 sccm und einer Leistung von 30 W behandelt wurden. Sauerstoffradikale oxidierten die Methyl-Endgruppen an der Oberfläche des PDMS-Negativs über Carbonyl-Endgruppen zu Hydroxyl-Endgruppen. An je drei benachbarten Hydroxyl-Endgruppen konnte im Anschluss ein FDTS-Molekül kovalent anbinden. Diese Reaktion erfolgte mit FDTS in der Gasphase, indem etwa 10 ml FDTS zusammen mit dem PDMS-Negativ bei 30 mbar über Nacht in einem Exsikkator belassen wurde. Derart präparierte PDMS-Negative wurden nun mit flüssigem PDMS gefüllt und entlüftet; nach dem Aushärten war ein Herauslösen problemlos möglich. Abbildung 4.5 (b) unten zeigt ein PDMS-Replikat mit der gleichen Geometrie wie das darüber abgebildete Epoxidharzreplikat.

##### 4.1.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde beschrieben, wie die strukturierten künstlichen Oberflächen hergestellt wurden, mit denen die Schwimmblattoberfläche von *Salvinia molesta* in der vorliegenden Arbeit imitiert wurden. Um eine große Zahl derartiger künstlicher Oberflächen möglichst rasch anzufertigen, kamen Replikationstechniken zum Einsatz. Ausgehend von Masterstrukturen aus Metall, bei denen die trichombesetzte Schwimmblattoberfläche durch ein Feld aus Metallfilamenten imitiert wurde, wurden über Negative aus Dentalwachs oder, für großflächigere Oberflächen, aus PDMS, die Masterstrukturen in Epoxidharz abgeformt. Eine Abformung in PDMS war ebenfalls möglich und erlaubte die Herstellung flexibler Oberflächenstrukturen. Die Filamente der



Oberflächen waren zumeist an der Spitze halbkugelförmig abgerundete Säulen, jedoch wurden auch schneebesenähnliche Formen realisiert. Für die Herstellung komplexerer Formen dieser oder anderer Art wurde zudem ein Stereolithographie-Aufbau entwickelt und das große Potential dieses Konzepts gezeigt. Nachdem gezeigt wurde, wie die bionischen Oberflächenstrukturen in dieser Arbeit hergestellt wurden, beschreibt der folgende Abschnitt deren Beschichtung. Erst hierdurch werden die Strukturen zu einer stabilen Lufthaltung unter Wasser fähig.

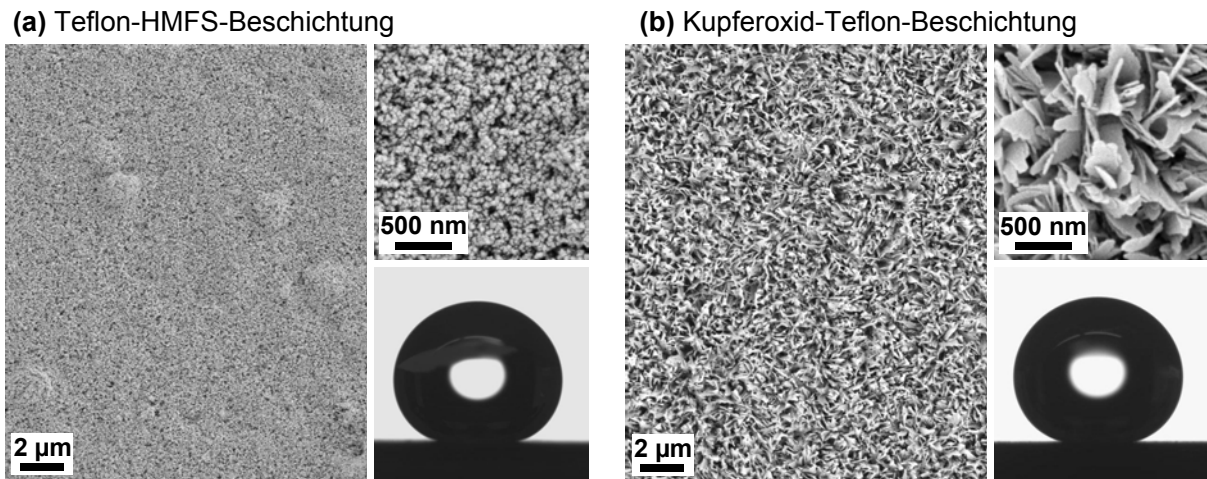
### 4.2 Beschichtung der biomimetischen Systeme

Die Oberflächenstrukturen, deren Anfertigung im vorigen Abschnitt 4.1 beschrieben wurde, stellt den ersten Schritt des Herstellungsprozesses künstlicher lufthaltender Oberflächen dar. Zur stabilen Lufthaltung unter Wasser müssen diese in einem zweiten Schritt mit einer superhydrophoben Beschichtung versehen werden, und die Spitzen der Filamente mit einer hydrophilen nach dem Vorbild der Trichome von *Salvinia molesta*. Die in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungen werden im vorliegenden Abschnitt beschrieben, die superhydrophobe in Abschnitt 4.2.1, die hydrophile in Abschnitt 4.2.2. Abschnitt 4.2.3 fasst zusammen.

#### 4.2.1 Superhydrophobe Beschichtungen

Zur Superhydrophobierung der Oberflächenstrukturen aus Abschnitt 4.1 wurden in dieser Arbeit zwei Beschichtungen verwendet, wie sie schon in [83] angewandt wurden. Es sind dies die Teflon-HMFS-Beschichtung, und die Kupferoxid-Teflon-Beschichtung.

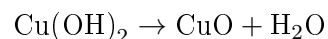
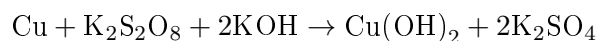
Die Teflon-HMFS-Beschichtung, entwickelt in [99, 100], hatte ihren Vorteil in einer einfachen und schnellen Anwendung. Verwendet wurde eine 1%ige Lösung von Teflon AF (Dupont) in dem fluorierten Lösungsmittel FC770 (3M), in dem zusätzlich die gewichtsmäßig doppelte Menge Siliziumdioxid-Partikel (hydrophobically modified fumed silica (HMFS); Celest) suspensioniert waren. Die Partikelgröße lag zwischen 0,02 und 1  $\mu\text{m}$ . Vor der Anwendung wurde diese Lösung wenige Minuten in einem Ultraschallbad homogenisiert. Das zu superhydrophobierende Objekt wurde in die Lösung getaucht; nach dem Herausnehmen verdampfte das Lösungsmittel rasch und es bildete sich eine Beschichtung aus, in der die HMFS-Partikel in einer Matrix aus Teflon eingebettet waren. Abbildung 4.6 (a) zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Oberfläche. Die HMFS-Partikel sorgten für eine Oberflächenrauigkeit auf der Submikrometerskala und erhöhten den statischen Wasserkontaktwinkel des Teflon AF von  $(121,06 \pm 0,43 \pm 0,05)^\circ$  auf  $(160,22 \pm 0,49 \pm 0,05)^\circ$ . Angegeben ist hier und im Folgenden jeweils der Mittelwert aus 20 Messungen mit statistischem und systematischem Fehler. Der Kippwinkel war  $(2,20 \pm 0,17 \pm 0,50)^\circ$ , der Rück- und Fortschrittswinkel  $(158,71 \pm 0,44 \pm 0,05)^\circ$  und  $(162,45 \pm 0,49 \pm 0,05)^\circ$ , die Kontaktwinkelhystere also  $(3,74 \pm 0,66 \pm 0,07)^\circ$ . Zur Verbesserung der Haftung im Falle der Beschichtung von Epoxidharzsubstraten wurden diese anschließend für 2 h bei  $150^\circ\text{C}$  ausgebacken. Nach [83] hatte dies ein oberflächliches Anschmelzen des Epoxidharzes zur Folge und damit einhergehend eine bessere Verbindung mit dem Teflon. Die genannten charakteristischen Winkel wurden dadurch nicht beeinflusst. Dennoch war die Wasserstabilität dieser Beschichtung nicht ausreichend. So verloren derart superhydrophobierte Oberflächenstrukturen ihre Lufthaltung nach mehrmaligem Untertauchen in Wasser rasch. Dies gilt insbesondere für die flexiblen PDMS-Strukturen, für deren Beschichtung es jedoch zum Stand dieser Arbeit keine Alternative gab. Im Falle der Beschichtung von Epoxidharz-Strukturen wurde die Teflon-HMFS-Beschichtung in der Regel nicht verwendet, sondern auf die stabile Kupferoxid-Teflon-Beschichtung wie im Folgenden beschrieben zurückgegriffen – außer zu Vergleichszwecken mit



**Abbildung 4.6:** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der zur Funktionalisierung der biomimetischen Systeme verwendeten superhydrophoben Beschichtungen. Die Teflon-HMFS-Beschichtung (a) besteht aus Siliziumdioxid-Mikropartikeln (HMFS) von 0,02 und 1 µm Größe, eingebettet in eine Matrix aus Teflon. Deswegen hydrophobe Chemie in Kombination mit der Oberflächenrauigkeit auf der Submikrometerskala führt zu einem statischen Wasserkontaktwinkel von  $(160,22 \pm 0,49 \pm 0,05)^\circ$ . Bei der Kupferoxid-Teflon-Beschichtung (b) mit einem statischen Wasserkontaktwinkel von  $(165,22 \pm 0,63 \pm 0,05)^\circ$  wird die Rauigkeit und damit Superhydrophobie durch Kupferoxidkristallplättchen von einigen 100 nm Größe erreicht.

dieser superhydrophoberen Beschichtung oder bei Messungen, bei denen es nicht auf eine hohe Stabilität der Beschichtung ankam.

Die Kupferoxid-Teflon-Beschichtung wurde in der dieser Arbeit vorausgehenden Diplomarbeit [83] entwickelt und überzeugte durch hohe Wasserstabilität: Derart superhydrophobierte Oberflächenstrukturen konnten anders als nach Teflon-HMFS-Beschichtung sehr oft (mehr als 100 mal) unter Wasser getaucht werden, ohne dass die Beschichtung und damit die Lufthaltung beeinträchtigt wurde. Die Kupferoxid-Teflon-Beschichtung erhielt ihre Rauigkeit und damit Superhydrophobie durch Kupferoxidkristallplättchen von einigen 100 nm Durchmesser, welche mit Teflon AF bedeckt wurden. Abbildung 4.6 (b) zeigt eine derartige Oberfläche erstellt auf einem Kupferplättchen als Substrat. Der statische Wasserkontaktwinkel betrug  $(165,22 \pm 0,63 \pm 0,05)^\circ$ , der Kippwinkel  $(1,30 \pm 0,11 \pm 0,50)^\circ$ . Die Kontaktwinkelhysterese war  $(2,08 \pm 0,77 \pm 0,07)^\circ$  bei einem Rück- und Fortschrittswinkel von  $(164,06 \pm 0,62 \pm 0,05)^\circ$  und  $(166,14 \pm 0,45 \pm 0,05)^\circ$ . Die Kupferoxidkristallplättchen wurden in einem nasschemischen Prozess nach



erzeugt, indem Kupfer 20 min bei 60 °C in einer Lösung aus Kaliumperoxodisulfat (0,065 molar) und Kaliumhydroxid (2,5 molar) gegeben wurde [101]. Nach Abspülen in destilliertem Wasser und Trocknen wurden die Kristallplättchen mit Teflon AF bedeckt, indem die Proben kurz in eine 1%ige Lösung in FC770 getaucht wurden und das Lösungsmittel anschließend verdampfte. Bestanden die zu superhydrophobierenden Oberflächenstrukturen nicht ohnehin aus Kupfer, wie die in Abschnitt 4.1 beschriebenen Strukturen mit Schneebesenfilamenten, so mussten diese natürlich zuvor verkupfert werden. Dies geschah in [83] galvanisch nach einer Vergoldung, und wurde in dieser Arbeit durch eine stromlose Verkupferung ersetzt mit dem Vorteil einer Anwendbarkeit auf beliebig großflächige Oberflächenstrukturen. Dies ist Gegenstand von Abschnitt 4.3.

#### 4.2.2 Hydrophile Beschichtung der Spitzen

Nach der Superhydrophobierung der Oberflächenstrukturen wurden im nächsten Schritt die Spitzen ihrer Filamente nach dem Vorbild der Trichome von *Salvinia molesta* hydrophil funktionalisiert. Hierzu wurde das Polymer Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP; mittlere molare Masse 1640 g, Polymer Standards Service) verwendet. Es wurde als 3%ige Lösung in Ethanol verwendet und auf die Filamentspitzen aufgebracht wie bereits in [99, 100]: Die Lösung wurde auf eine Glasplatte aufgerakelt und anschließend die zu funktionalisierende Struktur mit den Filamentspitzen nach unten auf die Glasplatte aufgesetzt und wieder angehoben. Nach dem Verdampfen des Ethanols waren die Filamentspitzen mit P2VP beschichtet. Eine folgende 20minütige UV-Behandlung machte diese Beschichtung durch Vernetzung wasserstabil [83]. Dazu kam ein UV-Apparat von UV-Technik Meyer GmbH mit einer 400 W UV-Lampe vom Typ 570 in einem Arbeitsabstand von etwa 20 cm zum Einsatz. Der statische Wasserkontaktwinkel, gemessen auf beschichteten ebenen Flächen, betrug dann  $(20,11 \pm 0,23 \pm 0,05)^\circ$ . Die UV-Behandlung hatte keinen Einfluss auf die superhydrophoben Beschichtungen aus Abschnitt 4.2.1.

#### 4.2.3 Zusammenfassung

Um sie unter Wasser lufthaltend zu machen, wurden die strukturierten künstlichen Oberflächen nach dem Vorbild von *Salvinia molesta* funktionalisiert. Der erste Schritt bestand aus einer Superhydrophobierung, für die in dieser Arbeit zwei Beschichtungen verwendet wurden. Es war dies zum einen die Teflon-HMFS-Beschichtung, die aus Siliziumdioxid-Mikropartikeln (HMFS) von 0,02 und 1  $\mu\text{m}$  Größe, eingebettet in eine Matrix aus Teflon bestand. Dessen hydrophobe Chemie in Kombination mit der Oberflächenrauigkeit auf der Submikrometerskala führte zu einem statischen Wasserkontaktwinkel von  $(160,22 \pm 0,49 \pm 0,05)^\circ$  und einer Kontaktwinkelhysterese von  $(3,74 \pm 0,66 \pm 0,07)^\circ$ . Zum anderen wurde die deutlich wasserstabilere und superhydrophobere Kupferoxid-Teflon-Beschichtung verwendet, mit einem statischen Wasserkontaktwinkel von  $(165,22 \pm 0,63 \pm 0,05)^\circ$  und einer Kontaktwinkelhysterese von  $(2,08 \pm 0,77 \pm 0,07)^\circ$ . Bei dieser wurde die Rauigkeit und damit Superhydrophobie durch Kupferoxidkristallplättchen von einigen 100 nm Größe erreicht. Eine in dieser Arbeit neu entwickelte Technik zum Aufbringen dieser Kupferoxid-Teflon-Beschichtung auf beliebig großflächige Epoxidharzoberflächenstrukturen mit beliebig geformten Filamenten ist Gegenstand des nächsten Abschnitts. Nach der Superhydrophobierung wurden die Spitzen der Filamente der künstlichen Oberflächen hydrophil funktionalisiert. Hierzu wurde das Polymer Poly(2-Vinylpyridin) verwendet, welches nach einer UV-Behandlung zur Erhöhung der Wasserstabilität einen statischen Wasserkontaktwinkel von  $(20,11 \pm 0,23 \pm 0,05)^\circ$  aufwies.

### 4.3 Verfahren zur superhydrophoben Beschichtung der Epoxidharzsysteme unter Verwendung stromloser Kupferdeposition

Um die biomimetischen Oberflächenstrukturen mit der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Kupferoxid-Teflon-Beschichtung superhydrophob zu funktionalisieren, mussten diese, sofern nicht aus Kupfer bestehend, zunächst verkupfert werden. Hierfür wurde in dieser Arbeit ein auf die Epoxidharzreplikate zugeschnittenes Rezept unter Verwendung stromloser Verkupferung entwickelt, welches im vorliegenden Abschnitt beschrieben wird. Abschnitt 4.3.1 stellt das bisher verwendete galvanische Verkupferungsverfahren vor und erläutert die Vorteile und Notwendigkeit



einer stromlosen Verkupferung. Das Rezept beinhaltet eine Vorbehandlung der Epoxidharzsubstrate (Abschnitt 4.3.2), das Aufwachsen der Kupferschicht (Abschnitt 4.3.3) und eine Nachbehandlung sowie die Superhydrophobierung der Kupferschicht (Abschnitt 4.3.4). Abschnitt 4.3.5 fasst das Rezept zusammen.

#### 4.3.1 Stromlose Verkupferung. Notwendigkeit und bisheriges Verfahren

Die Verkupferung der Epoxidharzreplikat als Voraussetzung zur superhydrophoben Funktionalisierung mit der Kupferoxid-Teflon-Beschichtung geschah in [83] galvanisch. Die Replikat wurden hierzu zunächst in einem Sputtercoater mit einer Goldschicht bedeckt, um anschließend als Kathode in eine galvanischen Zelle eingebracht zu werden mit schwefelsaurer Kupfersulfatlösung als Elektrolyt und einer Kupferanode. Diese Vorgehensweise war aus verschiedenen Gründen unbefriedigend: Zum einen war das Verfahren sehr langwierig; allein die Verkupferung eines Nadel-felds wie in 4.1.3 beschrieben mit fünf mal fünf Nadeln und 4 mm Kantenlänge dauerte zwei Stunden. Großflächigere Proben verlangen nach dem Gesetz von Faraday proportional dazu größere Verkupferungszeiten oder Ströme, um eine Kupferschicht gleicher Dicke zu erzeugen. Für die gezeigten großflächigen Epoxidharzstrukturen mit etwa 8 cm Kantenlänge ist das Verfahren ungeeignet. Weiterhin traten häufig Probleme durch gegenseitige Abschattung der Filamente oder Kompartimentwände bei der Vergoldung auf, und bei Filamenten mit Hinterschneidungen bleiben in jedem Falle Bereiche unbeschichtet. Auch der galvanische Verkupferungsschritt selbst ist in solchen Fällen problematisch aufgrund des abgeschwächten elektrischen Felds und daraus resultierenden ungleichmäßigen Schichtdicken.

Eine vielversprechende Alternative bieten stromlose Verkupferungsverfahren [102]. Hierbei scheiden sich in einer Lösung befindliche Kupferionen auf einem dort eingetauchten Substrat, hier Epoxidharz, ab, wobei die für diese Reduktion notwendigen Elektronen im Rahmen einer chemischen Reaktion in der Lösung selbst erzeugt werden. Diese Reaktion muss in der Regel katalysiert werden. Man spricht dabei von Sensibilisierung und Aktivierung der Substrate. Im Falle der in dieser Arbeit verwendeten Epoxidharzsubstrate bewährte sich folgende Methode (verändert nach [103]): Zur Sensibilisierung kamen die gründlich mit destilliertem Wasser gespülten Epoxidharzsubstrate für eine Dauer von 5 min in eine wässrige Lösung aus 0,1 g/l  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 0,1 ml/l HCL (37%). Anschließend wurden die Substrate entnommen, kurz in destilliertes Wasser getaucht und zur Aktivierung für 5 min in eine wässrige Lösung aus 0,1 g/l  $\text{PdCl}_2$  und 3,5 ml/l HCL (37%) gegeben. Nach Entnahme und kurzem Eintauchen in destilliertes Wasser kamen die Substrate in die später beschriebene Verkupferungslösung. Die Sensibilisierung und Aktivierung erfolgte bei Raumtemperatur. Dabei lagerte sich ein reduziertes Palladium enthaltender Verbund auf dem Substrat ab, welcher die folgende Verkupferungsreaktion katalysierte [102, 103]. Diese erfolgte bei Raumtemperatur in einer wässrigen Lösung aus 7 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 25 g/l  $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 4 g/l NaOH und 9,3 g/l HCHO (37%). Die Zusammensetzung ist [104] entnommen und bewährte sich gut für die verwendeten Epoxidharzsubstrate. Der sich in der Lösung bildende Kupfer-Tartrat-Komplex wurde nach folgender Reaktionsgleichung, katalysiert durch das Palladium, an der Substratoberfläche zu Kupfer reduziert [102, 105]:



Die Bindung der Kupferschicht an das Epoxidharz ist nur schwach. Die Haftung konnte jedoch deutlich verbessert werden, wenn das Epoxidharz vor der stromlosen Verkupferung auf der Submillimeterskala chemisch aufgeraut worden war, um eine bessere Verzahnung zu erreichen. Die dafür nötige Vorbehandlung wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

## 4 Präparative Methoden zur Herstellung der biomimetischen Systeme

**Tabelle 4.1:** Resultat einer Messreihe zur Vorbehandlung der Epoxidharzsubstrate für die stromlose Verkupferung. Für eine gute Haftung der Kupferschicht war es nötig, die Substrate mit einer Rauigkeit auf der Submikrometerskala zu versehen. Hierzu wurde Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt, Mischungen aus Schwefelsäure und Chromtrioxid, sowie Schwefelsäure und Essigsäure. Eine flächige, per Auge eben erscheinende Kupferschicht ohne Risse und Blasen, die sich zudem bei der folgenden nasschemischen Oxidation nur wenig löste (weniger als 10 %), wurde mit Chrom-Schwefelsäure sowie Schwefel-Essigsäure erzielt. Das beste Resultat auch im Hinblick auf die Aufwändigkeit der Vorbehandlung lieferte ein nach [106] vereinfachtes Rezept mit Schwefel-Essigsäure (g), welches zusammen mit den anderen ausführlich im Text beschrieben wird. Rasterelektronenmikroskopbilder der vorbehandelten sowie verkupferten Substrate zeigen die Abbildungen 4.7 und 4.8.

Vorbehandlung	Bedeckung mit Kupfer	Beschaffenheit der Kupferschicht	Verhalten bei nasschem. Ox.
(a) Keine Vorbehandlung	partiell	Blasen, Risse	löst sich leicht
(b) Schwefelsäure 25 %, 70 °C, 10 min	meist flächig	Blasen, Risse	löst sich
(c) Schwefelsäure 50 %, 70 °C, 10 min	meist flächig	Blasen, Risse	löst sich
(d) Schwefelsäure 96 %, 70 °C, 10 min	meist flächig	Blasen, Risse	löst sich
(e) Chrom-Schwefelsäure nach [107]	flächig	per Auge eben	löst sich wenig
(f) Schwefel-Essigsäure nach [106]	flächig	per Auge eben	löst sich wenig
(g) Schwefel-Essigsäure, vereinf. Rezeptur	flächig	per Auge eben	löst sich wenig

### 4.3.2 Vorbehandlung der Epoxidharzoberfläche

Zur Entwicklung einer geeigneten Vorbehandlung der Epoxidharzsubstrate wurde eine Versuchsreihe an ebenen, 1 cm<sup>2</sup> großen Epoxidharzplättchen durchgeführt. Diese wurden verschiedenartig chemisch behandelt, mit dem Ziel, eine Aufrauung der Oberfläche auf der Submillimeterskala zu erreichen und dadurch die Haftung der wie in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen stromlos erzeugten Kupferschicht zu verbessern. Es wurden pro Vorbehandlung jeweils 20 Epoxidharzplättchen verwendet. Die Zeit im Verkupferungsbad betrug hierbei stets 2 h. Die Kupferschicht wurde anschließend dahingehend untersucht, wie flächig und eben sie aufwuchs, und ob sie die nachfolgende nasschemische Oxidation nach Abschnitt 4.2.1 unbeschadet überstand. Das Resultat dieser Versuchsreihe ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen Photos und Rasterelektronenmikroskopbilder der Oberflächen der vorbehandelten Epoxidharzsubstrate sowie dieser nach der stromlosen Verkupferung. Die im folgenden Text verwendete Kennzeichnung von (a) bis (g) für die verschiedenen Vorbehandlungen bezieht sich auf die Tabelle und die Abbildungen.

Eine ausbleibende Vorbehandlung (a) der Epoxidharzsubstrate führte zu einer nur partiellen Bedeckung mit einer Kupferschicht, die zudem Blasen und Risse aufwies und sich leicht vom Substrat löste. Offensichtlich war die Haftung sowohl für den katalysierenden Palladiumverbund als auch für die Kupferschicht selbst minimal. Eine nasschemische Oxidation überstand die Kupferschicht in keinem Fall.

Da nach eigenen Erfahrungen Epoxidharz von Schwefelsäure geätzt wird, wurde zunächst diese auf ihre Eignung zur Vorbehandlung der Epoxidharzsubstrate untersucht. Sie wurde in verschiedenen Konzentrationen von 25 %, 50 % und 96 % angewandt, wobei sich zeigte, dass der Effekt durch eine höhere Temperatur verstärkt wurde. Die Epoxidharzsubstrate wurden für 10 min bei 70 °C den verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen ausgesetzt, und anschließend gründlich mit destilliertem Wasser gespült (b - d). Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.7 zeigen eine zunehmende Oberflächenrauigkeit der so behandelten Substrate,

### 4.3 Verfahren zur superhydrophoben Beschichtung der Epoxidharzsysteme

am stärksten ausgeprägt nach Behandlung mit der konzentrierten Schwefelsäure von 96 % (d), wo sich vielfach Risse und Einbuchtungen auf der Submillimeterskala zeigten. Die anschließend stromlos aufgewachsene Kupferschicht bedeckte die Substrate zumeist flächig, nur wenige Stellen blieben unverkupert. Jedoch zeigte die Kupferschicht oft Blasen und Risse und löste sich spätestens bei der folgenden nasschemischen Oxidation ab. Die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung der Kupferschicht offenbarte zudem, dass diese mit steigender Schwefelsäurekonzentration bei der Vorbehandlung ihr mikroskopisch ebenes Aufwachsen zugunsten der Bildung von Kupferkugerkonglomeraten aufgab, wobei die Kupferkugeln Durchmesser von  $\lesssim 1 \mu\text{m}$  aufwiesen (Abbildung 4.8).

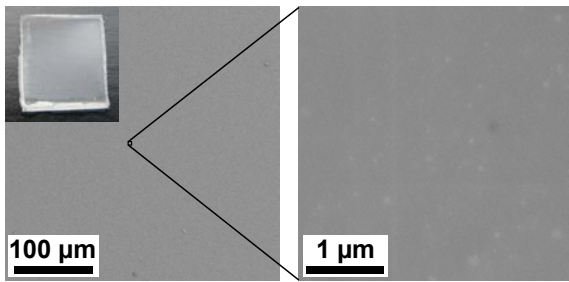
Da reine Schwefelsäure sich zur Vorbehandlung der Epoxidharzsubstrate als unzureichend erwies, wurde nach alternativen Rezepten gesucht. Eine Möglichkeit ist der Zusatz von Chromtrioxid zur Schwefelsäure, wie etwa in [107] beschrieben. Hier wurde zur Vorbehandlung eine Mischung aus 86,2 wt% Schwefelsäure (96 %), 1,9 wt% Chromtrioxid und 11,9 wt% destilliertem Wasser verwendet, der die Epoxidharzsubstrate für 2 min bei 60 °C ausgesetzt wurden (e). Anschließend wurden die Substrate gründlich mit destilliertem Wasser gespült und stromlos verkupert. Diese Art der Vorbehandlung führte zur Bildung von dicht auf der Epoxidharzoberfläche verteilten Löchern mit Durchmessern von 10–20  $\mu\text{m}$  und einigen 10  $\mu\text{m}$  Tiefe, siehe Abbildung 4.7. Daraus resultierte eine gute Haftung der stets flächig wachsenden und per Auge eben erscheinenden Kupferschicht. Rauigkeiten zeigten sich erst auf der Mikrometerskala (Abbildung 4.8). Die nasschemische Oxidation führte nur wenig zum Ablösen der Beschichtung, weshalb dieses Rezept zur Vorbehandlung der Epoxidharzsubstrate gut geeignet war. Einzig die hohe Giftigkeit des Chromtrioxids war problematisch, weshalb nach Alternativen gesucht wurde.

Als ebenfalls geeignet zur Vorbehandlung erwies sich eine Mischung aus Schwefel- und Essigsäure. Speziell für Epoxidharzsubstrate führte ein Rezept nach [106] zu guten Resultaten (f): Hierbei kamen die Substrate zunächst für 10 min unter starker Bewegung in ein 75 °C warmes Bad aus 10 Vol-% destilliertem Wasser, 57 Vol-% Schwefelsäure (96 %) und 33 Vol-% Essigsäure (100 %). Es folgte ein 70 °C warmes Bad aus 3 Vol-% destilliertem Wasser, 62 Vol-% Schwefelsäure (96 %) und 35 Vol-% Essigsäure (100 %) für 2 min. Im Anschluss folgten zwei Neutralisationsbäder, das erste bestehend aus 70 Vol-% destilliertem Wasser und 30 Vol-% Ammoniaklösung (30 %) für 1 min bei Raumtemperatur unter leichter Bewegung, das zweite bestehend aus Ammoniaklösung (30 %) für 30 s. Nach Ausspülen der Substrate mit destilliertem Wasser folgte ein dreiminütiges Bad aus 75 Vol-% destilliertem Wasser und 25 Vol-% Salzsäure (37 %) bei Raumtemperatur. Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der derart behandelten Epoxidharzsubstrate in Abbildung 4.7 zeigen, dass die Oberfläche dicht von Rissen mit einigen 10  $\mu\text{m}$  Tiefe durchzogen ist, wobei die Flächen dazwischen etwa 100  $\mu\text{m}$  breit sind. Nach stromloser Verkupferung waren diese Substrate flächig und per Auge eben mit Kupfer bedeckt. Rasterelektronenmikroskopbilder der verkuperten Oberflächen (Abbildung 4.8) zeigten, dass das Kupfer mikroskopisch nicht eben aufwuchs, sondern in Form von Kupferkugerkonglomeraten mit Durchmessern der Kupferkugeln von etwa 1  $\mu\text{m}$ . Die Kupferschicht war aufgrund der durch die Vorbehandlung entstehenden Risse offenbar so gut mit dem Epoxidharz verzahnt, dass sie selbst durch die folgende nasschemische Oxidation nur wenig abgelöst wurde. Diese Art der Vorbehandlung zeigte also gute Resultate, war jedoch sehr aufwändig. Auf seiner Basis wurde nun ein vereinfachtes Rezept entwickelt, das ebenso gute Resultate zeigte.

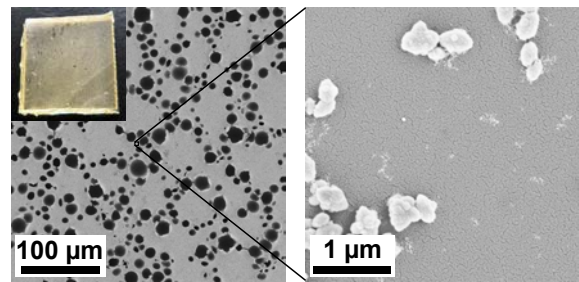
Hierzu wurden die ersten zwei Ätzbäder durch ein Bad der Zusammensetzung 6 Vol-% destilliertes Wasser, 60 Vol-% Schwefelsäure (96 %) und 34 Vol-% Essigsäure (100 %) ersetzt. In diesem Bad wurden die Epoxidharzsubstrate 10 min bei 70 °C behandelt (g). Eine Bewegung war überflüssig. Ebenso konnte auf die nachfolgenden Neutralisationsbäder verzichtet werden; die Substra-

#### 4 Präparative Methoden zur Herstellung der biomimetischen Systeme

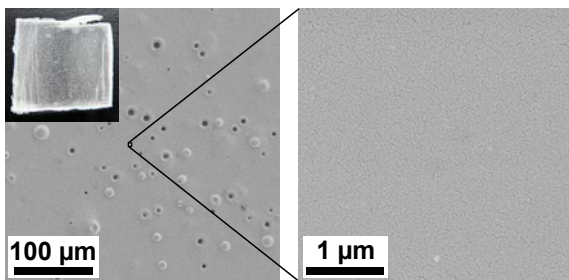
(a) Keine Vorbehandlung



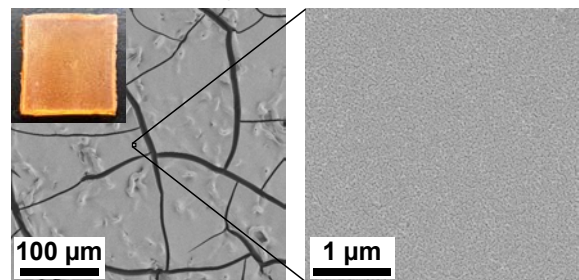
(e) Chrom-Schwefelsäure nach [107]



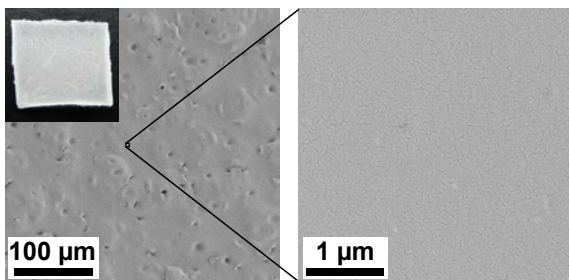
(b) Schwefelsäure 25%, 70°C, 10min



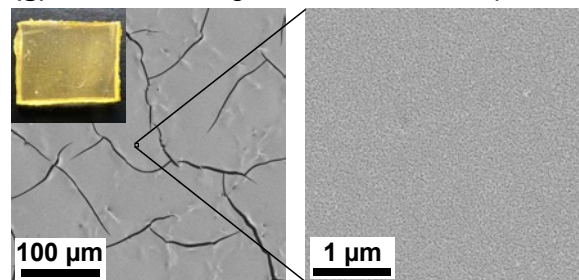
(f) Schwefel-Essigsäure nach [106]



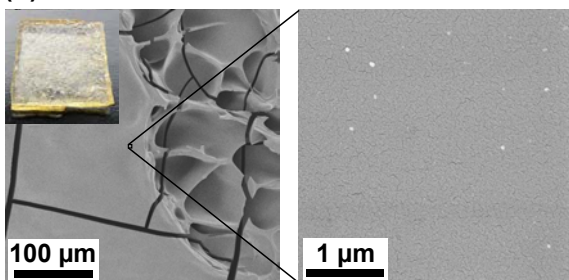
(c) Schwefelsäure 50%, 70°C, 10min



(g) Schwefel-Essigsäure, vereinf. Rezeptur



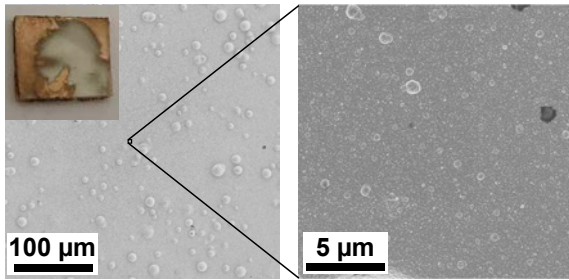
(d) Schwefelsäure 96%, 70°C, 10min



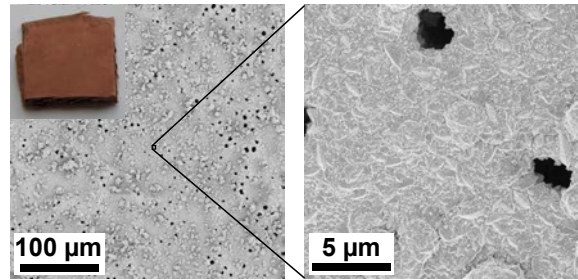
**Abbildung 4.7:** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen verschieden für die stromlose Verkupferung vorbehandelter Epoxidharzsubstrate. Für eine gute Haftung der Kupferschicht war es nötig, die mikroskopisch ebenen Substrate (a) mit einer Rauigkeit auf der Submikrometerskala zu versehen. Hierzu wurde Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt (b-d), Mischungen aus Schwefelsäure und Chromtrioxid (e), sowie Schwefelsäure und Essigsäure (f, g). Das beste Resultat in Hinblick auf Stabilität der Kupferschicht und Aufwändigkeit der Vorbehandlung lieferte ein nach [106] vereinfachtes Rezept mit Schwefel-Essigsäure, welches zusammen mit den anderen ausführlich im Text beschrieben wird. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der verkupferten Substrate sind in Abbildung 4.8 gezeigt.

### 4.3 Verfahren zur superhydrophoben Beschichtung der Epoxidharzsysteme

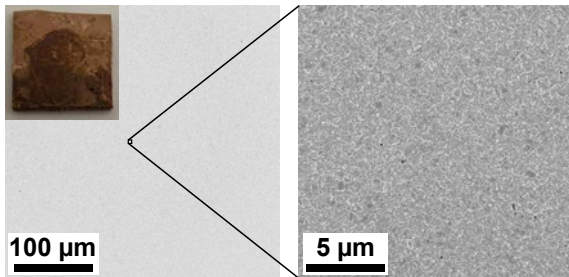
(a) Keine Vorbehandlung



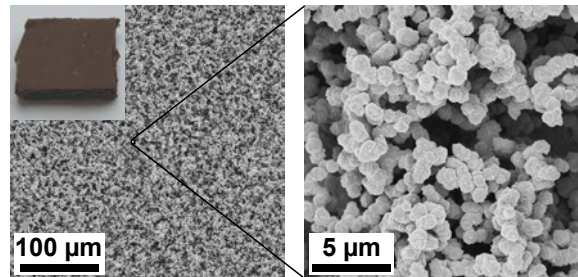
(e) Chrom-Schwefelsäure nach [107]



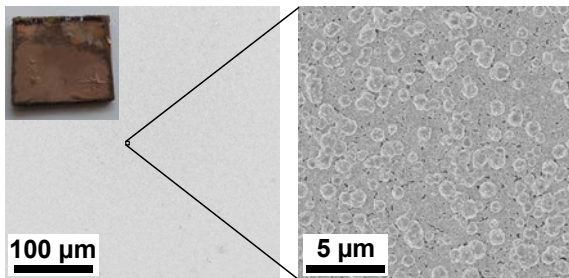
(b) Schwefelsäure 25%, 70°C, 10min



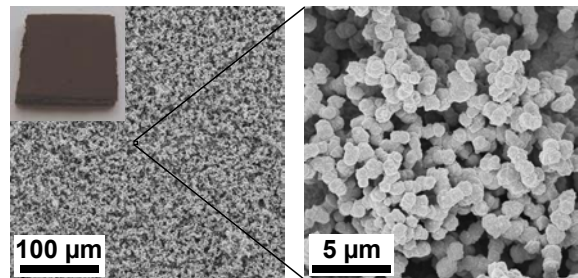
(f) Schwefel-Essigsäure nach [106]



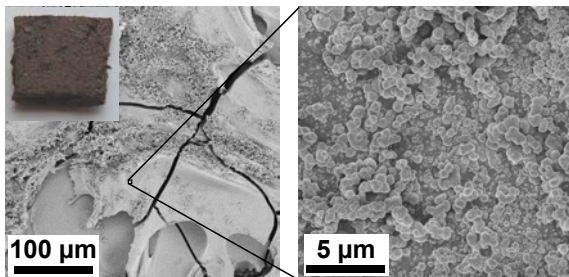
(c) Schwefelsäure 50%, 70°C, 10min



(g) Schwefel-Essigsäure, vereinf. Rezeptur



(d) Schwefelsäure 96%, 70°C, 10min



**Abbildung 4.8:** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen stromlos verkupfter Epoxidharzsubstrate nach den verschiedenen Vorbehandlungen aus Abbildung 4.7. Ohne Vorbehandlung (a) war keine flächige Kupferschicht zu erzielen. Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen (b-d) führten meist zu flächigen Kupferschichten, jedoch mit Blasen, Rissen und leichter Ablösbarkeit. Erst der Zusatz von Chromtrioxid (e) bzw. Essigsäure (f, g) zur Schwefelsäure führte zum gewünschten Resultat einer stabilen, flächigen Kupferschicht. Als Besonderheit wuchs nach Schwefel-Essigsäure-Behandlung das Kupfer mikroskopisch nicht eben auf, sondern in Form von porösen Kupferkugelkonglomeraten mit Durchmessern der Kupferkugeln von etwa 1 µm. Diese zusätzliche Rauigkeit war nur von Vorteil im Hinblick auf eine folgende Superhydrophobierung.

#### 4 Präparative Methoden zur Herstellung der biomimetischen Systeme

**Tabelle 4.2:** Resultat einer Messreihe zur Bestimmung der optimalen Verkupferungsdauer bei stromlos verkupferten Epoxidharzsubstraten. Die Substrate verweilten für verschieden lange Zeiten von 15 min, 30 min, ... 135 min im Verkupferungsbad, anschließend wurde die Beschaffenheit der Kupferschicht sowie ihre Benetzungseigenschaften nach Kupferoxid-Teflon-Funktionalisierung untersucht. Ab einer Verkupferungsdauer von etwa 60 min zeigten sich auf der anfangs ebenen Kupferschicht vermehrt Kupferkugeln und es wuchs ein poröses Kugelkonglomerat, siehe auch Rasterelektronenmikroskopbilder in Abbildung 4.9. Damit einhergehend wurden die Substrate nach Kupferoxid-Teflon-Funktionalisierung zunehmend superhydrophob mit statischen Wasserkontaktwinkeln von etwa 165° und Abrollwinkeln von kleiner 2° nach mindestens 105 min Verkupferungsdauer. Haftstellen beim Abrollen traten dann nicht mehr auf.

Verkupferungs- dauer [min]	Beschaffenheit der Kupferschicht	nach Kupferoxid-Teflon-Funktionalisierung		
		KW [°]	AW [°]	Haftstellen
15	eben, glänzend	(120, 67 ± 1, 60 ± 0, 05)	> 90	ja
30	eben, glänzend	(118, 14 ± 0, 79 ± 0, 05)	> 90	ja
45	Kugelwachstum be- ginnt, matt	(129, 11 ± 1, 67 ± 0, 05)	> 90	ja
60	Kugelwachstum, matt	(158, 76 ± 1, 02 ± 0, 05)	(1, 20 ± 0, 09 ± 0, 50)	ja
75	Kugelwachstum, matt	(161, 42 ± 1, 32 ± 0, 05)	(1, 35 ± 0, 11 ± 0, 50)	ja
90	Kugelwachstum, matt	(161, 74 ± 0, 78 ± 0, 05)	(1, 20 ± 0, 09 ± 0, 50)	ja
105	Kugelwachstum, matt	(164, 26 ± 0, 81 ± 0, 05)	(1, 30 ± 0, 11 ± 0, 50)	nein
120	Kugelwachstum, matt	(165, 91 ± 0, 55 ± 0, 05)	(1, 35 ± 0, 11 ± 0, 50)	nein
135	Kugelwachstum, matt	(165, 48 ± 0, 50 ± 0, 05)	(1, 20 ± 0, 10 ± 0, 50)	nein

te wurden nach der angegebenen Zeit dem Ätzbad entnommen, gründlich in destilliertem Wasser gespült und anschließend stromlos verkupfert. Dieses Rezept führte zu einer fast identischen Oberflächenbeschaffenheit wie die aufwändige Rezeptur des vorigen Abschnitts, wenngleich die Risse auf der Oberfläche weniger breit ausfielen, siehe Abbildung 4.7. Die mikroskopische Struktur der darauf stromlos gewachsene Kupferschicht (Abbildung 4.8) war identisch, und sie war ebenso flächig aufgewachsen wie stabil. Alle in dieser Arbeit durch Kupferoxid-Teflon superhydrophob funktionalisierten Epoxidharzreplikate wurden vor der stromlosen Verkupferung nach diesem vereinfachten Rezept vorbehandelt. Dass die Kupferschicht nicht mikroskopisch eben, sondern in Form von porösen Kugelkonglomeraten aufwuchs, war dabei nur von Vorteil, denn diese zusätzliche Rauigkeit erhöhte nach der Kupferoxid-Teflon-Funktionalisierung die Superhydrophobie und erschwerte so das Eindringen von Wasser zwischen die Filamente entsprechend funktionalisierter lufthaltender Oberflächenstrukturen. Vergleichende Überdruckexperimente in Abschnitt 6.2.1 bewiesen dies.

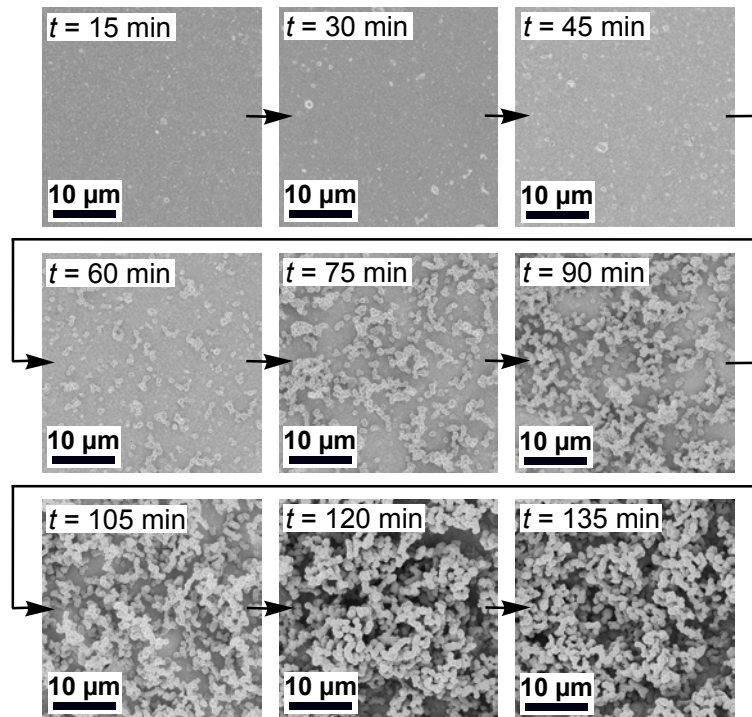
#### 4.3.3 Aufwachsen der Kupferschicht. Bestimmung der optimalen Verkupferungsdauer

Nachdem im vorangehenden Abschnitt mit dem vereinfachten Schwefel-Essigsäure-Rezept nach [106] eine geeignete Vorbehandlung von Epoxidharzsubstraten zur anschließenden stromlosen Verkupferung gefunden war, galt es die optimale Verkupferungsdauer zu bestimmen. Hierzu wurde wiederum eine Versuchsreihe mit ebenen, 1 cm<sup>2</sup> großen Epoxidharzplättchen durchgeführt, die für verschieden lange Zeiten von 15 min, 30 min, ... 135 min im Verkupferungsbad wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben verweilten. Das Resultat ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Für jede Verkupferungsdauer wurden 20 Epoxidharzplättchen verwendet. Nach der Verkupfe-



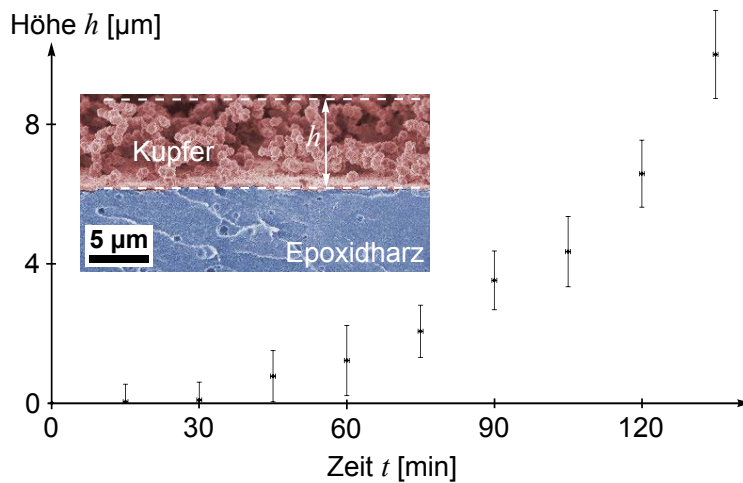
### 4.3 Verfahren zur superhydrophoben Beschichtung der Epoxidharzsysteme

**Abbildung 4.9:** Rasterelektronenmikroskopaufnahmen verschieden lange stromlos verkupfter Epoxidharzsubstrate, Rezept wie im Text beschrieben. Zunächst wuchs auf dem Substrat flächig eine dünne, ebene Kupferschicht von etwa 100 nm Dicke, auf der nach etwa 60 min vermehrt Kupferkugeln mit  $\lesssim 1 \mu\text{m}$  Durchmesser entstanden. Ihre Dichte nahm nun kontinuierlich zu, während gleichzeitig auf den vorhandenen Kugeln weitere aufwuchsen, und sich ein poröses Kupferkugelkonglomerat bildete.



Die Kupferschicht wurde auf ihre Beschaffenheit untersucht, insbesondere wurden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen gemacht, um das Wachstum der Kupferkugelkonglomerate zu studieren. Abbildung 4.9 zeigt diese Aufnahmen. Auch wurden Querschnitte durch die Kupferschicht erzeugt und im Rasterelektronenmikroskop betrachtet, um die Höhe der Kupferschicht während des Wachstums zu erfassen. Eine typische Aufnahme ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Wie sich herausstellte, wuchs auf den vorbehandelten Epoxidharzplättchen zunächst flächig eine dünne, ebene Kupferschicht von etwa 100 nm. Die beschichteten Plättchen zeigten bis dahin Kupferglanz. Nach etwa 60 min entstanden auf der ebenen Kupferschicht vermehrt Kupferkugeln von  $\lesssim 1 \mu\text{m}$  Durchmesser. Ihre Dichte nahm nun kontinuierlich zu, während gleichzeitig auf den vorhandenen Kugeln weitere aufwuchsen, und sich das in Abschnitt 4.3.2 beschriebene poröse Kupferkugelkonglomerat bildete. Seine Höhe ist in Abbildung 4.10 gegen die Verkupferungsdauer aufgetragen. Dabei wurden pro Verkupferungsdauer jeweils 20 Einzelwerte aufgenommen, mit einem systematischen Fehler von  $0,5 \mu\text{m}$  und einem systematischen Fehler auf die Verkupferungsdauer von  $0,5 \text{ min}$ . Alle Messwerte sind in Tabelle 7.5 im Anhang zu finden. Nach einer Verkupferungsdauer von 2 h betrug die Höhe des Kupferkugelkonglomerats etwa  $7 \mu\text{m}$ .

Bedeutend für diese Arbeit war natürlich das Benetzungsverhalten der stromlos verkupferten Epoxidharzsubstrate nach Kupferoxid-Teflon-Funktionalisierung. Tabelle 4.2 enthält für jede gewählte Verkupferungsdauer den statischen Wasserkontaktwinkel und den Abrollwinkel nach der Funktionalisierung. Angegeben ist der Mittelwert aus 20 Einzelmessungen mit statistischem und systematischem Fehler. Zudem ist vermerkt, ob die Oberfläche Haftstellen aufwies, an denen ein abrollender Wassertropfen haften blieb. Dies deutete auf Fehlstellen in der superhydrophoben Beschichtung hin und trat ab 105 min Verkupferungsdauer nicht mehr auf. Geringe Verkupferungsdauern, nach denen noch kein Kupferkugelwachstum auftrat, führten zu statischen Wasserkontaktwinkeln von etwa  $120^\circ$ . Offensichtlich reichte die 100 nm dicke ebene Kupferschicht nicht aus, um durch Oxidation genügend Rauigkeit zu erzeugen und den Wasserkontaktwinkel von Teflon zu beeinflussen. Erst ab beginnendem Kugelwachstum wurde die Kupferoxid-



**Abbildung 4.10:** Höhe der auf den Epoxidharzsubstraten stromlos erzeugten Kupferschicht nach bestimmten Verkupferungsdauern, Rezept wie im Text beschrieben. Zunächst bildete sich flächig eine ebene Kupferschicht von etwa 100 nm Dicke, auf der nach etwa 60 min vermehrt Kupferkugeln wuchsen. Mit der Zeit entstand ein poröses Kupferkugelkonglomerat, das nach 135 min eine Höhe von etwa 10  $\mu\text{m}$  hatte. Das Rasterelektronenmikroskopbild innerhalb des Diagramms zeigt die wachsende Kupferschicht im Querschnitt.

**Tabelle 4.3:** Resultat einer Messreihe zur Nachbehandlung der stromlos verkupferten Epoxidharzsubstrate. Diese wurden für 2 h einer Temperatur von 150 °C, 175 °C, ... 300 °C ausgesetzt und anschließend untersucht, wie stabil die Beschichtung während der nasschemischen Oxidation des Kupfers war. Temperaturen bis 200 °C hatten keinen Effekt, jedoch blieb die Beschichtung bei der Oxidation stabil haften, wenn die verkupferten Epoxidharzsubstrate vorher auf 225 °C oder 250 °C erhitzt worden waren. Höhere Temperaturen ab 275 °C waren nicht anwendbar, da sie zu Blasenbildung und Verkohlungen des Epoxidharzes führten.

Temperatur [°C]	Verhalten beim Ausbacken	Verhalten bei nasschem. Ox.
150	-	Beschichtung löst sich stellenweise
175	-	Beschichtung löst sich stellenweise
200	-	Beschichtung löst sich stellenweise
225	-	Beschichtung stabil
250	-	Beschichtung stabil
275	Blasenbildung, z.T. Verkohlungen	-
300	Blasenbildung, z.T. Verkohlungen	-

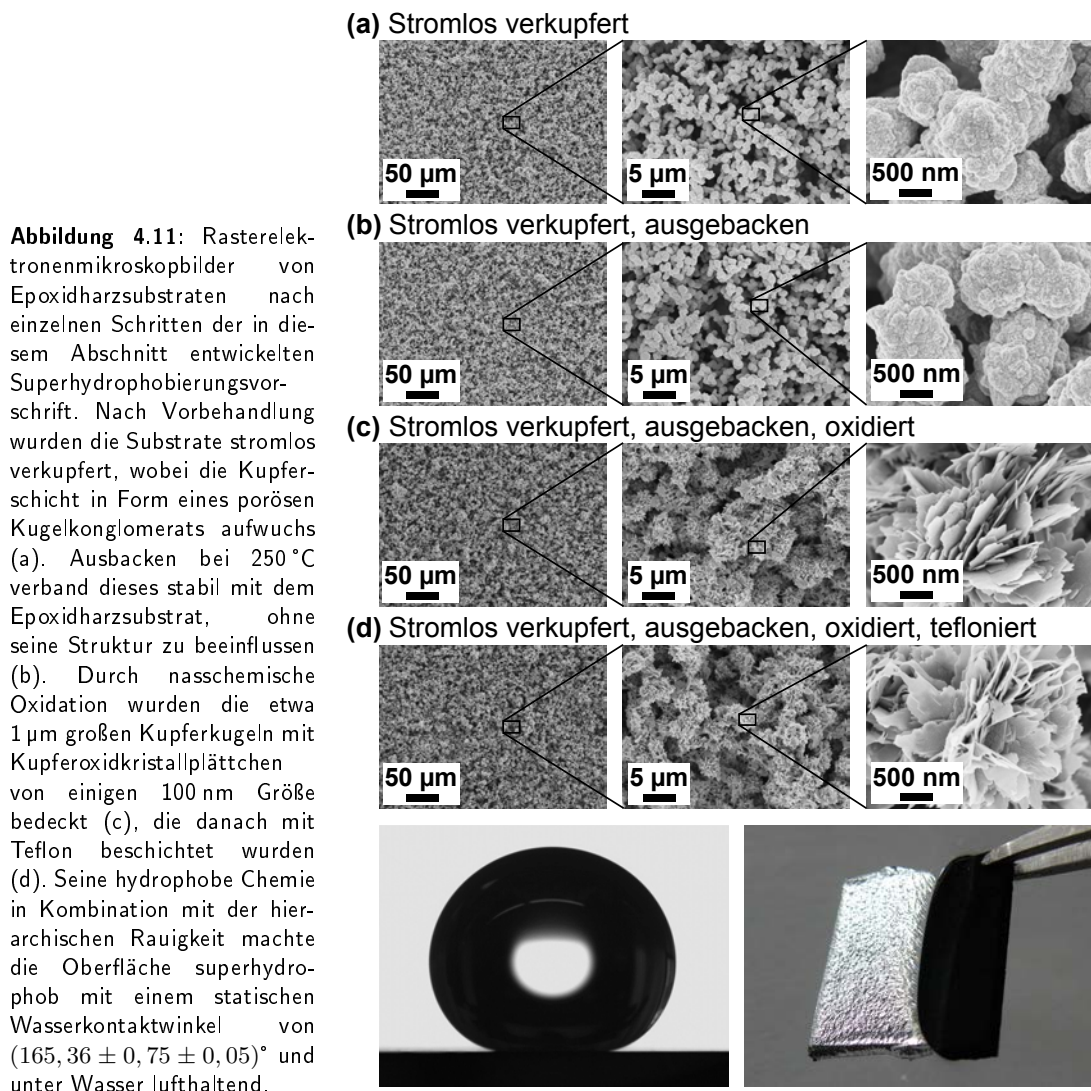
Teflon-funktionalisierte Schicht superhydrophob. Der statische Wasserkontaktwinkel blieb im Rahmen der Messgenauigkeit ab einer Verkupferungsdauer von 105 min stabil bei etwa 165° mit einem Abrollwinkel von kleiner 2°. Aufgrund dieser Resultate wurden alle in dieser Arbeit durch Kupferoxid-Teflon superhydrophob funktionalisierten Epoxidharzreplikat mit einer Verkupferungsdauer von 2 h stromlos verkupfert.

#### 4.3.4 Nachbehandlung der verkupferten Substrate und Superhydrophobierung

Obleich die entwickelte Vorbehandlung der Epoxidharzsubstrate mit der vereinfachten Schwefel-Essigsäure-Rezeptur wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben die Haftung der stromlos gewachsenen Kupferschicht wesentlich verbesserte, löste sie sich doch im Laufe der nasschemischen Oxidation wenig ab, siehe Tabelle 4.1. Daher wurde eine Nachbehandlung für die verkupferten Epoxidharzsubstrate entwickelt, die dies verhinderte. Wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, war aus [83] bekannt, dass die Haftung einer Teflon-HMFS-Schicht auf Epoxidharzsubstraten durch Ausbacken für 2 h bei 150 °C durch oberflächliches Anschmelzen des Epoxidharzes wesentlich verbessert



### 4.3 Verfahren zur superhydrophoben Beschichtung der Epoxidharzsysteme



wurde. Um herauszufinden, ob dies auch für die Kupferschicht der Fall war, wurde erneut eine Versuchsreihe mit ebenen,  $1\text{ cm}^2$  großen Epoxidharzplättchen durchgeführt, die nach der beschriebenen Vorbehandlung und folgender zweistündiger stromloser Verkupferung für 2 h einer Temperatur von 150 °C, 175 °C, ... 300 °C ausgesetzt wurden. Anschließend wurden die Epoxidharzplättchen nasschemisch oxidiert und dahingehend untersucht, wie stabil die Beschichtung war. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Es wurden jeweils 20 Epoxidharzplättchen untersucht. Temperaturen bis 200 °C hatten keinen Effekt; die Beschichtung löste sich nach wie vor stellenweise während der Oxidation des Kupfers. Wurden die Epoxidharzplättchen jedoch einer Temperatur von 225 °C oder 250 °C ausgesetzt, so blieb die Beschichtung bei allen Probeplättchen stabil haften. Höhere Temperaturen ab 275 °C führten zu Blasenbildung und Verkohlung des Epoxidharzes. Damit war eine geeignete Nachbehandlung gefunden, mit der die stromlos gewachsene Kupferschicht dauerhaft mit den Epoxidharzsubstraten verbunden werden konnte: Sie wurden vor der nasschemischen Oxidation für eine Dauer von 2 h einer Temperatur von 250 °C ausgesetzt.

Damit war ein Rezept entwickelt, mit dem Epoxidharzsubstrate und insbesondere Epoxidharzreplikat mit beliebiger Fläche und beliebigen Geometrien der Oberflächenstrukturen stabil

superhydrophob funktionalisiert werden konnten. Das Rezept umfasst ein Ätzbad als Vorbehandlung nach Abschnitt 4.3.2, ein Bad zur Erzeugung einer mikroporösen Kupferschicht durch stromlose Verkupferung nach Abschnitt 4.3.1 inklusive Sensibilisierungs- und Aktivierungsbad, eine Nachbehandlung im Ofen bei 250 °C nach Abschnitt 4.3.4, einem Bad zur nasschemischen Oxidation des Kupfers und damit einhergehend der Schaffung von Rauigkeiten auf der Submikrometerskala und einem Bad zur Teflonbeschichtung, dessen hydrophobe Chemie die hierarchisch raue Oberfläche superhydrophob macht. Abbildung 4.11 zeigt Rasterelektronenmikroskopbilder von ebenen Epoxidharzplättchen nach einzelnen Schritten dieser Superhydrophobierungsvorschrift. Man erkennt, dass die Nachbehandlung der verkupferten Epoxidharzsubstrate die Oberflächenstruktur der Kupferschicht nicht beeinflusste, das poröse Kugelkonglomerat blieb erhalten (a, b). Nach nasschemischer Oxidation waren die etwa 1 µm großen Kupferkugeln mit den in Abschnitt 4.2.1 gezeigten Kupferoxidkristallplättchen von einigen 100 nm Größe bedeckt (c). Wurden diese anschließend dünn mit Teflon AF beschichtet, so war die Oberfläche superhydrophob und unter Wasser lufthaltend (d). Der statische Wasserkontaktwinkel betrug  $(165,36 \pm 0,75 \pm 0,05)^\circ$  und der Abrollwinkel  $(1,25 \pm 0,11 \pm 0,50)^\circ$ . Die Kontaktwinkelhysterese war  $(2,46 \pm 0,75 \pm 0,07)^\circ$  mit einem Rückschreitwinkel von  $(166,50 \pm 0,51 \pm 0,05)^\circ$  und einem Fortschreitwinkel von  $(164,04 \pm 0,55 \pm 0,05)^\circ$ . Angegeben ist jeweils der Mittelwert aus 20 Einzelmessungen mit statistischem und systematischem Fehler.

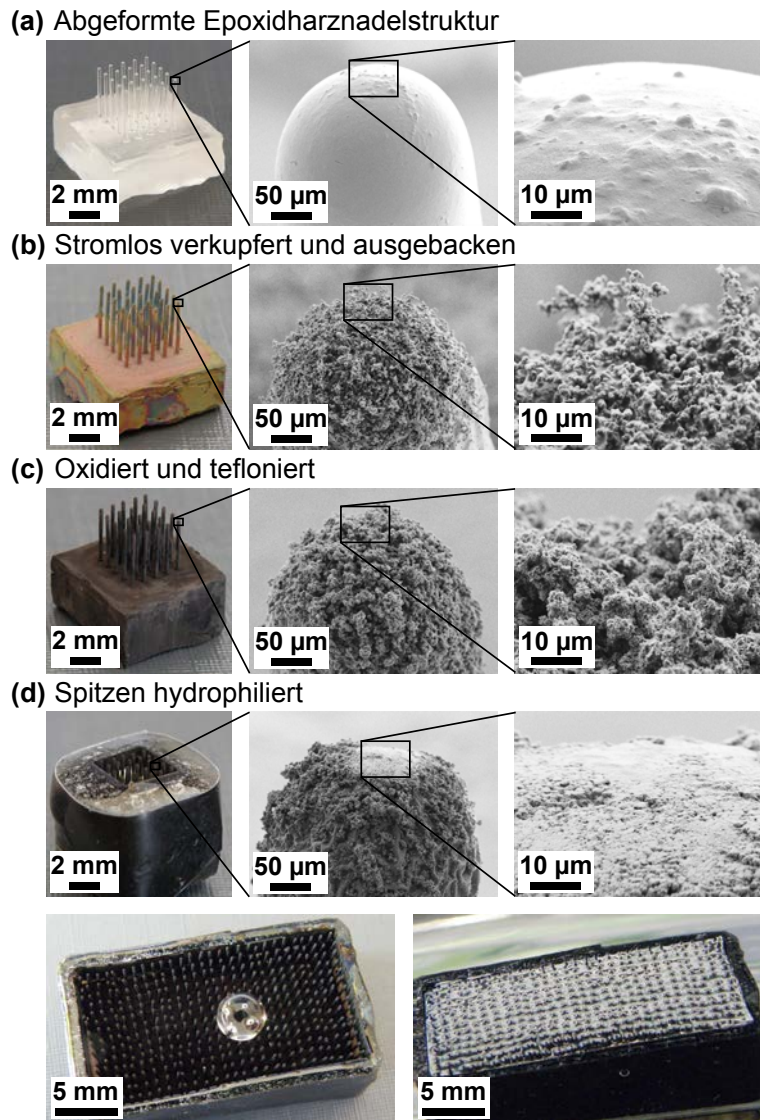
Abbildung 4.12 zeigt einzelne Schritte der entwickelten Superhydrophobierungsvorschrift angewandt auf Epoxidharzreplikate mit fünf mal fünf Nadeln mit halbkugelförmig abgerundeten Nadeln, inklusive dem letzten Funktionalisierungsschritt der Spitzenhydrophilierung mit Poly(2-Vinylpyridin) nach Abschnitt 4.2.2. Auch eine großflächigere derart funktionalisierte Oberfläche bestehend aus einem Nadelfeld von etwa 1 cm mal 2 cm Fläche ist gezeigt, mit aufgesetztem Wassertropfen im Cassie-Zustand sowie unter Wasser lufthaltend (d). Die hohe Stabilität der entwickelten Beschichtung auf Epoxidharzsubstraten zeigte sich darin, dass derartig funktionalisierte Replikate sehr oft (mehr als 100 mal) unter Wasser getaucht werden konnten, ohne dass die Lufthaltung beeinträchtigt wurde. Insbesondere überstand sie auch Überströmen mit Wasser wie in Abschnitt 6.3 angewandt problemlos. Eine abschließende Zusammenfassung der entwickelten Funktionalisierungsvorschrift gibt der folgende Abschnitt.

#### 4.3.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde ein Rezept beschrieben, mit dem Epoxidharzsubstrate unter Verwendung stromloser Kupferdeposition stabil superhydrophob funktionalisiert werden können. Speziell gilt dies für die in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Epoxidharzreplikate aus Abschnitt 4.1.3, die nun unabhängig von ihrer Fläche oder der Geometrie ihrer Oberflächenstrukturen stabil superhydrophobiert und somit unter Wasser lufthaltend gemacht werden konnten. Dieses Rezept ist in Abbildung 4.13 zusammengefasst. Der erste Schritt war ein zehnmütiges Ätzbad bestehend aus Schwefelsäure und Essigsäure, welches auf der Epoxidharzoberfläche eine Schollenstruktur mit Rissen von einigen 10 µm Tiefe erzeugte. Dies sorgte später für eine gute Verzahnung der stromlos aufgewachsenen Kupferschicht mit dem Substrat. Als Vorbereitung zur stromlosen Verkupferung folgte auf das Ätzbad ein zinnhaltiges Sensibilisierungsbad sowie ein palladiumhaltiges Aktivierungsbad für jeweils 5 min. Dabei lagerte sich ein reduziertes Palladium enthaltender Verbund auf der Epoxidharzoberfläche ab, welcher die folgende Verkupferungsreaktion katalysierte. Diese fand in einem Verkupferungsbad statt, welches Kupfer-Tartrat-Komplexionen enthielt, die an der Epoxidharzoberfläche zu Kupfer reduziert wurden. Hierbei bildete sich zunächst eine dünne, ebene Kupferschicht von etwa 100 nm Dicke aus, bevor sich darauf vermehrt Kupferkugeln bildeten und zu einem porösen Kupferkugelkonglomerat heranwuchsen mit Kupferkugel-

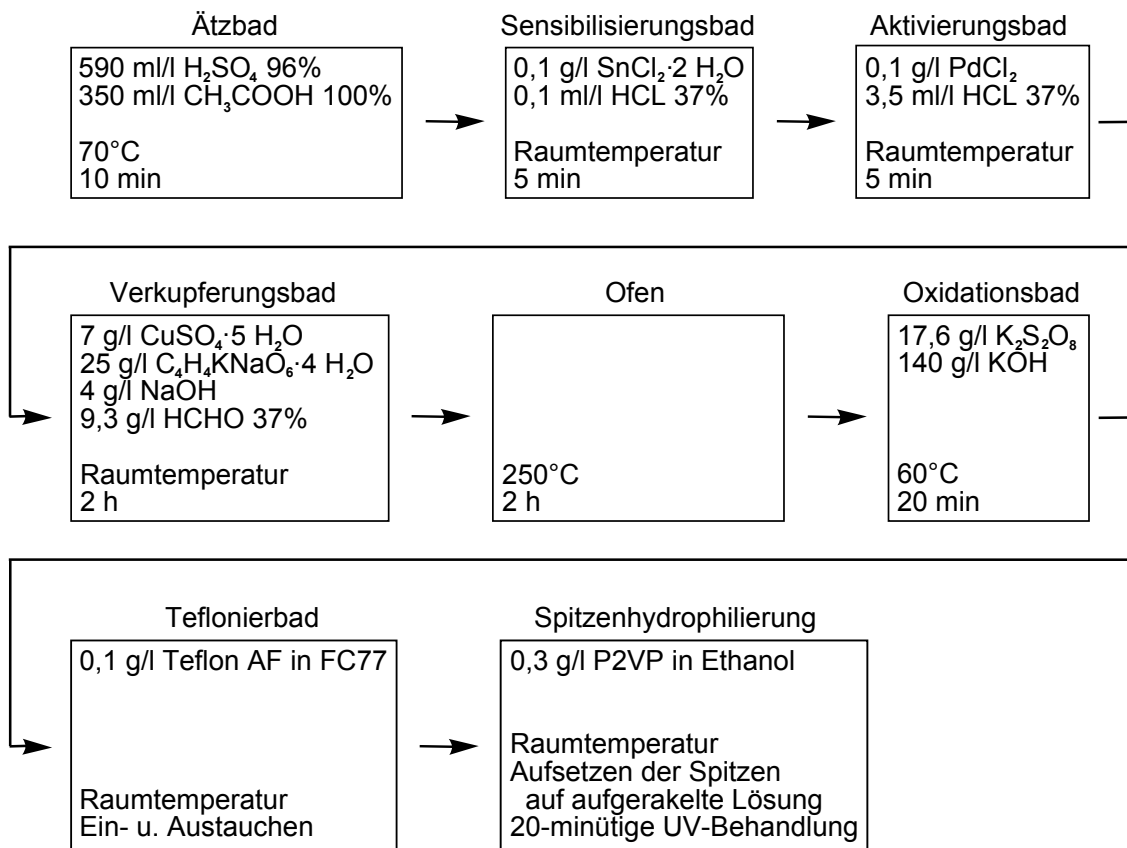
### 4.3 Verfahren zur superhydrophoben Beschichtung der Epoxidharzsysteme

**Abbildung 4.12:** Photos und Rasterelektronenmikroskopbilder der Filamente einer Nadelstruktur nach einzelnen Schritten der in diesem Abschnitt entwickelten Funktionalisierungsvorschrift. Ein Epoxidharzreplikate mit halbkugelförmig abgerundeten Nadeln als Filamente (a) wurde nach Vorbehandlung stromlos verkupfert und ausgebacken. Seine Nadeln waren dann von einem Konglomerat aus etwa  $1\ \mu\text{m}$  großen Kupferkugeln bedeckt (b). Nach nasschemischer Oxidation waren diese mit Kupferoxidkristallplättchen von einigen  $100\ \text{nm}$  Größe bedeckt, die anschließend mit Teflon beschichtet wurden (c). Die Nadeln waren dann superhydrophob, und erhielten in einem letzten Schritt nach dem Vorbild *Salvinia molesta* eine hydrophile Spitze aus Poly(2-Vinylpyridin) (d). Die Funktionalisierungsvorschrift zur Herstellung derartiger Oberflächen ließ sich auf beliebig großflächigen Strukturen anwenden, siehe untere Photos einer etwa  $1\ \text{cm}$  mal  $2\ \text{cm}$  großen Nadelstruktur, mit aufgesetztem Wassertropfen im Cassie-Zustand sowie unter Wasser lufthaltend.



durchmessern von etwa  $1\ \mu\text{m}$ . Die optimale Verkupferungsdauer war 2 h, Kupferkugelnkonglomerat war dann etwa  $7\ \mu\text{m}$  hoch angewachsen. Eine Nachbehandlung der verkupferten Substrate für 2 h in einem Ofen bei  $250\ ^\circ\text{C}$  sorgte für eine gute Haftung der Kupferschicht auf dem Epoxidharzsubstrat. In einem 20-minütigen Oxidationsbad wuchsen auf den Kupferkugeln durch eine nasschemische Oxidationsreaktion Kupferoxidkristallplättchen von einigen  $100\ \text{nm}$  Größe. Durch kurzes Eintauchen in eine Teflonlösung und Trocknen lassen wurden die Kristallplättchen dünn mit Teflon beschichtet. Dessen hydrophobe Chemie in Kombination mit der hierarchisch rauen Oberfläche der Substrate machte diese superhydrophob. Der statische Wasserkontaktwinkel betrug dann  $(165,36 \pm 0,75 \pm 0,05)^\circ$  und der Abrollwinkel  $(1,25 \pm 0,11 \pm 0,50)^\circ$ . Die Kontaktwinkelhysterese war  $(2,46 \pm 0,75 \pm 0,07)^\circ$  mit einem Rückschreitwinkel von  $(166,50 \pm 0,51 \pm 0,05)^\circ$  und einem Fortschrittswinkel von  $(164,04 \pm 0,55 \pm 0,05)^\circ$ . In einem letzten Schritt wurden die Filamentspitzen der superhydrophob funktionalisierten Epoxidharzreplikate nach dem natürlichen Vorbild *Salvinia molesta* hydrophiliert durch kurzes Aufsetzen auf eine aufgerakelte Lösung von Poly(2-Vinylpyridin) und UV-Behandlung wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Der statische Wasserkontaktwinkel der Filamentspitzen betrug dann  $(20,11 \pm 0,23 \pm 0,05)^\circ$ . Der folgende Abschnitt

#### 4 Präparative Methoden zur Herstellung der biomimetischen Systeme



**Abbildung 4.13:** Rezept zur Funktionalisierung der Epoxidharzreplikate. Über ein Ätzbad zur Erzeugung von Rauigkeiten für eine gute Verzahnung der später stromlos aufgewachsenen Kupferschicht gelangten die Epoxidharzreplikate zunächst in ein zinnhaltiges Sensibilisierungsbad sowie ein palladiumhaltiges Aktivierungsbad. Dabei schied sich ein reduziertes Palladium enthaltender Verbund auf der Epoxidharzoberfläche ab, welcher die Verkupferungsreaktion im anschließenden Verkupferungsbad katalysierte. Das folgende Ausbacken bei 250°C sorgte für eine optimale Haftung der aufgewachsenen, etwa 7  $\mu\text{m}$  hohen mikroporösen Kupferschicht auf dem Epoxidharz. Im anschließenden Oxidationsbad wuchsen auf der Kupferschicht Kupferoxidkristallplättchen von einigen 100 nm Größe. Die hierarchische Rauigkeit in Kombination mit der hydrophoben Chemie des im Teflonierbad aufgetragenen Teflon machte die Oberfläche der Replikate superhydrophob. In einem letzten Schritt wurden ihre Filamentspitzen hydrophiliert durch kurzes Aufsetzen auf eine aufgerakelte Lösung von Poly(2-Vinylpyridin) und UV-Behandlung. Mit diesem Rezept konnten künstliche Salvinia-Effekt-Oberflächen auf Basis von Epoxidharzreplikaten beliebiger Größe und beliebiger Geometrie ihrer Oberflächenstrukturen hergestellt werden.

fasst die in diesem Kapitel vorgestellten Techniken zur Herstellung und Funktionalisierung der bionischen lufthaltenden Oberflächen dieser Arbeit nochmals zusammen.

#### 4.4 Zusammenfassung

Dieses Kapitel stellte die Techniken vor, die in der vorliegenden Arbeit entwickelt und optimiert wurden, um künstliche, unter Wasser stabil lufthaltende Oberflächen nach dem Vorbild der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* herzustellen, welche im folgenden Kapitel 5 beschrieben werden. Dies umfasste die Herstellung von strukturierten Oberflächen, bestehend aus einem (kompartimentierten) Filamentfeld sowie dessen funktioneller Beschichtung. Alle hier zusam-

mengefassten Messwerte sind Mittelwerte, deren statistische und systematische Fehler in den entsprechenden Abschnitten zu finden sind.

Um möglichst rasch eine große Anzahl derartiger Oberflächenstrukturen herzustellen, kamen Replikationstechniken zum Einsatz. Ausgehend von Masterstrukturen aus Metall wurden Abformtechniken in Epoxidharz entwickelt, die insbesondere auch die Herstellung beliebig großflächiger Elemente, hier etwa  $60\text{ cm}^2$ , erlaubten. Eine Abformung in Polydimethylsiloxan war ebenfalls möglich und erlaubte die Herstellung flexibler Oberflächenstrukturen. Die Filamente der Oberflächen waren zumeist an der Spitze halbkugelförmig abgerundete Säulen, jedoch wurden auch schneebesenähnliche Formen realisiert. Für die Herstellung komplexerer Formen dieser oder anderer Art wurde zudem ein Stereolithographie-Aufbau entwickelt und das große Potential dieses Konzepts gezeigt.

In zwei Schritten, einer Superhydrophobierung sowie einer Hydrophilierung ihrer Filamentspitzen, wurden die Replikat nach dem Vorbild von *Salvinia molesta* funktionalisiert. Für ersteres kamen zwei Beschichtungen zum Einsatz: Zum einen die schon in früheren Arbeiten verwendete Teflon-HMFS-Beschichtung, die aus Siliziumdioxid-Mikropartikeln, eingebettet in eine Matrix aus Teflon bestand, mit einem statischen Wasserkontaktwinkel von  $160,22^\circ$  und einer Kontaktwinkelhysterese von  $3,74^\circ$ . Da ihre Haftung auf dem Substrat sich als unzureichend erwies, wurde diese außer zu Vergleichszwecken mit der folgenden Beschichtung oder bei Messungen, bei denen dies keine Rolle spielte, nicht angewandt. Zum anderen wurde die deutlich stabilere und superhydrophobere Kupferoxid-Teflon-Beschichtung verwendet, mit einem statischen Wasserkontaktwinkel von  $165,22^\circ$  und einer Kontaktwinkelhysterese von  $2,08^\circ$ . Bei dieser wurde die Rauigkeit und damit Superhydrophobie durch Kupferoxidkristallplättchen von einigen  $100\text{ nm}$  Größe erreicht. Nach der Superhydrophobierung wurden die Spitzen der Filamente unter Verwendung des Polymers Poly(2-Vinylpyridin) hydrophil funktionalisiert, der mikroskopische Wasserkontaktwinkel der Spitzen betrug dann  $20,11^\circ$ .

Für eine Anwendung der Kupferoxid-Teflon-Beschichtung auf Epoxidharzreplikat beliebig großer Flächen und beliebiger Geometrie ihrer Oberflächenstrukturen wurde ein Rezept erarbeitet, bestehend aus einer vorbehandelnden Ätzung, stromlosen Kupferdeposition, Nachbehandlung für eine optimale Haftung der Beschichtung und anschließenden Erzeugung der Kupferoxidkristallplättchen sowie deren Teflonierung. Die Kupferschicht wuchs dabei in Form eines mikroporösen,  $7\text{ }\mu\text{m}$  hohen Konglomerats aus Kupferkugeln mit Durchmessern von  $1\text{ }\mu\text{m}$  auf, und führte letztendlich zu einer einzigartigen, hierarchisch mikro- und nanostrukturierten, superhydrophoben Beschichtung der Epoxidharzreplikat hoher Stabilität.

Nach dem vorliegenden präparativen Kapitel werden im folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen am natürlichen Vorbild *Salvinia molesta* beschrieben, die den vorgestellten biomimetischen Oberflächen zugrunde lagen.



# 5 Das biologische Vorbild *Salvinia molesta* – Trichomwachstum, physikalische und chemische Eigenschaften der Trichome, Blattrandeffekte

Dieses Kapitel befasst sich mit der Untersuchung des natürlichen Vorbilds der in der vorliegenden Arbeit hergestellten biomimetischen Oberflächen: Der Schwimmpflanze *Salvinia molesta*. In Abschnitt 5.1 wird aufgeklärt, wie seine komplex strukturierte Schwimmblattoberfläche und deren chemische Funktionalisierung als Voraussetzung für die stabile Lufthaltung im Laufe des Blattwachstums entsteht. Abschnitt 5.2 befasst sich mit der Untersuchung der Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Trichomspitzen und deren Einfluss auf die Luftschichtstabilität. Insbesondere musste hier der Begriff des *Salvinia*-Effekts erweitert werden um den Luftfeder-Effekt: die (möglichst dünne) eingeschlossene Luftschicht wirkt selbst als steife Feder einer Bewegung der Luft-Wasser-Grenzfläche entgegen und stabilisiert diese weit stärker als es die hydrophilen Trichomspitzen tun. Hierbei ist entscheidend, dass die Luftschicht fest eingeschlossen bleibt, wozu eine gute Randversiegelung unumgänglich ist. Abschnitt 5.3 beschreibt den speziellen Blattrandaufbau bei *Salvinia molesta*, der dies ermöglicht. Schließlich befasst sich Abschnitt 5.4 mit den elastomechanischen Eigenschaften der Trichome und ihrer Bedeutung für die Luftschichtstabilität. Abschnitt 5.5 fasst zusammen.

## 5.1 Trichomwachstum und Bildung der hydrophoben Wachsschicht

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit war unklar, wie die Schwimmblattoberfläche von *Salvinia molesta* mit ihren komplex geformten, schneebesenartigen Trichomen und deren heterogener Chemie, wie in Abschnitt 2.5.3 beschrieben, im Laufe des Blattwachstums entsteht. Insbesondere gab es zwei gegensätzliche Wachstumsmöglichkeiten der Trichome: Nach der ersten bildet das Schwimmblatt im Laufe seines Wachstums vom Blattrand ausgehend stetig neue Trichome, die sich dann relativ gesehen in die Blattmitte bewegen und währenddessen die schneebesenartige Form annehmen – die Trichome direkt am Blattrand sind nicht schneebesenartig, sondern bestehen aus einfachen Zellsträngen, siehe Abschnitt 5.3.1. Die zweite Theorie ging von einer für jedes Blatt anfangs festgelegten, sich während seines Wachstums nicht ändernden Anzahl der Trichome aus. Um dies zu untersuchen, wurde der in Abbildung 5.1 gezeigte Versuchsaufbau entwickelt. Dabei wurde eine *Salvinia-molesta*-Pflanze in ein separates Becken gegeben, wobei die Wachstumsbedingungen wie im Zuchtbecken waren, siehe Abschnitt 3.3. Die beim Wachstum der Pflanze neu gebildeten Blätter sind zunächst geschlossen und öffnen sich nach etwa 10 Tagen auf der der Blattachse abgewandten Seite. Ein Blatt, welches sich gerade geöffnet hatte, wurde mit einer Umkehrpinzette unter dem Objektiv einer Mikroskopkamera (Digital Microscope BP-M8200 von Bonpal Technology) fixiert, wobei das Blatt durch die Pinzette nicht gequetscht

## 5 Das biologische Vorbild *Salvinia molesta*

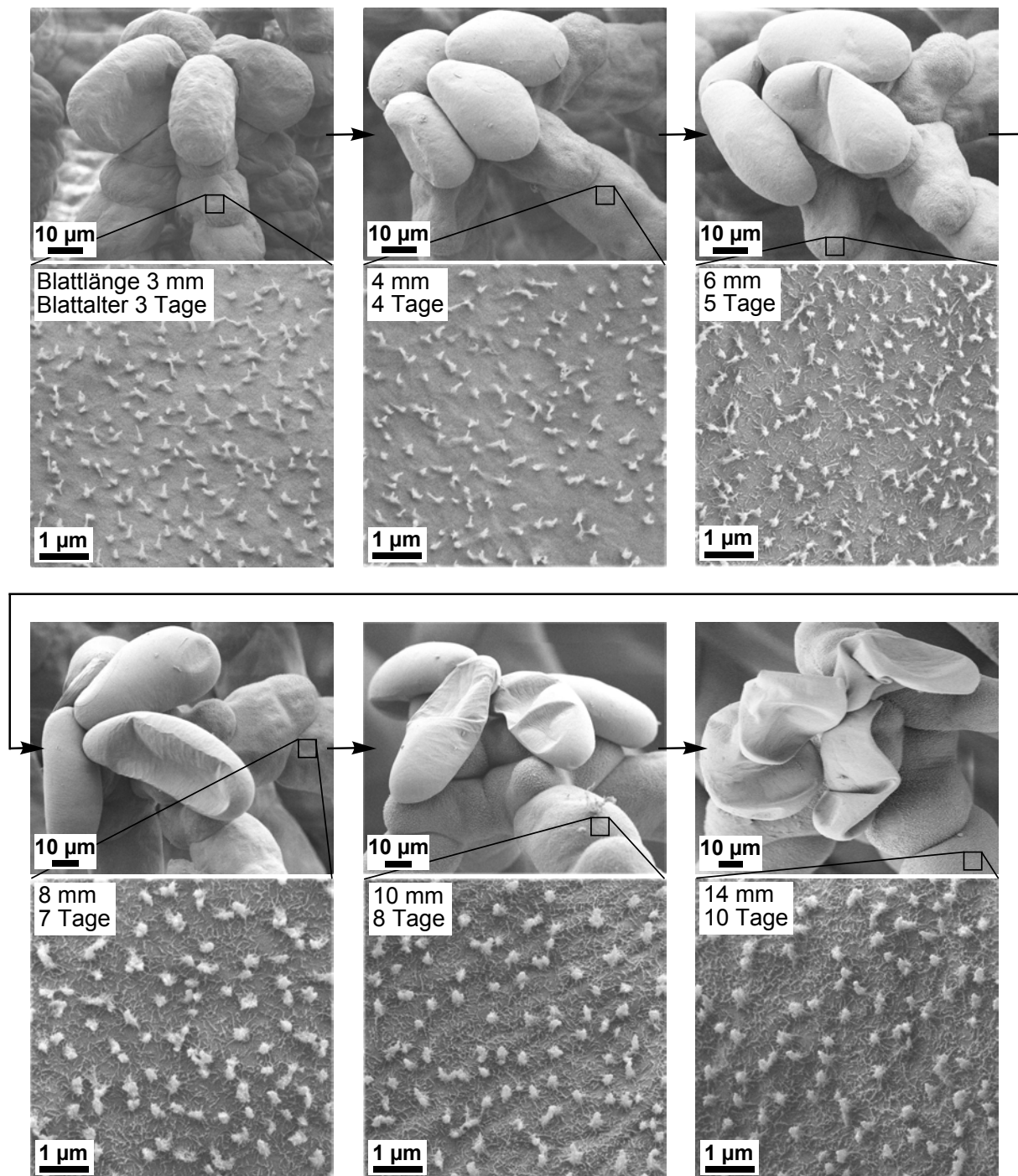


werden durfte. Ein eigens geschriebenes Programm unter Verwendung der Aufnahmesoftware der Kamera sorgte nun dafür, dass im Laufe der nächsten 20 Tage alle 30 min ein Bild des wachsenden Blattes aufgenommen wurde. Die Bilder wurden anschließend zu einem Zeitraffervideo zusammengesetzt, aus dem klar hervorging, dass im Laufe des Blattwachstums die Anzahl der Trichome konstant bleibt. Abbildung 5.1 rechts zeigt drei Ausschnitte dieses Films – direkt nach der Blattöffnung, nach 10 Tagen sowie nach 20 Tagen. Ein einzelnes Trichom ist dabei markiert; seine Position bleibt unverändert und es werden keine neuen Trichome vom Rand ausgehend gebildet.

Daher mussten die Trichome ihre schneebesenartige Form schon im geschlossenen Blatt ausbilden. Um diesen Vorgang zu studieren, wurden *Salvinia-molesta*-Pflanzen verschieden weit entwickelte, geschlossene Schwimmblätter entnommen. Sie waren zwischen drei Tagen – mit 3 mm Blattlänge gerade noch auf die folgende Weise präparierbar – und zehn Tagen alt – kurz vor dem Öffnen. Die Blätter wurden nach der Entnahme entlang ihrer zukünftigen Öffnungslinie und entlang der Blattachse aufgeschnitten und die erhaltenen Blatthälften wie in den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.3 beschrieben präpariert und im Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Typische Bilder der schneebesenartigen Trichome in verschiedenen Entwicklungsstadien zeigt Abbildung 5.2. Die Aufnahmen sind in mehrerlei Hinsicht aufschlussreich: Die Trichome hatten schon im jüngsten noch präparierbaren Blatt ihre Schneebesenform, wenngleich sehr gedrunken. Jedoch waren die später aus vier abgestorbenen Endzellen bestehenden Trichomspitzen in den ersten Tagen nach der Blattenstehung lebend. Erst nach etwa fünf Tagen war ein zunehmendes Absterben und damit einhergehend eine Faltung der Endzellen zu beobachten, die erst kurz vor dem Öffnen des Blattes abgeschlossen war. Hydrophobe Wachskristalle auf ihrer Oberfläche besaßen diese Zellen zu keinem Zeitpunkt, waren also von Beginn ihrer kurzen Lebenszeit an hydrophil. Letzteres kann auch von den restlichen Trichomzellen angenommen werden. Denn diese hatten bei den jüngsten beobachtbaren, drei Tage alten Trichome noch nicht die vollständige Wachsbedeckung erreicht, wie diese in Abschnitt 2.5.2 beschrieben ist. Offenbar bilden sich in den ersten Lebenstagen zunächst die später 300 nm hohen, transversal gezahnte Wachsstäbchen aus, wobei diese ihre Endhöhe nach drei Tagen schon erreicht hatten, jedoch mit 50 nm erst ein Viertel ihrer endgültigen Dicke. Nach fünf Tagen waren die ersten Wachsfasern zwischen diesen Wachsstäbchen zu



## 5.1 Trichomwachstum und Bildung der hydrophoben Wachsschicht



**Abbildung 5.2:** Wachstum der Trichome von *Salvinia molesta* im geschlossenen Schwimmblatt. Ihre schneebesenartige Form besaßen die Trichome schon im jüngsten noch präparierbaren Blatt mit einem Alter von 3 Tagen, obschon sie anfangs sehr gedrunen waren. Die später aus vier abgestorbenen Endzellen bestehenden Trichomspitzen waren in den ersten Tagen nach der Blattetstehung lebend, begannen jedoch nach etwa fünf Tagen abzusterben und sich zu falten. Hydrophobe Wackskristalle besaßen sie niemals. Auf der Oberfläche der restlichen Zellen erfolgte das Wachstum der Wackskristalle zweistufig: Zunächst wacksten die stäbchenartigen Wackskristalle, zwischen denen nach etwa fünf Tagen die ersten Wacksfasern entstanden.

beobachten, deren Dichte bis zur Öffnung des Blattes nach zehn Tagen kontinuierlich zunahm. Die Entstehung der heterogenen Oberflächenfunktionalisierung, die zur hohen Luftschichtstabilität der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* beiträgt, ist nun klarer. Ihr Einfluss auf die Luftschichtstabilität wird im folgenden untersucht.

### 5.2 Pinning durch die hydrophile Trichomspitze und Erweiterung der Definition des Salvinia-Effekts

Die Stabilisierung der Luft-Wasser-Grenzfläche eines untergetauchten Schwimmblatts von *Salvinia molesta* aufgrund der erhöhten Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Trichomspitzen („Pinning“, siehe Abschnitt 2.5.3) wurde in [1] als Salvinia-Effekt bezeichnet. Dieser Begriff wird in diesem Abschnitt um eine bislang nicht beachtete Komponente erweitert, den Luftfeder-Effekt. Zunächst wird in Abschnitt 5.2.1 der mikroskopische Wasserkontaktwinkel der hydrophilen Endzellen bestimmt. Abschnitt 5.2.2 befasst sich mit der Messung ihrer Wasseradhäsionskraft. Der Einfluss der im vorigen Abschnitt beschriebenen Faltung der abgestorbenen Trichom-Endzellen auf diese wird in Abschnitt 5.2.3 untersucht. Schließlich wird in Abschnitt 5.2.4 die Stabilität des Luftfilms gemessen und mit der theoretischen Vorhersage auf Grundlage der Wasseradhäsionskraft verglichen, wodurch sich die Notwendigkeit einer Erweiterung des Begriffs Salvinia-Effekt ergibt. Abschnitt 5.2.5 fasst zusammen.

#### 5.2.1 Kontaktwinkel der hydrophilen Trichomspitze

Im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit [108] wurde eine Methode entwickelt, um den mikroskopischen Wasserkontaktwinkel der hydrophilen Endzellen der Trichome von *Salvinia molesta* zu messen, auch um einen Anhaltspunkt für biomimetische Salvinia-Effekt-Oberflächen zu haben. Dabei wurde ein einzelnes Trichom mit Hilfe einer Umkehrpinzette erfasst und diese so auf einem Mikrometertisch platziert, dass das Trichom diesen seitlich überragte und seine Spitze nach unten wies. Diese konnte nun einer unter dem Trichom befindlichen Wasserfläche angenähert werden. Bei Berührung bildete sich zu den hydrophilen Endzellen ein Wassermeniskus aus, welcher mit dem horizontal angebrachten 1000fach vergrößernden Objektiv des Lichtmikroskops VHX-1000 von Keyence betrachtet werden konnte. Für die Beleuchtung sorgte ein seitlich angebrachter diffuser Leuchtschirm. Ein typisches Bild zeigt Abbildung 5.3. Aus diesem konnte mit der Mikroskopsoftware der statische Wasserkontaktwinkel der hydrophilen Endzelle direkt gemessen werden. Das Einfügen der Tangenten an den Wassermeniskus sowie an die Trichom-Endzelle lässt dabei eine gewisse Toleranz zu; der dadurch entstehende systematische Fehler auf den Wasserkontaktwinkel wird auf  $5^\circ$  geschätzt. Der Mittelwert des statischen Wasserkontaktwinkels der hydrophilen Endzellen der Trichome von *Salvinia molesta* aus 75 Einzelmessungen mit statistischem und systematischem Fehler betrug

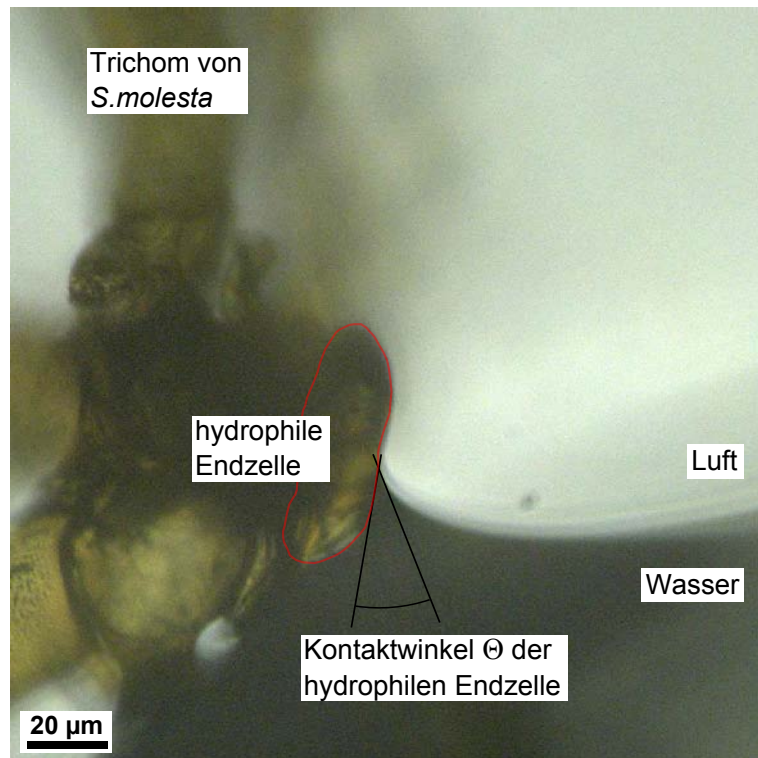
$$\Theta = (42 \pm 2 \pm 5)^\circ.$$

Verwendet wurden schneebesenartige Trichome aus der Blattmitte adulter Blätter, ab 3 mm Entfernung zum Blattrand, wobei jeweils fünf einem einzigen Blatt entnommen wurden.

#### 5.2.2 Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Trichomspitze

Die Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Trichomspitze von *Salvinia molesta* wurde mit Hilfe einer Technik bestimmt, welche in der dieser Arbeit vorausgehenden Diplomarbeit [83] ent-

**Abbildung 5.3:** Messung des Kontaktwinkels der hydrophilen Trichom-Endzellen von *Salvinia molesta*. Die Endzellen eines einzelnen Trichoms wurden hierzu mit einer Wasseroberfläche in Kontakt gebracht, sodass sich zu diesen hin ein Wassermeniskus ausbildete. Dieser wurde mit einem Lichtmikroskop von der Seite betrachtet, was die direkte Bestimmung des statischen Wasserkontaktwinkels der hydrophilen Endzellen erlaubte. 75 Einzelmessungen führten auf einen Wert von  $\Theta = (42 \pm 2 \pm 5)^\circ$ , mit statistischem und systematischem Fehler.



wickelt und in [109] publiziert wurde („Capillary Adhesion Technique“). Dabei wurde ein einzelnes Trichom mit Hilfe einer Umkehrpinzette an seiner Basis erfasst, welche anschließend an einem Schrittmotor befestigt wurde, sodass die Trichomspitze nach unten wies. Diese wurde nun mit einer Wasseroberfläche in Kontakt gebracht und anschließend das Trichom mit einer Geschwindigkeit von  $120 \mu\text{m/s}$  nach oben gezogen, wobei sich ein Wassermeniskus ausbildete, siehe Abbildung 5.4. Dieser riss ab, sobald die abwärts gerichtete Kraft aufgrund der zunehmenden Oberflächenenergie der sich stetig vergrößernden Wasseroberfläche die Wasseradhäsionskraft der Trichomspitze überstieg. Aus einem Profilbild kurz vor dem Abriss des Meniskus konnte diese bestimmt werden. Dazu wurde an den Meniskus eine Ellipsenfunktion

$$y(x) = -\frac{b}{a} \sqrt{a^2 - \left(x - a - \frac{c}{2}\right)^2} + b$$

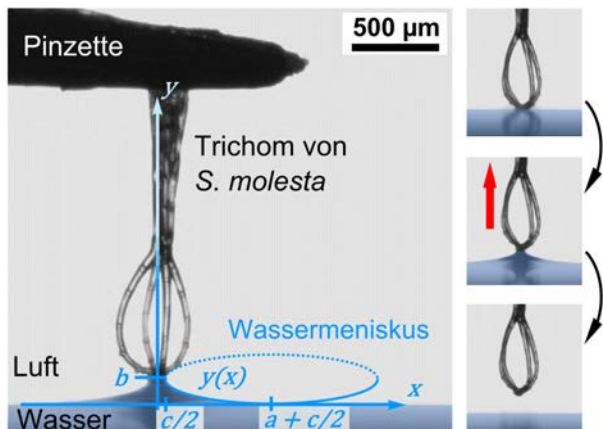
gefittet, mit den Parametern  $a$ ,  $b$  und  $c$  wie in dem Koordinatensystem in Abbildung 5.4 angegeben. Ihre Ablesefehler wurden auf  $\Delta b = \Delta c = 3 \mu\text{m}$  und  $\Delta a = 30 \mu\text{m}$  geschätzt. Durch Rotation ergab sich hieraus die Oberfläche  $A$  des Meniskus und daraus die zu seiner Bildung nötige Energie

$$W = A \cdot \sigma + \pi \left(\frac{c}{2}\right)^2 \cdot \sigma' - \pi \left(a + \frac{c}{2}\right)^2 \cdot \sigma,$$

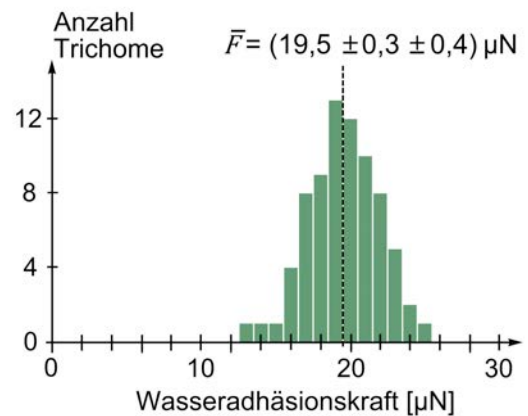
mit der Oberflächenspannung  $\sigma = 0,07275 \text{ N/m}$  von Wasser bei  $20^\circ\text{C}$  [14] und der unbekannt, aber unnötig zu wissenden Grenzflächenspannung  $\sigma'$  zwischen Trichomspitze und Wasser. Die auf das Trichom wirkende Zugkraft war dann

$$F = \frac{\partial W}{\partial b} = \frac{\partial A}{\partial b} \cdot \sigma,$$

(a) Capillary Adhesion Technique



(b) Wasseradhäsionskraft Trichomspitze



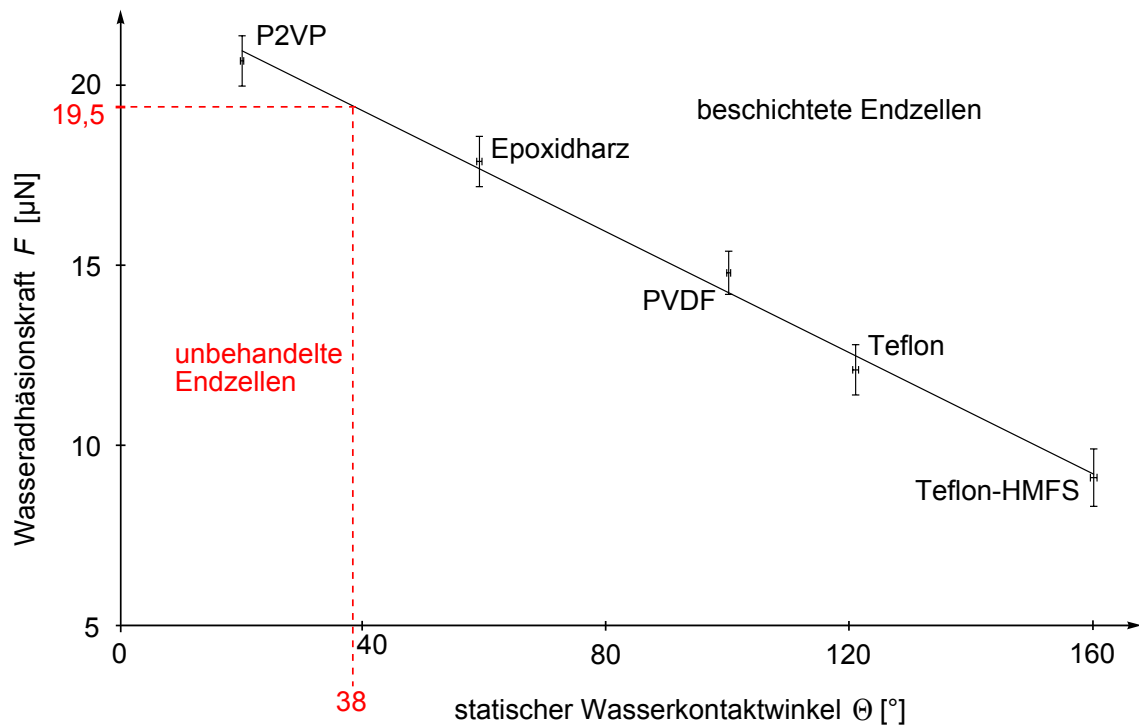
**Abbildung 5.4:** „Capillary Adhesion Technique“ zur Bestimmung der Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Trichomspitze von *Salvinia molesta* (a). Ein Einzeltrichom wurde mit der Spitze nach unten mit einer Wasseroberfläche in Kontakt gebracht und anschließend nach oben gezogen. Aus der Form des sich bildenden Meniskus kurz vor seinem Abriss, gefittet im Profil durch eine Ellipsenfunktion  $y(x)$ , wurde über eine Energiebetrachtung wie im Text beschrieben auf die Wasseradhäsionskraft der Trichomspitze geschlossen. Die Auswertung von 75 Einzeltrichommessungen führte zu einem mittleren Wert von  $F = (19,5 \pm 0,3 \pm 0,4) \mu\text{N}$ , mit einer schmalen Verteilungskurve der Einzelwerte wie in (b) gezeigt.

welche gleich der Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Trichomspitze ist. Die Auswertung von 75 Einzeltrichommessungen dieser Art führten auf einen Wert von

$$F = (19,5 \pm 0,3 \pm 0,4) \mu\text{N},$$

mit statistischem und systematischem Fehler. Auch hier handelte es sich um schneebesenartige Trichome aus der Blattmitte adulter Blätter, fünf pro Einzelblatt.

Die „Capillary Adhesion Technique“ erlaubte zudem einen alternativen Zugang zum mikroskopischen Wasserkontaktwinkel der hydrophilen Trichom-Endzellen. Die Methode wurde im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit entwickelt [110]. Hierzu wurde die Benetzungseigenschaft der Trichomspitzen durch verschiedene funktionelle Beschichtungen verändert, und anschließend die Wasseradhäsionskraft gemessen wie zuvor beschrieben. Folgende Materialien wurden als Beschichtungen verwendet: P2VP (Poly(2-Vinylpyridin); mittlere molare Masse 1640 g, Polymer Standards Service), Epoxidharz (5 Min. Epoxy, R&G), PVDF (Dyneon Polyvinylidenfluorid 1010/0001, 3M), Teflon (Teflon AF, Dupont) und Teflon-HMFS (nach Abschnitt 4.2.1). Ihre statischen Wasserkontaktwinkel reichen von  $20^\circ$  bis  $160^\circ$  und sind in Tabelle 7.1 im Anhang zu finden, jeweils als Mittelwert aus 20 Kontaktwinkelmessungen auf ebenen Flächen mit statistischem und systematischem Fehler. Aufgebracht wurden die Beschichtungen durch Aufrakeln einer entsprechenden Lösung auf eine Glasplatte und kurzes Aufsetzen der Trichomspitze auf diese. Das P2VP lag hierfür als 1 %ige Lösung in Ethanol vor, das Epoxidharz als 1 %ige Lösung in Aceton, das PVDF als 1 %ige Lösung in Dimethylformamid, das Teflon als 1 %-ige Lösung in FC770 (3M), das Teflon-HMFS ebenfalls, mit einem Zusatz von Mikropartikeln nach Abschnitt 4.2.1. Es wurden jeweils 30 Trichome an ihren Spitzen mit den genannten Beschichtungen funktionalisiert und anschließend ihre Wasseradhäsionskraft gemessen. In Abbildung 5.5 wurde die Wasseradhäsionskraft  $F$  der Trichomspitze gegen den statischen Wasserkontaktwinkel  $\Theta$  ihrer Beschichtung aufgetragen; die Messwerte sind in Tabelle 7.1 im Anhang zu finden. Die Abhän-



**Abbildung 5.5:** Wasseradhäsionskraft verschieden funktionalisierter Trichomspitzen von *Salvinia molesta*. Die Trichomspitzen wurden mit verschiedenen, im Text näher beschriebenen Beschichtungen funktionalisiert, die statische Wasserkontaktwinkel zwischen  $20^\circ$  und  $160^\circ$  aufwiesen. Anschließend wurde die Wasseradhäsionskraft der Trichomspitzen gemessen, jeweils 30 für jede Beschichtung. Wurde die Wasseradhäsionskraft  $F$  der Trichomspitze gegen den statischen Wasserkontaktwinkel  $\Theta$  ihrer Beschichtung aufgetragen, ergab sich ein linearer Zusammenhang, aus dem mit Kenntniss der Wasseradhäsionskraft unbehandelter Trichomspitzen auf dessen mikroskopischen Wasserkontaktwinkel geschlossen werden konnte (rot). Er ergab sich zu  $\Theta = (38 \pm 8)^\circ$ .

gigkeit ist in sehr guter Näherung linear mit

$$F(\Theta) = -(0,084 \pm 0,004) \mu\text{N} \cdot \Theta/^\circ + (22,7 \pm 0,4) \mu\text{N}.$$

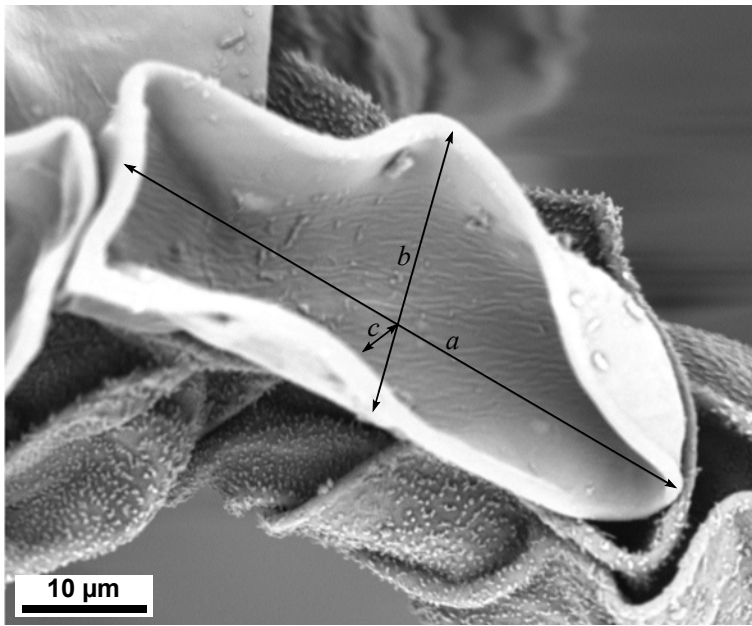
Dies führt für die Wasseradhäsionskraft unbehandelter Endzellen von *Salvinia-molesta*-Trichomen auf deren statischen Wasserkontaktwinkel von

$$\Theta = (38 \pm 8)^\circ,$$

was sich im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut mit dem im vorigen Abschnitt 5.2.1 mit einer gänzlich anderen Methode erhaltenen Wert von  $(42 \pm 2 \pm 5)^\circ$  vergleicht.

### 5.2.3 Einfluss der Faltung der hydrophilen Endzellen auf die Wasseradhäsionskraft

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, besteht der hydrophile Endbereich der Trichome von *Salvinia molesta* aus vier Zellen, die auf den Zellsträngen des Schneebesenkörbchens sitzen und im Laufe ihrer frühen Entwicklung absterben. Damit einhergehend findet eine Einfaltung der Endzellen statt. Der hydrophile Flächenanteil, und damit die Adhäsionskraft, ist also dadurch erhöht, dass



**Abbildung 5.6:** Faltung der aufsitzenden Trichom-Endzellen von *Salvinia molesta*. Um den dadurch erzielten Gewinn an hydrophiler Oberfläche und die damit einhergehende größere Wasseradhäsionskraft der Trichomspitzen quantitativ zu erfassen, wurde die Form der einzelnen Endzellen als halbe Oberfläche eines Ellipsoids mit den drei Halbachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  angenähert. Die hydrophile Fläche wurde, bezogen auf den Auflagepunkt der Zellen, um einen Faktor  $(4,8 \pm 0,2 \pm 1,6)$  erhöht, mit statistischem und systematischem Fehler wie im Text beschrieben.

durch das Aufsitzen der Endzellen einerseits und ihre Faltung andererseits auch ihre Unterseite teilweise zugänglich ist. Im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit [108] wurde dies quantifiziert. Die Fläche der Oberseite  $A_O$  einer einzelnen eingefalteten Endzelle wurde dabei näherungsweise als halbe Oberfläche eines Ellipsoids mit den drei Halbachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  wie in Abbildung 5.6 dargestellt beschrieben. Sie ergab sich in Knud-Thomsen-Näherung zu

$$A_O = \frac{1}{2} \cdot 4\pi \left( \frac{(ab)^p + (ac)^p + (bc)^p}{3} \right)^{1/p},$$

mit  $p \approx 1,6075$ . Die Trichome wurden zur Vermessung ihrer Endzellen wie in den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.3 beschrieben präpariert und im Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Der statistische Fehler auf  $a$  und  $b$  wurde dabei auf  $5 \mu\text{m}$  geschätzt, der auf  $c$  betrug  $1 \mu\text{m}$ . Die einzelnen Werte und alle weiteren im Text genannten sind Tabelle 7.2 im Anhang zu entnehmen. Die Vermessung von 56 Trichom-Endzellen führte auf eine mittlere Fläche ihrer Oberseite von  $A_O = (4630 \pm 150 \pm 880) \mu\text{m}^2$ , mit statistischem und systematischem Fehler. Die Auflagefläche  $A_{\text{Auff}}$  der einzelnen Trichom-Endzellen wurde ebenfalls gemessen, wobei ein Schwenken des Probenhalters im Rasterelektronenmikroskop nötig war. Sie wurde als Ellipse genähert, mit systematischem Fehler auf ihre Halbachsen von  $5 \mu\text{m}$ . Es ergab sich ein Wert von  $A_{\text{Auff}} = (1590 \pm 60 \pm 440) \mu\text{m}^2$ , und hieraus für die zugängliche Unterseite  $A_U$  der Endzellen eine Fläche von  $A_U = (3040 \pm 160 \pm 980) \mu\text{m}^2$ .

Daher wird die hydrophile Fläche der Trichomspitzen von *Salvinia molesta* um einen Faktor

$$F_1 = (A_O + A_U)/A_{\text{flach}} = (1,80 \pm 0,08 \pm 0,48)$$

dadurch erhöht, dass die hydrophilen Endzellen auf den Zellsträngen des Schneebesenkörbchens sitzen und nicht in diese eingebaut sind. Ihre hydrophile Oberfläche wäre ansonsten  $A_{\text{flach}} = A_O(c = 0)$ . Nimmt man den Auflagepunkt der Endzellen als Referenz, so kann man gar von einer Erhöhung um einen Faktor

$$F_2 = (A_O + A_U)/A_{\text{Auff}} = (4,8 \pm 0,2 \pm 1,6)$$

sprechen. Die gesamte hydrophile Oberfläche der Trichome von *Salvinia molesta*, gebildet durch die vier Endzellen, betrug

$$\underline{A_{\text{hydrophil}} = A_{\text{O}} + A_{\text{U}} = (7700 \pm 200 \pm 1300) \mu\text{m}^2.}$$

Wie der Zusammenhang zwischen der Fläche einer hydrophilen Filamentspitze und ihrer Wasseradhäsionskraft ist, wird in Abschnitt 6.1.1 an Filamenten künstlicher *Salvinia*-Effekt-Oberflächen untersucht. Auch im vorliegenden Abschnitt wurden ausschließlich schneebesenartige Trichome aus der Blattmitte adulter Blätter, ab 3 mm Entfernung vom Blattrand verwendet.

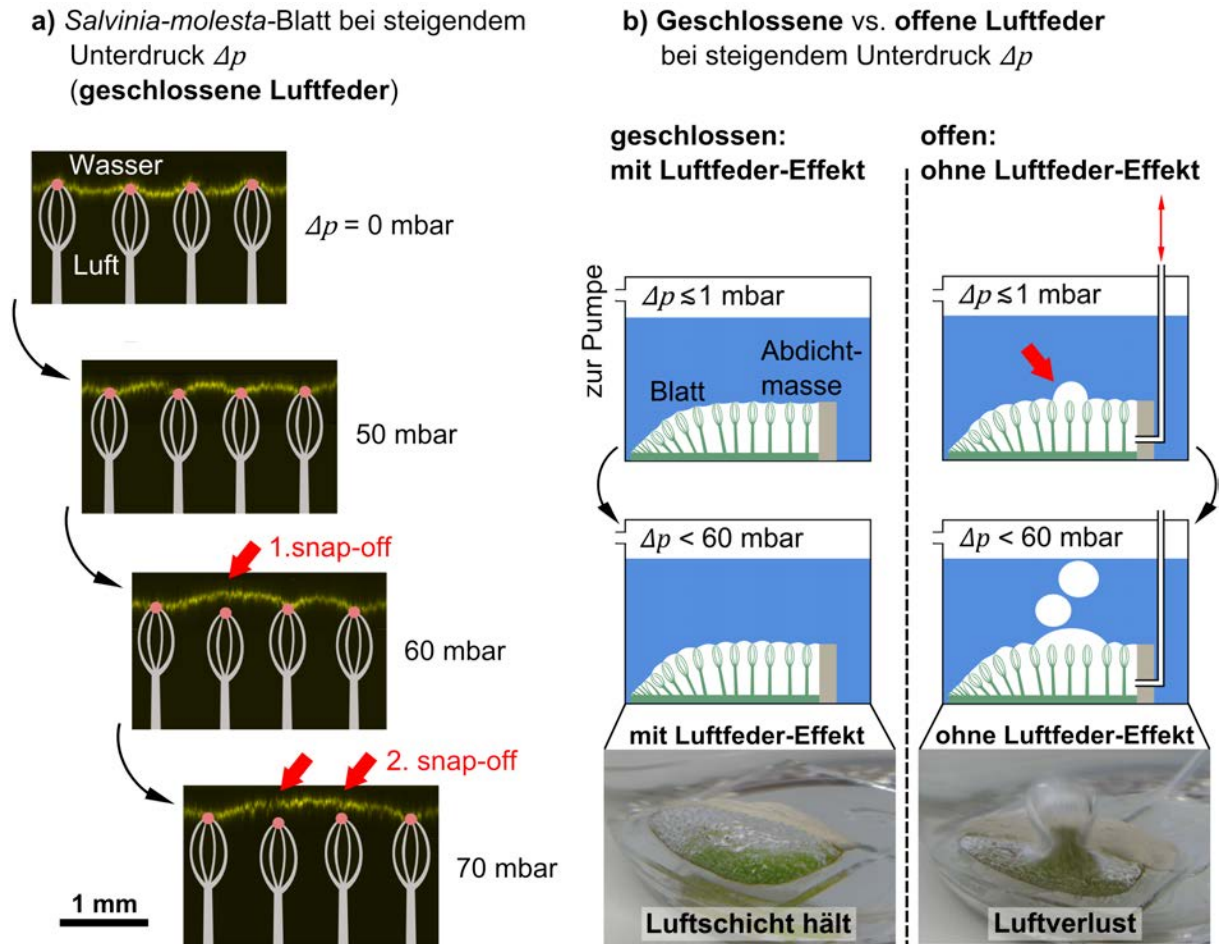
#### 5.2.4 Erweiterung der Definition des *Salvinia*-Effekts um den Luftfeder-Effekt

Die durch eine hydrophile Chemie (Abschnitt 5.2.1) und Strukturierung (Abschnitt 5.2.3) resultierende erhöhte Wasseradhäsionskraft der Trichomspitzen von  $F = 19,5 \mu\text{N}$  (Abschnitt 5.2.2) wurde bislang für die hohe Luftschichtstabilität der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* verantwortlich gemacht und als *Salvinia*-Effekt bezeichnet [1], siehe Abschnitt 2.5.3. Um dies zu prüfen, wurde in dieser Arbeit die Luftschichtstabilität der Blätter gemessen und mit dem aus der Wasseradhäsionskraft theoretisch zu erwartenden Wert verglichen. Als Maß für die Luftschichtstabilität diente dabei der Unterdruck, den ein untergetauchtes Blatt maximal aushalten kann, ohne dass eine Trichomspitze den Wasserkontakt verliert: Ein steigender Unterdruck dehnt die eingeschlossene Luft aus und führt zu einer steigenden Wölbung der Luft-Wasser-Grenzfläche zwischen den Trichomspitzen nach außen (Abbildung 5.7 (a)). Übersteigt die Wölbung einen bestimmten Wert, welcher einer Zugkraft des Wassers gleich der Wasseradhäsionskraft der Spitzen entspricht, so verliert die entsprechende Trichomspitze den Wasserkontakt („Snap-off“), gefolgt von weiteren Snap-offs mit steigendem Unterdruck. Dies war reversibel und diente als Maß für die Luftschichtstabilität. Die in Abbildung 5.7 (a) gezeigten Schnittbilder der Luft-Wasser-Grenzfläche bei steigendem Unterdruck wurden mit einer schon in [83] verwendeten und in [99] entwickelten Technik erzeugt: Das Schwimmblatt wurde hierzu in eine eigens konstruierte Druckzelle gegeben, welche anschließend mit Wasser gefüllt wurde. Dann wurde diese mit einer durch Ultraschall homogenisierten Suspension eines Fluoreszenzpigments (PS10, Radiant Color) durchspült. Innerhalb von etwa 20 min sedimentierten die Pigmentpartikel auf die Luft-Wasser-Grenzfläche. Sie hatten keinen messbaren Einfluss auf die Oberflächenspannung des Wassers. Durch ein Sichtfenster im Deckel der Druckzelle konnte die Luft-Wasser-Grenzfläche nun mit einem Laserkonfokalmikroskop abgebildet werden, wobei über eine drosselbare Verbindung zu einer Pumpe mit eingebautem Druckmessgerät verschiedene Unterdrücke angelegt werden konnten. Aus praktischen Gründen wurden hier stets halbe, entlang der Mittelachse geteilte Schwimmblätter untersucht, deren Schnittkante mit Abdichtmasse versiegelt wurde.

Ausgehend von der gemessenen Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Trichomspitzen von  $F = (19,5 \pm 0,3 \pm 0,4) \mu\text{N}$  ergab sich der für den ersten Snap-off erforderliche Unterdruck wie folgt: Die Dichte der Trichome ist in der Blattmitte, ab 3 mm Entfernung zum Rand, konstant und betrug im Mittel  $(3,1 \pm 0,4) \text{mm}^{-2}$ , mit statistischem Fehler (siehe Abschnitt 5.3.1). Dies führt zu einer Wasseradhäsionskraft pro Fläche von  $(60,6 \pm 7,9 \pm 1,1) \mu\text{N} / \text{mm}^2$ , entsprechend einem Unterdruck von  $(0,606 \pm 0,079 \pm 0,011) \text{mbar}$ , mit statistischem und systematischem Fehler.

Tatsächlich hielt ein Schwimmblatt einem sehr viel größeren Unterdruck stand, bevor der erste Snap-off erfolgte. Dieser geschah bei  $(56,8 \pm 1,4 \pm 1,1) \text{mbar}$ , mit statistischem und systematischem Fehler als Mittelwert aus der Untersuchung von 50 (halben) Blättern. Der systematische Fehler resultierte aus der um etwa 2 % schwankenden Anzeige des Druckmessgeräts. Für diese Untersuchung befand sich das Blatt in einer durchsichtigen Druckflasche anstelle der Druckzelle, mit einer Wasserfüllhöhe von wenigen Zentimetern, wobei der Snap-off per Auge beobachtet





**Abbildung 5.7:** Der Luftfeder-Effekt als Hauptkomponente des Salvinia-Effekts. Wurde ein untergetauchtes Blatt von *Salvinia molesta* einem steigenden Unterdruck ausgesetzt, dehnte sich die eingeschlossene Luft aus und wölbte sich zwischen den Trichomsitzen mehr und mehr nach außen, siehe Konfokalmikroskopbilder (a). Ab etwa 60 mbar verlor die erste Trichomsitze den Wasserkontakt („Snap-off“). Dieser Unterdruckwert sank drastisch ab auf weniger als 1 mbar, wenn das Luftvolumen des Blattes durch ein Röhrchen mit der Atmosphäre verbunden war (b) und so eine unendlich dicke Luftschicht gleichbedeutend mit einer unendlich weichen Luftfeder simuliert wurde (kein Luftfeder-Effekt). Dies war exakt der Wert, der aus der Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Trichomsitzen errechnet worden war, ohne zu berücksichtigen, dass die Luftschicht selbst als stabilisierende Feder wirkt. Eine hohe Luftschichtstabilität benötigt beides: Hohe Wasseradhäsionskräfte hydrophiler Pinnungstellen und möglichst dünne Luftschichten.

wurde. Da dieser bei einem um den Faktor  $(94 \pm 12 \pm 3)$  höheren Wert lag als berechnet, musste der Salvinia-Effekt – die hohe Luftschichtstabilität der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* – neben der erhöhten Wasseradhäsionskraft seiner Trichomsitzen eine zweite wichtige und bislang nicht beachtete Komponente haben. Es ist dies der Luftfeder-Effekt – die eingeschlossene Luftschicht, die als steife Feder einer Bewegung der Luft-Wasser-Grenzfläche entgegenwirkt und diese so stabilisiert. Je dünner die eingeschlossene Luftschicht einer lufthaltenden Oberfläche, desto mehr Kraft und ein desto größerer Unterdruck ist nötig, um die Luft um ein gewisses Volumen auszudehnen und einen bestimmten Wölbungsgrad zwischen den Filamentspitzen zu erreichen. Ab einem bestimmten Wölbungsgrad wirkt auf die Spitzen eine Zugkraft gleich groß



wie ihre Wasseradhäsionskraft, und der erste Snap-off findet statt. Dünnere Luftschichten halten daher einem größeren Unterdruck stand.

Um dies zu beweisen, wurden *Salvinia-molesta*-Blätter ohne Luftfeder-Effekt hergestellt, das heißt, mit einer unendlich dicken Luftschicht versehen (siehe Abbildung 5.7 (b)). Experimentell wurde dies realisiert, indem wie zuvor ein halbes Blatt für das Unterdruckexperiment präpariert wurde, diesmal aber durch die versiegelte Schnittstelle ein Metallröhrchen in das Luftvolumen geführt wurde, welches dieses durch einen Schlauch mit der Atmosphäre außerhalb der Druckflasche verband. Die Luftschicht des untergetauchten Blattes war nun quasi unendlich dick, entsprechend einer unendlich weichen Luftfeder. Nun sollte allein die Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Trichomspitzen für die Luftschichtstabilität verantwortlich sein. Tatsächlich erfolgte der erste Snap-off nun bei einem Unterdruck von lediglich  $(0,79 \pm 0,06 \pm 0,16)$  mbar, mit statistischem und systematischem Fehler aus der Untersuchung von 20 derart präparierten Blatthälften. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte also exakt der Unterdruckwert gefunden werden, der aus der Wasseradhäsionskraft unter Nichtbeachtung des Luftfeder-Effekts errechnet worden war. Dies zeigt klar die Bedeutung des Luftfeder-Effekts als wichtige Komponente des *Salvinia*-Effekts für eine hohe Luftschichtstabilität unter Wasser lufthaltender Oberflächen – nur hydrophile Pinningstellen sind nicht ausreichend. Dies führt zu einer neuen Strategie für die Herstellung biomimetischer, stabil lufthaltender *Salvinia*-Effekt-Oberflächen: Hohe Wasseradhäsionskräfte ihrer Pinningstellen *und* eine möglichst dünne Luftschicht. Eine quantitative Untersuchung der Abhängigkeit von Unterdruckstabilität der Luftschicht und Luftschichtdicke erfolgt in Abschnitt 6.1.2 an biomimetischen Oberflächen.

### 5.2.5 Zusammenfassung

Dieser Abschnitt befasste sich mit der die Luft-Wasser-Grenzfläche pinnenden hydrophilen Spitzen der Trichome von *Salvinia molesta* und ihr Einfluss auf die Luftschichtstabilität der Blätter. Es wurde eine Methode vorgestellt, mit der der mikroskopische Wasserkontaktwinkel der wasseradhäsiven Trichom-Endzellen zu  $(42 \pm 2 \pm 5)^\circ$  bestimmt werden konnte, mit statistischem und systematischem Fehler aus 75 Einzelmessungen. Eine weitere, gänzlich andere Messmethode, bei der aus der Wasseradhäsionskraft verschieden funktionalisierter Trichomspitzen auf den Wasserkontaktwinkel der unbehandelten Spitzen zurückgeschlossen wurde, lieferte einen Wert von  $(38 \pm 8)^\circ$ , welcher mit dem erstgenannten sehr gut übereinstimmt. Er kann als Anhaltspunkt für biomimetische *Salvinia*-Effekt-Oberflächen dienen. Die Wasseradhäsionskraft der Trichomspitzen wird bei *Salvinia molesta* durch eine effektive Oberflächenvergrößerung des hydrophilen Endbereichs durch Faltung der dort aufsitzenden Endzellen weiter erhöht – eine Strategie, die auch für biomimetische Oberflächen interessant sein kann. Der hydrophile Bereich wurde bei *Salvinia molesta* um einen Faktor von  $(4,8 \pm 0,2 \pm 1,6)$  auf  $(7700 \pm 200 \pm 1300) \mu\text{m}^2$  vergrößert, nimmt man die Auflagefläche der Endzellen als Referenz. Hier wurde über 56 einzelne Endzellen gemittelt. Beide Faktoren – hydrophile Chemie und Oberflächenstrukturierung der Trichomspitzen – führen zu einer hohen Wasseradhäsionskraft von diesen. Sie wurde mittels der „Capillary Adhesion Technique“ an 75 Einzeltrichomen gemessen und betrug im Mittel  $(19,5 \pm 0,3 \pm 0,4) \mu\text{N}$ . Wurde hieraus jedoch, als Maß für die Luftschichtstabilität, der für den ersten Kontaktverlust zwischen Trichomspitze und Wasser („Snap-off“) im Falle des untergetauchten Blattes erforderliche Unterdruck berechnet, ergab sich ein Wert von lediglich  $(0,606 \pm 0,079 \pm 0,011)$  mbar. Messungen ergaben eine fast 100fach höhere Unterdruckstabilität von  $(56,8 \pm 1,4 \pm 1,1)$  mbar, als Mittelwert aus der Untersuchung von 50 Blättern. Der *Salvinia*-Effekt – die hohe Luftschichtstabilität der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* – musste daher neben der erhöhten Wasseradhäsionskraft seiner Trichomspitzen eine zweite wichtige und bislang nicht beachtete Komponente haben.

## 5 Das biologische Vorbild *Salvinia molesta*

Diese wurde als Luftfeder-Effekt identifiziert – eine möglichst dünne eingeschlossene Luftschicht, deren Ausdehnung Kraft verlangt und die somit als steife Feder einer Bewegung der Luft-Wasser-Grenzfläche entgegenwirkt und diese stabilisiert. Durch Verbinden ihres Luftvolumens mit der Atmosphäre wurden *Salvinia-molesta*-Blätter mit quasi-unendlicher Luftschichtdicke präpariert, die also ihres Luftfeder-Effekts beraubt worden waren. Dann erfolgte der erste Snap-off schon bei  $(0,79 \pm 0,06 \pm 0,16)$  mbar, was im Rahmen der Messgenauigkeit dem berechneten Wert entspricht. Dies zeigte klar die Bedeutung des Luftfeder-Effekts als Hauptkomponente des *Salvinia*-Effekts und führt zu einer neuen Strategie für das Design biomimetischer, stabil lufthaltender *Salvinia*-Effekt-Oberflächen: Hohe Wasseradhäsionskräfte ihrer Pinningstellen *und* eine möglichst dünne und fest eingeschlossene Luftschicht. Für den Einschluss der Luftschicht zu den Blatträndern hin sorgt eine spezielle Blattrandgestaltung, welche Thema des nächsten Abschnitts ist.

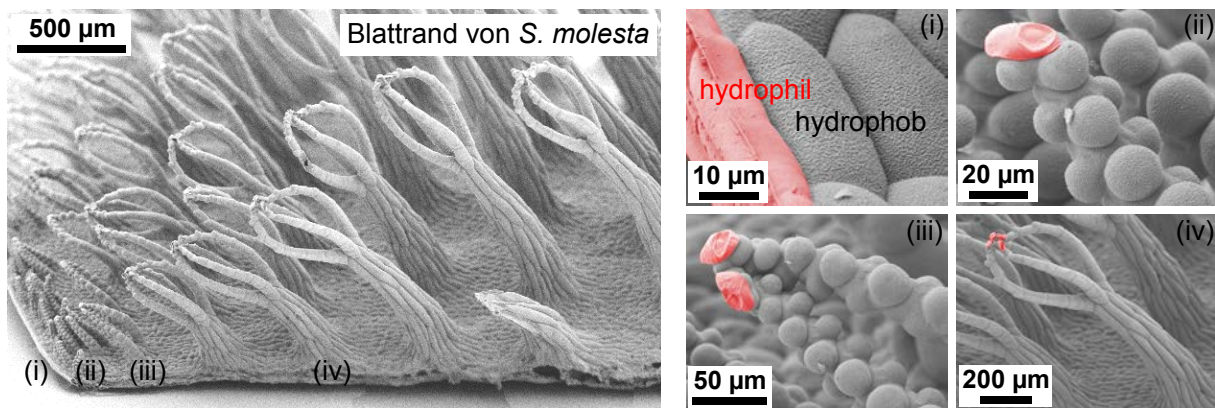
### 5.3 Blattrandeffekte

Im vorigen Abschnitt wurde deutlich, wie wichtig es für die Stabilität der Luftschicht von unter Wasser lufthaltenden Oberflächen ist, dass die Luftmenge innerhalb eines bestimmten Raumes eingeschlossen ist. Als Schwachpunkt werden sich bei biomimetischen lufthaltenden Oberflächen die Berandungen solcher „Kompartimente“ herausstellen – werden sie ungünstig konstruiert, entweicht die Luft bei Unterdruckstörungen über den Rand bzw. dringt das Wasser bei Überdruckstörungen dort ein, siehe Abschnitt 6.2.1. Es ist daher lohnend, den speziellen Aufbau des Blattrands der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* zu studieren, welche in der Lage sind, dies effektiv zu verhindern. Das Ergebnis dieser Untersuchung wird in Abschnitt 5.3.1 vorgestellt, Abschnitt 5.3.2 demonstriert, wie effektiv dieser Blattrandaufbau die Luftschicht gegen Unter- und Überdruckstörungen schützt. Abschnitt 5.3.3 fasst zusammen.

#### 5.3.1 Aufbau des Blattrands

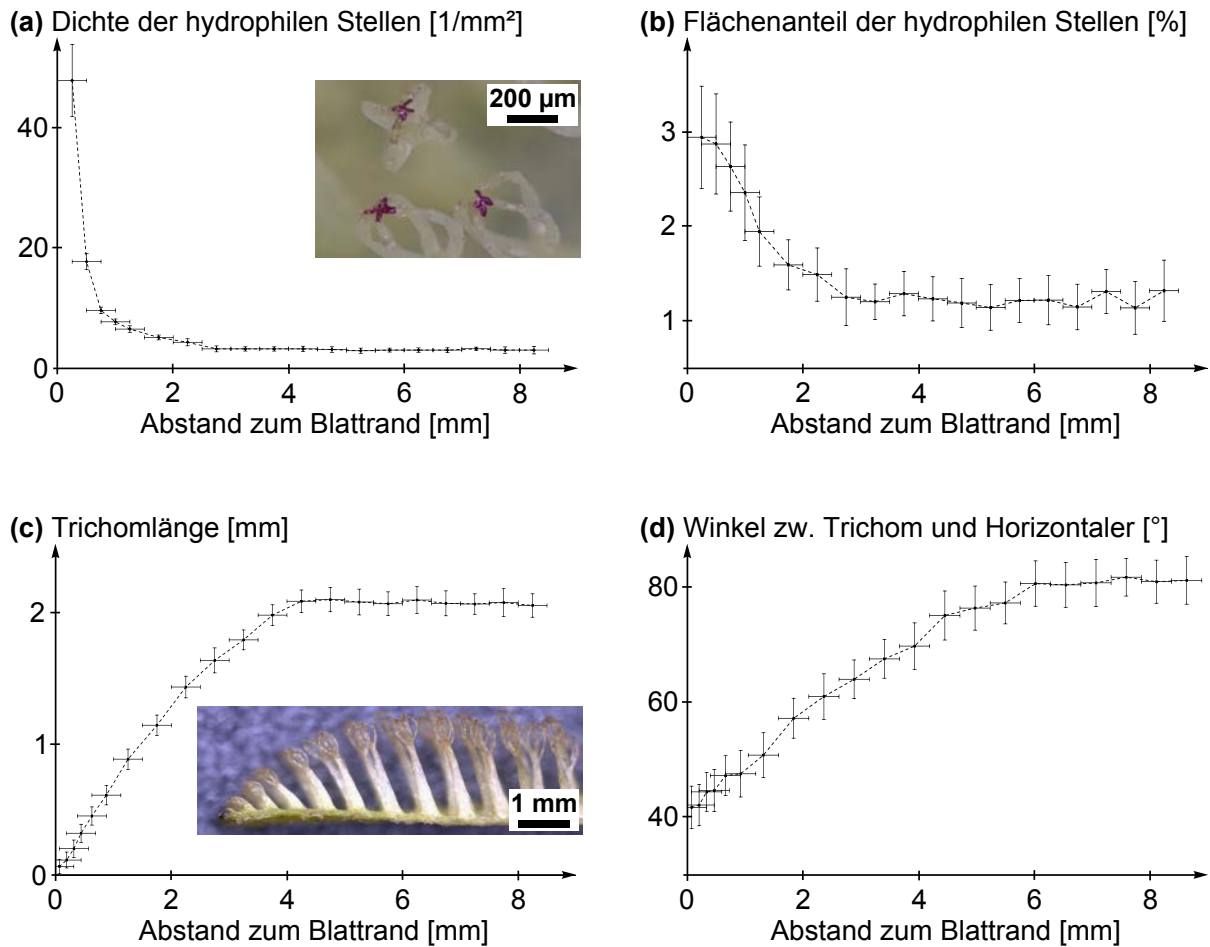
Betrachtet man den Randbereich eines Schwimmblatts von *Salvinia molesta* im Rasterelektronenmikroskop, siehe Abbildung 5.8, so fällt auf, dass dieser sich in vielen Parametern von der übrigen Blattoberfläche unterscheidet: So ändert sich die Form der Trichome zum Rand dahingehend, dass die Schneebesen (Ausschnitt (iv) in Abbildung 5.8) zunächst kürzer werden. Von der Längenreduktion ist dabei fast nur der Stamm betroffen, nicht das Körbchen des Schneebesens. Ab einer Entfernung von etwa 500  $\mu\text{m}$  zum Blattrand wird die Schneebesenform der Trichome aufgegeben zugunsten von Trichomen bestehend aus zwei Strängen kugelartig ausgebuchteter Zellen, die sich an den Spitzen vereinen (iii). Dort befinden sich zwei tote, hydrophile Endzellen. Ab einer Entfernung von etwa 250  $\mu\text{m}$  sind ausschließlich einsträngige Zellreihen mit einer toten hydrophilen Endzelle an ihren Spitze zu finden (ii). Den Abschluss des Blattes bildet ein Ring aus (lebenden) hydrophilen Zellen um dieses (i), welcher an die hydrophile Blattunterseite anschließt. Die Dichte der Trichome und damit der im Falle des untergetauchten Blatts die Luft-Wasser-Grenzfläche pinnenden, hydrophilen Stellen nimmt zum Rand hin deutlich zu, während ihre Länge gleichzeitig abnimmt und sich ihre Neigung zum Blattrand hin verstärkt.

Um diese Parameter zu quantifizieren – auch als mögliches Vorbild für die Gestaltung von Kompartimenträndern biomimetischer lufthaltenden Oberflächen – wurden jeweils 20 adulte Schwimmblätter von *Salvinia molesta* im Lichtmikroskop VHX-1000 (Keyence) untersucht. Zur Bestimmung von Dichte und Flächenanteil der hydrophilen Stellen wurden diese zunächst unter Verwendung des Farbstoffs Rhodamin B (Carl Roth) selektiv angefärbt und anschließend Lichtmikroskopbilder in Draufsicht angefertigt. Mit Hilfe der Auswertungssoftware des Mikro-



**Abbildung 5.8:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Blattrands von *Salvinia molesta*. Zum Rand hin ändert sich die Form der Trichome dahingehend, dass die Schneebeesen (Ausschnitt (iv)) zunächst kleiner werden, wobei fast nur der Stamm betroffen ist. Ab etwa 500 µm Randabstand gibt es keine schneebeesenartigen Trichome mehr, sondern solche aus zwei Strängen kugelförmig ausgebuchteter Zellen, die sich an den Spitzen vereinen (iii), mit zwei toten, hydrophilen Endzellen. Ab einer Entfernung von etwa 250 µm sind ausschließlich einsträngige Zellreihen mit einer toten hydrophilen Endzelle an ihren Spitze zu finden (ii). Den Abschluss des Blattes bildet ein Ring aus (lebenden) hydrophilen Zellen um dieses (i), welcher an die hydrophile Blattunterseite anschließt. Die Dichte der Trichome nimmt zum Rand hin deutlich zu, während ihre Länge gleichzeitig abnimmt und sich ihre Neigung zum Blattrand hin verstärkt. All dies führt, wie in Abschnitt 5.3.2 gezeigt wird, zu einer sehr guten Stabilisierung der Luft-Wasser-Grenzfläche am Blattrand gegen Störungen.

skops wurde dann in Bereichen von 0,5 mm mal 2 mm Größe längs zum Rand die Dichte der hydrophilen Stellen sowie ihr Flächenanteil in der Projektion bestimmt. Der systematische Fehler auf den Abstand zum Blattrand ist dann 0,25 mm. Der systematische Fehler auf die Dichte ist Null, der auf den Flächenanteil ist sinnvollerweise relativ und wurde auf 5 % geschätzt. Zur Bestimmung von Länge und Neigung der Trichome wurden Blattquerschnitte angefertigt und ihre Lichtmikroskopbilder vermessen. Der systematische Fehler auf die Trichomlänge wurde auf 0,05 mm geschätzt, der auf die Trichomneigung auf 2°. Das Ergebnis dieser Messreihe ist in Abbildung 5.9 graphisch dargestellt, die entsprechenden Messwerte sind den Tabellen 7.3 und 7.4 im Anhang zu entnehmen. Die Dichte der hydrophilen Stellen – wobei die vier hydrophilen Endzellen eines Trichoms als eine hydrophile Stelle gezählt wurden – ist in der gesamten Blattmitte konstant und beträgt bis zu einem Abstand von 3 mm zum Blattrand im Durchschnitt  $(3,1 \pm 0,4) \text{ mm}^{-2}$ , mit statistischem Fehler. Näher zum Rand gehend steigt die Dichte zunächst leicht, dann mit zunehmender Steigung auf  $(48 \pm 6) \text{ mm}^{-2}$  an bei einer Entfernung von 0,25 mm zum Blattrand. Ähnlich nimmt auch der auf die Blattoberfläche projizierte Flächenanteil der hydrophilen Stellen mit abnehmendem Abstand zum Blattrand zu: In der Blattmitte bis 3 mm Abstand zum Rand ist er im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und beträgt im Durchschnitt  $(1,2 \pm 0,2 \pm 0,1) \%$ , mit statistischem und systematischem Fehler. Er nimmt zum Rand hin zu auf  $(2,94 \pm 0,39 \pm 0,15) \%$  bei 0,25 mm Abstand, jedoch weniger stark als dies die Dichte der hydrophilen Stellen tut. Die Flächen der einzelnen hydrophilen Stellen nehmen also mit abnehmendem Abstand zum Rand ab, und diese werden feiner verteilt auf eine steigende Anzahl Trichome. Diese Strategie stabilisiert die Luft-Wasser-Grenzfläche im Randbereich besonders effektiv gegen Unter- und Überdruckstörungen, wie im nächsten Abschnitt experimentell bestätigt wird. Die Trichomlänge – in der Blattmitte bis zu einem Abstand von etwa 4 mm konstant und im Durchschnitt  $(2,07 \pm 0,04 \pm 0,05) \text{ mm}$  betragend – nimmt ab diesem Abstand zum Rand hin fast linear



**Abbildung 5.9:** Quantitative Untersuchung des Blattrands von *Salvinia molesta*. Die Dichte der hydrophilen Stellen (a) ist in der Blattmitte bis 3 mm Abstand zum Rand konstant und steigt bis zum Blattrand auf das etwa 15-fache an. Gleichzeitig nimmt auch der auf die Blattoberfläche projizierte Flächenanteil der hydrophilen Stellen (b) mit abnehmendem Abstand zum Blattrand zu, jedoch weniger stark. Die Flächen der einzelnen hydrophilen Stellen nehmen also mit abnehmendem Randabstand ab und werden feiner verteilt auf eine steigende Anzahl Trichome, was zu einer effektiven Stabilisierung der Luft-Wasser-Grenzfläche im Randbereich gegen Druckschwankungen führt. Die zum Rand hin sinkende Länge (c) und steigende Neigung der Trichome (d) führen ihrerseits zu einer kontinuierlichen Hinführung der Luft-Wasser-Grenzfläche im Falle des untergetauchten Blatts zu dem das Blatt umgebenden Ring aus hydrophilen Zellen. Dort wird die Drei-Phasen-Grenzlinie zwischen eingeschlossener Luft, umgebendem Wasser und Blatt gepinnt.

ab auf  $(0,071 \pm 0,005 \pm 0,050)$  mm bei 0,0625 mm Randabstand. Ein ähnliches Verhalten findet sich für die Neigung der Trichome (dem Winkel zur horizontalen Blattoberfläche): Er beträgt bis zu einem Randabstand von 6 mm im Durchschnitt  $(81,1 \pm 1,8 \pm 2,0)^\circ$  und nimmt linear ab auf einen Wert von  $(41,7 \pm 1,7 \pm 2,0)^\circ$  bei 0,0625 mm Randabstand. Durch die abnehmende Trichomlänge und ihre zunehmende Neigung zum Rand hin wird die Luft-Wasser-Grenzfläche im Falle des untergetauchten Blatts kontinuierlich zu dem das Blatt umgebenden Ring aus hydrophilen Zellen geführt. Dort wird die Drei-Phasen-Grenzlinie zwischen eingeschlossener Luft, umgebendem Wasser und Blatt gepinnt. All dies führt, wie nun gezeigt wird, zu einer sehr guten Stabilisierung der Luft-Wasser-Grenzfläche am Blattrand gegen Störungen.

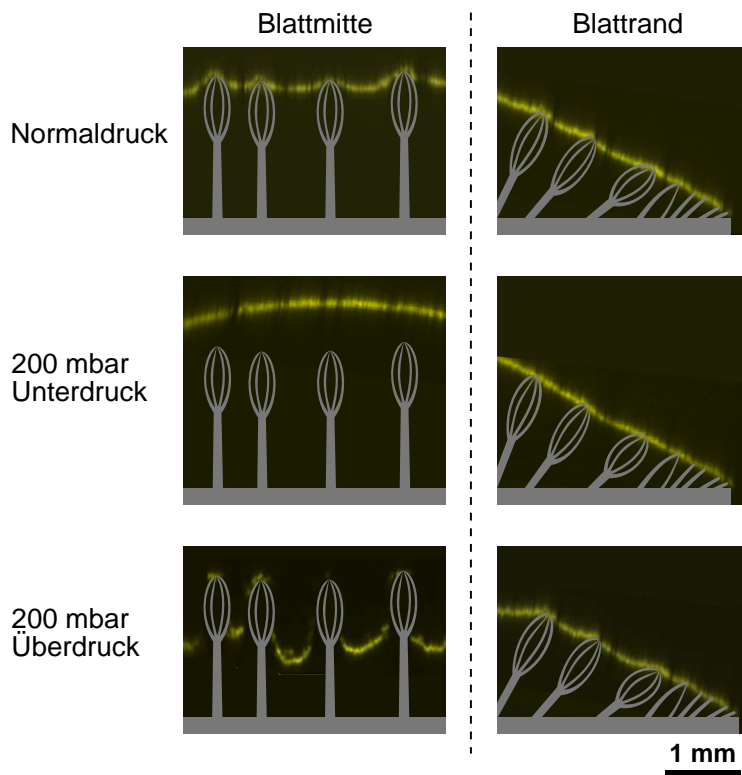
**Tabelle 5.1:** Einfluss des Blattrands von *Salvinia molesta* auf die Unterdruckstabilität des Luftfilms. Wurde ein unter Wasser befindliches (an den Schnittstellen versiegeltes halbes) Schwimmblatt von *Salvinia molesta* einem steigenden Unterdruck ausgesetzt, so verlor das erste Trichom im Mittel bei  $p_{\text{Abriss}} = (56,8 \pm 1,4 \pm 1,1)$  mbar Unterdruck den Kontakt zum Wasser und es entstand eine Blase. Dies geschah stets in der Blattmitte. Wurde dagegen an einer Stelle des Blattes der Rand entfernt, sodass die mittigen Trichome den Abschluss bildeten, entstand diese Blase in 38 von 50 Fällen dort, und dies schon bei einem Unterdruck von  $p_{\text{Abriss}} = (38,7 \pm 1,1 \pm 0,8)$  mbar. Der spezielle Aufbau des Blattrands verhindert also effektiv ein Entweichen der Luft über die Ränder und stabilisiert gegen einen höheren Unterdruck.

Objekt	Unterdruck $p_{\text{Abriss}}$ [mbar]	Ort der Blasenentstehung
Blatt mit intaktem Rand	$56,8 \pm 1,4 \pm 1,1$	Blattmitte (50/50 Fälle)
Blatt mit entferntem Rand	$38,7 \pm 1,1 \pm 0,8$	Blattkante (38/50 Fälle)

### 5.3.2 Einfluss des Blattrandaufbaus auf die Luftschichtstabilität

Um diesen zu zeigen, wurde ein untergetauchtes Schwimmblatt von *Salvinia molesta* einem steigenden Unter- sowie Überdruck ausgesetzt und die Reaktion der Luft-Wasser-Grenzfläche mit der in Abschnitt 5.2.4 beschriebenen Technik im Laserkonfokalmikroskop untersucht. Auch hier handelte es sich um ein entlang der Blattachse halbiertes und an der Schnittstelle sorgfältig versiegeltes Blatt, da ein ganzes Blatt aufgrund seiner Faltung unpraktikabel war. Im Fokus lag diesmal die vergleichende Untersuchung der Luft-Wasser-Grenzfläche in der Blattmitte einerseits und am Blattrand andererseits. Abbildung 5.10 zeigt ein typisches Ergebnis. Eine Überdruckstörung führt zu einer Verringerung des Volumens der eingeschlossenen Luftschicht und einem Eindringen von Wasser zwischen die Trichome. Dies erfolgte stets in der Blattmitte, während zwischen den Randtrichomen kein Wassereintrich zu beobachten war. Dies würde aufgrund deren höheren Dichte die Benetzung einer größeren hydrophoben Gesamtfläche pro Wassereindringtiefe erfordern, was energetisch ungünstig ist. Abbildung 5.10 zeigt eine typische Situation des Experiments bei 200 mbar Überdruck. Umgekehrt führt, wie in Abschnitt 5.2.4 beschrieben, ein steigender Unterdruck zu einer Ausdehnung der im Blatt eingeschlossenen Luft, einer steigenden Wölbung der Luft-Wasser-Grenzfläche zwischen den pinnenden Trichomspitzen und schließlich zu einem schrittweisen Verlust des Wasserkontakts einzelner Trichomspitzen und der Bildung von Luftblasen. Auch dies geschah stets in der Blattmitte, während die Luft-Wasser-Grenzfläche am Rand sich zwischen den kleineren und dichter verteilten hydrophilen Stellen kaum merklich wölbte und am äußersten Rand gut gepinnt wurde – Abbildung 5.10 zeigt ein Schnittbild der Luftschicht bei 200 mbar Unterdruck.

Der Einfluss des speziellen Blattrandaufbaus auf die (Unterdruck-)Stabilität der Luftschicht wird noch deutlicher, wenn der Rand stellenweise entfernt wird, siehe Tabelle 5.1. Es wurden 50 (halbe) Schwimmblätter von *Salvinia molesta* wie in Abschnitt 5.2.4 beschrieben für die Untersuchung im Unterdruckexperiment präpariert, und eine Stelle von etwa  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  am Blattrand herausgeschnitten. Ein solches Blatt wurde anschließend in eine wassergefüllten Druckflasche (siehe Abschnitt 5.2.4) gegeben und einem steigenden Unterdruck ausgesetzt. Zum Vergleich: Mit intaktem Rand verlor die erste Trichomspitze eines (halben) Blatts den Wasserkontakt bei  $(56,8 \pm 1,4 \pm 1,1)$  mbar Unterdruck, mit statistischem und systematischem Fehler aus der Untersuchung von 50 Blättern. Die entstehende Luftblase entstand dabei stets in der Blattmitte, wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Dagegen konnte bei Blättern mit stellenweise entferntem Rand in der Mehrzahl der Fälle (38/50) beobachtet werden, dass eine Luftblase sich genau an dieser Stelle bildete – zwischen den Schneebesentrichomen, die nun die Abschlusskante bildeten. Die



**Abbildung 5.10:** Einfluss von Druckschwankungen auf die Luftschicht untergetauchter Blätter von *Salvinia molesta* in deren Mitte und am Rand. Gezeigt sind mit dem Laserkonfokalmikroskop wie im Text beschrieben erzeugte Schnittbilder der Luft-Wasser-Grenzfläche im initialen Zustand und bei 200 mbar Unter- sowie Überdruck. Die Trichome wurden nachträglich eingezeichnet. Eine Ablösung der Grenzfläche bei Unterdruck sowie ein Wassereintrich bei Überdruck geschah stets in der Blattmitte. Dagegen wurde die Luft-Wasser-Grenzfläche am Blattrand von diesen Störungen kaum merklich beeinflusst – aufgrund kleinerer und dichter Pinningflächen sowie einer kontinuierlichen Hinführung der Grenzfläche zum pinnenden hydrophilen äußeren Blattrand durch die abnehmende Länge und zunehmende Neigung der Trichome.

Blase entstand in diesen Fällen schon bei einem Unterdruck von  $(38,7 \pm 1,1 \pm 0,8)$  mbar, einem um etwa ein Drittel geringeren Wert. Der spezielle Randaufbau der Schwimmblätter verhindert also effektiv ein Entweichen der Luft über die Ränder und stabilisiert gegen einen höheren Unterdruck. Die Blattränder von *Salvinia molesta* können daher als Vorbild für die Gestaltung von (Kompartiment-)Rändern biomimetischer lufthaltenden Oberflächen dienen, was Gegenstand von Abschnitt 6.2.2 ist.

### 5.3.3 Zusammenfassung

Im vorliegenden Abschnitt wurde gezeigt, dass der spezielle Randaufbau der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* die Luft-Wasser-Grenzfläche untergetauchter Blätter dort sehr erfolgreich gegen Störungen stabilisiert. Bei Überdruckstörungen, die zu einem Wassereintrich zwischen den Trichomen führen, geschah dies stets in der Blattmitte und nie in den Randbereichen. Ebenso wirken sich Unterdruckstörungen, die ein Ausdehnen des eingeschlossenen Luftvolumens zur Folge haben und zu Luftverlust durch Blasenbildung führen können, kaum auf die Luft-Wasser-Grenzfläche am Blattrand aus – eine Blasenbildung erfolgte stets in der Blattmitte. Wurde dagegen der Blattrand stellenweise entfernt, bildete sich oftmals genau dort die erste Blase, und dies bei einem geringeren Unterdruck als im Falle eines intakten Blattrands. Der dafür verantwortliche spezielle Aufbau des Blattrands wurde quantitativ untersucht: Die Dichte der hydrophilen Stellen, in der Blattmitte bis wenige Millimeter Randabstand konstant, steigt bis zum Blattrand auf das etwa 15-fache an. Gleichzeitig nimmt auch der auf die Blattoberfläche projizierte Flächenanteil

der hydrophilen Stellen mit abnehmendem Abstand zum Blattrand zu, jedoch weniger stark. Die Flächen der einzelnen hydrophilen Stellen nehmen also mit abnehmendem Randabstand ab und werden feiner verteilt auf eine steigende Anzahl Trichome, was zu einer effektiven Stabilisierung der Luft-Wasser-Grenzfläche im Randbereich gegen Druckschwankungen führt. Die zum Rand hin sinkende Länge und steigende Neigung der Trichome führen ihrerseits zu einer kontinuierlichen Hinführung der Luft-Wasser-Grenzfläche im Falle des untergetauchten Blatts zu dem das Blatt umgebenden Ring aus hydrophilen Zellen. Dort wird die Drei-Phasen-Grenzlinie zwischen eingeschlossener Luft, umgebendem Wasser und Blatt gepinnt. Die gewonnenen Daten können als Vorbild für die Gestaltung von (Kompartiment-)Rändern biomimetischer lufthaltenden Oberflächen dienen, siehe Abschnitt 6.2.2. Zusätzlich zu den bisher genannten Aspekten wird die Luftschicht der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* auch durch die Elastizität ihrer Trichome stabilisiert. Diese wird im folgenden Abschnitt studiert.

## 5.4 Elastizität und Dämpfungsverhalten der Trichome

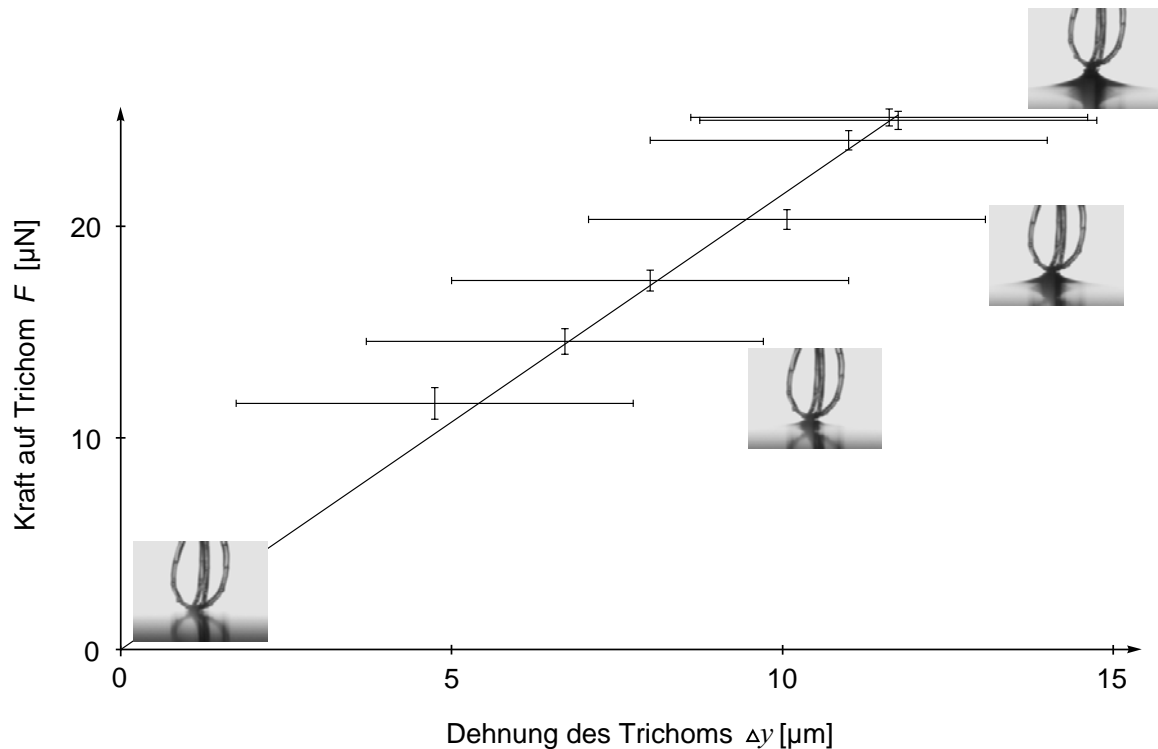
Für biomimetische, lufthaltende Oberflächen, etwa eingesetzt als reibungsreduzierende Schiffsrumpfbeschichtung, wird es wichtig sein, einer dynamischen Luft-Wasser-Grenzfläche optimal folgen zu können, ohne dass die Filamentspitzen den Wasserkontakt verlieren, was zu Luftverlust durch Blasenbildung führen würde, oder dass diese zu weit ins Wasser eintauchen, was die Reibung erhöhen würde. Optimalerweise werden die Filamente daher elastisch sein. Dies ist bei den Trichomen von *Salvinia molesta* der Fall. Ihre elastischen Eigenschaften zu studieren und sie als Vorbild für künstliche Filamente zu verwenden, ist daher lohnend. In Abschnitt 5.4.1 wird die Federkonstante der Trichome als elastische Kenngröße bestimmt. Abschnitt 5.4.2 befasst sich mit der Messung ihrer Dämpfungskonstanten – ein Maß dafür, wie schnell die Trichome und somit die Luft-Wasser-Grenzfläche nach einer Stoßbelastung wieder in ihre Ursprungsform zurückkehren, etwa im Falle einer Stoßwelle auf diese. In Abschnitt 5.4.3 wird zusammengefasst. Alle in diesem Abschnitt untersuchten Trichome von *Salvinia molesta* waren schneebesenartige Trichome aus der Blattmitte adulter Blätter, ab 3 mm Entfernung vom Blattrand.

### 5.4.1 Elastizität der Trichome

Die Federkonstante der Trichome von *Salvinia molesta* als elastische Kenngröße wurde schon in [83] gemessen. Dazu wurde die in Abschnitt 5.2.2 vorgestellte Technik [109] verwendet, bei dem ein einzelnes Trichom mit der hydrophilen Spitze nach unten auf eine Wasseroberfläche aufgesetzt und wieder nach oben gezogen wurde, wobei aus der Form des sich bildenden Meniskus kurz vor seinem Abriss die auf das Trichom wirkende Zugkraft  $F$  bestimmt wurde. Aus der Differenz der Trichomlänge  $\Delta y$  vor und nach dem Abriss des Meniskus ergab sich die Trichomfederkonstante zu

$$D_t = F/\Delta y = (2,1 \pm 0,2 \pm 0,2) \text{ N/m},$$

mit statistischem und systematischem Fehler aus 31 Einzeltrichommessungen. Nachteil dieser Methode ist die nur mit großem statistischem Fehler von  $3 \mu\text{m}$  bestimmbare Längenänderung  $\Delta y$  des Trichoms – bei einem Mittelwert von  $10,5 \mu\text{m}$  –, sowie der große experimentelle und auswertungstechnische Aufwand, welcher die Untersuchung einer größeren Zahl von Trichomen und damit eine fundierter Statistik erschwert. Im folgenden wird eine Methode vorgestellt, mit der unter Verwendung eines Rasterkraftmikroskops eine genauere Bestimmung der Federkonstante von einer großen Anzahl von Einzeltrichomen in deutlich kürzerer Zeit möglich ist. Zudem erlaubt diese Methode sowohl Zug- als auch Druckbelastung des Trichoms – es kann nicht davon



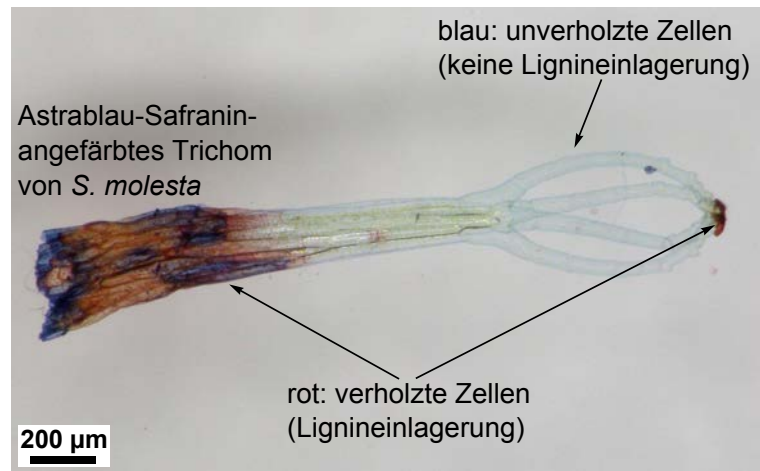
**Abbildung 5.11:** Nachweis des Hooke'schen Verhaltens der Trichome von *Salvinia molesta*. Dazu wurde die im Text beschriebene „Capillary Adhesion Technique“ verwendet, wobei aus einer Vielzahl Bilder während des Anwachsens des Meniskus jeweils die auf das Trichom wirkende Zugkraft  $F$  sowie seine Längenänderung  $\Delta y$  bestimmt wurde. Auftragung von  $F$  gegen  $\Delta y$  zeigt in sehr guter Näherung eine lineare Abhängigkeit. Die Trichome von *Salvinia molesta* verhalten sich also bei diesen Kräften wie eine Hooke'sche Feder, wobei den Hauptanteil daran das Körbchen des Schneebebens hat.

ausgegangen werden, dass die Federkonstanten für beide Fälle identisch sind. Zunächst steht jedoch noch aus, zu untersuchen, ob die Trichome von *Salvinia molesta* sich bei diesen Kräften überhaupt Hooke'sch verhalten.

Dazu wurde die beschriebene „Capillary Adhesion Technique“ verwendet, jedoch nicht nur das Bild kurz vor Abriss des Meniskus ausgewertet, sondern aus einer Vielzahl Bilder während des Anwachsens des Meniskus jeweils die auf das Trichom wirkende Zugkraft  $F$  sowie seine Längenänderung  $\Delta y$  bestimmt. Abbildung 5.11 zeigt das typische Ergebnis einer Auftragung von  $F$  gegen  $\Delta y$ . Das Verhältnis ist in sehr guter Näherung linear; die Trichome von *Salvinia molesta* verhalten sich bei diesen Kräften wie eine Hooke'sche Feder. Hauptanteil an der Feder hat das Körbchen des Schneebebens, während eine Längenänderung des Stamms mit dieser Methode nicht beobachtet werden konnte. Neben dem dünneren Querschnitt der Zellstränge des Schneebebenkörbchens liegt dies auch daran, dass dessen Zellen kein Lignin in ihre Zellwand einlagern, das heißt, nicht verholzt sind. Dies konnte durch Anfärben der Trichome mit Astrablau-Safranin bewiesen werden (dankenswerterweise erhalten vom Botanischen Institut des Karlsruher Instituts für Technologie). Dieser Kombinationsfarbstoff färbt verholzte, ligninenthaltende Zellwände durch das Safranin rot an, während unverholzte, ligninfreie Zellwände durch das Astrablau blau eingefärbt werden [111]. Dazu wurden einzelne Trichome von *Salvinia molesta* wenige Minuten in der Farbstofflösung belassen und anschließend in Wasser gespült und im Lichtmikroskop



**Abbildung 5.12:** Verholzte und unverholzte Bereiche der schneebesenartigen Trichome von *Salvinia molesta*. Der Kombinationsfarbstoff Astrablau-Safranin färbt verholzte, ligninenthaltende Zellwände rot und unverholzte, ligninfreie Zellwände blau ein. Dabei zeigte sich, dass der untere Stammbereich der Trichome verholzt ist, sein oberer Bereich und insbesondere das Schneebesenkörbchen unverholzt, wodurch letzteres elastischer ist. Die vier abgestorbenen hydrophilen Trichom-Endzellen erwiesen sich wiederum als verholzt.

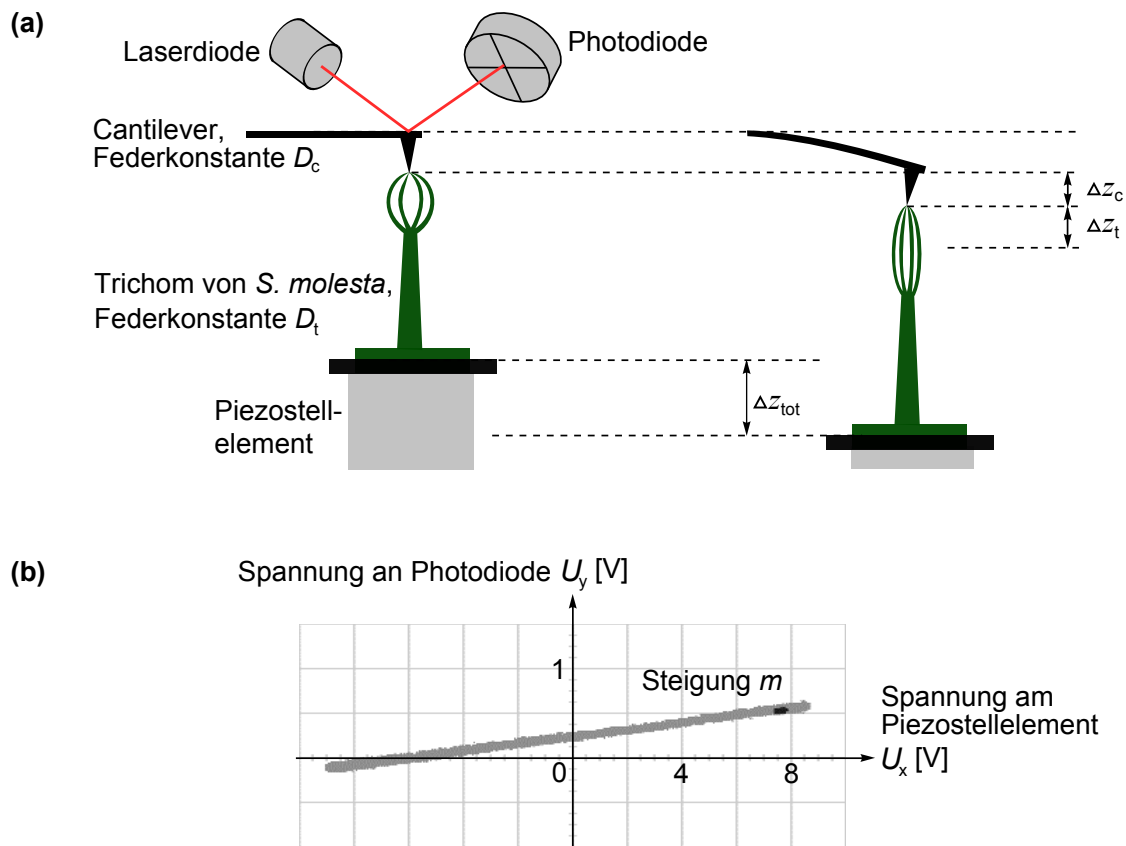


betrachtet. Abbildung 5.12 zeigt ein typisches Lichtmikroskopbild derartig angefarbter Trichome. Während der untere Stammbereich des Schneebesens verholzt ist, ist sein oberer Bereich und insbesondere das Schneebesenkörbchen unverholzt, wodurch letzteres elastischer ist. Interessanterweise erwiesen sich die vier abgestorbenen hydrophilen Trichom-Endzellen wiederum als verholzt.

Zur Bestimmung der Federkonstante der Trichome von *Salvinia molesta* mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskop wurde verfahren wie in Abbildung 5.13 (a) dargestellt (zum allgemeinen Aufbau eines Rasterkraftmikroskops siehe Abschnitt 3.1.6): Ein Blattabschnitt mit möglichst ebener Grundfläche und einer Größe von etwa  $0,5\text{ cm} \times 0,5\text{ cm}$ , entnommen aus der Mitte einer Blatthälfte, wurde auf den über dem Piezostellelement angebrachten Probenhalter gegeben. Um ein Austrocknen während der Untersuchung zu vermeiden, empfahl es sich, einen wasserdurchtränkten, quaderförmigen Steckschaumwürfel zwischenzulegen, wie er für Pflanzengestecke verwendet wird. Seine im Vergleich zu den Trichomen vernachlässigbare Elastizität hatte keinen Einfluss auf das Untersuchungsergebnis. Die Spitze des Cantilevers des Rasterkraftmikroskops, mit Federkonstante  $D_c$ , wurde nun auf die Spitze eines Trichoms gesetzt, wobei ein auf den Blattabschnitt gerichtetes Teleskop eine optische Kontrolle ermöglichte. Sodann wurde an den Piezo eine sinusförmige Spannung  $U_x$  angelegt, was in einer sinusförmigen Auf- und Abbewegung des Trichoms mit etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$  Amplitude resultierte. Die Cantileverspitze folgte dieser Bewegung, wobei die korrespondierende Spannung  $U_y$  an der Photodiode mit Hilfe eines Oszilloskops über der Spannung  $U_x$  aufgezeichnet wurde – es wurde eine Kraft-Abstands-Kurve auf dem Trichom aufgenommen, siehe Abbildung 5.13 (b). Aus seiner Steigung  $m$  ergibt sich aus folgender Überlegung die Trichomfederkonstante  $D_t$ , siehe Abbildung 5.13 (a) für die genannten Bezeichnungen. Für das gekoppelte Federsystem Trichom-Cantilever gilt:

$$\frac{D_t}{D_c} = \frac{\Delta z_c}{\Delta z_t},$$

5 Das biologische Vorbild *Salvinia molesta*



**Abbildung 5.13:** Messung der Federkonstante der Trichome von *Salvinia molesta* mit einem Rasterkraftmikroskop. Dabei wurde ein Blattabschnitt mit dem Piezostellelement periodisch auf und ab bewegt, während die eine Trichomspitze kontaktierende Cantileverspitze dieser Bewegung folgte (a). Die korrespondierende Spannung  $U_y$  an der Photodiode wurde mit Hilfe eines Oszilloskops über der am Piezo angelegte Spannung  $U_x$  aufgezeichnet – es wurde eine Kraft-Abstands-Kurve auf dem Trichom aufgenommen (b). Aus deren Steigung  $m$  wurde wie im Text beschrieben die Federkonstante der Trichome bestimmt. 100 Einzelmessungen führten auf einen Wert von  $D_t = (2,38 \pm 0,13 \pm 0,16)$  N/m, mit statistischem und systematischem Fehler, 100 weitere Messungen mit einem anderen Cantilever auf  $D_t = (2,41 \pm 0,12 \pm 0,16)$  N/m.

und damit

$$\begin{aligned}
 D_t &= D_c \cdot \frac{\Delta z_c}{\Delta z_t} = D_c \cdot \frac{\Delta z_c}{\Delta z_{\text{ges}} - \Delta z_c} \\
 &= D_c \cdot \frac{\Delta U_y \cdot S}{\Delta U_x / \xi - \Delta U_y \cdot S} = D_c \cdot \frac{\Delta U_y / \Delta U_x \cdot S}{1/\xi - \Delta U_y / \Delta U_x \cdot S} \\
 &= D_c \cdot \frac{m \cdot S}{1/\xi - m \cdot S}.
 \end{aligned}$$

Dabei gibt  $S$  in nm/mV an, wie sensitiv die Photodiode ist, und  $\xi$  in mV/nm, wieviel Spannung für eine gewisse Längenänderung des Piezo erforderlich ist. Letzteres wurde vor der Untersuchung der Trichome experimentell bestimmt, indem die Cantileverspitze in die Nähe einer 180  $\mu\text{m}$  hohen Kante eines Testgitters gesetzt wurde, anschließend die Kante lateral unter der Spitze hinweggeschoben wurde und nun die Spannung am Piezo so verändert wurde, dass die Diode das Ursprungssignal anzeigte. Aus der Mittelung von 10 Kalibrierungsmessungen dieser Art ergab sich  $\xi = (3,878 \pm 0,04 \pm 0,003)$  mV/nm, mit statistischem und systematischem

Fehler. Letzterer folgte aus der Ableseungenauigkeit des verwendeten Voltmeters von 0,5 mV.  $S$  wurde aus Kraft-Abstands-Kurven auf einem nicht elastischen Material bestimmt, hier ein Siliziumwaferstück. Aus der Steigung  $m' = \Delta U_y / \Delta U_x = (\Delta z / S) / \Delta z \cdot \xi = 1 / S \cdot \xi$  ergab sich  $S = (0,332 \pm 0,009 \pm 0,017) \text{ nm/mV}$ , mit statistischem und systematischem Fehler aus 10 Messungen. Die Ableseungenauigkeit der Steigung der Kraft-Abstandskurve auf den Oszilloskopbildern war hierbei und im Folgenden  $1^\circ$ . Die Federkonstante des Cantilevers (NSC15 von MikroMasch, kalibriert) war  $D_c = (52,4 \pm 0,05) \text{ N/m}$ . Es wurden mit diesem 100 schneebesenartige Trichome von *Salvinia molesta* auf die genannte Art vermessen, jeweils fünf aus einem Schwimblatt. Die Steigung der Kraft-Abstandskurve mit statistischem und systematischem Fehler ergab sich zu  $m = 0,0337 \pm 0,0017 \pm 0,0020$ , und daraus eine mittlere Trichomfederkonstante von

$$D_{t,1} = (2,38 \pm 0,13 \pm 0,16) \text{ N/m}.$$

Eine zweite Messreihe mit weiteren 100 Trichomen unter Verwendung eines anderen Cantilevers gleicher Bauart mit  $D_c = (53,2 \pm 0,05) \text{ N/m}$  führte auf

$$D_{t,2} = (2,41 \pm 0,12 \pm 0,16) \text{ N/m}.$$

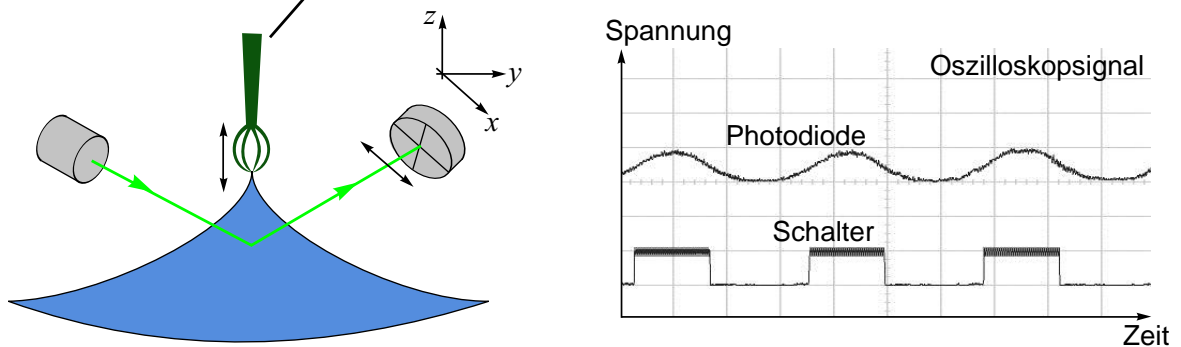
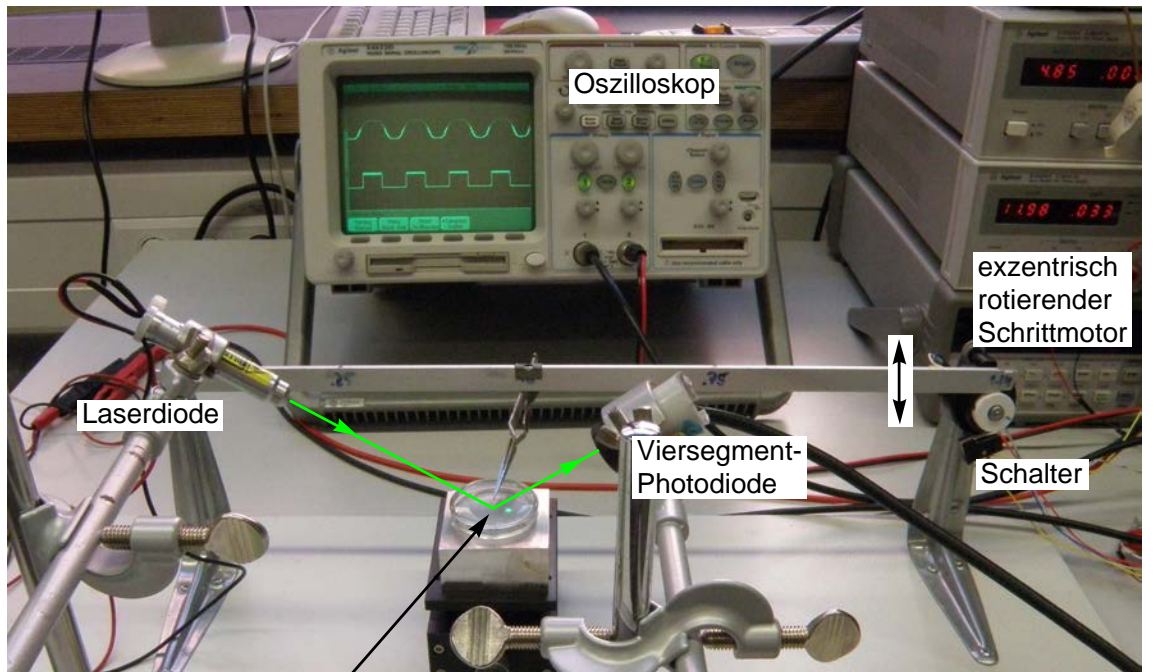
Diese Werte, im Mittel also

$$\underline{D_t = (2,40 \pm 0,12 \pm 0,16) \text{ N/m}},$$

stimmen untereinander sehr gut überein, wie auch mit dem eingangs genannten Wert von  $(2,1 \pm 0,2 \pm 0,2) \text{ N/m}$ , welcher in [83] mit der beschriebenen „Capillary Adhesion Technique“ bestimmt wurde. Beide Methoden liefern also gleiche Ergebnisse, die hier vorgestellte überzeugt dabei durch die Möglichkeit, in viel kürzerer Zeit eine große Anzahl Einzelmessungen zu erhalten. Die Trichomfederkonstante erwies sich dabei unter Zug- und Druckbelastung als identisch – die Kraft-Abstands-Kurve hatte stets nur eine Steigung. Sie entspricht der einer sehr weichen Feder, die als Vorbild zur Gestaltung von Filamenten bionischer lufthaltender Oberflächen dienen kann – ideal, um sich einer schwankenden Luft-Wasser-Grenzfläche anzupassen, ohne dass die Trichomspitzen den Wasserkontakt verlieren würden, was Luftverlust durch Blasenbildung fördern würde, oder dass diese zu weit ins Wasser eintauchen, was im Anwendungsfall die Reibung erhöhen würde.

### 5.4.2 Dämpfungskonstante der Trichome

Wie schnell die Filamente einer lufthaltenden Oberfläche und damit, stetiger Wasserkontakt ihrer Spitzen vorausgesetzt, auch die Luft-Wasser-Grenzfläche nach einer Stoßbelastung wieder in ihre Ausgangslage zurückkehren, verrät ihre Dämpfungskonstante. Die der Trichome von *Salvinia molesta* wurde im Folgenden mit Hilfe einer Apparatur bestimmt, die im Rahmen einer betreuten Diplomarbeit [112] aufgebaut worden war. Das Messprinzip ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Ein einzelnes Trichom wurde dabei mit seiner hydrophilen Spitze nach unten auf eine Wasseroberfläche aufgesetzt und periodisch auf und ab bewegt. Nicht zu große Amplituden vorausgesetzt, blieb der sich bildende Wassermeniskus an der hydrophilen Trichomspitze haften und bewegte sich ebenfalls periodisch auf und abwärts, jedoch mit einer gewissen Phasenverschiebung zur Bewegung des Trichoms. Die Auslenkung des Meniskus wurde dabei mit einem Oszilloskop zeitabhängig aufgenommen, indem ein Laserstrahl derart auf den Meniskus gerichtet war, dass der reflektierte Strahl eine laterale Hin- und Herbewegung vollführte, welche mit einer Photodiode in ein Spannungssignal umgewandelt wurde, siehe Abbildung 5.14 rechts unten, Spannungsverlauf „Photodiode“. Zeitgleich wurde die Auslenkung des Trichoms mit dem Oszilloskop wie folgt erfasst (Spannungsverlauf „Schalter“): Die periodische Auf- und Abbewegung des Trichoms wurde



**Abbildung 5.14:** Versuchsaufbau zur Bestimmung der Dämpfungskonstante der Trichome von *Salvinia molesta*. Ein Trichom, mit der hydrophilen Spitze nach unten auf eine Wasseroberfläche aufgesetzt, wurde mit Hilfe eines exzentrisch rotierenden Motors in eine periodische Auf- und Abbewegung versetzt. Diese anregende Schwingung wurde mittels eines am Motor angebrachten Schalters als Spannungsverlauf (rechts unten; „Schalter“) auf einem Oszilloskop angezeigt. An der hydrophilen Trichomspitze bildete sich ein Wassermeniskus aus, der der Bewegung folgte. Seine Schwingung wurde mit einem Laser und einer Photodiode verfolgt und zeitgleich am Oszilloskop angezeigt („Photodiode“). Zwischen beiden Kurven wurde die Phasenverschiebung ermittelt. Aus ihrem Verlauf als Funktion der Kreisfrequenz der anregenden Schwingung ergab sich wie im Text beschrieben die Dämpfungskonstante des Trichoms, siehe auch Abbildung 5.15.

realisiert, indem dieses mit Hilfe einer Umkehrpinzette an einer einseitig beweglich eingespannten Metallschiene befestigt wurde. Am anderen Ende sorgte ein exzentrisch rotierender Schrittmotor für die periodische Auf- und Abbewegung dieser. Pro Periode schaltete der rotierende Motor einen Schalter an und wieder aus, welcher einen einfachen Stromkreis öffnete und schloss, dessen Rechteck-Spannungssignal mit dem Oszilloskop verfolgt wurde. Die Stelle im Rechtecksignal, die der höchsten Lage des Trichoms entsprach, war vorher zu bestimmen. Dann konnte aus beiden Oszilloskopkurven die Phasenverschiebung  $\phi$  zwischen der das Trichom anregenden Schwingung

#### 5.4 Elastizität und Dämpfungsverhalten der Trichome

und der Schwingung des Meniskus bestimmt werden. Ein statistischer Fehler auf  $\phi$  ergab sich dabei durch eine geschätzte Ableseungenauigkeit von 10 % auf die Maximalposition des Sinussignals der Meniskusbewegung sowie von 5 % auf die Maximalposition des Rechtecksignals der Trichombewegung. Die Phasenverschiebung  $\phi$  wurde nun in Abhängigkeit von der Anregungskreisfrequenz  $\omega$  der Schwingung des Trichoms bestimmt, wobei diese einen statistischen Fehler erhielt aufgrund der Ableseungenauigkeit der Periodendauer des Sinussignals von 5 %. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.15 (a) dargestellt.

Bei der Bewegung handelte es sich um eine erzwungene Schwingung des gekoppelten Feder-Systems Wasser-Trichom, für die im stationären Fall für die ermittelte Phasenverschiebung  $\phi$  als Funktion der Anregungskreisfrequenz  $\omega$  gilt [113]:

$$\phi = \arctan \left( -\frac{2\gamma_{wt}\omega}{\omega_{0,wt}^2 - \omega^2} \right)$$

Dabei ist  $\omega_{0,wt}$  die Eigenfrequenz des gekoppelten Schwingungssystems und  $\gamma_{wt}$  seine Dämpfungskonstante, beide unbekannt. Ein Fit dieser Funktion an die Messwerte, durchgeführt mit dem Programm gnuplot, lieferte

$$\gamma_{wt} = (7,85 \pm 0,95) \text{ s}^{-1}$$

$$\omega_{0,wt} = (33,81 \pm 0,66) \text{ s}^{-1}$$

Das Experiment wurde nun wiederholt, wobei anstelle eines elastischen Trichoms ein starres Filament der in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten biomimetischen *Salvinia*-Effekt-Oberflächen (Feld aus an den Spitzen abgerundeten Epoxidharznadeln, 3 mm hoch und mit einem Durchmesser von 220  $\mu\text{m}$ ), funktionalisiert nach Abschnitt 4.3, verwendet wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.15 (b) dargestellt und lieferte entsprechend die Eigenfrequenz  $\omega_{0,w}$  des Wassermeniskus sowie seine Dämpfungskonstante  $\gamma_w$ :

$$\gamma_w = (4,35 \pm 0,67) \text{ s}^{-1}$$

$$\omega_{0,w} = (30,94 \pm 0,50) \text{ s}^{-1}$$

Die Dämpfungskonstante des *Salvinia-molesta*-Trichoms ist dann

$$\gamma_t = \gamma_{wt} - \gamma_w = (3,5 \pm 1,2) \text{ s}^{-1}.$$

Das Experiment wurde mit jeweils 20 Trichomen und 20 künstlichen Filamenten durchgeführt. Die sich ergebenden Dämpfungskonstanten waren im Mittel

$$\gamma_{wt} = (7,92 \pm 0,18 \pm 0,78) \text{ s}^{-1}$$

und

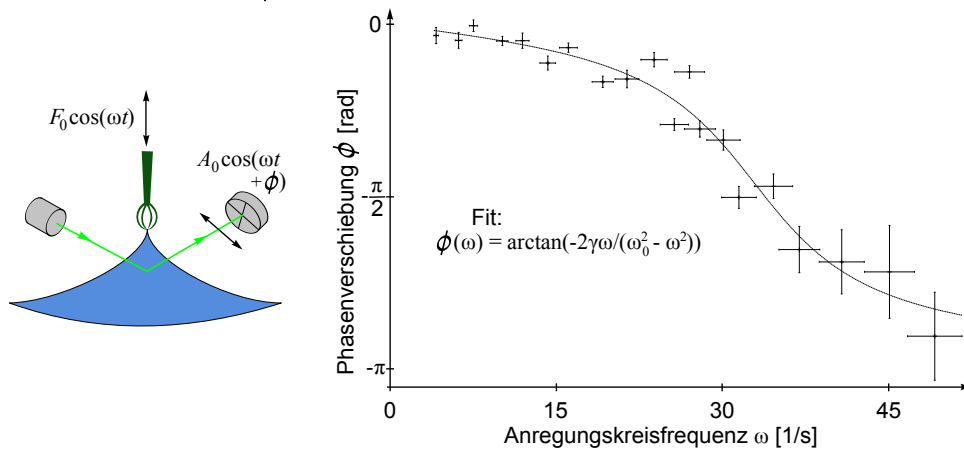
$$\gamma_w = (4,36 \pm 0,06 \pm 0,52) \text{ s}^{-1},$$

mit statistischem und systematischem Fehler. Ihre Verteilungsfunktion ist in Abbildung 5.15 (c) dargestellt. Für die mittlere Trichomdämpfungskonstante folgte daraus ein Wert von

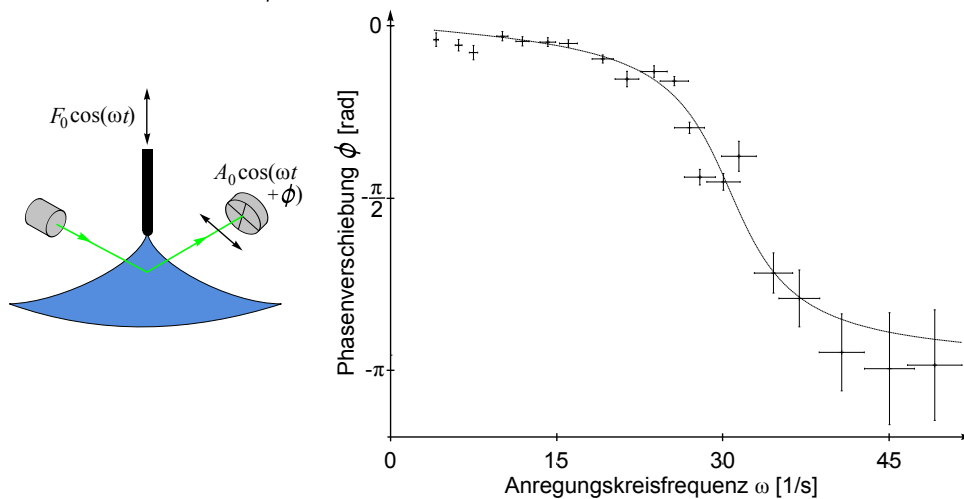
$$\underline{\gamma_t = (3,6 \pm 0,2 \pm 0,9) \text{ s}^{-1}},$$

5 Das biologische Vorbild *Salvinia molesta*

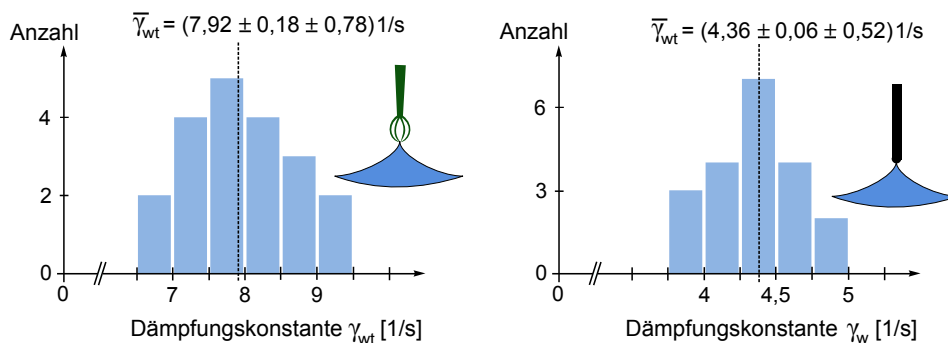
(a) Phasenverschiebung  $\phi$  bei einem System Trichom - Wasser



(b) Phasenverschiebung  $\phi$  bei einem System Starre Nadel - Wasser



(c) Verteilungsfunktion der resultierenden Dämpfungskonstanten  $\gamma$  beider Systeme



**Abbildung 5.15:** Bestimmung der Dämpfungskonstante der Trichome von *Salvinia molesta*. Aus dem in Abbildung 5.14 beschriebenen Versuchsaufbau ergab sich die Phasenverschiebung zwischen der anregenden Schwingung und der des gekoppelten Systems Trichom-Wasser (a). Ein Fit der theoretisch zu erwartenden Abhängigkeit führte auf die Dämpfungskonstante  $\gamma_{wt}$  des gekoppelten Systems. Wurde das Experiment mit einem starren, künstlichen Filament wiederholt (b), so konnte die Dämpfungskonstante  $\gamma_w$  des Wassers bestimmt werden. Die Verteilungsfunktion beider Dämpfungskonstanten aus jeweils 20 Einzelmessungen ist in (c) gezeigt. Die Differenz der Mittelwerte beider Dämpfungskonstanten ergab dann diejenige des Trichoms; sie betrug  $\gamma_t = (3,6 \pm 0,2 \pm 0,9) s^{-1}$ , mit statistischem und systematischem Fehler.

mit statistischem und systematischem Fehler. Die Abklingzeit  $\tau_t = 1/\gamma_t$  der Trichome – die Zeit, nach der diese und damit beim untergetauchten Blatt, stetiger Wasserkontakt der Trichomspitzen vorausgesetzt, auch die Luft-Wasser-Grenzfläche nach einer Stoßbelastung wieder bis auf 1/e ihrer Auslenkung in die Ursprungslage zurückgekehrt sind – ist damit

$$\tau_t = (0,278 \pm 0,015 \pm 0,070) \text{ s.}$$

Es bleibt noch zu zeigen, worum es sich bei der beobachteten Resonanz handelte. Wie sich zeigte, war dies die Eigenfrequenz, mit der das an der hydrophilen Spitze des Filaments haftende Zelt aus Wasser nach dem Loslassen zurückschwang. Wurde das Filament nämlich so weit nach oben bewegt, dass der Meniskus abbriss, war das Photodiodensignal eine in ihrer Amplitude zeitlich abnehmende Schwingung mit Periodendauer von etwa 200 ms, entsprechend einer Kreisfrequenz von etwa  $30 \text{ s}^{-1}$ . Dies ist fast exakt der Wert für  $\omega_{0,w}$ .

### 5.4.3 Zusammenfassung

Dieser Abschnitt befasste sich mit der Messung von elastischen und Dämpfungseigenschaften der schneebesenartigen Trichome von *Salvinia molesta*. Speziell wurde eine Methode vorgestellt, die es unter Verwendung eines Rasterkraftmikroskops erlaubt, die Federkonstante der Trichome zu bestimmen. Diese Methode liefert in kürzerer Zeit eine größere Anzahl Einzelmesswerte als die beschriebene „Capillary Adhesion Technique“, wobei die Ergebnisse sehr gut übereinstimmen. Die Vermessung von 200 Trichomen führte auf einen mittleren Wert von  $D_t = (2,40 \pm 0,13 \pm 0,16) \text{ N/m}$ , mit statistischem und systematischem Fehler. Desweiteren wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, mit dem die Dämpfungskonstante der Trichome bestimmt wurde. Sie ergab sich zu  $\gamma_t = (3,6 \pm 0,2 \pm 0,9) \text{ s}^{-1}$ , gemittelt über 20 Einzelmessungen. Die erhaltenen Messwerte können als Richtwerte für Filamente bionischer lufthaltender Oberflächen dienen. Im Einsatz etwa als reibungsreduzierende Schiffsrumpfbeschichtung wird es wichtig sein, einer dynamischen Luft-Wasser-Grenzfläche optimal folgen zu können, ohne dass die Filamentspitzen den Wasserkontakt verlieren und es dadurch zu Luftverlust durch Blasenbildung kommt, oder dass diese zu weit ins Wasser eintauchen und die Reibung erhöhen. Hier spielt die Federkonstante die entscheidende Rolle; die Dämpfungskonstante ist entscheidend dafür, wie schnell die Filamente und damit, stetiger Wasserkontakt ihrer Spitzen vorausgesetzt, auch die Luft-Wasser-Grenzfläche nach einer Stoßbelastung wieder in ihre Ausgangslage zurückkehren. Bei den Schwimmblättern von *Salvinia molesta* ist dies nach nur  $\tau_t = (0,278 \pm 0,015 \pm 0,070) \text{ s}$  der Fall. Es wurden nun eine Vielzahl von Aspekten untersucht, die die Schwimmblätter von *Salvinia molesta* zu ihrer außergewöhnlich stabilen Lufthaltung befähigen und daher für eine biomimetische Applikation höchst relevant sind. Sie werden im folgenden Abschnitt nochmals zusammengefasst.

## 5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Schwimmblätter von *Salvinia molesta* untersucht, welche aufgrund ihrer sehr hohen Luftschichtstabilität unter Wasser ein sehr gutes Vorbild für künstliche lufthaltende Oberflächen darstellen, wie in den Kapiteln 4 und 6 umgesetzt. Dabei wurden die wichtigsten Eigenschaften, die für die stabile Lufthaltung verantwortlich sind, aufgeklärt, mit mehrheitlich neu entwickelten Messmethoden quantitativ erfasst und stehen nun im Sinne einer biomimetischen Applikation zur Verfügung. Alle hier zusammengefassten Messwerte sind Mittelwerte, deren statistische und systematische Fehler in den entsprechenden Abschnitten zu finden sind.

## 5 Das biologische Vorbild *Salvinia molesta*

Zunächst wurde das Wachstum der komplex geformten, schneebesenartigen Trichome der Schimmelblätter mit ihrer heterogenen Chemie entschlüsselt – noch vor Öffnung der Blätter wird in einem zweistufigen Prozess die superhydrophobe Wachsbeschichtung der sich entwickelnden Schneebesen abgeschlossen, was an den zunächst noch lebenden Trichom-Endzellen ausbleibt. Zeitgleich sterben diese ab und falten sich ein.

Hydrophile Chemie und die Strukturierung durch Faltung der Endzellen sorgen für eine hohe Wasseradhäsionskraft der Trichomspitzen und pinnen die Luft-Wasser-Grenzfläche beim untergetauchten Blatt im Sinne des *Salvinia*-Effekts. Der mikroskopische statische Wasserkontaktwinkel der Endzellen ergab sich zu  $42^\circ$ , bzw.  $38^\circ$ , erhalten durch zwei gänzlich verschiedenen Methoden. Die zugängliche Fläche der Endzellen pro Trichom, vergrößert um einen Faktor 4,8 durch ihre Strukturierung, war  $7700 \mu\text{m}^2$ . Hydrophile Chemie und Oberflächenstrukturierung resultieren in einer erhöhten Wasseradhäsionskraft der Trichomspitzen von  $19,5 \mu\text{N}$ , was zum Stand dieser Arbeit als Ursache für den *Salvinia*-Effekt galt. Dass hierbei die entscheidende Komponente nicht beachtet wurde, zeigte sich in einer etwa 100-fach höheren Luftschichtstabilität der Blätter, als auf Grundlage der Wasseradhäsionskraft theoretisch erwartet wurde. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass die eingeschlossene dünne Luftschicht als steife Luftfeder die Luft-Wasser-Grenzfläche zu etwa 99 % selbst stabilisiert. Dies führt zu einer neuen Strategie beim Design biomimetischer, stabil lufthaltender Oberflächen mit nun verstandenem *Salvinia*-Effekt: Hochwasseradhäsive Pinningstellen *und* eine möglichst dünne Luftschicht als steife Luftfeder.

Dafür ist es natürlich unabdingbar, dass die Luft eingeschlossen bleibt, was bei *Salvinia molesta* durch eine perfekte Randversiegelung erreicht wird. Durch den speziellen Aufbau der Blattränder erwies sich die randnahe Luft-Wasser-Grenzfläche als sehr stabil gegen Störungen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine zum Rand hin abnehmende Fläche der einzelnen hydrophilen Pinningstellen auf eine stark ansteigende Trichomzahl verteilt wird, was die Luft-Wasser-Grenzfläche dort effektiv pinnt. Eine sinkende Länge und steigende Neigung der Trichome zum Rand hin führen die Grenzfläche kontinuierlich zu einem Ring hochadhäsiver hydrophiler Zellen als Abschluss. All dies wurde quantitativ erfasst und kann nun als Vorbild für die Gestaltung von Wänden bei künstlichen lufthaltenden Oberflächen dienen, welche sich als unabdingbar erweisen werden, aber bislang Schwachstellen bei Störungen waren.

Schlussendlich wurden auch die elastomechanischen Eigenschaften der Trichome von *Salvinia molesta* untersucht, die ihrerseits zur Luftschichtstabilität beitragen, indem sie den Trichomspitzen erlauben, einer unter Störung bewegten Luft-Wasser-Grenzfläche optimal zu folgen. Dies ist insbesondere bei künstlichen lufthaltenden Oberflächen im Hinblick auf eine reibungsreduzierende Anwendung wichtig, um einen frühzeitigen Wasserkontaktverlust der Filamentspitzen zu vermeiden, was zu Luftverlust durch Blasenbildung führen würde, als auch ein zu tiefes Eintauchen der Filamente ins Wasser und damit erhöhte Reibung. Um der Grenzfläche optimal zu folgen, sind die Trichome des natürlichen Vorbilds weiche Federn mit einer gemessenen Federkonstante von  $2,40 \text{ N/m}$ . Auch wurde ihre Dämpfungskonstante zu  $3,6 \text{ s}^{-1}$  bestimmt, was zu einer Relaxation der Grenzfläche nach Stoßbelastung binnen etwa einer Drittel Sekunde führt. Diese Werte können als Vorbild dienen bei der Gestaltung elastischer Filamente bionischer lufthaltender Oberflächen.

Im nächsten Kapitel dieser Arbeit werden die hergestellten bionischen lufthaltenden Oberflächen auf die Stabilität ihrer Luftschicht sowie deren Reibungsreduktion untersucht und weiter optimiert.



# 6 Biomimetische Systeme – Untersuchung der Stabilität ihres Luftfilms und der Reibungsreduktion

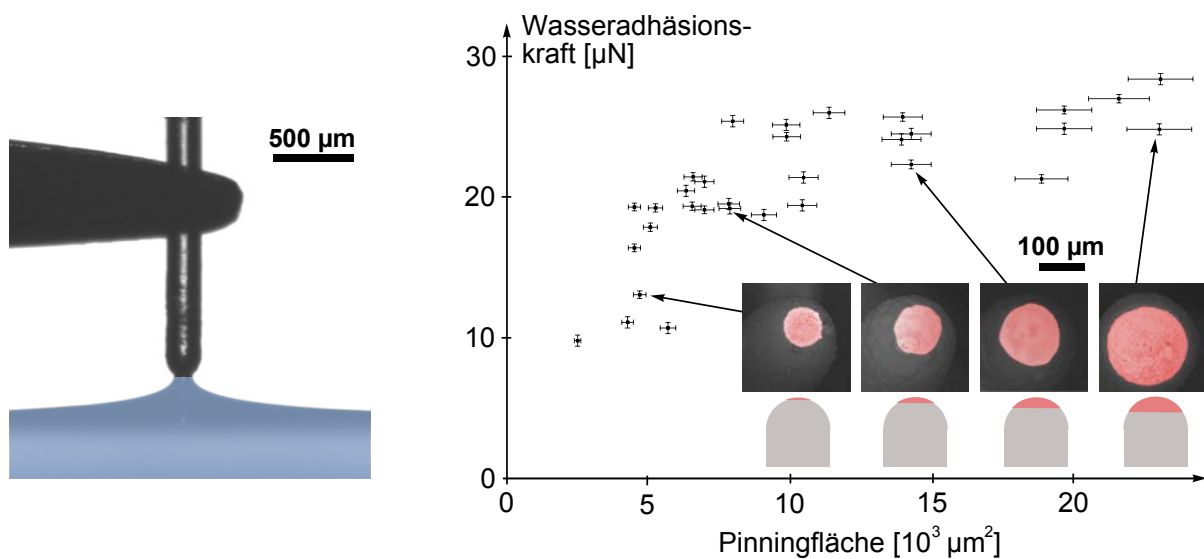
In diesem Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse vorgestellt, die an den beschriebenen biomimetischen lufthaltenden Oberflächen erzielt wurden. Im Fokus lag dabei einerseits die Stabilität ihres Luftfilms – Abschnitt 6.1 befasst sich hierbei mit der Stabilität des Luftfilms gegen Unterdruckstörungen, für welche die hydrophilen Pinningstellen sowie der Luftfeder-Effekt verantwortlich sind, und Abschnitt 6.2 mit der Überdruckstabilität des Luftfilms, für welche (neben dem Luftfeder-Effekt) eine geeignete Geometrie der Filamente und ihrer Berandungen entscheidend ist. Zum anderen wurde in Abschnitt 6.3 die Reibungsreduktion der hergestellten lufthaltenden Oberflächen gemessen. Abschnitt 6.4 gibt eine Zusammenfassung.

## 6.1 Unterdruckstabilität des Luftfilms. Pinning durch die hydrophile Nadelspitze und Luftfeder-Effekt

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Optimierung der Stabilität der Luftschicht künstlicher unter Wasser lufthaltender Oberflächen gegen Störungen, die die Luft-Wasser-Grenzfläche nach außen ziehen und zu Luftverlust führen würden. Dies wird durch Anlegen eines steigenden Unterdrucks simuliert. Die Stabilität kann nach dem natürlichen Vorbild *Salvinia molesta* deutlich erhöht werden unter Nutzung des Salvinia-Effekts, der Kombination aus hydrophilen Pinningstellen mit möglichst großer Wasseradhäsionskraft und einer möglichst dünnen Luftschicht als stabilisierende steife Luftfeder. Abschnitt 6.1.1 untersucht den quantitativen Zusammenhang zwischen der Fläche der hydrophilen Pinningstellen und ihrer Wasseradhäsionskraft und stellt fest, dass es hierbei eine optimal große Pinningfläche gibt. In Abschnitt 6.1.2 wird der Luftfeder-Effekt quantitativ erforscht und eine Abhängigkeit der Unterdruckstabilität des Luftfilms von seiner Dicke hergeleitet – interessant für ein anwendungsangepasstes Design. Abschnitt 6.1.3 fasst zusammen.

### 6.1.1 Pinning. Einfluss der Fläche der hydrophilen Pinningstellen auf ihre Wasseradhäsionskraft

In diesem Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen der Fläche der hydrophilen Pinningstellen der Filamente von Salvinia-Effekt-Oberflächen und deren Wasseradhäsionskraft untersucht. Es wurden dazu Filamente der in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Oberflächen (Feld aus abgerundeten Epoxidharznadeln, 3 mm hoch und mit einem Durchmesser von 220  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Die hier beschriebenen Messdaten entstammen teilweise einer betreuten Bachelorarbeit [108], ergänzt um eigene Messungen. Die Epoxidharznadeln wurden zunächst mit der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Teflon-HMFS-Beschichtung superhydrophobiert – eine hohe Wasserstabilität der superhydrophoben Beschichtung war hier unnötig –, dann ihre Spitzen mit der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Methode mit Poly(2-Vinylpyridin) hydrophiliert. Ihr Wasserkontaktwinkel



**Abbildung 6.1:** Abhängigkeit der Wasseradhäsionskraft von der hydrophilen Pinningfläche der Filamente von künstlichen Salvinia-Effekt-Oberflächen. Hierzu wurden die Filamente der in dieser Arbeit entwickelten Oberflächen mit verschiedenen großen Pinningflächen versehen und mit der „Capillary Adhesion Technique“ auf deren Wasseradhäsionskraft untersucht (links). Diese stieg mit zunehmender Fläche zunächst stark an auf etwa  $20 \mu\text{N}$  bei  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , um ab diesem Wert nur noch schwach auf  $25 \mu\text{N}$  bei fast vollständig hydrophiler Beschichtung der halbkugelförmigen Filamentspitze anzuzunehmen. Für das Design künstlicher Salvinia-Effekt-Oberflächen bedeutet dies, dass im Sinne möglichst großer Wasseradhäsionskräfte ein gewisser Wert nicht unterschritten werden sollte, es sich aber auch nicht lohnt, diesen zu überschreiten – im Hinblick auf eine Anwendung im Bereich der Reibungsreduktion wäre ein zu großer Wert gar schädlich.

war dann  $(20,11 \pm 0,23 \pm 0,05)^\circ$ . Um verschieden große hydrophile Pinningstellen zu erzeugen, wurde die 3%-ige Polymerlösung inhomogen auf Glasflächen aufgerakelt, wobei durch kurzes Aufsetzen ihrer Spitze auf dickere Bereiche großflächige Pinningstellen erzeugt wurden und entsprechend kleinflächige durch kurzes Aufsetzen auf dünnere Schichten. Die Interferenzfarben der Polymerlösungsschicht erlaubte dabei eine Abschätzung ihrer Schichtdicke. Um die Fläche der hydrophilen Stellen der Nadeln zu vermessen, wurden diese nach der Präparation mit einem Rasterelektronenmikroskop abgebildet. Zur Erhöhung des Kontrasts zwischen hydrophilem und superhydrophobem Bereich wurden die Nadeln zuvor einige Minuten über ein mit Iod gefülltes Gefäß gehalten. Iodteilchen aus dem durch Sublimation entstehenden Dampf lagerten sich dabei selektiv an dem hydrophilen Polymer an und erhöhten das Rückstreuesignal im Rasterelektronenmikroskop aufgrund ihrer hohen Ordnungszahl, siehe Abschnitt 3.1.5. Die geringe Iodmenge hatte keinen Einfluss auf die Hydrophilie des Poly(2-Vinylpyridin) [108]. Bei der Messung der Fläche der hydrophilen Stellen auf den Rasterelektronenmikroskopbildern wurde ein relativer Fehler von 5% angenommen. Die Nadeln wurden nun mit der in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten „Capillary Adhesion Technique“ auf die Wasseradhäsionskraft ihrer Spitze untersucht, siehe Abbildung 6.1. Die Abbildung zeigt auch eine Auftragung der Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Pinningstellen gegen ihre Fläche; sämtliche Messwerte sind in Tabelle 7.6 im Anhang zu finden.

Man erkennt, dass die Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Pinningstellen mit zunehmender Fläche zunächst stark ansteigt auf einen Wert von etwa  $20 \mu\text{N}$  bei einer Pinningfläche von etwa  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Ab diesem Wert ist nur noch ein schwacher ungefähr linearer Anstieg mit weiter zunehmender Fläche zu verzeichnen auf einen Wert von etwa  $25 \mu\text{N}$  bei fast vollständig

hydrophiler Beschichtung der Nadelkappe. Ein linearer Anstieg der Wasseradhäsionskraft mit der Pinningfläche war zu erwarten – bei sehr kleinen Pinningflächen dominiert dagegen vermutlich der Einfluss der Randlinie die Form des Meniskus und damit die Wasseradhäsionskraft und erklärt den annähernd wurzelförmigen Abfall auf Null bei Näherung der Pinningfläche an Null (Kraft  $\propto$  Randlinienlänge  $\propto$  Wurzel der Pinningfläche).

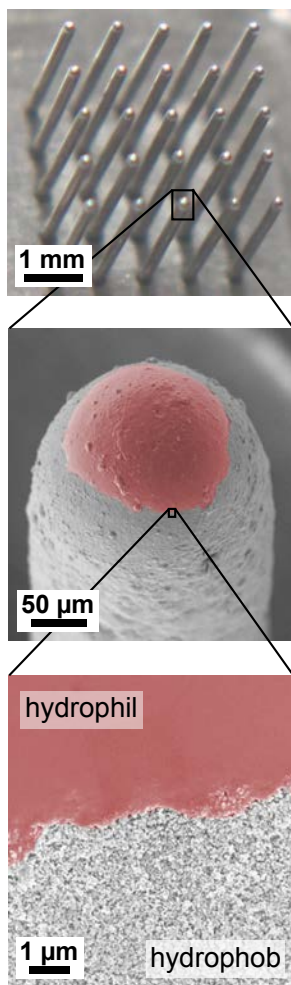
Die erzielten Ergebnisse sind relevant für ein optimiertes Design künstlicher *Salvinia*-Effekt-Oberflächen. Sie zeigen, dass eine bestimmte Größe der hydrophilen Pinningfläche – bei der untersuchten Filamentgeometrie  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  – erreicht werden sollte, um eine möglichst große Wasseradhäsionskraft zu erzielen und die Luft-Wasser-Grenzfläche der untergetauchten Oberflächen bestmöglichst zu stabilisieren. Größerflächige Pinningstellen als diese bewirken dagegen kaum eine weitere Erhöhung der Wasseradhäsionskraft und lohnen daher nicht – im Hinblick auf eine Anwendung im Bereich der Reibungsreduktion wären diese sogar schädlich.

### 6.1.2 Quantifizierung des Luftfeder-Effekts

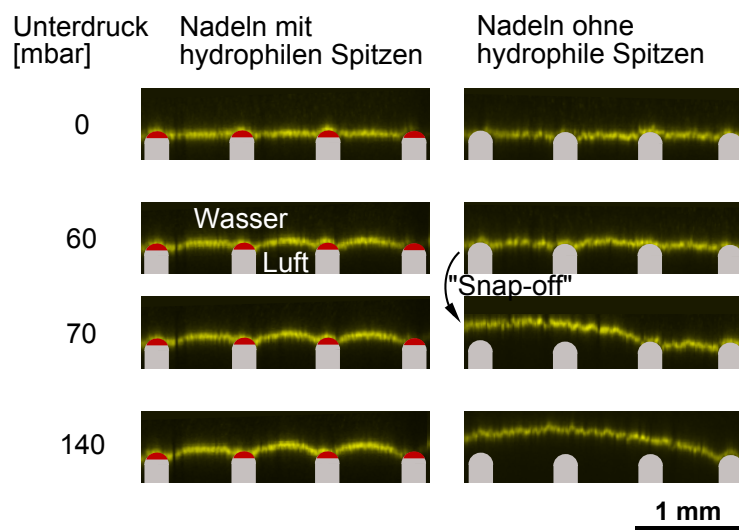
Dass das Festhalten der Luft-Wasser-Grenzfläche durch hydrophile Pinningstellen eine Voraussetzung für eine stabile Luftschrift unter Wasser ist, aber letztendlich nur einen kleinen Teil zur Gesamtstabilität beiträgt, wurde in Abschnitt 5.2.4 an den Blättern von *Salvinia molesta* entdeckt. Die weitaus gewichtigere Komponente des *Salvinia*-Effekts ist der Luftfeder-Effekt: Die (möglichst dünne) eingeschlossene Luftschrift, deren Ausdehnung Kraft verlangt, wirkt selbst als steife Feder einer Bewegung der Luft-Wasser-Grenzfläche entgegen und stabilisiert diese. In diesem Abschnitt wird der Luftfeder-Effekt quantifiziert, indem künstliche lufthaltende Oberflächen mit unterschiedlichen Filamenthöhen, und damit Luftschriftsticken, erstellt und auf ihre Unterdruckstabilität hin untersucht werden. Die Versuchsoberflächen waren dabei die in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Masterstrukturen aus Stahl, bestehend aus einem berandeten Feld aus  $5 \times 5$  Nadeln von 3 mm Höhe und 220  $\mu\text{m}$  Durchmesser mit halbkugelförmigen Spitzen. Superhydrophob funktionalisiert wurden sie durch die in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Teflon-HMFS-Beschichtung, dann ihre Spitzen mit der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Methode mit Poly(2-Vinylpyridin) hydrophiliert, ganz gleich wie die im vorigen Abschnitt auf ihre Wasseradhäsionskraft untersuchten Filamente gleicher Geometrie (siehe Abbildung 6.2 (a)). Die Nadelhöhe wurde dabei variiert, indem die Oberflächen verschieden hoch mit fein zermörsertem Sand aufgefüllt wurden, und seine Zwischenräume mit Wasser gefüllt wurden. Durch Ungenauigkeiten beim Abwiegen der benötigten Sandmenge sowie Abmessen des benötigten Wasservolumens, um eine bestimmte Nadelhöhe zu simulieren, hatte die Nadelhöhe einen systematischen Fehler von 80  $\mu\text{m}$ . Auf diese Weise erhielt man Oberflächenstrukturen mit 1 mm, 2 mm und 3 mm Nadelhöhe.

Diese wurden wie in Abschnitt 5.2.4 die Blättern von *Salvinia molesta* unter Wasser einem steigenden Unterdruck ausgesetzt. Ein solcher führt zu einer Ausdehnung der eingeschlossene Luft und zu einer steigenden Wölbung der Luft-Wasser-Grenzfläche zwischen den Nadelspitzen nach außen. Sobald die Wölbung einen bestimmten Wert übersteigt, welcher einer Zugkraft des Wassers gleich der Wasseradhäsionskraft der Spitzen entspricht, verliert die entsprechende Nadelspitze den Wasserkontakt, was als „Snap-off“ bezeichnet wird. Diesen Vorgang zeigt Abbildung 6.2 (b) anhand von Schnittbildern durch die Luft-Wasser-Grenzfläche einer untergetauchten Struktur mit 1 mm hohen Nadeln bei steigendem Unterdruck, gewonnen durch Abbildung mit einem Laserkonfokalmikroskop nach der in Abschnitt 5.2.4 beschriebenen Technik. Ausgestattet mit hydrophilen Spitzen, geschah dies bei einem Unterdruck von  $(153 \pm 4 \pm 3)$  mbar, mit statistischem und systematischem Fehler gemittelt über 10 Messungen. Der systematische Fehler resultierte aus der Schwankung der Anzeige des Druckmessgeräts von etwa 2%. Zum Vergleich wurden identische Proben untersucht, die keine hydrophilen Nadelspitzen aufwiesen – hier ge-

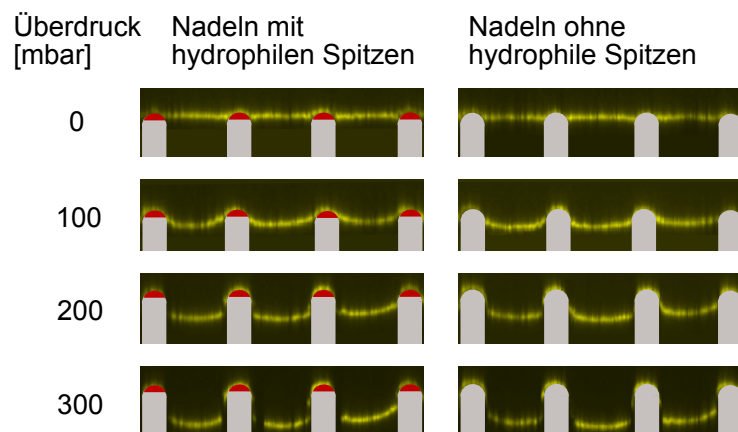
**a) Biomimetische Salvinia-Effekt-Oberfläche**



**(b) Unterdruckstabilität (Nadelhöhe 1 mm)**



**(c) Überdruckstabilität (Nadelhöhe 1 mm)**

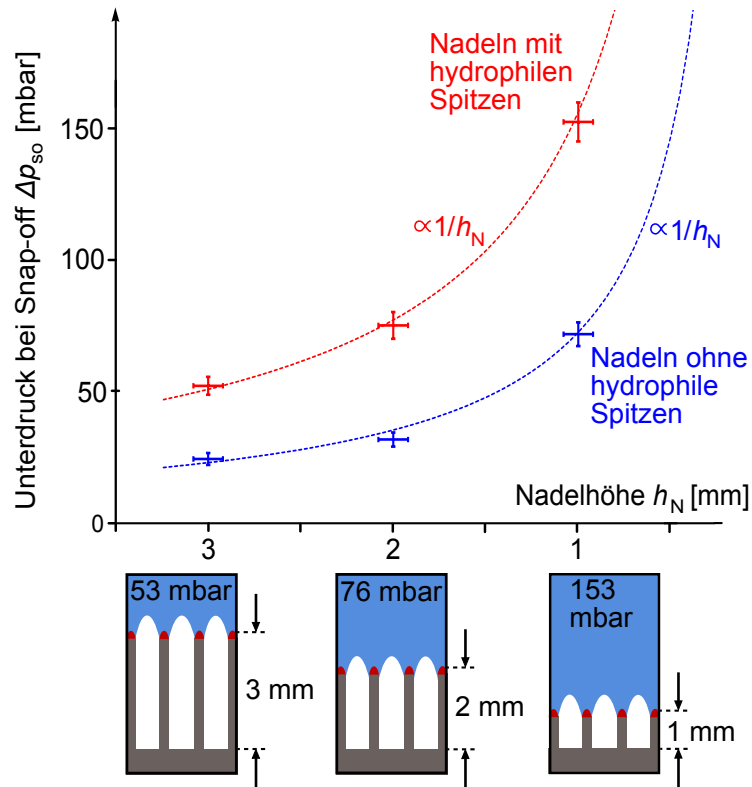


**Abbildung 6.2:** Druckstabilität des Luftfilms biomimetischer lufthaltender Oberflächen mit und ohne Pinningstellen. Die untersuchten Oberflächen bestanden aus einem Feld aus  $5 \times 5$  Nadeln mit halbkugelförmigen Spitzen, superhydrophob und an den Spitzen hydrophil funktionalisiert wie im Text beschrieben (a). Einem steigenden Unterdruck ausgesetzt, siehe Konfokalmikroskopbilder (b) an Strukturen mit 1 mm Nadelhöhe, wölbte sich die Luft-Wasser-Grenzfläche nach außen und war bis etwa 150 mbar stabil (links). Bei einerer komplett hydrophoben Vergleichsstruktur verlor die erste Nadel dagegen schon bei etwa 70 mbar den Wasserkontakt („Snap-off“) – die hydrophilen Pinningstellen erhöhten die Unterdruckstabilität um das Doppelte. Die Überdruckstabilität wurde nicht verändert (c).

schah der erste Snap-off im Mittel schon bei  $(72,8 \pm 3,0 \pm 1,5)$  mbar Unterdruck. Derartige hydrophilen Pinningstellen machten dieses System also um einen Faktor  $(2,10 \pm 0,10 \pm 0,06)$  stabiler gegen Unterdruckstörungen – ohne einen Einfluss auf die Überdruckstabilität zu haben, was noch zu untersuchen ausstand (siehe Abbildung 6.2 (c)).

Der Unterdruckwert, bis zu dem die Luftschicht der untersuchten Oberflächen stabil war, nahm erwartungsgemäß mit steigender Nadelhöhe ab, da die mit ihr steigende Luftschichtdicke

**Abbildung 6.3:** Luftfeder-Effekt bei biomimetischen Oberflächen verschiedener Filamenthöhen. Wurde die Nadelhöhe der in Abbildung 6.2 gezeigten biomimetischen Salvinia-Effekt-Oberflächen variiert, konnte eine drastische Erhöhung der Unterdruckstabilität mit sinkender Luftschichtdicke festgestellt werden gemäß der Vorstellung, dass diese dann umso steifere Luftfedern darstellen (Luftfeder-Effekt, siehe Text). Es konnte eine Formel hergeleitet werden, nach der die Abhängigkeit umgekehrt proportional zur Nadelhöhe bzw. Luftschichtdicke ist – ein Fit zeigte sehr gute Übereinstimmung. Vergleichsstrukturen mit komplett hydrophoben Nadeln zeigten die gleiche Abhängigkeit, mit einer stets um etwa die Hälfte schlechteren Unterdruckstabilität.



wie eingangs beschrieben eine desto weichere Feder darstellte: Bei 2 mm Nadelhöhe geschah der erste Snap-off bei  $(76, 1 \pm 3, 5 \pm 1, 5)$  mbar Unterdruck bei den Salvinia-Effekt-Oberflächen und bei  $(33, 2 \pm 2, 0 \pm 0, 7)$  mbar bei den Oberflächen ohne hydrophile Nadelspitzen. Die Werte für die Strukturen mit 3 mm hohen Nadeln waren  $(53, 4 \pm 2, 3 \pm 1, 1)$  mbar und  $(25, 9 \pm 1, 7 \pm 0, 5)$  mbar. Die Erhöhung der Unterdruckstabilität durch die hydrophilen Pinningstellen betrug also  $(2, 29 \pm 0, 17 \pm 0, 07)$  und  $(2, 06 \pm 0, 16 \pm 0, 06)$  bei 2 mm bzw. 3 mm hohen Nadeln. Ein Ergebnis dieser Messreihe ist, dass die Erhöhung der Unterdruckstabilität dieser Systeme durch Ausstattung mit hydrophilen Spitzen wie beschrieben um einen Faktor von ungefähr 2 verbessert werden konnte, unabhängig von ihrer Nadelhöhe.

Das eigentliche Ziel der Messreihe war jedoch, den Luftfeder-Effekt zu quantifizieren. Ausgehend vom Boyle'schen Gesetz,  $p \cdot V = \text{const.}$ , für das eingeschlossene Luftvolumen ohne angelegten Unterdruck einerseits und mit angelegtem Unterdruck unmittelbar vor dem ersten Snap-off andererseits, ergibt sich

$$p_0 V_0 = (p_0 - \Delta p_{so} + \Delta p_w) (V_0 + \Delta V).$$

Dabei bezeichnet  $p_0$  den in der Luftschicht herrschenden Druck ohne einen äußeren Unterdruck und  $V_0$  ihr Volumen.  $\Delta p_{so}$  ist der von außen angelegte Unterdruck wie oben gemessen, der zum ersten Snap-off führt. Um diesen ist der Innendruck der Luftschicht kurz vor dem Snap-off reduziert, jedoch um  $\Delta p_w$  erhöht – dies ist der Wert, um den die zwischen den Nadelspitzen gewölbte Luft-Wasser-Grenzfläche aufgrund ihrer Grenzflächenspannung den Innendruck erhöht.  $\Delta V$  bezeichnet die Erhöhung des Luftvolumens aufgrund dieser Wölbung. Dies führt, mit  $V_0 = A \cdot h_N$  (Grundfläche  $A$  der Nadelstruktur, Nadelhöhe  $h_N$ ), zu

$$\Delta p_{so} = p_0 \left( \frac{\Delta V}{A \cdot h_N + \Delta V} \right) + \Delta p_w$$

für den Unterdruckwert, der zum ersten Snap-off führt. Dabei ist  $\Delta V$  unabhängig von der Nadelhöhe, denn der erste Snap-off geschieht stets bei gleichem Grad der Wölbung – der Grad, der einer Zugkraft des Wassers gleich der Wasseradhäsionskraft der Spitzen entspricht.  $\Delta V$  war hier stets klein gegen das eingeschlossene Luftvolumen; dies geht aus den Konfokalmikroskopbildern in Abbildung 6.2 (b) hervor. Es kann daher im Nenner vernachlässigt werden. Ebenso kann  $\Delta p_W$  in der hergeleiteten Formel vernachlässigt werden.  $\Delta p_W$  ist ja gerade gleich dem Unterdruck, bis zu dem die Nadelspitzen aufgrund ihrer Wasseradhäsionskraft gerade noch Kontakt zum Wasser halten können, wenn keine Luftfeder im Spiel ist, siehe Abschnitt 5.2.4. Der Wert ergibt sich wie dort beschrieben aus der Wasseradhäsionskraft der hydrophilen Spitzen. Verwendet man einen mittleren Wert von  $20 \mu\text{N}$  wie im vorigen Abschnitt ermittelt, so folgt für  $\Delta p_W$  ausgehend von einer Nadeldichte der untersuchten Strukturen von  $1,56 \text{ mm}^{-2}$  ein Wert von etwa  $0,3 \text{ mbar}$  – vernachlässigbar klein in obiger Formel. Demnach folgt die Abhängigkeit des Unterdrucks, bis zu dem die Strukturen ihre Luftschicht stabil halten können (d.h. bevor der erste Snap-off geschieht), einer umgekehrt proportionalen Abhängigkeit von der Filamenthöhe. Eine solche Kurve wurde in Abbildung 6.3 an die experimentell bestimmten Messwerte angefügt, einmal für die *Salvinia*-Effekt-Oberflächen und einmal für die komplett hydrophoben. Die Kurve beschreibt die gemessenen Werte sehr gut.

Damit wurde der Luftfeder-Effekt quantifiziert; die gefundene und experimentell bestätigte Formel für die mit sinkender Dicke steigende (Unterdruck)Stabilität der Luftschicht unter Wasser lufthaltender Oberflächen kann verwendet werden, um diese beliebigen Anforderungen im Anwendungsfall anzupassen.

### 6.1.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde der Frage nachgegangen, wie die Luftschicht künstlicher unter Wasser lufthaltender Oberflächen gegen Störungen stabilisiert werden kann, die die Luft-Wasser-Grenzfläche nach außen ziehen und zu Luftverlust führen würden – hier simuliert durch Anlegen eines Unterdrucks. Nach dem Vorbild der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* kann die Unterdruckstabilität einerseits erhöht werden durch hydrophile Pinningstellen mit möglichst großer Wasseradhäsionskraft. Anhand der Untersuchung der Wasseradhäsionskraft von Filamenten künstlicher *Salvinia*-Effekt-Oberflächen mit verschiedenen großen Pinningstellen wurde ein Zusammenhang zwischen Fläche und Kraft gefunden: Diese stieg mit zunehmender Fläche zunächst stark an, ab einer gewissen hydrophilen Fläche jedoch nur noch schwach linear bei weiterer Flächenvergrößerung bis zur gesamten Endfläche der Filamentspitze. Für das Design künstlicher *Salvinia*-Effekt-Oberflächen bedeutet dies, dass im Sinne möglichst großer Wasseradhäsionskräfte ein gewisser Wert nicht unterschritten werden sollte, es sich aber auch nicht lohnt, diesen zu überschreiten – gerade auch im Hinblick auf eine Anwendung im Bereich der Reibungsreduktion. Die zweite Komponente des *Salvinia*-Effekts zur Stabilisierung der Luftschicht ist der Luftfeder-Effekt: Die (möglichst dünne) eingeschlossene Luftschicht, deren Ausdehnung Kraft erfordert, wirkt als steife Feder einer Bewegung der Luft-Wasser-Grenzfläche entgegen und stabilisiert diese. Durch Variation der Filamenthöhe künstlicher *Salvinia*-Effekt-Oberflächen und Messung ihrer Unterdruckstabilität konnte dieser Effekt quantifiziert werden. Es wurde eine Formel hergeleitet und experimentell bestätigt, die die Zunahme der Luftschichtstabilität mit sinkender Filamenthöhe beschreibt. Für ein anwendungsangepasstes Design ist dies sehr nützlich. Der nächste Abschnitt befasst sich mit der Untersuchung und Optimierung der Überdruckstabilität der Luftschicht.

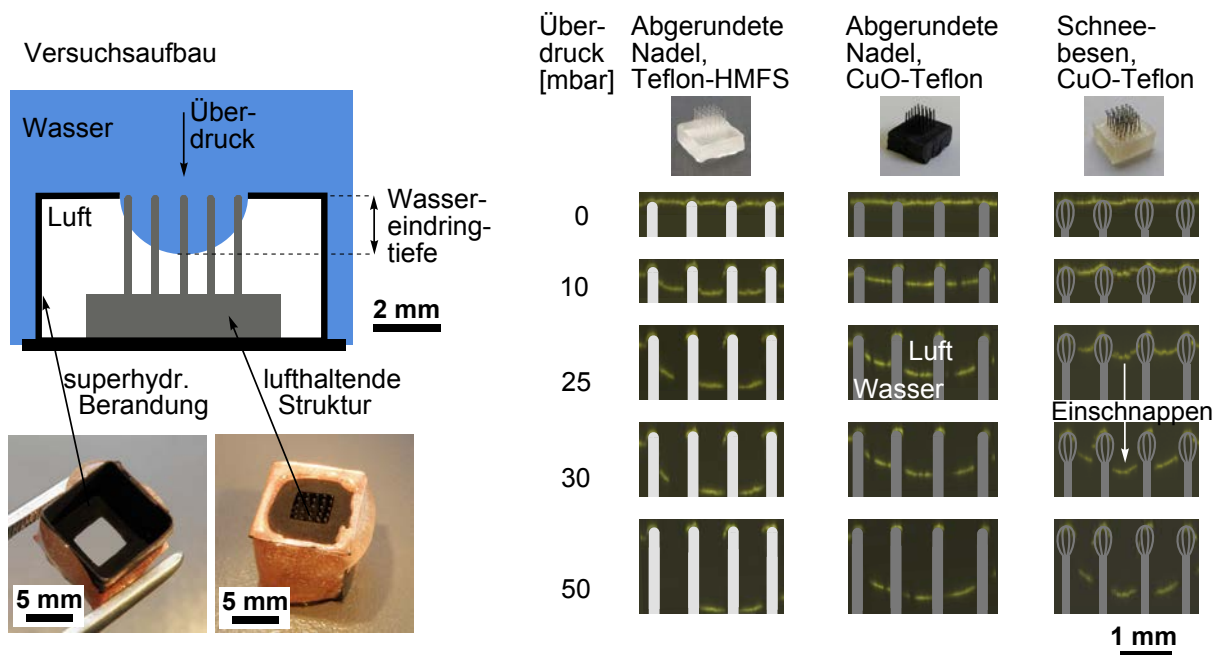
## 6.2 Überdruckstabilität des Luftfilms

Während sich der vorherige Abschnitt mit der Stabilisierung der Luftschicht künstlicher unter Wasser lufthaltender Oberflächen gegen Störungen befasste, die die Luft-Wasser-Grenzfläche nach außen ziehen und zu Luftverlust führen würden, geht es in diesem Abschnitt um den umgekehrten Fall: Eine Stabilisierung gegen Störungen, die die Grenzfläche in die Oberfläche hineindrücken. Dies wird durch Anlegen eines Überdrucks simuliert. Die möglichst gute Stabilisierung gegen derartige Störungen ist besonders für reibungsreduzierende Anwendungen wichtig. Denn je tiefer die Luft-Wasser-Grenzfläche in die Oberfläche gedrückt wird, desto mehr ragen die Filamente ins Wasser und erhöhen die Reibung. Abschnitt 6.2.1 untersucht die optimale Filamentgeometrie, um dies zu erschweren. Neben einer optimalen Geometrie spielen die Berandungen des Filamentfelds und eine Unterteilung dieses in einzelne durch Ränder versiegelte Kompartimente eine entscheidende Rolle zur Überdruckstabilisierung. Dies ist Gegenstand von Abschnitt 6.2.2. Abschnitt 6.2.3 gibt eine Zusammenfassung.

### 6.2.1 Vergleichende Überdruckstabilität bei verschiedenen Filamentgeometrien. Vorteile der Schneebesengeometrie

Einmal abgesehen vom Luftfeder-Effekt ist die Geometrie ihrer Filamente sowie deren möglichst superhydrophobe Beschichtung ein entscheidender Faktor für die Überdruckstabilität der Luftschicht unter Wasser lufthaltender Oberflächen. Um einer Überdruckstörung einen möglichst großen Widerstand gegen das Verschieben der Luft-Wasser-Grenzfläche in die Oberfläche entgegenzusetzen, sollte die Geometrie so gewählt werden, dass pro Eindringtiefe der Grenzfläche eine möglichst große möglichst superhydrophobe Oberfläche benetzt werden muss. Dies kostet viel Energie und setzt daher einem Verschieben der Grenzfläche nach innen eine Kraft entgegen. Dies ist zusätzlich zum Luftfeder-Effekt, der natürlich auch bei Überdruckstörungen bewirkt, dass eine möglichst dünne Luftschicht für eine hohe Stabilität sorgt.

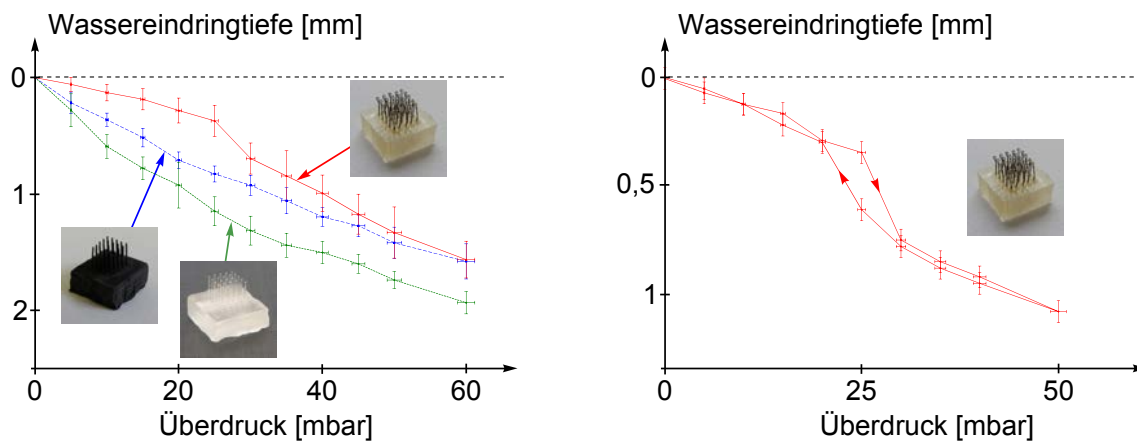
Es wurden zwei Filamentgeometrien vergleichend auf ihre Überdruckstabilität hin untersucht, welche in Abschnitt 4.1.1 vorgestellt wurden: Zum einen eine einfache Säulengeometrie (3 mm hohe Säulen mit einem Durchmesser von 220  $\mu\text{m}$  und einer halbkugelförmigen Spitze), wie sie der Großteil der in dieser Arbeit untersuchten biomimetischen Oberflächen aufweist. Zum anderen eine Schneebesengeometrie nach dem Vorbild der Trichome von *Salvinia molesta* (3 mm hoch, versehen mit einem Körbchen der Länge 700  $\mu\text{m}$  und Breite 400  $\mu\text{m}$ ). Für die Überdruckexperimente verwendet wurden jeweils Oberflächen bestehend aus einem Feld von  $5 \times 5$  dieser Filamente mit quadratischer Einheitszelle und Abstand 800  $\mu\text{m}$ , wie stets in dieser Arbeit. Eine Berandung des Felds entfiel aus im nächsten Absatz genanntem Grund. Die Säulenstrukturen bestanden aus Epoxidharz, hergestellt nach der in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Replikationstechnik, bei den Schneebesenstrukturen wurden die in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Masterstrukturen aus Kupfer direkt verwendet. Superhydrophob funktionalisiert wurden beide Strukturen mit Kupferoxid-Teflon, die Schneebesenstrukturen aus Kupfer nach Abschnitt 4.2.1, die Säulenstrukturen aus Epoxidharz nach Abschnitt 4.3. Die Wasserbenetzbarkeit war identisch; die statischen Wasserkontaktwinkel betrugen  $(165,22 \pm 0,63 \pm 0,05)^\circ$  bzw.  $(165,36 \pm 0,75 \pm 0,05)^\circ$ , mit statistischem und systematischem Fehler wie im entsprechenden Abschnitt beschrieben. Zusätzlich wurden Säulenstrukturen untersucht, die mit der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Teflon-HMFS-Beschichtung funktionalisiert waren, mit einem etwas geringeren statischen Wasserkontaktwinkel von  $(160,22 \pm 0,49 \pm 0,05)^\circ$ , um auch diesen Effekt zu studieren. Eine Hydrophilierung der Spitzen erfolgte nicht – wie im vorigen Abschnitt gezeigt, wirkte sich diese nicht auf die Überdruckstabilität aus.



**Abbildung 6.4:** Messung der Überdruckstabilität künstlicher lufthaltender Oberflächen mit verschiedenen Filamentgeometrien. Umgeben mit einem superhydrophob innenbeschichteten Kasten mit einer Öffnung auf der Oberseite, in deren Fläche die Filamentspitzen zu liegen kamen, konnten Strukturen verschiedener Filamentgeometrien und Beschichtungen ohne störende Randeffekte vergleichend auf ihre Überdruckstabilität untersucht werden (links). Es wurden dabei mit dem Konfokalmikroskop Schnittbilder durch die Luft-Wasser-Grenzfläche bei steigendem Überdruck aufgenommen (rechts): Bei gleicher (Säulen-)Geometrie drang das Wasser bei gleichem Druck desto tiefer ein, je weniger superhydrophob die Beschichtung war (Teflon-HMFS: 160° Wasserkontaktwinkel, Kupferoxid-Teflon: 165°). Bei gleicher Beschichtung setzte die Schneebesengeometrie eindringendem Wasser einen größeren Widerstand entgegen als eine einfache Säulengeometrie (mindestens bis zu einem plötzlichen Einschnappen bei Überschreitung eines bestimmten Überdrucks, hier etwa 25 mbar).

Bei der Messung dieser ergab sich ein Problem, welches Gegenstand des folgenden Abschnitts ist: Wurde eine künstliche lufthaltende Oberfläche, bestehend aus einem umrandeten Feld von Filamenten, unter Wasser einem Überdruck ausgesetzt, so erwies sich meist die Berandung als Schwachstelle. Fast immer drang das Wasser dort in die Filamentzwischenräume ein. Da dies eine vergleichende Analyse der Überdruckstabilität bei den verschiedenen Geometrien und Beschichtungen unmöglich machte, wurde auf eine Berandung des Felds aus  $5 \times 5$  Filamenten verzichtet und wie folgt verfahren: Die unberandete Struktur wurde von einer Art Kasten mit quadratischer Öffnung an der Oberseite umgeben, wie ihn Abbildung 6.4 links zeigt. Die Filamentspitzen kamen dabei in der Ebene der quadratischen Öffnung zu liegen, die so dimensioniert war, dass der Abstand Öffnungsrand-Filamentspitze kleiner war als der Abstand zwischen den Filamentspitzen untereinander. Der Kasten wurde aus Kupferblech geformt und mit Kupferoxid-Teflon superhydrophobiert, innen vollständig und außen im Bereich der oberen Öffnung. Wurde dieses Konstrukt unter Wasser getaucht, war innerhalb des Kastens, wo sich die Struktur befand, Luft eingeschlossen, und die Luft-Wasser-Grenzfläche überspannte die quadratische Öffnung, sodass die Filamentspitzen im Wasserkontakt standen, siehe Abbildung 6.4 links. Bei Anlegen eines Überdrucks wurde das Wasser kugelabschnittförmig in die Öffnung gedrückt, unter Benetzung der Filamente. So wurde also eine Berandung um das Filamentfeld mit einem statischen Was-





**Abbildung 6.5:** Überdruckstabilität künstlicher lufthaltender Oberflächen mit verschiedenen Filamentgeometrien. Aus Konfokalmikroskopbildern nach Abbildung 6.4 rechts wurde die maximale Wassereindringtiefe in Abhängigkeit vom angelegten Überdruck bestimmt (Mittelwert über 10 Messungen pro Struktur) und gegeneinander aufgetragen (links). Bei gegebenem Überdruck setzte die Säulengeometrie dem eindringendem Wasser einen geringeren Widerstand entgegen als die Schneebesen geometrie mit gleicher (Kupferoxid-Teflon-)Beschichtung, vergleiche rote mit blauer Kurve. Bei gleicher (Säulen-)Geometrie drang das Wasser bei gegebenem Überdruck umso tiefer ein, je weniger superhydrophob ihre Beschichtung war, vergleiche blaue (Kupferoxid-Teflon-Beschichtung, Wasserkontaktwinkel  $165^\circ$ ) mit grüner Kurve (Teflon HMFS-Beschichtung,  $160^\circ$ ). Die Struktur mit Schneebesen-Filamenten zeigte als Besonderheit ab einem gewissen Überdruck (etwa 25 mbar) ein plötzliches Einbrechen der Luft-Wasser-Grenzfläche über das Körbchen in den Stammbereich, bei Nachlassen des Überdrucks ein Zurückspringen (Ein- und Auschnappverhalten mit Hysterese, siehe Diagramm rechts, gemessen an einer einzigen Struktur).

serkontaktwinkel von  $180^\circ$  simuliert, die sich stets gleich verhielt, sodass die Wassereindringtiefe nur von der Geometrie und Beschichtung der Filamente abhing. Selbstverständlich musste darauf geachtet werden, dass die Strukturen volumengleich waren, das Luftvolumen innerhalb des Kastens also identisch war – ansonsten hätte man es mit verschiedenen steifen Luftfedern zu tun und ein Vergleich wäre hinfällig. Das Luftvolumen betrug 2,2 ml.

Die Untersuchung auf die Unterdruckstabilität fand in der in Abschnitt 5.2.4 vorgestellten Druckzelle unter dem Laserkonfokalmikroskop statt. Abbildung 6.4 rechts zeigt die gewonnenen Schnittbilder durch die Luft-Wasser-Grenzfläche entlang der mittleren Filamentreihe bei zunehmendem Überdruck für die beiden unterschiedlich superhydrophob beschichteten Säulenstrukturen und die Schneebesenstruktur. Abbildung 6.5 links zeigt die Auftragung der mittleren Wassereindringtiefe gegen den angelegten Überdruck, extrahiert aus jeweils 10 solcher Konfokalmessserien. Der systematische Fehler auf die Druckanzeige war 2 %, der systematische Fehler auf das Ablesen der Eindringtiefe wurde auf 0,05 mm geschätzt. Sämtliche Messwerte sind in Tabelle 7.7 im Anhang zu finden. Das Ergebnis der Messreihe bestätigt die eingangs gemachte Behauptung: Bei gleicher Filamentgeometrie und Anordnung zur Gesamtstruktur ist diese umso überdruckstabiler, je superhydrophober deren Beschichtung ist. Der Grund liegt in der Benetzungsenergie, die bei gleicher Eindringtiefe desto höher ist, je größer der statische Wasserkontaktwinkel der superhydrophoben Beschichtung ist. Bei den Säulenstrukturen, obgleich die Beschichtungen sich nur um etwa  $5^\circ$  Wasserkontaktwinkel unterscheiden (etwa  $160^\circ$  bei der Teflon-HMFS- und etwa  $165^\circ$  bei der Kupferoxid-Teflon-Beschichtung), macht dies im Bereich kleiner Überdrücke eine Reduktion der Eindringtiefe um ein Drittel bis ein Viertel aus. Eine bessere Filamentgeometrie, hier die Schneebesenform, verbessert dies noch einmal um etwa zwei

Drittel bis die Hälfte. Dies liegt daran, dass durch die Aufteilung des Körbchens in vier Arme sowie deren flacheres Zulaufen auf die Luft-Wasser-Grenzfläche eine größere superhydrophobe Fläche pro Eindringtiefe benetzt wird als bei der Säulengeometrie gleicher Beschichtung. Das Volumen innerhalb des Körbchens wird dabei nicht mit Wasser gefüllt, sondern es bleibt Luft eingeschlossen. Dies wurde in einer betreuten Diplomarbeit [93] festgestellt. Zwischen den Ästen des Körbchens spannt sich dann eine Luft-Wasser-Grenzfläche auf, mit einem statischen Wasserkontaktwinkel von  $180^\circ$ .

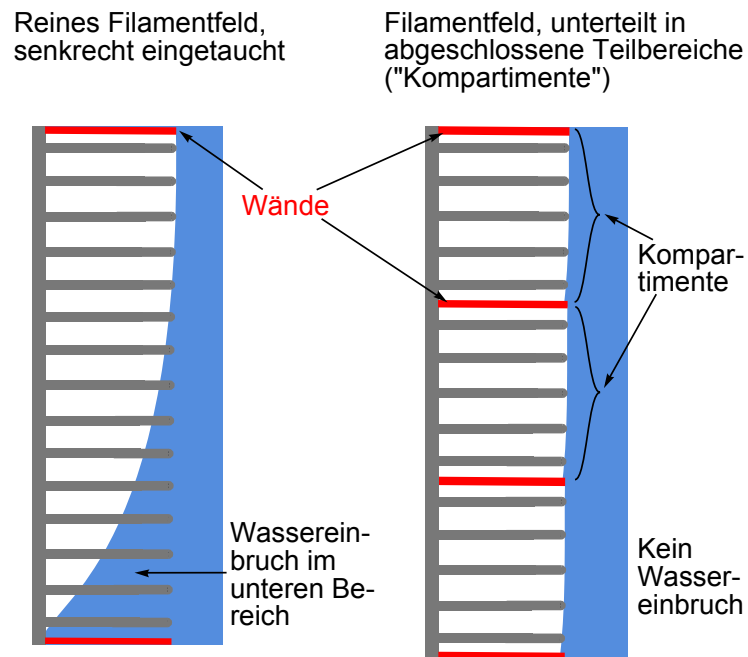
Ein interessanter Effekt der Schneebesengeometrie, der sich hier offenbarte und schon in [93] an Einzelfilamenten beobachtet wurde, ist das Ein- und Ausschnappverhalten der Luft-Wasser-Grenzfläche: Diese, mit steigendem Überdruck zunächst schwach linear dazu an Tiefe gewinnend und dabei den Bereich des Schneebesenkörbchens überstreichend, übersprang dieses ab einem gewissen Wert (hier etwa 25 mbar) schlagartig und lag dann doppelt so tief als noch kurz zuvor in der Struktur. Dies ist in den Konfokalmikroskopbildern in Abbildung 6.4 rechts deutlich zu sehen („Einschnappen“). In der Auftragung der Wassereindringtiefe gegen den Überdruck in Abbildung 6.5 links geht der Effekt aufgrund der Mittelung unter, daher zeigt das rechte Diagramm den Verlauf nochmals für eine einzelne Schneebesenstruktur, hier dann auch bei wieder abnehmendem Überdruck. Die Messwerte sind in Tabelle 7.8 im Anhang zu finden. Bei wieder abnehmendem Überdruck sprang die Luft-Wasser-Grenzfläche bei Erreichen des unteren Körbchenbereichs wieder schlagartig auf das Niveau vor dem Einschnappen zurück, bei einem leicht geringeren Überdruck als für das Einschnappen erforderlich war – das System zeigte ein Hystereseverhalten. Das Ausschnappen geschieht offenbar dann, wenn sich das Luftvolumen zwischen den Schneebesenstämmen wieder mit dem Luftvolumen, das innerhalb der Schneebesenkörbchen zurückgelassen wurde, vereint und seine Grenzfläche zum Wasser aus energetischen Gründen minimiert. Dies hat im Anwendungsfall den Vorteil, dass aufgrund von Überdruckstörungen in die Filamentzwischenräume hineingedrücktes Wasser rasch wieder auf ein Niveau zurückspringt, welches bezüglich Reibungsreduktion deutlich günstiger ist.

Zusammengefasst zeigen die gewonnenen Ergebnisse klar die Strategie, die bei der Herstellung künstlicher unter Wasser lufthaltender Oberflächen verfolgt werden sollte, um eine möglichst große Stabilität gegen Überdruckstörungen zu schaffen: Eine superhydrophobe Beschichtung der Oberfläche mit möglichst hohem statischen Wasserkontaktwinkel – Erhöhungen um wenige Grad machen bei kleinen Überdrücken schon viel aus –, sowie ein optimiertes Design ihrer Filamente, etwa nach dem Vorbild der schneebesenartigen Trichome von *Salvinia molesta* mit den genannten Vorteilen.

### 6.2.2 Ränder und Kompartimente: Notwendigkeit und Realisierung

Die Berandung des Filamentfelds künstlicher unter Wasser lufthaltender Oberflächen stellt wie im vorigen Abschnitt beschrieben in der Regel einen Schwachpunkt bei Überdruckstörungen dar: Der Wassereintritt findet zumeist im Randbereich statt. Nun sind berandende Wände aber nicht nur als Abschluss eines ansonsten reinen Filamentfelds von Bedeutung, sondern es wird in vielen Anwendungsfällen unumgänglich sein, das Filamentfeld durch Zwischenwände in einzelne Kompartimente aufzuteilen, zwischen denen keine Kommunikation ihrer Luftvolumina stattfindet. Der Grund ist folgender, siehe Abbildung 6.6: Ist eine lufthaltende Oberflächenstruktur, die ein reines (nur im Außenbereich berandetes) Filamentfeld darstellt senkrecht im Wasser eingetaucht – eine Situation, wie sie zum Beispiel bei beschichteten Schiffsrümpfen vorkommt – so sind ihre unteren Bereiche einem größeren Überdruck ausgesetzt als die oberen Bereiche. Dies führt in den unteren Bereichen zum Einbruch von Wasser in den Raum zwischen den Filamenten. Die verdrängte Luft kann dabei in den oberen Bereichen der Struktur, wo der Überdruck geringer ist,

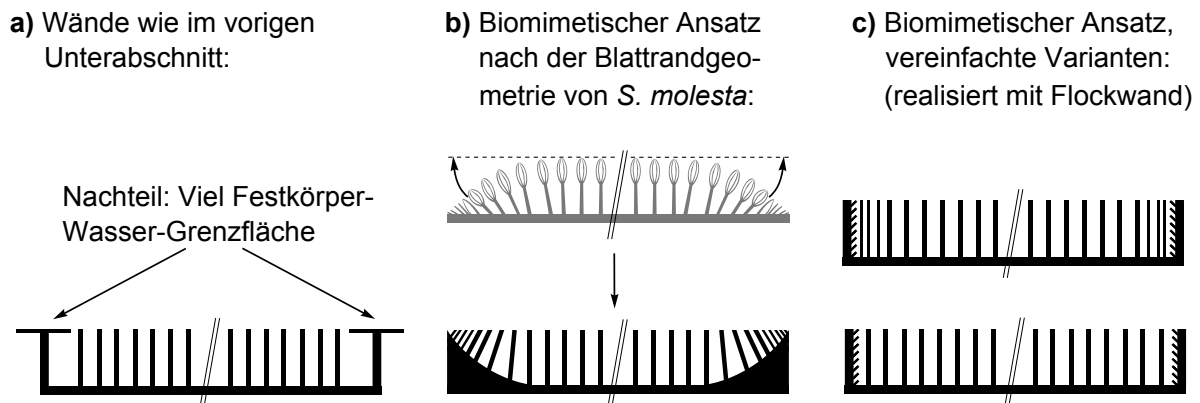
**Abbildung 6.6:** Notwendigkeit der Kompartimentierung künstlicher lufthaltender Oberflächen. In vielen Anwendungsfällen wird es unumgänglich sein, ihr Filamentfeld durch Zwischenwände in einzelne Kompartimente aufzuteilen, zwischen denen keine Kommunikation der Luftvolumina stattfindet (rechts). Ansonsten wird die bei senkrechter Stellung unter Wasser (etwa auf Schiffsrümpfen) durch den höheren Druck im unteren Bereich zusammengestauchte Luft nach oben entweichen und aufgrund des dort geringeren Überdrucks die Struktur verlassen. Der untere Bereich wird dann mit Wasser gefüllt sein, die Struktur nur oben eine Luftschicht aufweisen (links).



entweichen. So wird die Oberflächenstruktur lediglich in den oberen Bereichen eine Luftschicht aufweisen, während sie im unteren Teil mit Wasser gefüllt ist (Abbildung 6.6 links). Dies wurde bereits in der dieser Arbeit vorausgehenden Diplomarbeit [83] experimentell bestätigt.

Eine Lösung kann sein, das Filamentfeld der lufthaltenden Oberfläche in einzelne Kompartimente aufzuteilen, zwischen denen eine Kommunikation der Luftvolumina nicht stattfindet, siehe Abbildung 6.6 rechts. Dann wird der Luft, die in den unteren Bereichen aufgrund des höheren Überdrucks eine zusammendrückende Kraft erfährt, die Möglichkeit genommen, in die oberen Bereiche auszuweichen, und es wird sich eine ebene Luft-Wasser-Grenzfläche entlang der Filamentspitzen ausbilden (vorausgesetzt, diese sind so designt und beschichtet (siehe voriger Abschnitt 6.2.1), und die Luftfeder ist steif genug, sprich die Luftschicht ist dünn genug (siehe Abschnitt 6.1.2), dass ausreichend Überdruckstabilität gewährleistet ist.

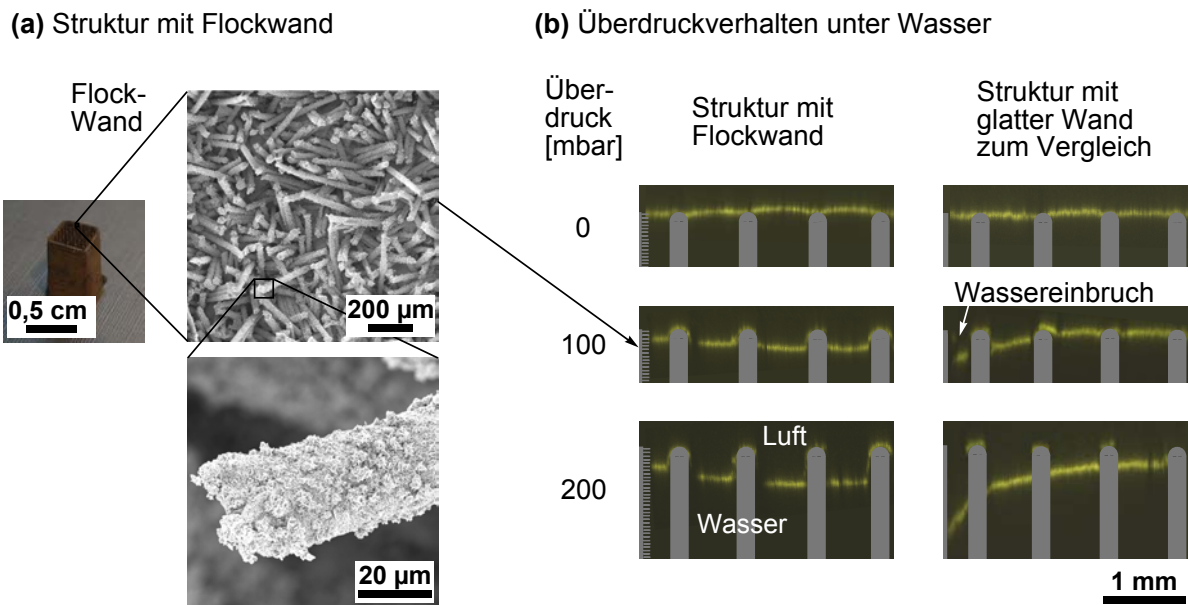
Da (Kompartiment-)Wände also notwendig sind, müssen diese so gestaltet werden, dass sie keine Schwachstellen gegen Wassereintrich darstellen. Dies wurde in voriger Argumentation stillschweigend vorausgesetzt, ist aber in der Regel nicht gewährleistet. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, wurde im vorigen Abschnitt 6.2.1 bei der vergleichenden Überdruckuntersuchung angewandt und ist in Abbildung 6.7 (a) nochmals dargestellt: Eine ebene Wand, auf die eine Fläche derart gesetzt wurde, dass diese in der Ebene der Filamentspitzen liegt und der Flächenrand in unmittelbarer Nähe zur ersten Filamentreihe ist. Dies entspricht wie im genannten Abschnitt beschrieben einer Wand mit Innenwasserkontaktwinkel von  $180^\circ$  und verhinderte sehr effektiv ein Eindringen von Wasser in diesem Bereich bei einer Überdruckstörung. Leider ist diese Lösung in den wenigsten Fällen praktikabel, da die Festkörper-Wasser-Kontaktfläche drastisch erhöht wird. Ein biomimetischer Lösungsansatz ist erfolversprechender: So wurde in Abschnitt 5.3 die Gestaltung der Ränder der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* detailliert untersucht und festgestellt, dass diese die Luftschicht des Blattes sehr effektiv gegen Über- wie auch Unterdruckstörungen stabilisiert. Dies erfolgt dadurch, dass die Flächen der hydrophilen Pinnungstellen der einzelnen hydrophilen Stellen zum Blattrand hin abnehmen und sehr viel feiner verteilt werden auf eine



**Abbildung 6.7:** Gestaltung von Kompartimentwänden. Da die Aufteilung des Filamentfelds lufthaltender Oberflächen in Kompartimente (siehe Abbildung 6.6) notwendig ist, müssen deren Wände so gestaltet werden, dass sie keine Schwachstellen gegen Wassereinbruch darstellen. Dies ist mit dem Design, mit dem im vorigen Abschnitt vergleichende Überdruckmessungen gemacht wurden, möglich, jedoch aufgrund der drastischen Erhöhung der Festkörper-Wasser-Kontaktfläche unpraktikabel (a). Erfolgversprechender ist ein biomimetischer Ansatz, bei dem die Gestaltung der Ränder der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* zum Vorbild genommen werden (b). Diese stabilisieren die Luftschicht des Blattes sehr effektiv gegen Über- wie auch Unterdruckstörungen. Vereinfachte Varianten (c) wurden in dieser Arbeit realisiert und erwiesen sich als sehr effektiv.

steigende Anzahl Trichome, was zu einer effektiven Stabilisierung der Luft-Wasser-Grenzfläche gegen Druckschwankungen führt. Die zum Rand hin abnehmende Länge und zunehmende Neigung der Trichome führen die Luft-Wasser-Grenzfläche ihrerseits kontinuierlich zu dem das Blatt umgebenden Ring hydrophiler Zellen, wo die Drei-Phasen-Grenzlinie zwischen eingeschlossener Luft, umgebendem Wasser und Blatt fest gepinnt ist. Ungünstig an der Blattform im Sinne einer technischen Anwendung ist lediglich, dass die Luft-Wasser-Grenzfläche nicht eben ist. Denkt man sich jedoch das Blatt an den Außenbereichen nach oben gewölbt, sodass alle Trichomspitzen auf einer Ebene liegen, erreicht man beides: Eine ebene Luft-Wasser-Grenzfläche und die Vorteile der Blattrandgestaltung, siehe Abbildung 6.7 (b). Vereinfachte Varianten dieser Wandgestaltung, von denen im Folgenden eine realisiert wurde und sich als ebenso effektiv erwies, zeigt Abbildung 6.7 (c). Dabei stehen die Wände des Filamentfelds senkrecht, und sind von feineren superhydrophoben Filamenten dicht besetzt. Ergänzend können die großen Filamente in Wandnähe dichter stehen und dünner sein, um die Druckstabilität dort zu erhöhen. Die oberen Wandkanten sollten bei allen genannten Ansätzen hydrophiliert werden wie die Filamentspitzen, um einerseits die Stabilität gegen Unterdruckstörungen zu erhöhen und andererseits eine Kommunikation der Luftvolumina der einzelnen Kompartimente unmöglich zu machen.

Im Folgenden wird beschrieben, wie die in Abbildung 6.7 (c) unten dargestellte Variante einer (Kompartiment-)Wand nach dem Vorbild von *Salvinia molesta* realisiert und auf ihre Effektivität hin untersucht wurde. Als (Test-)Kompartiment diente dabei ein Feld aus  $5 \times 5$  Epoxidharzsäulenfilamenten wie im vorigen Abschnitt auf seine Überdruckstabilität untersucht. Es wurde von einer Wand umrandet, die mit feinen superhydrophoben Filamenten besetzt war und im Folgenden als Flockwand bezeichnet wird. Ausgangspunkt ihrer Herstellung war eine von der Firma SwissFlock AG (Stuttgart) bereitgestellte beflockte Kunststoffolie. Beflockung ist eine Technik, bei der eine mit Klebstoff bestrichene Oberfläche mit Kunststofffasern definierter Länge bestreut wird, wobei sich diese unter dem Einfluss eines elektrischen Felds senkrecht zur Oberfläche ausrichten. Die verwendete Probe war mit Fasern von etwa  $500 \mu\text{m}$  Länge und etwa  $20 \mu\text{m}$



**Abbildung 6.8:** Flockwand als biomimetischer Ansatz zur Kompartimentwandgestaltung. Die in Abbildung 6.7 (c) unten dargestellte Variante einer Kompartimentwand nach dem Vorbild von *Salvinia molesta* wurde unter Verwendung von in Epoxidharz abgeformten und mit Kupferoxid-Teflon superhydrophob funktionalisierten beflockten Oberflächen (SwissFlock AG, Stuttgart) realisiert (a). Die mit feinen superhydrophoben Fasern bestückten Wände erwiesen sich als effektiver Schutz gegen ein Eindringen von Wasser bei Überdruckstörungen, siehe Konfokalmikroskopbilder der Luft-Wasser-Grenzfläche (b). Dagegen brach das Wasser bei steigendem Überdruck im Falle einer ebenen superhydrophoben Wand in der Regel schon bei geringen Überdrücken dort tief in die Struktur ein.

Durchmesser beflockt. Aus der beflockten Folie wurde eine quadratische Berandung von 3 mm Höhe gefertigt, die beflockte Seite nach innen weisend, und das Filamentfeld damit auf Abschluss derart umgeben, dass die Flockfasern die äußeren Filamentreihen gerade nicht mehr berührten. Eine solche Struktur konnte mit der in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Technik als Epoxidharzabformungen vervielfältigt werden. Diese wurden nun mit der in Abschnitt 4.3 entwickelten Technik mit Kupferoxid-Teflon superhydrophob funktionalisiert. Abbildung 6.8 (a) zeigt ein solches Testkompartiment. Einem steigenden Überdruck ausgesetzt zeigte sich, dass diese von der Randgestaltung der Schwimmblätter von *Salvinia molesta* inspirierte Berandung ebenso effektiv gegen ein Eindringen von Wasser schützt, siehe Abbildung 6.8 (b). Bei einer ebenen Wand um die Filamente erfolgte dagegen in der Regel schon bei geringen Überdrücken ein tiefer Wassereintritt am Kompartimentrand in die Struktur.

### 6.2.3 Zusammenfassung

Dieser Abschnitt beschäftigte sich mit der Frage, wie die Luftschicht künstlicher lufthaltender Oberflächen optimal gegen Überdruckstörungen stabilisiert werden kann, die zu einem Eindringen von Wasser in ihre Filamentzwischenräume führen würden. Oberflächen mit verschiedenen Filamentgeometrien – einer einfachen Säulenform sowie einer komplexen Schneebesenform nach dem Vorbild von *Salvinia molesta* – und verschiedenen superhydrophoben Beschichtungen – eine mit etwa  $160^\circ$  Wasserkontaktwinkel, die zweite mit etwa  $165^\circ$  – wurden hierzu vergleichend auf ihre Überdruckstabilität untersucht. Die superhydrophobere Beschichtung ließ das Wasser bei

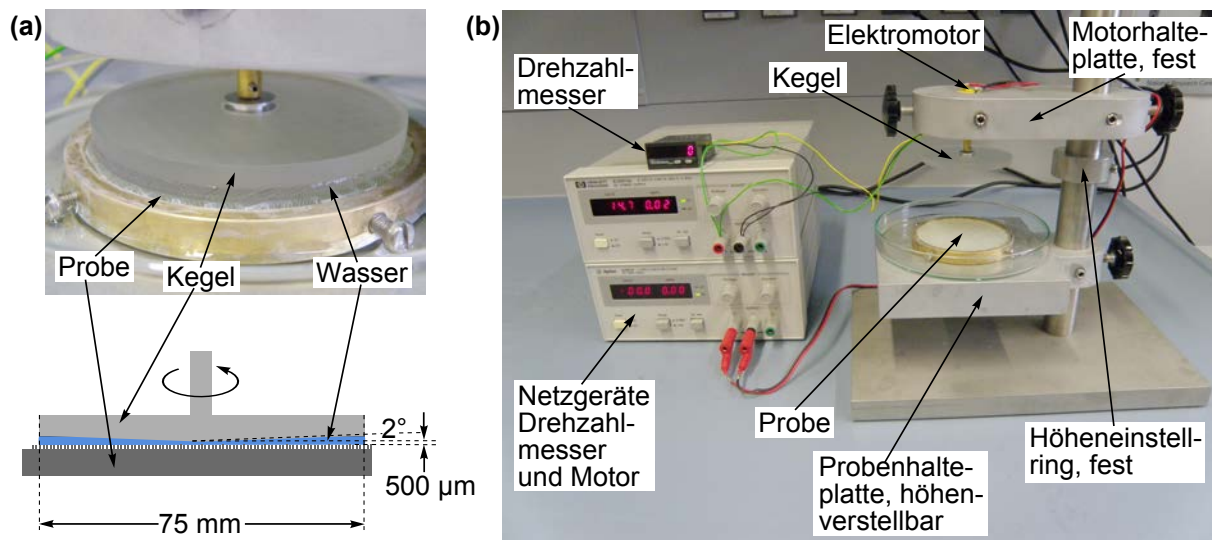
gleichem Überdruck erwartungsgemäß weniger tief eindringen, doch war es überraschend, dass dies im Bereich kleiner Überdrücke eine Reduktion der Eindringtiefe um ein Drittel bis ein Viertel ausmachte, bei nur  $5^\circ$  Kontaktwinkelunterschied. Eine bessere Filamentgeometrie, hier die Schneebesenform, verbessert dies noch einmal um etwa zwei Drittel bis die Hälfte. Hier wurde zudem ein Ein- und Ausschnappen der Luft-Wasser-Grenzfläche zwischen oberem Körbchen- und Stammbereich beobachtet, sobald ein gewisser Überdruckwert über- bzw. unterschritten wurde, mit dem Vorteil im Anwendungsfall, dass durch Überdruckspitzen in die Struktur hineingedrücktes Wasser rasch wieder auf ein Niveau zurückspringt, welches bezüglich Reibungsreduktion deutlich günstiger ist. Weiterhin zeigte sich, dass eine Einteilung der lufthaltenden Oberfläche in einzelne nicht kommunizierende Kompartimente unumgänglich ist, um bei senkrechtem Eintauchen trotz nach unten zunehmendem Überdruck eine ebene Luft-Wasser-Grenzfläche zu erreichen. Die Wände der Kompartimente – in der Regel Schwachstellen bei Überdruckstörungen – können nach dem Vorbild des Schwimmblattrans von *Salvinia molesta* gestaltet werden und verhindern dann effektiv einen Wassereintritt in diesem Bereich. Derartige Wände wurden experimentell mit fein befaserter Flockwand realisiert und überzeugten im Überdruckexperiment. Die Strategie zum Schutz des Luftfilms künstlicher unter Wasser lufthaltender Oberflächen gegen Überdruckstörungen ist daher – neben einer als steife Luftfeder dienenden möglichst dünnen Luftschicht – eine hohe Superhydrophobie sowie ein optimiertes Design ihrer Filamente und (Kompartiment-) Wände, zum Beispiel nach dem Vorbild der Schwimmblätter von *Salvinia molesta*. Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten Strategien entwickelt wurden, um die Luftschicht der bionischen lufthaltenden Oberflächen gegen Unter- und Überdruckstörungen zu stabilisieren, befasst sich der nächste Abschnitt mit dessen reibungsreduzierender Wirkung – dem Hauptanwendungsfeld derartiger Oberflächen.

### 6.3 Reibungsreduktion durch den Luftfilm

Die vorigen Abschnitte dieses Kapitels beschäftigten sich mit der Untersuchung und Optimierung der Stabilität des Luftfilms künstlicher unter Wasser lufthaltender Oberflächen. Dies zu gewährleisten ist Grundvoraussetzung für eine technische Anwendung derartiger Oberflächen, etwa als reibungsreduzierende Beschichtungen wie in Abschnitt 2.6 motiviert. Die Reibungsreduktion der hergestellten Oberflächen zu messen ist Gegenstand dieses Abschnitts. Dazu wurde einerseits ein Eigenbau-Messstand verwendet, wie er in Abschnitt 6.3.1 beschrieben wird, andererseits ein kommerzielles Rotationsviskosimeter, siehe Abschnitt 6.3.2. Beide Methoden lieferten sehr gut vergleichbare und daher belastbare Resultate. Abschnitt 6.3.3 fasst diese zusammen.

#### 6.3.1 Aufbau eines Messstands und Messung der Reibungsreduktion der lufthaltenden Nadelproben

Der im folgenden vorgestellte Messstand zur Bestimmung der Reibungsreduktion künstlicher unter Wasser lufthaltender Oberflächen wurde im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit [114] entwickelt. Die Idee war, nach Art eines Rotationsviskosimeters (siehe Abschnitt 3.1.2) einen flachen Kegel gegen eine ebene lufthaltende Oberfläche zu drehen, wobei sich in dem engen Spalt zwischen beiden Wasser befindet. Zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit ist hierfür ein bestimmtes Drehmoment erforderlich. Dieses wird mit dem Drehmoment verglichen, welches nötig ist, um den Kegel mit gleicher Rotationsgeschwindigkeit über einer nicht lufthaltenden Referenzfläche anstelle der lufthaltenden Oberfläche zu drehen, bei identischem Abstand. Die prozentuale Verringerung des erforderlichen Drehmoments wird als Reibungsreduktion bei dieser

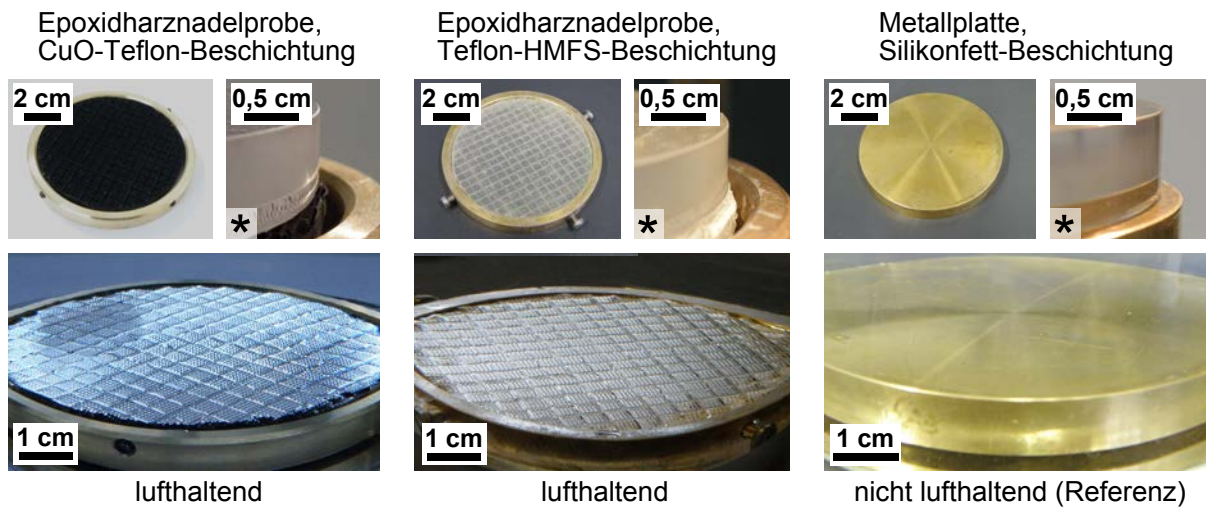


**Abbildung 6.9:** Eigenbau-Messtand zur Bestimmung der Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen. Hierbei drehte sich nach Art eines Rotationsviskosimeters ein flacher Kegel über einer ebenen lufthaltenden Probe, wobei sich im Spalt zwischen beiden Wasser befand (a). Zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit war ein bestimmtes Drehmoment erforderlich, welches mit dem bei einer nicht lufthaltenden Referenzfläche anstelle der lufthaltenden Probe verglichen wurde. Der entwickelte Stativaufbau (b) erlaubte es dabei, stets den gleichen Abstand zwischen Kegel und untersuchter Oberfläche zu gewährleisten. Das Drehmoment ergab sich aus der nötigen elektrischen Leistung des den Kegel antreibenden Elektromotors und der Rotationsgeschwindigkeit, gemessen mit einem magnetischen Drehzahlmesser.

Rotationsgeschwindigkeit definiert. Die Kegelgeometrie der rotierenden Einheit wurde gewählt, da sich hierbei wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben ein lineares Strömungsgeschwindigkeitsprofil zwischen Kegel und Probe aufbaut, mit stets gleicher lokaler Strömungsgeschwindigkeit direkt über dieser.

Abbildung 6.9 zeigt den realisierten Aufbau. Der verwendete Kegel hatte einen Durchmesser von 7,5 cm und einen Winkel zwischen Mantellinie und Kegelachse von  $88^\circ$  und wurde als Auftragsarbeit von der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik des Karlsruher Instituts für Technologie, Campus Süd, aus Plexiglas angefertigt. Er wurde von einem Elektromotor (Typ RE-26, Mabuchi Motor) angetrieben, welcher kopfüber in eine während der Messung ortsfeste Motorhalteplatte einer ebenfalls von der genannten Werkstatt angefertigten Stativvorrichtung eingespannt wurde. Die (lufthaltende) Probe befand sich auf einer darunter angebrachten, entlang der Stativachse verschiebbaren Probenhalteplatte. Um im Sinne einer vergleichbaren Messung stets einen gleichen Abstand zwischen Probe und Kegel zu gewährleisten, wurde an der Stativstange der gezeigte Höheneinstellung befestigt, bis zu dem die höhenverstellbare Probenhalteplatte immer nach oben bewegt wurde. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und Kegelspitze betrug dann stets  $500\ \mu\text{m}$ . Zur Messung der Drehgeschwindigkeit des Kegels mit Hilfe eines magnetischen Drehzahlmessers (Typ CoDIX, Kübler) wurde an der Verbindungsachse Motorwelle-Kegel ein Magnet sowie ortsfest in kurzem Abstand ein Sensor angebracht.

Abbildung 6.10 zeigt die in dieser Arbeit entwickelten künstlichen lufthaltenden Oberflächen, die hier auf die Reibungsreduktion ihrer Luftschicht untersucht wurden, sowie die nicht lufthaltende Metallplatte, die als Referenz diente. Bei den lufthaltenden Proben handelte es sich um Epoxidharzreplikate mit einem Feld aus 1 mm hohen Säulenfilamenten mit einem Durch-



**Abbildung 6.10:** Großflächige lufthaltende Oberflächen zur Untersuchung auf ihre Reibungsreduktion. Verwendet wurden Epoxidharzstrukturen bestehend aus einem Feld aus 1 mm hohen Nadelfilamenten, die durch Zwischenwände in Einheiten von fünf mal fünf Nadeln kompartimentiert waren. Es wurden zwei superhydrophobe Funktionalisierungen untersucht: Kupferoxid-Teflon (links) mit etwa  $165^\circ$  statischem Wasserkontaktwinkel, und Teflon-HMFS, mit etwa  $160^\circ$ , sowie jeweils mit und ohne hydrophile Spitzen. Die Proben wurden in einen ringförmigen Probenhalter eingespannt, um bei der Messung im Eigenbau-Messtand nach Abbildung 6.9 einen gleichen Spaltabstand zwischen Kegel und Probenoberfläche zu gewährleisten wie bei dem nicht lufthaltenden Referenz-Metallzylinder gleicher Dicke (rechts). Dieser wurde mit Silikonfett hydrophobiert, damit sich im Messfall stets ein gleich geformter Wassermeniskus zwischen dem äußeren Kegelrand und der Probenoberfläche ausbildete (siehe mit \* markierte Teilbilder)

messer von  $220\ \mu\text{m}$  und halbkugelförmig abgerundeten Spitzen, die durch Zwischenwände mit  $250\ \mu\text{m}$  Dicke in Einheiten von fünf mal fünf Nadeln kompartimentiert waren. Ihre Herstellung ist in Abschnitt 4.1.3 beschrieben. Die Replikat waren zunächst quadratisch mit einer Kantenlänge von etwa 8 cm, siehe Abbildung 4.5, und wurden durch Ausfräsen auf eine kreisförmige Fläche mit einem Durchmesser von 7,8 cm gebracht. Sie konnten dann nach ihrer Funktionalisierung in einen 1 cm hohen Metallring mit einem Innendurchmesser gleich dem Durchmesser der lufthaltenden Scheibe eingesetzt werden, sodass deren Filamentspitzen auf Abschluss mit der oberen Ringkante standen, wie in Abbildung 6.10 zu sehen. Dies gewährleistete einen stets gleichen Abstand zwischen den Proben und dem Kegel beim Messen der Reibungsreduktion. Superhydrophob funktionalisiert wurden die Oberflächen mit Kupferoxid-Teflon nach Abschnitt 4.3 (statischer Wasserkontaktwinkel  $(165,36 \pm 0,75 \pm 0,05)^\circ$ ), und vergleichsweise mit der weniger superhydrophoben Teflon-HMFS-Beschichtung nach Abschnitt 4.2.1 (statischer Wasserkontaktwinkel  $(160,22 \pm 0,49 \pm 0,05)^\circ$ ). Da diese nur unzureichend wasserstabil war, wurde nach jeder Messung nachfunktionalisiert. Jeweils wurden komplett hydrophobe Oberflächen vergleichend mit solchen untersucht, die zusätzlich mit hydrophilen Spitzen nach Abschnitt 4.2.2 versehen worden waren (Salvinia-Effekt-Proben). Der Anteil der Luft-Wasser-Grenzfläche zur gesamten Probenoberfläche betrug in Draufsicht in allen Fällen etwa 85 %. Die nicht lufthaltende Referenzprobe, auf die sich die Reibungsreduktion im Folgenden bezieht, war ein ebenfalls 1 cm hoher Metallzylinder, der durch eine sehr dünne Silikonfettbeschichtung hydrophobiert wurde. Dies gewährleistete, dass sich im Messfall stets ein gleich geformter Wassermeniskus zwischen dem äußeren Kegelrand und der Probenoberfläche ausbildete.

Beim Einbau der Proben in den Messstand wurde wie folgt vorgegangen, um das Wasser

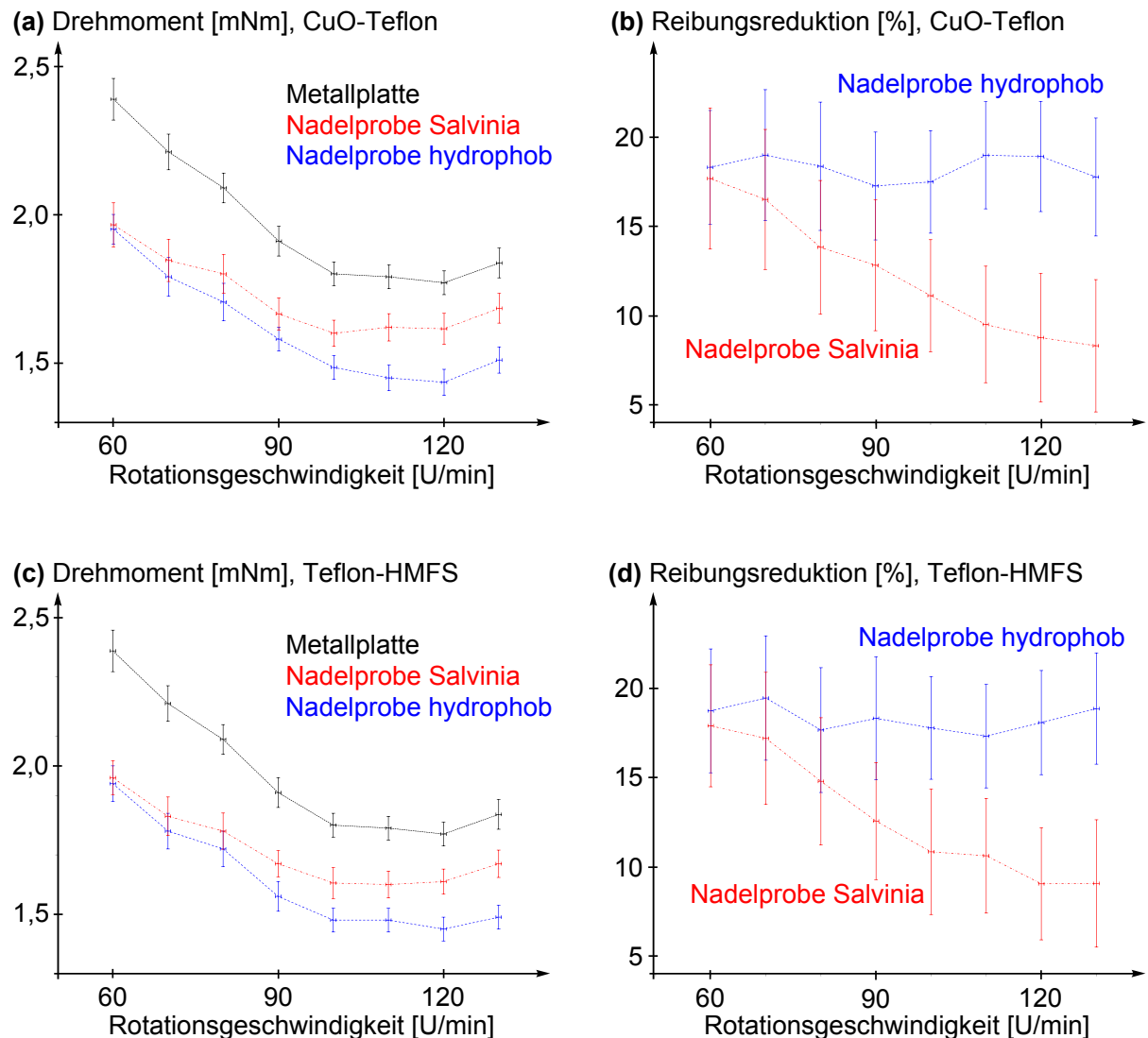


immer bis zur Außenkante des Kegels und luftblasenfrei in den Spalt zu füllen: Die lufthaltende Probe in ihrem Metallring bzw. der Referenzzylinder wurde in eine stets gleiche Glasschale mit ebenem Boden gegeben, welche sich auf der Probenhalteplatte des Messstands befand. Die Schale wurde dann mit der nötigen Vorsicht mit Wasser gefüllt, bis die Probe sich unter Wasser befand. Anschließend wurde die Probenhalteplatte an der Stativachse bis zum genannten Höheneinstellring nach oben bewegt und die Probe unter dem Kegel lateral justiert. Der Abstand Probe-Kegelspitze war dann 500  $\mu\text{m}$ . Nun wurde solange Wasser aus der Schale entnommen, bis nur noch der Spalt zwischen Probenoberfläche und Kegel wassergefüllt war. Gegebenenfalls konnte anschließend noch Wasser aus einer Spritze in den Spalt gegeben werden, damit das Wasser stets bis zur Außenkante des Kegels reichte und sich bei allen Proben ein identisch geformter Wassermeniskus ausbilden konnte. Um die Auswirkung eines vermutlich dennoch immer minimal verschieden gefüllten Spalts zu minimieren, wurde bei jeder Einzelmessung (20 pro Rotationsgeschwindigkeit und pro gleich funktionalisierter lufthaltender Probe bzw. Referenzzylinder, bei vier lufthaltenden Proben gleich funktionalisierter Art) die Probe herausgenommen und neu in den Messstand eingesetzt.

Nach dem Einsetzen einer Probe in den Messstand wurde an dem Netzgerät, das den Elektromotor speiste, im Konstantstrommodus ein bestimmter Strom  $I$  so eingestellt, dass sich der Kegel mit einer bestimmten am Drehzahlmessgerät ablesbaren Rotationsgeschwindigkeit  $n$  drehte. Es wurden dabei Werte von 60; 70; 80; ... 130 U/min gewählt – bei größeren Rotationsgeschwindigkeiten wurde das Wasser aus dem Spalt getrieben. Der Fehler auf die Anzeige des Drehzahlmessgeräts war 0,5 U/min. Der eingestellte Konstantstrom wurde mit einem Multimeter auf 0,5 mA genau gemessen – das Messgerät wurde anschließend entfernt –, die sich einstellende Spannung  $U$  konnte auf 0,5 mV genau abgelesen werden. Aus diesen Messungenauigkeiten ergab sich durch Fehlerfortpflanzung der systematische Fehler auf die folgenden Messgrößen. Die zur Aufrechterhaltung der Rotationsgeschwindigkeit nötige Leistung  $P$  war  $U \cdot I$  abzüglich der Ohm'schen Leistung des Stromkreises. Letztere wurde bestimmt, indem zuvor der Ohm'sche Widerstand  $R = (0,2948 \pm 0,0009 \pm 0,0007) \Omega$  (mit statistischem und systematischem Fehler aus 10 Strom-Spannungs-Messwerten) des Stromkreises als Proportionalitätskonstante zwischen Strom und Spannung bei festgehaltener Motorwelle ermittelt wurde. Er betrug dann  $R \cdot I^2$ , wobei  $I$  der Konstantstrom bei Messung ist. Mit  $P = M \cdot \omega = M \cdot 2\pi n$  ergab sich daraus für die eingestellte Rotationsgeschwindigkeit  $n$  das erforderliche Drehmoment  $M$ . Sei dieses für gleich funktionalisierte lufthaltende Oberflächen  $M_L$ , und für die nicht lufthaltende Referenzoberfläche  $M_{NL}$ , dann ist die prozentuale Reibungsreduktion  $RR$  bei dieser Rotationsgeschwindigkeit

$$RR = \frac{M_{NL} - M_L}{M_{NL}} \cdot 100 \%$$

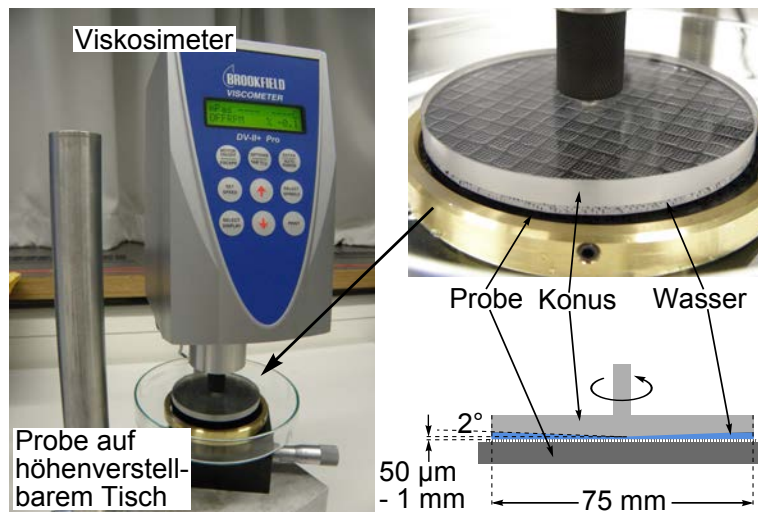
Das Ergebnis der Messreihe ist in Abbildung 6.11 graphisch dargestellt, Die Messwerte sind in Tabelle 7.9 im Anhang aufgelistet. Diagramm (a) zeigt zunächst die zur Aufrechterhaltung der verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 60 und 130 U/min erforderlichen Drehmomente, bei in den Messstand eingesetzter Metallplatte als Referenz (schwarz) sowie den lufthaltenden, Kupferoxid-Teflon-funktionalisierten Nadelproben (rot: Salvinia-Effekt-Probe; blau: komplett hydrophobe Probe). Der Verlauf der Messkurven entspricht dem einer typischen Gleichstrommaschine im Bereich des Sattelmoments. Erwartungsgemäß ist das erforderliche Drehmoment bei den lufthaltenden Proben aufgrund ihrer reduzierten Reibung zwischen Probe und Wasser niedriger, wobei die Salvinia-Effekt-Proben im Vergleich zu den komplett hydrophoben desto schlechter abschneiden, je höher die Rotationsgeschwindigkeit und damit die konstante lokale Strömungsgeschwindigkeit über der Probe ist. Betrachtet man die resultierende Reibungsreduktion, Diagramm (b), so ist diese bei der komplett hydrophoben Probe im Rahmen der Messge-



**Abbildung 6.11:** Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen gemessen am Eigenbau-Messstand nach Abbildung 6.9, oben bei den Kupferoxid-Teflon- und unten bei den Teflon-HMFS-funktionalisierten lufthaltenden Nadelproben, siehe Abbildung 6.10. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigte sich hierbei kein Unterschied. Die Diagramme (a) und (c) zeigen die zur Aufrechterhaltung der verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten erforderlichen Drehmomente bei in den Messstand eingesetzter Metallplatte als Referenz (schwarz) sowie den lufthaltenden, Nadelproben (rot: Salvinia-Effekt-Probe; blau: komplett hydrophobe Probe). Daraus ergab sich der in den Diagrammen (b) und (d) dargestellte Reibungsreduktionsverlauf. Während die komplett hydrophoben Proben eine rotationsgeschwindigkeitsunabhängige Reibungsreduktion von durchschnittlich etwa 18 % zeigten, sank diese mit steigenden Geschwindigkeiten bei den mit hydrophilen Spitzen versehenen Proben auf etwa 9 % ab bei 130 U/min, vermutlich wegen von diesen ausgehenden Verwirbelungen in der Wasserschicht wie im Text diskutiert.

nauigkeit unabhängig von den untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten und beträgt im Mittel etwa 18 %. Die Salvinia-Effekt-Probe zeigt bei der niedrigsten gemessenen Strömungsgeschwindigkeit einen vergleichbaren Reibungsreduktionswert, der jedoch mit steigender Strömungsgeschwindigkeit kontinuierlich fällt auf etwa 9 % bei 130 U/min. Dies muss darin begründet liegen, dass erstens die hydrophilen Nadelspitzen flächigen Kontakt zum Wasser haben, während die

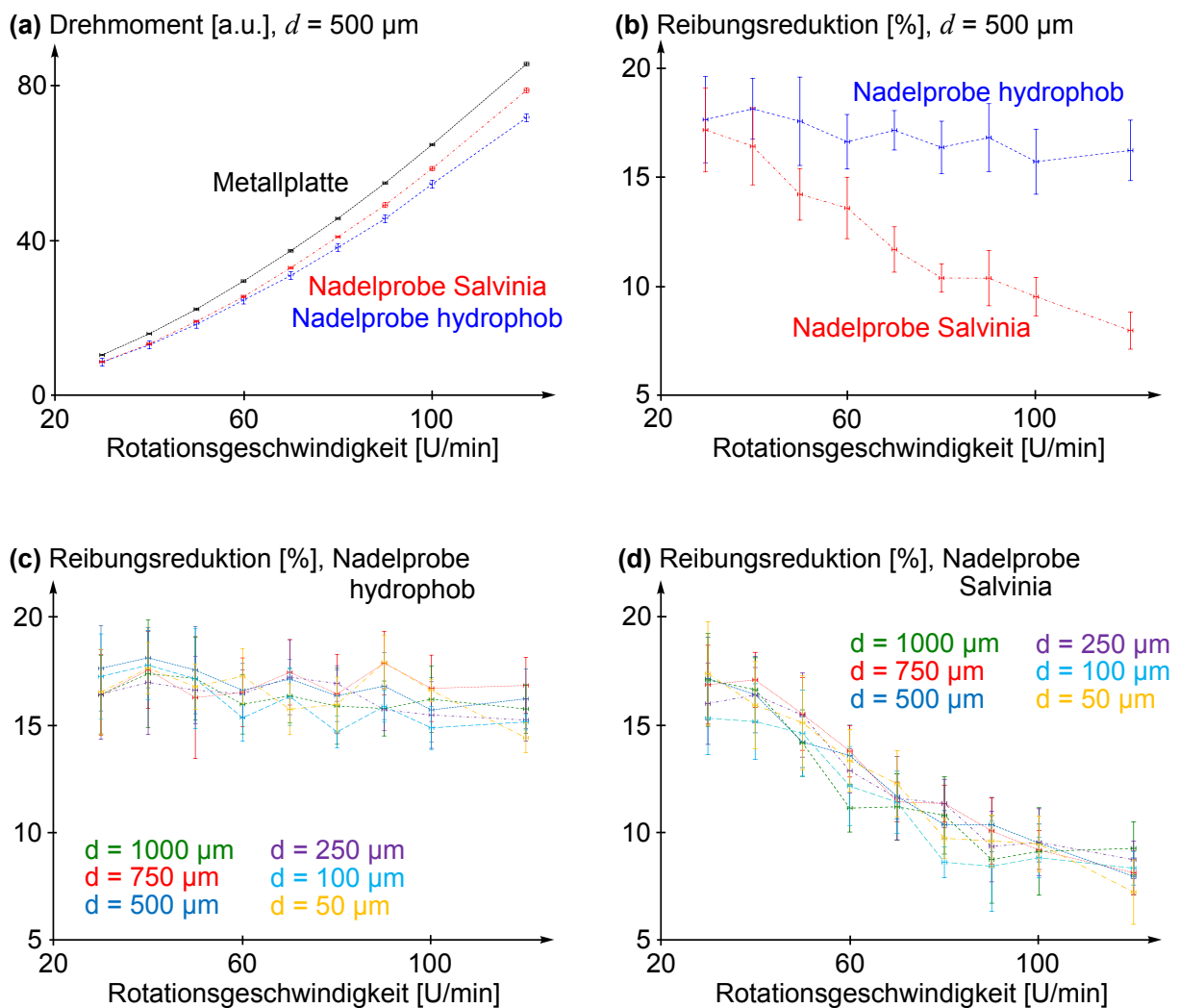
**Abbildung 6.12:** Viskosimeter-Messtand zur Bestimmung der Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen. Ein kommerzielles Rotationsviskosimeter wurde mit einem baugleichen Kegel wie im Eigenbau-Messtand nach Abbildung 6.9 versehen. Nach gleichem Messprinzip konnte nun die Reibungsreduktion der lufthaltenden Oberflächen aus dem zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit des Kegels über der wasserbedeckten Probe bestimmt werden. Das Drehmoment war am Viskosimeter direkt ablesbar.



tatsächliche Festkörper-Wasser-Kontaktfläche der mikro- und nanorauen superhydrophoben Nadelspitzen deutlich reduziert ist. Zweitens tauchen die hydrophilen Nadelspitzen tiefer in die Wasserschicht ein, als es die komplett hydrophoben Nadelspitzen tun. Beides führt beim Umströmen der hydrophilen Bereiche insbesondere bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zu Verwirbelungen und damit einhergehend zu einem Energieverlust, der durch ein höheres Drehmoment kompensiert werden muss. Entsprechend der soeben beschriebenen Diagramme der Teflon-HMFS-funktionalisierten lufthaltenden Proben zeigen die Diagramme (c) und (d) die Kurven für die baugleichen Teflon-HMFS-funktionalisierten Nadelproben. Trotz des um etwa  $5^\circ$  niedrigeren statischen Wasserkontaktwinkels zeigte sich im Rahmen der Messgenauigkeit kein Unterschied in den Reibungsreduktionswerten – der Kurvenverlauf erwies sich als identisch.

### 6.3.2 Messung der Reibungsreduktion der lufthaltenden Nadelproben unter Verwendung eines Rotationsviskosimeters

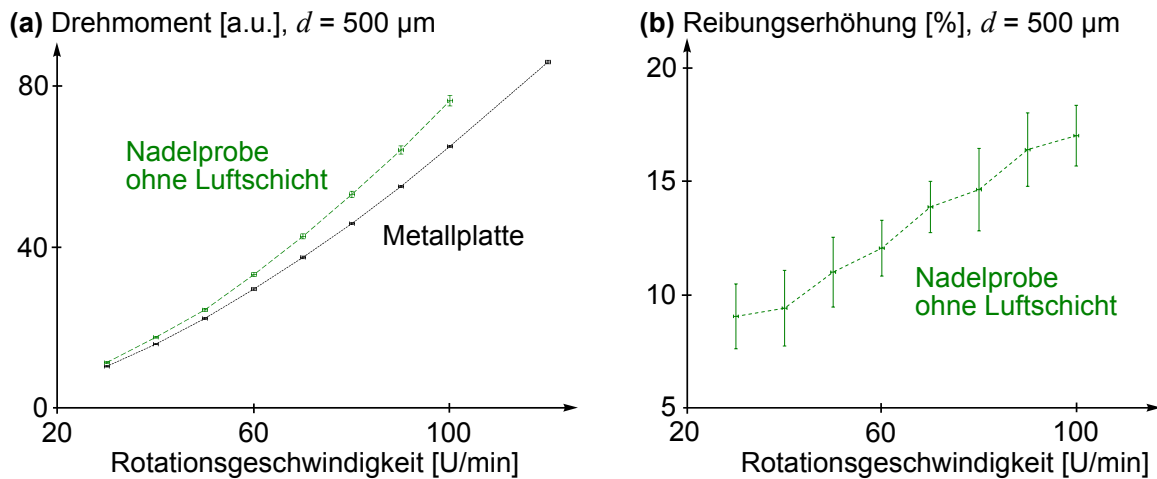
Gegen Ende dieser Arbeit stand ein kommerzielles Rotationsviskosimeter zur Verfügung (DV-II+ Pro, Brookfield), wie es in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurde. Ein von der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik des Karlsruher Instituts für Technologie, Campus Süd, angefertigter Adapter erlaubte die Verbindung seiner Welle mit einem baugleichen Kegel wie im Eigenbaumessstand des vorigen Abschnitts verwendet, siehe Abbildung 6.12. Das Vorgehen bei der Messung war prinzipiell dasselbe wie dort beschrieben. Die Einstellung des Abstands zwischen Probe und Kegel erfolgte hier durch einen mittels Mikrometerschraube höhenverstellbaren Tisch, der unter dem ortsfesten Kegel des Viskosimeters angebracht war. Dies erlaubte nun auch eine messbar exakte Variation des Abstandes zur Untersuchung des potentiellen Einflusses dieses Parameters auf die Reibungsreduktion. Die Einstellung war auf  $5\ \mu\text{m}$  genau möglich. Bei einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit, die zwischen 30 und 120 U/min gewählt werden konnte und auf 0,5 U/min genau angegeben wurde, gab das Gerät das zu dessen Aufrechterhaltung erforderliche Drehmoment direkt aus. Das Auslesen erfolgte auf eine Nachkommastelle genau in unbestimmten Einheiten, was jedoch nicht störend war, da das Drehmoment zur Bestimmung der Reibungsreduktion stets auf das bei Verwendung der nichtlufthaltenden Probe referenziert wurde. Auch bei dieser Messreihe wurden 20 Einzelmessungen pro Rotationsgeschwindigkeit und pro gleich funktionalisierter lufthaltender Probe (wie im vorigen Abschnitt beschrieben) bzw.



**Abbildung 6.13:** Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen gemessen am Viskosimeter-Messstand nach Abbildung 6.12. Diagramm (a) zeigt das zur Aufrechterhaltung der verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten erforderliche Drehmoment bei Vermessung der Metallplatte als Referenz (schwarz) sowie den lufthaltenden Nadelproben (rot: Salvinia-Effekt-Probe; blau: komplett hydrophobe Probe; superhydrophobiert jeweils mit Kupferoxid-Teflon) bei  $d = 500 \mu\text{m}$  Spaltabstand. Daraus ergab sich die Reibungsreduktion der Proben wie in Diagramm (b) abgebildet. Die komplett hydrophobe Probe zeigte eine rotationsgeschwindigkeitsunabhängige Reibungsreduktion von durchschnittlich etwa 17 %, dagegen sank diese mit steigenden Geschwindigkeiten bei der mit hydrophilen Spitzen versehenen Probe auf etwa 8 % ab bei 120 U/min. Dies war im Rahmen der Messgenauigkeit exakt der Verlauf wie am Eigenbau-Messstand gemessen. Die Messergebnisse erwiesen sich als unabhängig vom Abstand  $d$  zwischen Kegelspitze und Probenoberfläche (c, d).

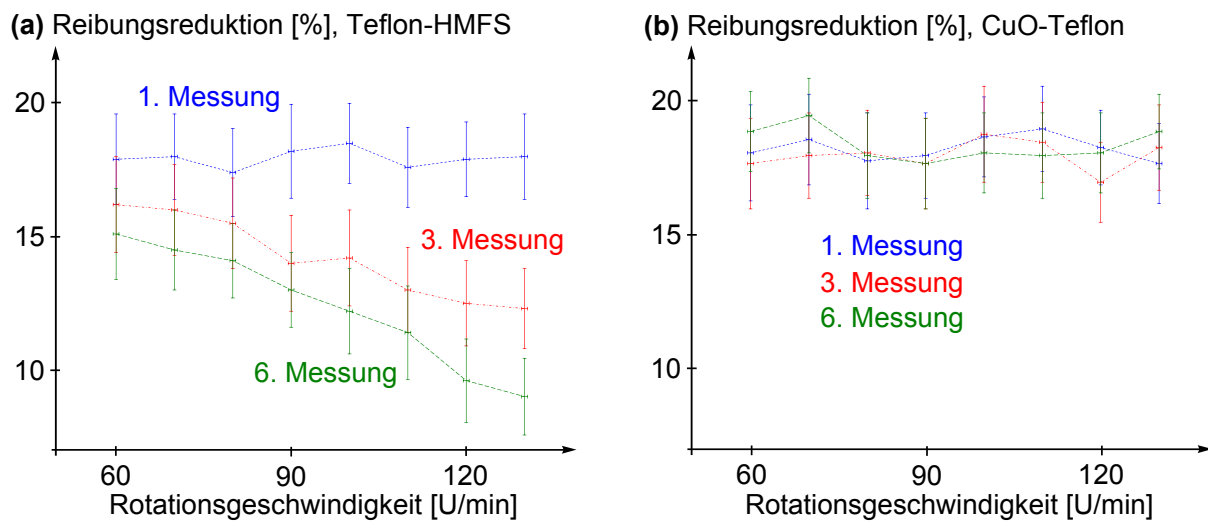
Referenzzyylinder durchgeführt, bei vier lufthaltenden Proben gleich funktionalisierter Art. Dies wurde für verschiedene Abstände zwischen Kegelspitze und Probe von 50; 100; 250; 500; 750 und 1000  $\mu\text{m}$  wiederholt.

Das Ergebnis der Untersuchung der mit Kupferoxid-Teflon superhydrophobierten Nadelproben ist in Abbildung 6.13 dargestellt, die entsprechenden Messwerte sind in Tabelle 7.10 im Anhang zu finden. Die mit Teflon-HMFS funktionalisierten Proben legten ein identisches Ver-



**Abbildung 6.14:** Erhöhung der Reibung der künstlichen lufthaltenden Oberflächen wie in Abbildung 6.13 nach vollständigem Luftverlust, gemessen am Viskosimeter-Messstand nach Abbildung 6.12. Diagramm (a) zeigt das zur Aufrechterhaltung der verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten erforderliche Drehmoment bei Vermessung der Metallplatte als Referenz (schwarz) sowie der komplett hydrophoben Nadelproben (grün), deren Filamentzwischenräume vollständig mit Wasser gefüllt worden waren, bei  $d = 500 \mu\text{m}$  Spaltabstand. Die sich ergebende Reibungserhöhung der Proben zeigt Diagramm (b). Mit steigender Rotationsgeschwindigkeit erhöhte sich die Reibung auf bis zu 17 %. Dies zeigt, wie wichtig es ist, einen Luftverlust zu verhindern. Wie in dieser Arbeit gezeigt, kann die Luftschichtstabilität durch hydrophile Filamentspitzen erhöht werden, was deren Verwendung trotz verringerter Reibungsreduktion im lufthaltenden Fall, verglichen mit einer vollständig hydrophoben Funktionalisierung (siehe Abbildung 6.13), nötig macht.

halten dar, wie schon im vorigen Abschnitt gezeigt. Diagramm (a) zeigt das Drehmoment zur Aufrechterhaltung der verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten von 30; 40; 50; ... 120 U/min bei Vermessung der Metallplatte als Referenz (schwarz) sowie den lufthaltenden Nadelproben (rot: Salvinia-Effekt-Probe; blau: komplett hydrophobe Probe), bei einem Abstand zwischen Kegelspitze und Probe von  $500 \mu\text{m}$ . Die hieraus berechnete Reibungsreduktion dieser Proben ist in Diagramm (b) dargestellt – es wurden dabei im Rahmen der Messgenauigkeit exakt die Kurven reproduziert, die mit denselben Proben bei gleichem Spaltabstand am Eigenbau-Messstand aufgenommen wurden, siehe Abbildung 6.11 (d): Die komplett hydrophoben lufthaltenden Proben zeigten eine rotationsgeschwindigkeitsunabhängige Reibungsreduktion von durchschnittlich etwa 17 %, während dieser Wert für die Salvinia-Effekt-Proben mit steigender Rotationsgeschwindigkeit auf etwa 8 % sank bei 120 U/min. Eine Diskussion der Kurvenverläufe erfolgte im vorigen Abschnitt und wird hier nicht wiederholt. Die Diagramme (c) und (d) zeigen die gemessenen Reibungsreduktionsverläufe der komplett hydrophoben und der Salvinia-Effekt-Proben bei verschiedenen Abständen zwischen Kegel und Probe von 50; 100; 250; 500; 750 und  $1000 \mu\text{m}$ . Die Messmethode erwies sich im Rahmen ihrer Genauigkeit als unabhängig vom Spaltabstand – wichtig war nur, dass bei den lufthaltenden Proben und der Referenzprobe jeweils der gleiche Abstand eingestellt wurde. Zusätzlich wurde am Viskosimetermessstand gemessen, wie sich die Reibung dieser Nadelproben im Falle ihres Luftverlust erhöht. Dazu wurden die Filamentzwischenräume der vollständig hydrophoben Proben vor der Untersuchung mit Wasser gefüllt. Dies gelang, indem die Proben zunächst in ein Gemisch aus Wasser und Ethanol gegeben wurden, und dieses anschließend durch Ausspülen durch reines Wasser ersetzt wurde. Abbildung 6.14 (a) zeigt das rotationsgeschwindigkeitsabhängige Drehmoment bei  $500 \mu\text{m}$  Spaltabstand, die resultierende Reibungserhöhung bezüglich der ebenen Metallplatte ist in (b) dargestellt. Luftverlust



**Abbildung 6.15:** Messung der Dauerhaftigkeit der Reibungsreduktion künstlicher lufthaltenden Oberflächen. Komplette hydrophobe, mit Teflon-HMFS beschichtete Nadelproben zeigten nach wiederholter Untersuchung im Viskosimetermessstand insbesondere bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten einen deutlichen Rückgang ihrer Reibungsreduktion (a). Dies impliziert klar ein Abtragen der Beschichtung von den Nadeln, wodurch das hydrophile Epoxidharz frei lag und die Reibung wie bei den *Salvinia*-Effekt-Proben erhöht wurde. Bei den mit Kupferoxid-Teflon beschichteten Proben war dies nicht der Fall (b). Diese Beschichtung war stabil.

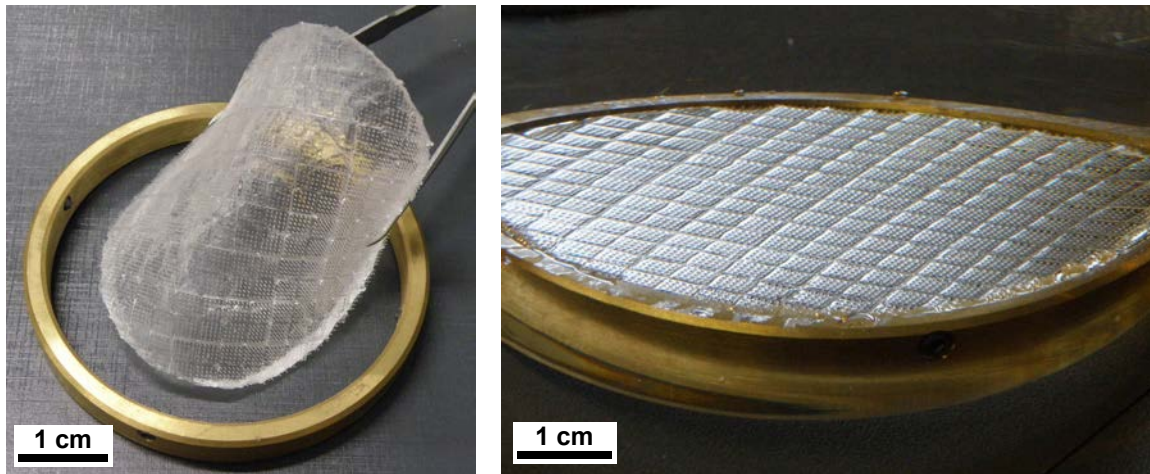
führte zu einer um etwa 9 % höheren Reibung im Falle der kleinsten untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten, welche sich auf etwa 17 % erhöhte bei 100 U/min. Die sich mit steigender Strömungsgeschwindigkeit erhöhende Reibungserhöhung hat ihre Ursache vermutlich in der Bildung von Verwirbelungen in der Wasserschicht, und zeigt, wie wichtig es ist, die Luftschicht stabil zu halten. Wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt, kann dies durch Ausstattung der Nadelproben mit hydrophilen Filamentspitzen gelingen. Deren Verwendung ist daher trotz verringerter Reibungsreduktion im lufthaltenden Fall, verglichen mit einer vollständig hydrophoben Funktionalisierung (siehe Abbildung 6.13), nötig.

Die lufthaltenden Nadelproben wurden im vorliegenden Abschnitt mit zwei verschiedenen superhydrophoben Beschichtungen funktionalisiert, die in dieser Arbeit zur Verfügung standen: Der Teflon-HMFS-Beschichtung nach Abschnitt 4.2.1 und der Kupferoxid-Teflon-Beschichtung nach Abschnitt 4.2.2. Erstere wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten [99, 100] angewandt, zweite war im Rahmen dieser Arbeit entwickelt worden. Die Kupferoxid-Teflon-Beschichtung war dabei mit einem statischen Wasserkontaktwinkel von  $(165,36 \pm 0,75 \pm 0,05)^\circ$  superhydrophober als die Teflon-HMFS-Beschichtung mit  $(160,22 \pm 0,49 \pm 0,05)^\circ$ , was insbesondere bei Überdruckstörungen eine höhere Stabilität der Luftschicht bedeutete, siehe Abschnitt 6.2.1. Weiterhin war die Teflon-HMFS-Beschichtung nicht ausreichend wasserstabil, wie bereits in Abschnitt 4.2.1 bemerkt. So wurde diese Beschichtung zwar auch in dieser Arbeit verwendet, wobei ihr großer Vorteil in einer einfachen und schnellen Anwendung lag, eignete sich aber in der Regel nur für eine einmalige Untersuchung derartig beschichteter Proben bzw. für Untersuchungen, bei denen die Beschichtung nicht übermäßig belastet wird. Für die in diesem Abschnitt durchgeführten Reibungsreduktionsmessungen mussten die entsprechenden Proben nach jeder Einzelmessung neu funktionalisiert werden. Geschah dies nicht, so war bei Wiederholung der Messung eine verminderte Reibungsreduktion insbesondere bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten festzustellen, siehe Diagramm (a) in Abbildung 6.15. Die aufgetragenen Messwerte sind in Tabelle 7.11 im Anhang

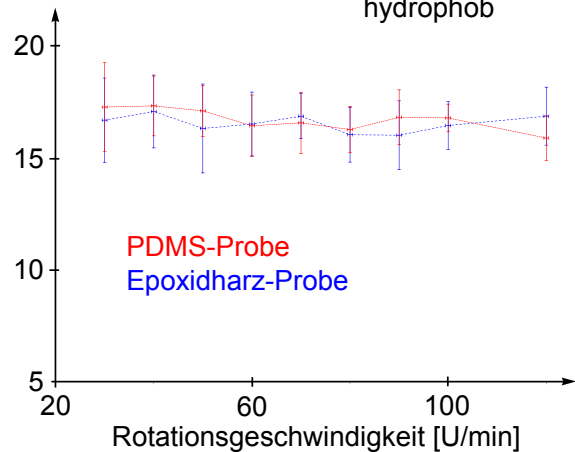
zu finden. Hier wurde eine komplett hydrophobe, Teflon-HMFS-beschichtete Nadelprobe mehrmals nacheinander im Viskosimetermessstand untersucht. Nach der sechsten Folgemessung war die Reibungsreduktion bei den niedrigsten Rotationsgeschwindigkeiten auf etwa 15 % gesunken, bei den höchsten auf etwa 9 %. Dies spricht deutlich für ein Abtragen der Beschichtung von den Nadeln, wodurch das hydrophile Epoxidharz frei lag und die Reibung wie bei den Salvinia-Effekt-Proben erhöhte. Bei den mit Kupferoxid-Teflon beschichteten Proben war dies nicht festzustellen, wie in Abbildung 6.15 (b) gezeigt. Diese Beschichtung war stabil.

Für die folgende Untersuchung gab es jedoch zum Stand dieser Arbeit für die Teflon-HMFS-Beschichtung keine Alternative. Es wurden Nadelproben mit elastischen Filamenten auf ihre Reibungsreduktion untersucht. Diese waren baugleich wie die Epoxidharznadelproben und bestanden aus Polydimethylsiloxan; ihre Herstellung wurde in Abschnitt 4.1.3 beschrieben. Im Rahmen einer parallel laufenden Promotionsarbeit [115] wird nach Möglichkeiten einer stabilen superhydrophoben Beschichtung solcher Proben gesucht, hier wurde noch auf die Teflon-HMFS-Beschichtung zurückgegriffen und die Proben nach jeder erneuten Reibungsreduktionsmessung neu funktionalisiert. Abbildung 6.16 (a) zeigt eine solche elastische, unter Wasser lufthaltende Nadelprobe. Im Viskosimetermessstand auf ihre Reibungsreduktion untersucht, zeigte sich im Vergleich zu den baugleichen und identisch beschichteten, starren Epoxidharznadelproben im komplett hydrophoben Fall kein Unterschied, siehe Diagramm (b). Die Reibungsreduktion war in beiden Fällen im Rahmen der Messgenauigkeit strömungsgeschwindigkeitsunabhängig und betrug im Mittel etwa 17 %. Dagegen lag die Reibungsreduktion der entsprechenden elastischen Salvinia-Effekt-Probe insbesondere bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten um bis zu etwa 2 %-Punkte über der starren Probe. Sie lag bei der höchsten Rotationsgeschwindigkeit von 120 U/min bei etwa 10 %, im Vergleich zu 8 % Reibungsreduktion der starren Probe. Die Erhöhung liegt deutlich außerhalb der Fehlergrenzen der Messmethode. Es wurden pro Rotationsgeschwindigkeit und pro Probe gleichen Materials und Funktionalisierung 20 Einzelmessungen durchgeführt, bei jeweils vier Proben gleicher Art. Die aufgetragenen Messwerte sind in Tabelle 7.12 im Anhang zu finden. Das Ergebnis dieser Messreihe zeigt das Potential elastischer Filamente lufthaltender Oberflächen – abgesehen von dem schon in Abschnitt 5.4.1 aufgezeigten Vorteil bei einer Druck- oder Zugbelastung senkrecht zur Luft-Wasser-Grenzfläche: Die Filamentspitzen können in diesem Fall der Bewegung der Luft-Wasser-Grenzfläche in gewissem Rahmen folgen, ohne dass sie den Wasserkontakt verlieren und es dadurch zu Luftverlust durch Blasenbildung kommen würde, oder dass diese zu weit ins Wasser eintauchen und die Reibung erhöhen. Hier zeigte sich nun, dass Elastizität auch im Falle einer parallel zur Luft-Wasser-Grenzfläche wirkenden Kraft bei Überströmung dieser vorteilhaft für eine möglichst hohe Reibungsreduktion ist, insbesondere im Falle von Salvinia-Effekt-Oberflächen mit Filamenten mit hydrophilen Spitzen. Hier ragen die Spitzen tiefer ins Wasser als bei komplett hydrophoben Filamenten und haben mit den hydrophilen Bereichen eine größere effektive Kontaktfläche zum Wasser als im Falle der mikro- und nanorauen superhydrophoben Oberfläche. Dies führt bei Überströmung vermutlich zu einem Verbiegen der Filamente in Strömungsrichtung durch die dort angreifenden Scherkräfte, sofern die Filamente elastisch sind. Dann wird der ins Wasser ragende Spitzenbereich kleiner und liegt strömungsoptimaler, und der Energieverlust durch Wasserwirbel wird minimiert. Die Herstellung, Untersuchung und Optimierung von lufthaltenden Oberflächen mit elastischen Filamenten mit einer stabilen funktionellen Beschichtung ist Gegenstand aktueller Forschung in zwei parallel laufenden Promotionsarbeiten [96, 115]. Die hier durchgeführten Messungen sollen lediglich das Potential elastischer lufthaltender Oberflächen aufzeigen und als Ausblick dienen.

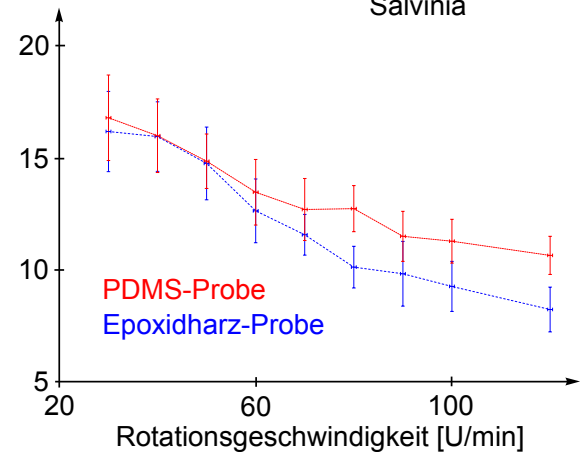
(a) Elastische Nadelprobe aus PDMS



(b) Reibungsreduktion [%], Nadelprobe hydrophob



(c) Reibungsreduktion [%], Nadelprobe Salvinia



**Abbildung 6.16:** Reibungsreduktion einer flexiblen lufthaltenden PDMS-Oberfläche. Die Oberfläche (a) war baugleich zu den in diesem Abschnitt untersuchten starren Epoxidharz-Nadelproben und wurde vergleichend mit einer solchen im Viskosimeter-Messstand untersucht, bei gleicher Funktionalisierung (superhydrophobiert mit Teflon-HMFS). Während die Reibungsreduktion im starren wie elastischen Fall bei komplett superhydrophoben Proben strömungsgeschwindigkeitsunabhängig im Mittel etwa 17 % betrug (b), lag sie bei der elastischen Salvinia-Effekt-Probe insbesondere bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten um bis zu etwa 2%-Punkte über der der starren Probe (c). Vermutlich lag dies an einer Verbiegung der Filamente in Strömungsrichtung – was im Falle hydrophiler Spitzen wie im Text diskutiert stärker möglich ist – und einer dadurch erzielten Verringerung und strömungsoptimaleren Lage des ins Wasser ragende Spitzenbereichs, was den Energieverlust durch Wasserwirbel minimiert und eine größere Reibungsreduktion ermöglicht als im Falle starrer Filamente.

### 6.3.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die Reibungsreduktion von künstlichen, unter Wasser lufthaltenden Oberflächen untersucht. Dies geschah einerseits in einem Eigenbau-Messstand, andererseits mit Hilfe eines kommerziellen Rotationsviskosimeters. Beide Methoden hatten gemeinsam, dass ein flacher Kegel über der ebenen lufthaltenden Oberfläche gedreht wurde, mit einer Wasserschicht dazwischen. Aus dem erforderlichen Drehmoment konnte im Vergleich mit einer nicht



lufthaltenden Referenzprobe die Reibungsreduktion berechnet werden. Dies erfolgte bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten, entsprechend verschieden großen lokalen Strömungsgeschwindigkeiten über der Luftschicht. Die untersuchten lufthaltenden Oberflächen bestanden aus einem kompartimentierten Feld aus 1 mm hohen Säulenfilamenten, mit einem Anteil der Luft-Wasser-Grenzfläche zur Gesamtfläche unter Wasser von 85 %. Sie wurden mit zwei verschiedenen superhydrophoben Beschichtungen versehen, der aus vorangegangenen Arbeiten übernommenen Teflon-HMFS-Beschichtung mit 160° statischem Wasserkontaktwinkel und der in dieser Arbeit entwickelten Kupferoxid-Teflon-Beschichtung mit 165°. Komplette hydrophobe Proben wurden vergleichend mit *Salvinia*-Effekt-Proben untersucht, versehen mit hydrophilen Filamentspitzen. Beide Methoden der Reibungsreduktionsmessung führten im Rahmen der Messgenauigkeit zu identischen Messwerten; auch zeigte sich kein Unterschied bei den verschiedenen superhydrophoben Funktionalisierungen – jedoch war die hier entwickelte Kupferoxid-Teflon-Beschichtung sehr stabil, während die mit Teflon-HMFS-Beschichtung leicht abgetragen werden konnte und eine Nachfunktionalisierung erforderlich war. Die Reibungsreduktion der komplett hydrophoben Proben erwies sich als unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, wobei die untersuchten Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 30 und 130 U/min lagen. Sie betrug etwa 17 %–18 %. Dagegen zeigten die *Salvinia*-Effekt-Proben bei den höheren Strömungsgeschwindigkeiten einen Rückgang ihrer Reibungsreduktion auf etwa 7–8 %, vermutlich aufgrund von Energieverlust durch Wasserwirbel an den hydrophilen Spitzen. Dieser Effekt konnte reduziert werden durch elastische Filamente, die sich in Strömungsrichtung biegen konnten und dadurch vermutlich weniger Wasserwirbel erzeugten. Bei elastischen Nadelproben identischer Bauart und Beschichtung, bestehend aus Polydimethylsiloxan, führte dies zu einem geringeren Rückgang der Reibungsreduktion auf etwa 10 % bei den höchsten Strömungsgeschwindigkeiten. Trotz geringerer Reibungsreduktion bei Verwendung von Nadelproben mit hydrophilen Spitzen sind diese für eine stabile Lufthaltung nötig – ein Luftverlust führt zu einer deutlichen Erhöhung der Reibung: Bei vollständigem Verlust der Luftschicht wurde die Erhöhung der Reibung zu etwa 17 % gemessen, bei der höchsten messbaren Rotationsgeschwindigkeit von hier 100 U/min. Es folgt eine kurze Zusammenfassung der in diesem Kapitel erzielten Ergebnisse bezüglich Messung und Optimierung der Stabilität der Luftschicht bionischer lufthaltender Oberflächen sowie deren Reibungsreduktion.

## 6.4 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurden die in dieser Arbeit hergestellten biomimetischen, unter Wasser lufthaltenden Oberflächen im Hinblick auf die Stabilität ihrer Luftschicht sowie auf deren Reibungsreduktion untersucht und Optimierungen gefunden. Ein technischer (reibungsreduzierender) Einsatz lufthaltender Oberflächen setzt eine auch unter Störungen stabile Luftschicht voraus. Eine Zugbelastung der Luft-Wasser-Grenzfläche, hier simuliert durch steigende Unterdrücke, führt dabei zum Verlust des Wasserkontakts der Filamentspitzen und Luftverlust durch Blasenbildung. Eine Druckbelastung, simuliert durch steigende Überdrücke, hat dagegen Eindringen von Wasser in die Filamentzwischenräume zur Folge, mit einer deutlichen Erhöhung der Reibung an den ins Wasser ragenden Oberflächenstrukturen. Beides kann durch folgende Strategien effektiv verhindert werden.

Für eine hohe Unterdruckstabilität sind einerseits möglichst hydrophile Pinningstellen an den Filamentspitzen (sowie Kompartimentwänden) wichtig, wobei sich zeigte, dass es eine optimal große Pinningfläche pro Filament gibt. Unterhalb derer sinkt die Wasseradhäsionskraft drastisch, oberhalb derer steigt sie kaum noch – auch im Hinblick auf eine möglichst hohe Reibungsreduktion sollte diese Flächengröße gewählt werden. Zweitens spielt der in dieser Arbeit an *Salvinia*

*molesta* entdeckte Luftfeder-Effekt eine entscheidende Rolle zur Unterdruckstabilität der Luftschicht: Je dünner die eingeschlossene Luftschicht, desto mehr Kraft erfordert ihre Ausdehnung und als desto steifere Feder wirkt sie einer Bewegung der Luft-Wasser-Grenzfläche entgegen und stabilisiert diese. Dieser Effekt wurde quantifiziert und eine Formel hergeleitet sowie experimentell bestätigt, die die Zunahme der Luftschichtstabilität mit sinkender Filamenthöhe beschreibt. Für ein anwendungsangepasstes Design ist dies sehr nützlich.

Gleichsam bewirkt der Luftfeder-Effekt auch eine Stabilisierung gegen Überdruckstörungen. Messreihen an verschiedenen superhydrophob funktionalisierten und geformten Filamenten zeigten, dass hierfür weiterhin eine möglichst superhydrophobe Beschichtung erforderlich ist – wenige Grad mehr im statischen Wasserkontaktwinkel machen bei kleinen Überdrücken bereits viel aus –, und ein optimiertes Design der Filamente und (Kompartiment-)Wände. Schneebeckenartige Filamente nach natürlichem Vorbild überzeugten dabei nicht nur durch eine höhere Überdruckstabilität im Vergleich zu einfachen Geometrien, sondern auch durch ein einzigartiges Ein- und Ausschnappverhalten der Luft-Wasser-Grenzfläche: Durch Überdruckspitzen hineingedrücktes Wasser schnappt rasch wieder auf ein Niveau zurück, dass bezüglich Reibungsreduktion deutlich günstiger ist. (Kompartiment-)Wände, die sich bislang als Schwachstellen bei Überdruckstörungen erwiesen, konnten nach der Gestalt der fein behaarten Blattränder von *Salvinia molesta* designt werden und überzeugten im Überdruckexperiment. Dies eröffnet Möglichkeiten, solche Wände in das Filamentfeld einzubauen, und dieses so in Kompartimente mit nicht kommunizierenden Luftvolumina zu unterteilen. Dies erwies sich als unumgänglich, um einem Herausdrücken der Luft durch einen mit der Wassertiefe steigenden Überdruck bei senkrechter Position der Oberfläche (wie an Schiffsrümpfen) zu begegnen.

Die Messung der Reibungsreduktion erfolgte unter Verwendung zweier verschiedener entwickelter Messstände nach Art bzw. unter Verwendung eines Rotationsviskosimeters an kompartimentierten Säulenfilamentstrukturen mit einem Anteil der Luft-Wasser-Grenzfläche an der Gesamtläche von etwa 85 %. Rotationsgeschwindigkeits- und damit strömungsgeschwindigkeitsunabhängig lag diese bei den komplett superhydrophoben Strukturen bei etwa 17–18 % und sank durch das Anbringen hydrophiler Pinningstellen auf etwa 7–8 % bei den höchsten untersuchten Geschwindigkeiten (130 U/min). Die in dieser Arbeit entwickelte superhydrophobe Beschichtung erwies sich dabei als sehr stabil. Trotz der geringeren Reibungsreduktion bei mit hydrophilen Spitzen versehenen Nadelproben sind diese Pinningstellen für eine stabile Lufthaltung nötig – ein Luftverlust führt zu einer deutlichen Erhöhung der Reibung: Bei vollständigem Verlust der Luftschicht war dies etwa 17 %, bei der höchsten messbaren Rotationsgeschwindigkeit von hier 100 U/min. Der Rückgang der Reibungsreduktion durch die für die Luftschichtstabilität notwendigen hydrophilen Pinningstellen konnte reduziert werden durch elastische Filamente. Bei elastischen Proben identischer Bauart und Beschichtung aus Polydimethylsiloxan führte dies zu einem geringeren Rückgang der Reibungsreduktion auf etwa 10 % bei den höchsten Strömungsgeschwindigkeiten. Da eine optimierte Elastizität – hier können die in dieser Arbeit quantifizierten elastomechanischen Größen der Trichome von *Salvinia molesta* als Vorbild dienen – im Sinne eines besseren Folgens einer sich bewegenden Luft-Wasser-Grenzfläche durch die Filamentspitzen ohnehin ein weiterer Schritt in Richtung stabil lufthaltender Oberflächen ist, zeichnet dies klar den weiteren Weg auf. Er wird zum Stand dieser Arbeit in zwei parallel laufenden Promotionsarbeiten gegangen [96, 115]. Die in dieser Promotionsarbeit erzielten Ergebnisse werden im folgenden Kapitel nochmals zusammengefasst.

## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit unter Wasser lufthaltenden Oberflächen. Im Hinblick auf eine zukünftige Anwendung künstlicher Oberflächen dieser Art – etwa als reibungsreduzierende Schiffsbeschichtung – ist es unabdingbar, dass die Luftschicht stabil ist. Die Blätter des Schwimmpfarns *Salvinia molesta* mit ihrer einzigartigen Luftschichtstabilität zum Vorbild genommen („Salvinia-Effekt“, [1]), wurden Strategien zur Herstellung biomimetischer, stabil lufthaltender Oberflächen entwickelt und umgesetzt.

Bei der Untersuchung des natürlichen Vorbilds kamen mehrheitlich neu entwickelte Messmethoden zum Einsatz und führten zur Aufklärung der wichtigsten Eigenschaften, die für die stabile Lufthaltung verantwortlich sind. Sie wurden quantitativ erfasst und stehen nun für eine biomimetische Anwendung zur Verfügung.

Der Salvinia-Effekt wurde zu Beginn dieser Arbeit als Stabilisierung der Luftschicht aufgrund einer heterogenen Oberflächenchemie der Blätter verstanden: Die Blätter sind mit superhydrophoben Trichomen mit hydrophilen Spitzen bedeckt, sodass sich beim untergetauchten Blatt die Luft-Wasser-Grenzfläche zwischen letzteren aufspannt und aufgrund deren hoher Wasseradhäsionskraft gegen Zugbelastung stabilisiert wird. Innerhalb der vorliegenden Arbeit zeigte sich, dass dies nur eine kleine Komponente des Salvinia-Effekts ist.

Bei der Quantifizierung der pinnenden Eigenschaften der Trichomspitzen, gebildet aus vier abgestorbenen und eingefalteten hydrophilen Endzellen, wurde die **Wasseradhäsionskraft** der Trichomspitze zu  $19,5 \mu\text{N}$  bestimmt. Ursache dieser hohen Wasseradhäsionskraft ist die hydrophile Chemie der Endzellen, deren mikroskopischer statischer Wasserkontaktwinkel in zwei unabhängigen und gänzlich verschiedenen Messreihen zu  $42^\circ$  bzw.  $38^\circ$  bestimmt wurde, sowie deren Oberflächenvergrößerung durch die Faltung. Ihre Gesamtfläche pro Trichom wird hierdurch um einen Faktor 4,8 von  $1590 \mu\text{m}^2$  auf  $7700 \mu\text{m}^2$  vergrößert.

Dass die Wasseradhäsionskraft nur einen kleinen Teil zum Salvinia-Effekt beiträgt, zeigte sich in einer etwa 100-fach höheren Luftschichtstabilität der Blätter, als auf Grundlage der Wasseradhäsionskraft theoretisch erwartet wurde. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass die eingeschlossene dünne Luftschicht als steife **Luftfeder** die Luft-Wasser-Grenzfläche zu etwa 99 % selbst stabilisiert. Dies führt zu einer neuen Strategie beim Design biomimetischer, stabil lufthaltender Oberflächen: Hochwasseradhäsive Pinningstellen *und* eine möglichst dünne Luftschicht als steife Luftfeder sind hauptverantwortlich für eine hohe Luftschichtstabilität unter Zugbelastung der Luft-Wasser-Grenzfläche.

Um als Luftfeder zu wirken, ist es notwendig, dass die Luft allseitig eingeschlossen bleibt, was bei *Salvinia molesta* durch eine perfekte **Randversiegelung** erreicht wird. Durch den speziellen Aufbau der Blattränder erwies sich die randnahe Luft-Wasser-Grenzfläche als sehr stabil gegen Störungen. Es zeigte sich, dass eine zum Rand hin abnehmende Fläche der einzelnen hydrophilen Pinningstellen auf eine stark ansteigende Trichomzahl verteilt wird, was die Luft-Wasser-Grenzfläche dort effektiv pinnt. Eine sinkende Länge und steigende Neigung der Trichome zum Rand hin führen die Grenzfläche kontinuierlich zu einem Ring hochadhäsiver hydrophiler Zellen als Abschluss. Die Parameter Pinningfläche und -flächendichte sowie Trichomlänge und -neigung wurden als Funktion des Randabstands quantitativ erfasst und stehen als Vorbild für die Gestal-

## 7 Zusammenfassung

tung von Wänden bei künstlichen lufthaltenden Oberflächen zur Verfügung. Im Hinblick auf eine Aufteilung ihrer Luftschicht in nicht kommunizierende Teilbereiche (Kompartimente) erwiesen sich Wände als unabdingbar, um an Stellen örtlich höheren Überdrucks ein Hineindrücken der Luft und dessen Entweichen an Stellen niedrigeren Überdrucks zu unterbinden.

Schließlich tragen auch die **elastomechanischen Eigenschaften** der Trichome zum Salvinia-Effekt bei, indem sie den Trichomspitzen erlauben, einer unter Störung bewegten Luft-Wasser-Grenzfläche zu folgen. Dies ist insbesondere bei künstlichen lufthaltenden Oberflächen im Hinblick auf eine reibungsreduzierende Anwendung wichtig, um einen frühzeitigen Wasserkontaktverlust der Filamentspitzen zu vermeiden, was zu Luftverlust durch Blasenbildung führen würde. Ebenfalls wird ein zu tiefes Eintauchen der Filamente ins Wasser und damit verbundene Turbulenzen und erhöhte Reibung vermieden. Um der Grenzfläche zu folgen, sind die Trichome des natürlichen Vorbilds weiche Federn mit einer gemessenen Federkonstanten von  $2,40\text{ N/m}$ . Auch wurde ihre Dämpfungskonstante zu  $3,6\text{ s}^{-1}$  bestimmt, was zu einer Relaxation der Luft-Wasser-Grenzfläche nach Stoßbelastung binnen etwa einer Drittel Sekunde führt. Diese Werte können als Vorbild dienen bei der Gestaltung elastischer Filamente bionischer lufthaltender Oberflächen.

Zur Umsetzung der gewonnenen Erkenntnisse in biomimetische, unter Wasser lufthaltende Oberflächen wurden Techniken entwickelt und optimiert. Dies umfasste die Herstellung von strukturierten Oberflächen, bestehend aus einem (kompartimentierten) Filamentfeld, sowie dessen funktioneller Beschichtung.

**Herstellung strukturierter Oberflächen:** Hierbei kamen Replikationstechniken zum Einsatz, die es erlaubten, rasch eine große Anzahl strukturierter Oberflächen herzustellen. Ausgehend von Masterstrukturen aus Metall wurden Techniken zur Abformung in Epoxidharz entwickelt, die insbesondere auch die Herstellung beliebig großflächiger Elemente, hier etwa  $60\text{ cm}^2$ , erlaubten. Eine Abformung in Polydimethylsiloxan gelang ebenfalls und erlaubte die Herstellung elastischer Oberflächenstrukturen. Die Filamente der Oberflächen waren zumeist an der Spitze halbkugelförmig abgerundete Säulen, jedoch wurden auch schneebesenähnliche Formen realisiert. Für die Herstellung komplexerer Formen dieser oder anderer Art wurde darüber hinaus ein Stereolithographie-Aufbau entwickelt und das große Potential dieses Konzepts gezeigt.

**Funktionalisierung:** Für die in dieser Arbeit zumeist untersuchten Epoxidharzreplikate wurde ein Verfahren erarbeitet, das es erlaubte, großflächige Replikate mit beliebig geformten Oberflächenstrukturen nach dem natürlichen Vorbild zu funktionalisieren. Es bestand aus einer vorbehandelnden Ätzung, stromloser Kupferdeposition, Nachbehandlung für eine optimale Haftung der Beschichtung und anschließender Erzeugung von einigen  $100\text{ nm}$  großen Kupferoxidkristallplättchen und deren Teflonierung. Die Kupferschicht wuchs dabei in Form eines mikroporösen,  $7\text{ }\mu\text{m}$  hohen Konglomerats aus Kupferkugeln mit Durchmessern von etwa  $1\text{ }\mu\text{m}$  auf, und führte zu einer hierarchisch mikro- und nanostrukturierten, superhydrophoben Beschichtung der Epoxidharzreplikate mit hoher Stabilität. Der statische Wasserkontaktwinkel dieser Beschichtung war  $165,22^\circ$ , ihre Kontaktwinkelhysterese  $2,08^\circ$ . Nach der Superhydrophobierung wurden die Spitzen der Filamente mit einem Polymer hydrophil funktionalisiert, mit einem statischen Wasserkontaktwinkel von  $20,11^\circ$ .

Bei der Untersuchung der hergestellten lufthaltenden Oberflächen stand die Stabilität ihrer Luftschicht und deren (bioinspirierte) Optimierung im Vordergrund. Gleichwohl wurden die Oberflächen im Hinblick auf eine zukünftige Anwendung auch auf ihre Reibungsreduktion untersucht.

Die Stabilität der Luftschicht wurde gegen Zug- sowie Druckbelastung der Luft-Wasser-Grenzfläche untersucht, simuliert durch steigende Unter- sowie Überdrücke. Gegenüber beiden Beanspruchungen muss die Luftschicht im Anwendungsfall möglichst stabil bleiben, um Luftverlust bzw. Erhöhung der Reibung an ins Wasser ragenden Oberflächenstrukturen zu verhindern. Dies gelingt durch folgende Strategien:

**Optimierung der Unterdruckstabilität:** Eine hohe Unterdruckstabilität setzt wie eingangs beschrieben *erstens* möglichst hydrophile Pinningstellen an den Filamentspitzen (sowie Kompartimentwänden) voraus. Es zeigte sich *zweitens*, dass es dabei eine minimal notwendige Pinningfläche pro Filament gibt. Wird diese unterschritten, sinkt die Wasseradhäsionskraft drastisch, dagegen steigt sie oberhalb dieser nur minimal an. Da jede weitere Vergrößerung der Pinningflächen die Reibungsreduktion der lufthaltenden Oberfläche potentiell verringert, empfiehlt es sich, genau diese Flächengröße zu wählen. *Drittens* spielt der in dieser Arbeit an *Salvinia molesta* entdeckte Luftfeder-Effekt eine entscheidende Rolle bei der Unterdruckstabilität: Je dünner die eingeschlossene Luftschicht, desto mehr Kraft erfordert ihre Ausdehnung (bzw. ihre Kompression) und als desto steifere Feder wirkt sie einer Bewegung der Luft-Wasser-Grenzfläche entgegen und stabilisiert diese. Der Effekt wurde quantifiziert und eine Formel hergeleitet und experimentell bestätigt, die die Zunahme der Luftschichtstabilität mit sinkender Filamenthöhe beschreibt. Dies erlaubt ein anwendungsangepasstes Design künstlicher lufthaltender Oberflächen.

**Optimierung der Überdruckstabilität:** Eine hohe Überdruckstabilität wird *erstens* wegen des Luftfedereffekts durch eine möglichst dünne Luftschicht gefördert. Um diese weiter zu erhöhen, wurden Messreihen an Oberflächen mit verschiedenen superhydrophob funktionalisierten und geformten Filamenten durchgeführt. Als Ergebnis sollte *zweitens* eine möglichst superhydrophobe Beschichtung gewählt werden – wenige Grad weniger im statischen Wasserkontaktwinkel wirken sich bei kleinen Überdrücken bereits gravierend aus –, und *drittens* die Filamente optimal designt werden – zum Beispiel schneebesenartig. Dies führte zudem zu einem einzigartigen Rückschnappverhalten der Luft-Wasser-Grenzfläche (Trockenwerden der Schneebesenkörbchen) nach Überdruckspitzen. *Viertens* erwies sich ein kompartimentiertes Filamentfeld mit nicht kommunizierenden Luftvolumina als unumgänglich, um lokal verschiedenen Druckwerten zu begegnen. Die (Kompartiment-)Wände, die in der Regel Schwachstellen bei Überdruckstörungen darstellen, müssen *fünftens* ebenfalls optimal designt werden. In dieser Arbeit wurde hierfür ein komplexes Design nach der Gestalt der fein behaarten Blattränder von *Salvinia molesta* realisiert. Es zeigte eine hervorragende Überdruckstabilität.

**Messung der Reibungsreduktion:** Hierfür wurden zwei verschiedene Messstände nach Art bzw. unter Verwendung eines Rotationsviskosimeters entwickelt. Bei einem Anteil der Luft-Wasser-Grenzfläche an der Gesamtfläche von etwa 85 % bei den auf Reibungsreduktion untersuchten kompartimentierten Epoxidharzsäulenfilamentstrukturen lag diese rotationsgeschwindigkeits- und damit strömungsgeschwindigkeitsunabhängig bei etwa 17–18 % im Falle komplett superhydrophober Strukturen. Sie sank durch das Anbringen hydrophiler Pinningstellen auf etwa 7–8 % bei den höchsten untersuchten Geschwindigkeiten (130 U/min). Trotzdem sind diese Pinningstellen für eine stabile Lufthaltung nötig – ein Luftverlust führt zu einer deutlichen Erhöhung der Reibung: Bei vollständigem Verlust der Luftschicht war dies etwa 17 %, bei der höchsten messbaren Rotationsgeschwindigkeit. Der Rückgang der Reibungsreduktion durch die für die Luftschichtstabilität notwendigen hydrophilen Pinningstellen kann durch elastische Filamente reduziert werden. Bei elastischen Proben identischer Bauart und Beschichtung führte dies zu einem geringeren Rückgang der Reibungsreduktion; sie betrug noch etwa 10 % statt 8 % bei den höchsten Strömungsgeschwindigkeiten.



# Anhang

**Tabelle 7.1:** Wasseradhäsionskraft verschieden funktionalisierter Trichomspitzen von *Salvinia molesta*. Diagramm 5.5 auf Seite 67.

Material	statischer Wasser- kontaktwinkel [°]	stat. F. [°]	Syst. F. [°]	Wasseradhäsions- kraft [μN]	stat. F. [μN]	Syst. F. [μN]
Teflon:HMFS	160,22	0,49	0,05	9,1	0,3	0,5
Teflon	121,06	0,43	0,05	12,1	0,4	0,3
PVDF	100,16	0,27	0,05	14,8	0,2	0,4
Epoxid	59,15	0,38	0,05	17,9	0,3	0,4
P2VP	20,11	0,23	0,05	20,7	0,3	0,4

**Tabelle 7.2:** Einfluss der Faltung der Trichom-Endzellen von *Salvinia molesta* auf deren Oberfläche. Abschnitt 5.2.3 auf Seite 67.

	Mittelwert	Stat. Fehler	Syst. Fehler
$a$ [μm]	46,8	1,0	5,0
$b$ [μm]	28,8	0,7	5,0
$c$ [μm]	6,6	0,4	1,0
$A_O$ [μm <sup>2</sup> ]	4630	150	880
$A_{Auf}$ [μm <sup>2</sup> ]	1590	60	440
$A_U$ [μm <sup>2</sup> ]	3040	160	980
$A_{flach}$ [μm <sup>2</sup> ]	4270	140	870
$A_O + A_U/A_{flach}$	1,80	0,08	0,48
$A_O + A_U/A_{Auf}$	4,8	0,2	1,6

**Tabelle 7.3:** Quantitative Untersuchung des Blattrands von *Salvinia molesta*. Diagramm 5.9 auf Seite 74.

Abstand zum Blatt- rand [mm]	Syst. Fehler [mm]	Dichte der hydrophilen Spots [mm <sup>-2</sup> ]	Stat. Fehler [mm <sup>-2</sup> ]	Flächenanteil der hydrophil. Spots [%]	Stat. Fehler [%]	Syst. Fehler [%]
0,25	0,25	48	6	2,94	0,39	0,15
0,50	0,25	17,7	1,3	2,87	0,39	0,14
0,75	0,25	9,6	0,5	2,63	0,34	0,13
1,00	0,25	7,7	0,5	2,36	0,39	0,12
1,25	0,25	6,5	0,5	1,9	0,3	0,1
1,75	0,25	5,1	0,4	1,59	0,19	0,08
2,25	0,25	4,3	0,6	1,5	0,2	0,07
2,75	0,25	3,2	0,5	1,3	0,2	0,06
3,25	0,25	3,2	0,4	1,20	0,13	0,06
3,75	0,25	3,2	0,4	1,29	0,17	0,06
4,25	0,25	3,2	0,4	1,23	0,17	0,06
4,75	0,25	3,1	0,5	1,2	0,2	0,06
5,25	0,25	2,9	0,4	1,14	0,18	0,06
5,75	0,25	3,0	0,3	1,22	0,17	0,06
6,25	0,25	3,0	0,4	1,2	0,2	0,06
6,75	0,25	3,0	0,4	1,15	0,18	0,06
7,25	0,25	3,2	0,3	1,31	0,17	0,07
7,75	0,25	3,0	0,5	1,1	0,2	0,06
8,25	0,25	3,0	0,6	1,3	0,3	0,07



**Tabelle 7.4:** Quantitative Untersuchung des Blattrands von *Salvinia molesta*. Diagramm 5.9 auf Seite 74.

Abstand zum Blatt- rand [mm]	Syst. Fehler [mm]	Trichom- länge [mm]	Stat. Fehler [mm]	Syst. Fehler [mm]	Trichom- neigung [°]	Stat. Fehler [°]	Syst. Fehler [°]
0,0625	0,25	0,071	0,005	0,05	41,7	1,7	2
0,1875	0,25	0,120	0,010	0,05	42,1	1,6	2
0,3125	0,25	0,206	0,016	0,05	44,4	1,4	2
0,4375	0,25	0,323	0,018	0,05	44,6	1,7	2
0,625	0,25	0,454	0,019	0,05	47,2	1,5	2
0,875	0,25	0,61	0,02	0,05	48	2	2
1,25	0,25	0,89	0,03	0,05	50,8	1,9	2
1,75	0,25	1,14	0,03	0,05	57,2	1,5	2
2,25	0,25	1,43	0,03	0,05	61,0	2,0	2
2,75	0,25	1,63	0,05	0,05	64,0	1,4	2
3,25	0,25	1,79	0,03	0,05	67,6	1,4	2
3,75	0,25	1,98	0,03	0,05	70	2	2
4,25	0,25	2,08	0,04	0,05	75	2	2
4,75	0,25	2,10	0,04	0,05	76,4	1,8	2
5,25	0,25	2,08	0,05	0,05	77,3	1,6	2
5,75	0,25	2,06	0,04	0,05	80,7	2,0	2
6,25	0,25	2,09	0,05	0,05	80,4	1,9	2
6,75	0,25	2,07	0,04	0,05	81	2	2
7,25	0,25	2,06	0,03	0,05	81,8	1,3	2
7,75	0,25	2,07	0,06	0,05	81,0	1,8	2
8,25	0,25	2,05	0,04	0,05	81	2	2

**Tabelle 7.5:** Höhe der stromlos erzeugten Kupferschicht nach bestimmten Verkupferungsdauern. Diagramm 4.10 auf Seite 54.

Zeit [min]	Syst. Fehler [min]	Höhe [µm]	Stat. Fehler [µm]	Syst. Fehler [µm]
15,0	0,5	0,036	0,003	0,5
30,0	0,5	0,086	0,014	0,5
45,0	0,5	0,8	0,2	0,5
60,0	0,5	1,2	0,5	0,5
75,0	0,5	2,1	0,2	0,5
90,0	0,5	3,5	0,3	0,5
105,0	0,5	4,3	0,5	0,5
120,0	0,5	6,6	0,5	0,5
135,0	0,5	10,0	0,8	0,5

**Tabelle 7.6:** Abhängigkeit der Wasseradhäsionskraft von der hydrophilen Pinningfläche der Filamente von künstlichen Salvinia-Effekt-Oberflächen. Diagramm 6.1 auf Seite 88.

Wasserad- häsionskraft [ $\mu\text{N}$ ]	Syst. Feh- ler [ $\mu\text{N}$ ]	Pinning- fläche [ $\mu\text{m}^2$ ]	Syst. Feh- ler [ $\mu\text{m}^2$ ]
17,9	0,3	4900	200
18,7	0,4	8900	400
19,4	0,3	6400	300
20,5	0,4	6200	300
13,1	0,3	4500	200
19,5	0,4	7700	400
19,4	0,4	10300	500
19,2	0,3	5100	300
24,8	0,4	22900	1100
21,4	0,3	6400	300
24,1	0,4	13800	700
21,3	0,3	18700	900
25,1	0,4	9700	500
10,7	0,4	5500	300
9,8	0,4	2320	110
22,3	0,3	14100	700
11,1	0,4	4100	200
16,4	0,3	4300	200
25,4	0,4	7800	400
24,9	0,4	19500	1000
27,0	0,3	21400	1100
19,3	0,3	4300	200
21,1	0,4	6800	300
19,1	0,3	6800	300
19,2	0,4	7700	400
24,3	0,3	9700	500
21,4	0,4	10300	500
26,0	0,4	11200	600
25,7	0,3	13800	700
24,5	0,4	14100	700
26,2	0,3	19500	1000
28,4	0,4	22900	1100

**Tabelle 7.7:** Überdruckstabilität künstlicher lufthaltender Oberflächen mit verschiedenen Filamentgeometrien. Diagramm 6.5 auf Seite 95.

Überdruck [mbar]	Nadel CuO-Teflon		Nadel Teflon-HMFS		Schneebesen CuO-Teflon		Alle Proben Syst.	
	Stat. Fehler [mbar]	Eindring- tiefe [mm]	Stat. Fehler [mm]	Eindring- tiefe [mm]	Stat. Fehler [mm]	Eindring- tiefe [mm]	Stat. Fehler [mm]	Fehler [mm]
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,1	0,22	0,04	0,28	0,09	0,06	0,01	0,05
10	0,2	0,36	0,01	0,59	0,05	0,13	0,02	0,05
15	0,3	0,51	0,03	0,78	0,05	0,19	0,04	0,05
20	0,4	0,71	0,02	0,92	0,15	0,28	0,06	0,05
25	0,5	0,83	0,02	1,15	0,07	0,37	0,08	0,05
30	0,6	0,93	0,04	1,31	0,07	0,69	0,08	0,05
35	0,7	1,06	0,06	1,44	0,05	0,84	0,17	0,05
40	0,8	1,20	0,03	1,50	0,04	0,99	0,11	0,05
45	0,9	1,27	0,04	1,60	0,03	1,17	0,12	0,05
50	1	1,42	0,08	1,74	0,02	1,33	0,17	0,05
60	1,2	1,58	0,10	1,93	0,05	1,56	0,11	0,05

**Tabelle 7.8:** Ein- und Ausschnappverhalten mit Hystereseeffekt bei künstlichen lufthaltenden Oberflächen mit Schneebesenfilamenten. Diagramm 6.5 auf Seite 95.

Überdruck [mbar]	Stat. Fehler [mbar]	Eindring- tiefe [mm]	Stat. Fehler [mm]	Überdruck [mbar]	Stat. Fehler [mbar]	Eindring- tiefe [mm]	Stat. Fehler [mm]
0	0	0	0				
5	0,1	0,05	0,05	40	0,8	0,95	0,05
10	0,2	0,12	0,05	35	0,7	0,88	0,05
15	0,3	0,17	0,05	30	0,6	0,78	0,05
20	0,4	0,29	0,05	25	0,5	0,61	0,05
25	0,5	0,35	0,05	20	0,4	0,30	0,05
30	0,6	0,75	0,05	15	0,3	0,22	0,05
35	0,7	0,85	0,05	10	0,2	0,12	0,05
40	0,8	0,92	0,05	5	0,1	0,07	0,05
50	1	1,08	0,05	0	0	0,01	0,05

**Tabelle 7.9:** Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen gemessen am Eigenbau-Messtand.  
Diagramm 6.11 auf Seite 104.

Beschicht.	Probe	Reib.red.	Drehgeschwindigkeit [U/min] (Stat.Fehler 0,5 U/min)							
			60	70	80	90	100	110	120	130
Teflon- HMFS	Sal- vinia	[%]	17,90	17,19	14,79	12,56	10,83	10,61	9,04	9,06
		Stat. F. [%]	1,69	1,76	1,57	1,55	1,94	1,72	1,61	1,84
		Syst. F. [%]	1,73	1,94	2,00	1,73	1,57	1,50	1,53	1,73
	hydro- phob	[%]	18,74	19,46	17,66	18,32	17,78	17,32	18,08	18,86
		Stat. F. [%]	1,62	1,74	1,64	1,79	1,44	1,45	1,46	1,72
		Syst. F. [%]	1,85	1,74	1,86	1,66	1,44	1,45	1,46	1,40
Kupferox.- Teflon	Sal- vinia	[%]	17,69	16,52	13,83	12,82	11,11	9,50	8,76	8,30
		Stat. F. [%]	1,97	1,98	1,74	1,82	1,66	1,72	1,98	2,02
		Syst. F. [%]	1,98	1,95	2,01	1,86	1,49	1,55	1,61	1,69
	hydro- phob	[%]	18,32	19,00	18,38	17,27	17,50	18,99	18,93	17,77
		Stat. F. [%]	1,47	1,75	1,64	1,36	1,44	1,53	1,64	1,73
		Syst. F. [%]	1,72	1,93	1,97	1,67	1,44	1,48	1,45	1,58

**Tabelle 7.10:** Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen gemessen am Viskosimeter-Messstand. Diagramm 6.13 auf Seite 106.

d [ $\mu\text{m}$ ]	Probe	Reib.red.	Drehgeschwindigkeit [U/min] (Stat.Fehler 0,5 U/min)								
			30	40	50	60	70	80	90	100	120
1000	hydrophob	[%]	16,44	17,41	17,19	15,98	16,39	15,91	15,79	16,22	15,77
		Stat. F. [%]	1,24	2,13	1,68	1,19	1,10	1,64	1,17	1,45	1,06
		Syst. F. [%]	0,60	0,39	0,28	0,21	0,17	0,14	0,12	0,10	0,08
	Salvinia	Reib.red. [%]	17,12	16,67	14,18	11,15	11,20	10,80	8,75	9,12	9,55
		Stat. Fehl. [%]	1,57	1,11	1,28	0,91	1,39	1,66	1,92	1,94	1,15
		Syst. Fehl. [%]	0,59	0,39	0,28	0,22	0,17	0,14	0,12	0,10	0,08
750	hydrophob	[%]	16,43	17,58	16,30	16,54	17,48	16,47	17,90	16,73	16,87
		Stat. F. [%]	1,27	1,40	2,56	1,39	1,36	1,72	1,37	1,45	1,23
		Syst. F. [%]	0,61	0,40	0,29	0,22	0,17	0,14	0,12	0,10	0,08
	Salvinia	Reib.red. [%]	16,90	17,13	15,54	13,80	11,43	11,36	10,08	9,19	8,13
		Stat. Fehl. [%]	1,23	0,95	1,44	0,98	0,75	0,71	1,42	0,81	0,94
		Syst. Fehl. [%]	0,61	0,40	0,29	0,22	0,18	0,15	0,12	0,10	0,08
500	hydrophob	[%]	17,66	18,15	17,58	16,64	17,17	16,38	16,83	15,72	16,24
		Stat. F. [%]	1,37	1,00	1,75	1,03	0,74	1,07	1,45	1,41	1,32
		Syst. F. [%]	0,62	0,40	0,29	0,22	0,17	0,14	0,12	0,10	0,08
	Salvinia	Reib.red. [%]	17,18	16,43	14,22	13,60	11,69	10,38	10,37	9,52	7,96
		Stat. Fehl. [%]	1,32	1,39	0,90	1,19	0,87	0,51	1,16	0,79	0,78
		Syst. Fehl. [%]	0,62	0,41	0,30	0,22	0,18	0,15	0,12	0,10	0,08
250	hydrophob	[%]	16,45	17,01	16,65	16,48	17,25	16,96	15,74	15,49	15,25
		Stat. F. [%]	1,55	2,07	1,30	0,91	1,59	0,69	0,87	1,45	0,90
		Syst. F. [%]	0,56	0,38	0,28	0,21	0,17	0,14	0,12	0,10	0,07
	Salvinia	Reib.red. [%]	16,02	16,42	15,48	12,89	11,61	11,36	9,35	9,55	8,74
		Stat. Fehl. [%]	1,36	0,90	1,70	0,82	1,78	1,00	1,53	1,47	0,80
		Syst. Fehl. [%]	0,57	0,38	0,28	0,22	0,17	0,14	0,12	0,10	0,08
100	hydrophob	[%]	17,28	17,81	17,18	15,36	16,34	14,70	15,89	14,89	15,17
		Stat. F. [%]	1,43	1,25	2,09	0,88	1,17	0,61	0,62	0,91	0,30
		Syst. F. [%]	0,56	0,38	0,28	0,21	0,17	0,14	0,12	0,10	0,07
	Salvinia	Reib.red. [%]	15,33	15,18	14,63	12,17	11,41	8,62	8,43	8,83	8,34
		Stat. Fehl. [%]	1,13	1,41	1,76	1,65	1,29	0,58	2,01	0,85	0,71
		Syst. Fehl. [%]	0,57	0,38	0,28	0,22	0,17	0,14	0,12	0,10	0,08
50	hydrophob	[%]	16,56	17,67	16,81	17,30	15,76	15,98	17,95	16,64	14,43
		Stat. F. [%]	1,44	0,85	0,79	1,09	1,02	1,14	1,14	0,43	0,62
		Syst. F. [%]	0,56	0,37	0,27	0,21	0,17	0,14	0,11	0,10	0,07
	Salvinia	Reib.red. [%]	17,42	15,95	15,13	13,35	12,28	9,74	9,61	10,59	7,79
		Stat. Fehl. [%]	1,88	1,71	1,94	1,24	1,38	0,79	1,09	1,22	1,43
		Syst. Fehl. [%]	0,56	0,38	0,28	0,21	0,17	0,14	0,12	0,10	0,08

**Tabelle 7.11:** Messung der Dauerhaftigkeit der Reibungsreduktion künstlicher lufthaltenden Oberflächen. Diagramm 6.15 auf Seite 108.

Beschichtung	Drehgeschw. [U/min]	Reibungsreduktion [%]					
		1. Mess.	Syst.F.	2. Mess.	Syst.F.	3. Mess.	Syst.F.
Kuferoxid- Teflon	60	18,10	1,80	17,70	1,70	18,90	1,50
	70	18,60	1,70	18,00	1,60	19,50	1,40
	80	17,80	1,80	18,10	1,60	18,00	1,60
	90	18,00	1,60	17,70	1,70	17,70	1,70
	100	18,70	1,50	18,80	1,80	18,10	1,50
	110	19,00	1,60	18,50	1,50	18,00	1,60
	120	18,30	1,40	17,00	1,50	18,10	1,50
	130	17,70	1,50	18,30	1,60	18,90	1,40
Teflon- HMFS	60	17,90	1,70	16,20	1,80	15,10	1,70
	70	18,00	1,60	16,00	1,70	14,50	1,50
	80	17,40	1,65	15,50	1,70	14,10	1,40
	90	18,20	1,76	14,00	1,80	13,00	1,40
	100	18,50	1,50	14,20	1,80	12,20	1,60
	110	17,60	1,50	13,00	1,60	11,40	1,75
	120	17,90	1,40	12,50	1,60	9,60	1,56
	130	18,00	1,60	12,30	1,50	9,00	1,44

**Tabelle 7.12:** Reibungsreduktion der lufthaltenden flexiblen Silikonoberflächen. Diagramm 6.16 auf Seite 110.

Probe	Reib.red.	Drehgeschwindigkeit [U/min] (Stat.Fehler 0,5 U/min)										
		30	40	50	60	70	80	90	100	120		
Epoxid- harz	hydro- phob	Reib.red. [%]	16,72	17,11	16,35	16,55	16,90	16,07	16,05	16,48	16,90	
		Stat. F. [%]	1,31	1,23	1,70	1,21	0,84	1,08	1,42	0,97	1,22	
		Syst. F. [%]	0,58	0,40	0,29	0,22	0,17	0,15	0,12	0,10	0,08	
		Sal- vinia	Reib.red. [%]	16,22	15,99	14,78	12,64	11,56	10,10	9,80	9,23	8,19
			Stat. Fehl. [%]	1,21	1,17	1,34	1,22	0,75	0,80	1,34	1,03	0,93
			Syst. Fehl. [%]	0,60	0,40	0,30	0,22	0,17	0,14	0,12	0,10	0,08
PDMS	hydro- phob	Reib.red. [%]	17,31	17,36	17,14	16,47	16,60	16,30	16,85	16,82	15,92	
		Stat. F. [%]	1,38	0,95	0,84	1,17	1,20	0,90	1,11	0,52	0,92	
		Syst. F. [%]	0,61	0,39	0,30	0,21	0,17	0,14	0,12	0,10	0,08	
		Sal- vinia	Reib.red. [%]	16,84	16,03	14,88	13,48	12,70	12,74	11,49	11,27	10,63
			Stat. Fehl. [%]	1,34	1,25	0,96	1,26	1,22	0,89	1,02	0,89	0,78
			Syst. Fehl. [%]	0,59	0,41	0,27	0,22	0,18	0,15	0,11	0,10	0,08

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Benetzung ebener, chemisch homogener Oberflächen . . . . .	4
2.2	Benetzung rauher und chemisch inhomogener Oberflächen . . . . .	6
2.3	Benetzungsverhalten verschiedener Oberflächenprofile . . . . .	7
2.4	Kritischer Kontaktwinkel . . . . .	8
2.5	Schema zur Berechnung der Benetzungsenergie . . . . .	9
2.6	Kontaktwinkelhysterese . . . . .	11
2.7	Lotuseffekt . . . . .	13
2.8	Lufthaltung . . . . .	14
2.9	Lufthaltende Pflanzen . . . . .	15
2.10	Salvinia-Effekt . . . . .	17
2.11	Treibstoffverbrauch und Emissionen im Schiffsverkehr . . . . .	19
2.12	Strömungsprofil über lufthaltender Oberfläche . . . . .	20
3.1	Kontaktwinkelmessgerät . . . . .	24
3.2	Rotationsviskosimeter . . . . .	25
3.3	Lichtmikroskop . . . . .	26
3.4	Konfokalmikroskop . . . . .	27
3.5	Rasterelektronenmikroskop . . . . .	28
3.6	Quellbereich der bildgebende Elektronen beim REM . . . . .	29
3.7	Energieverteilung und Ausbeute der bildgebenden Elektronen beim REM . . . . .	30
3.8	Rasterkraftmikroskop . . . . .	31
3.9	Kraft-Abstands-Kurve beim AFM . . . . .	32
3.10	Kritische-Punkt-Trockner . . . . .	33
3.11	Sputtercoater . . . . .	34
3.12	Plasmareiniger . . . . .	35
3.13	Pflanzenhaltung . . . . .	36
4.1	Masterstruktur mit abgerundeten Nadeln als Filamente . . . . .	38
4.2	Masterstruktur mit Schneebesenfilamenten . . . . .	39
4.3	Aufbau zur Herstellung von Masterstrukturen mittels Stereolithographie . . . . .	40
4.4	3D-lithographisch erzeugte Masterstruktur mit komplex geformten Filamenten . . . . .	41
4.5	Technik zur Abformung der Masterstrukturen . . . . .	42
4.6	Zur Funktionalisierung der biomimetischen Systeme verwendete superhydrophobe Beschichtungen . . . . .	45
4.7	Vorbehandlung der Epoxidharzsubstrate für die stromlosen Verkupferung . . . . .	50
4.8	Stromlos verkupferte Epoxidharzsubstrate nach verschiedenen Vorbehandlungen . . . . .	51
4.9	REM-Aufnahmen verschieden lange stromlos verkupfelter Epoxidharzsubstrate . . . . .	53
4.10	Höhe der stromlos erzeugten Kupferschicht nach bestimmten Verkupferungsdauern . . . . .	54
4.11	REM-Bilder der Epoxidharzsubstrate nach einzelnen Superhydrophobierungsschritten . . . . .	55

4.12	REM-Bilder der Filamente einer Nadelstruktur nach einzelnen Funktionalisierungsschritten . . . . .	57
4.13	Rezept zur Funktionalisierung der Epoxidharzreplikate . . . . .	58
5.1	Wachstum der Trichome von <i>Salvinia molesta</i> nach Öffnung ihrer Schwimmblätter	62
5.2	Wachstum der Trichome von <i>Salvinia molesta</i> im geschlossenen Schwimmblatt . .	63
5.3	Messung des Kontaktwinkels der hydrophilen Trichom-Endzellen von <i>Salvinia molesta</i> . . . . .	65
5.4	„Capillary Adhesion Technique“ zur Bestimmung der Wasseradhäsionskraft der Trichomspitze von <i>Salvinia molesta</i> . . . . .	66
5.5	Wasseradhäsionskraft verschieden funktionalisierter Trichomspitzen von <i>Salvinia molesta</i> . . . . .	67
5.6	Faltung der Trichom-Endzellen von <i>Salvinia molesta</i> . . . . .	68
5.7	Der Luftfeder-Effekt als Hauptkomponente des Salvinia-Effekts . . . . .	70
5.8	REM-Aufnahmen des Blattrands von <i>Salvinia molesta</i> . . . . .	73
5.9	Quantitative Untersuchung des Blattrands von <i>Salvinia molesta</i> . . . . .	74
5.10	Einfluss von Druckschwankungen auf die Luftschicht der Blätter von <i>Salvinia molesta</i> in deren Mitte und am Rand . . . . .	76
5.11	Nachweis des Hooke’schen Verhaltens der Trichome von <i>Salvinia molesta</i> . . . . .	78
5.12	Verholzte und unverholzte Bereiche der Trichome von <i>Salvinia molesta</i> . . . . .	79
5.13	Messung der Federkonstante der Trichome von <i>Salvinia molesta</i> mit einem AFM	80
5.14	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Dämpfungskonstante der Trichome von <i>Salvinia molesta</i> . . . . .	82
5.15	Bestimmung der Dämpfungskonstante der Trichome von <i>Salvinia molesta</i> . . . . .	84
6.1	Abhängigkeit der Wasseradhäsionskraft von der Pinningfläche . . . . .	88
6.2	Druckstabilität des Luftfilms biomimetischer Oberflächen mit und ohne Pinningstellen . . . . .	90
6.3	Luftfeder-Effekt bei biomimetischen Oberflächen verschiedener Filamenthöhen . .	91
6.4	Messung der Überdruckstabilität künstlicher lufthaltender Oberflächen mit verschiedenen Filamentgeometrien . . . . .	94
6.5	Überdruckstabilität künstlicher lufthaltender Oberflächen mit verschiedenen Filamentgeometrien . . . . .	95
6.6	Notwendigkeit der Kompartimentierung künstlicher lufthaltender Oberflächen . .	97
6.7	Gestaltung von Kompartimentwänden . . . . .	98
6.8	Flockwand als biomimetischer Ansatz zur Kompartimentwandgestaltung . . . . .	99
6.9	Eigenbau-Messstand zur Bestimmung der Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen . . . . .	101
6.10	Großflächige Lufthaltende Oberflächen zur Untersuchung auf ihre Reibungsreduktion	102
6.11	Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen gemessen am Eigenbau-Messstand . . . . .	104
6.12	Viskosimeter-Messstand zur Bestimmung der Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen . . . . .	105
6.13	Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen gemessen am Viskosimeter-Messstand . . . . .	106
6.14	Reibungserhöhung der künstlichen lufthaltenden Oberflächen nach Luftverlust . .	107
6.15	Messung der Dauerhaftigkeit der Reibungsreduktion künstlicher lufthaltenden Oberflächen . . . . .	108



6.16 Reibungsreduktion einer flexiblen lufthaltenden PDMS-Oberfläche . . . . . 110



# Tabellenverzeichnis

4.1	Vorbehandlung der Epoxidharzsubstrate für die stromlose Verkupferung . . . . .	48
4.2	Verkupferungsdauer bei stromlos verkupferten Epoxidharzsubstraten . . . . .	52
4.3	Nachbehandlung der stromlose verkupferten Epoxidharzsubstrate . . . . .	54
5.1	Einfluss des Blattrands von <i>Salvinia molesta</i> auf die Unterdruckstabilität des Luftfilms . . . . .	75
7.1	Wasseradhäsionskraft verschieden funktionalisierter Trichomspitzen von <i>Salvinia molesta</i> . Diagramm 5.5 auf Seite 67. . . . .	117
7.2	Einfluss der Faltung der Trichom-Endzellen von <i>Salvinia molesta</i> auf deren Oberfläche. Abschnitt 5.2.3 auf Seite 67. . . . .	117
7.3	Quantitative Untersuchung des Blattrands von <i>Salvinia molesta</i> . Diagramm 5.9 auf Seite 74. . . . .	118
7.4	Quantitative Untersuchung des Blattrands von <i>Salvinia molesta</i> . Diagramm 5.9 auf Seite 74. . . . .	119
7.5	Höhe der stromlos erzeugten Kupferschicht nach bestimmten Verkupferungsdauern. Diagramm 4.10 auf Seite 54. . . . .	119
7.6	Abhängigkeit der Wasseradhäsionskraft von der hydrophilen Pinningfläche der Filamente von künstlichen <i>Salvinia</i> -Effekt-Oberflächen. Diagramm 6.1 auf Seite 88. . . . .	120
7.7	Überdruckstabilität künstlicher lufthaltender Oberflächen mit verschiedenen Filamentgeometrien. Diagramm 6.5 auf Seite 95. . . . .	121
7.8	Ein- und Ausschnappverhalten mit Hystereseeffekt bei künstlichen lufthaltenden Oberflächen mit Schneebesenfilamenten. Diagramm 6.5 auf Seite 95. . . . .	121
7.9	Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen gemessen am Eigenbau-Messstand. Diagramm 6.11 auf Seite 104. . . . .	122
7.10	Reibungsreduktion künstlicher lufthaltender Oberflächen gemessen am Viskosimeter-Messstand. Diagramm 6.13 auf Seite 106. . . . .	123
7.11	Messung der Dauerhaftigkeit der Reibungsreduktion künstlicher lufthaltenden Oberflächen. Diagramm 6.15 auf Seite 108. . . . .	124
7.12	Reibungsreduktion der lufthaltenden flexiblen Silikonoberflächen. Diagramm 6.16 auf Seite 110. . . . .	124



# Literaturverzeichnis

- [1] BARTHLOTT, W. ; SCHIMMEL, Th. ; WIRSCH, S. ; KOCH, K. ; BREDE, M. ; BARCZEWSKI, M. ; WALHEIM, S. ; WEIS, A. ; KALTENMAIER, A. ; LEDER, A. ; BOHN, H. F.: The Salvinia Paradox: Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air-retention under Water. In: *Advanced Materials* 22 (2010), S. 2325
- [2] CHOI, C.-H. ; KIM, C.-J.: Large Slip of Aqueous Liquid Flow over a Nanoengineered Superhydrophobic Surface. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), S. 066001
- [3] LEE, C. ; CHOI, C.-H. ; KIM, C.-J.: Structured Surfaces for a Giant Liquid Slip. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), S. 064501
- [4] BHUSHAN, B.: Biomimetics Inspired Surfaces for Drag Reduction and Oleophobicity/philicity. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2 (2011), S. 66
- [5] LEE, C. ; KIM, C.-J.: Maximizing the Giant Liquid Slip on Superhydrophobic Microstructures by Nanostructuring Their Sidewalls. In: *Langmuir* 25 (2009), S. 12812
- [6] BALASUBRAMANIAN, A. K. ; MILLER, A. C. ; REDINIOTIS, O. K.: Microstructured Hydrophobic Skin for Hydrodynamic Drag Reduction. In: *AIAA Journal* 42 (2003), S. 411
- [7] OU, J. ; PEROT, B. ; ROTHSTEIN, J. P.: Laminar Drag Reduction in Microchannels using Ultrahydrophobic Surfaces. In: *Physics of Fluids* 16 (2004), S. 4635
- [8] MCHALE, G. ; SHIRTCLIFFE, N. J. ; EVANS, C. R. ; NEWTON, M. I.: Terminal Velocity and Drag Reduction Measurements on Superhydrophobic Spheres. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), S. 064104
- [9] ZHOU, Y. L. ; LI, M. ; SU, B. ; LU, Q. H.: Superhydrophobic Surface Created by the Silver Mirror Reaction and its Drag-Reduction Effect on Water. In: *Journal of Material Chemistry* 19 (2009), S. 3301
- [10] SHIRTCLIFFE, N. J. ; MCHALE, G. ; NEWTON, M. I. ; ZANG, Y.: Superhydrophobic Copper Tubes with Possible Flow Enhancement and Drag Reduction. In: *ACS Applied materials & Interfaces* 1 (2009), S. 1316
- [11] DONG, H. ; CHENG, M. ; ZHANG, Y. ; WIE, H. ; SHI, F.: Extraordinary Drag-Reducing Effect of a Superhydrophobic Coating on a Macroscopic Model Ship at High Speed. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013), S. 5886
- [12] GENNES, P. G. ; BROCHARD-WYART, F. ; QUERE, D.: *Capillarity and Wetting Phenomena – Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. 1. Auflage. Springer, 2004
- [13] PADDAY, J. F.: *Wetting, Spreading and Adhesion*. 1. Auflage. Academic Press, 1978
- [14] ADAMSON, A. W. ; GAST, A. P.: *Physical Chemistry of Surfaces*. 6. Auflage. John Wiley & Sons, 1997

## Literaturverzeichnis

- [15] YOUNG, T.: An Essay on the Cohesion of Fluids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society* 95 (1805), S. 65
- [16] LI, D. ; NEUMANN, A. W.: Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 148 (1992), S. 190
- [17] INDEKEU, J. O.: Introduction to Wetting Phenomena. In: *Acta Physica Polonica B* 26 (1995), S. 1065
- [18] NUN, E. ; OLES, M. ; SCHLEICH, B.: Lotus-Effect<sup>®</sup>-surfaces. In: *Macromolecular Symposia* 187 (2002), S. 677
- [19] JIANG, L. ; ZHAO, Y. ; ZHAI, J.: A Lotus-leaf-like Superhydrophobic Surface: A Porous Microsphere/Nanofiber Composite Film Prepared by Electrodynamics. In: *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004), S. 4338
- [20] PARKIN, I. P. ; PALGRAVE, R. G.: Self-cleaning Coatings. In: *Journal of Material Chemistry* 15 (2004), S. 1689
- [21] MITTAL, K. L.: *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. 3. Auflage. Brill Academic Pub, 2003
- [22] WENZEL, R. N.: Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28 (1936), S. 988
- [23] QUERE, D.: Rough Ideas on Wetting. In: *Physica* 313 (2002), S. 32
- [24] BLOSSEY, R.: Self-cleaning Surfaces - Virtual Realities. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 301
- [25] CASSIE, A. B. D. ; BAXTER, S.: Wettability of Porous Surfaces. In: *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944), S. 546
- [26] HERMINGHAUS, S.: Roughness-induced Non-wetting. In: *Europhysics Letters* 52 (2000), S. 165
- [27] CERMAN, Z.: *Superhydrophobie und Selbstreinigung: Wirkungsweise, Effizienz und Grenzen bei der Abwehr von Mikroorganismen*, Universität Bonn, Dissertation, 2007
- [28] XIAO, W. ; HUANG, Z. ; HE, Z.: Tuning the Wettability on La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Coatings from Superhydrophilicity to Superhydrophobicity by Hierarchical Microstructures. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 083101
- [29] CAO, L. ; HU, H.-H. ; GAO, D.: Design and Fabrication of Micro-textures for Inducing a Superhydrophobic Behavior on Hydrophilic Materials. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 4310
- [30] YAN, Y. Y. ; GAO, N. ; BARTHOLOTT, W.: Mimicking Natural Superhydrophobic Surfaces and Grasping the Wetting Process: A Review on Recent Progress in Preparing Superhydrophobic Surfaces. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011), S. 80
- [31] BICO, J. ; THIELE, U. ; QUERE, D.: Wetting of Textured Surfaces. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 206 (2002), S. 41
- [32] LAFUMA, A. ; QUERE, D.: Superhydrophobic States. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 457

- [33] QUERE, D. ; LAFUMA, A. ; BICO, J.: Slippery and Sticky Microtextured Solids. In: *Nanotechnology* 14 (2003), S. 1109
- [34] KOISHI, T. ; YASUOKA, K. ; FUJIKAWA, S. ; EBISUZAKI, T. ; ZENG, X. C.: Coexistence and Transition Between Cassie and Wenzel State on Pillard Hydrophobic Surface. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106 (2009), S. 8435
- [35] PATANKAR, N. A.: Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 7097
- [36] GAO, N. ; YAN, Y.: Modeling Superhydrophobic Contact Angles and Wetting Transition. In: *Journal of Bionic Engineering* 6 (2009), S. 335
- [37] QUERE, D.: Surface chemistry: Fakir Droplets. In: *Nature Materials* 1 (2002), S. 14
- [38] ERBIL, H. Y.: *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. 1. Auflage. Blackwell Publishing Ltd, 2006
- [39] DEGENNES, P. G.: Wetting: Static and Dynamics. In: *Review of Modern Physics* 57 (1985), S. 827
- [40] ÖNER, D. ; MCCARTHY, T. J.: Ultrahydrophobic Surfaces: Effects of Topography Length Scales on Wettability. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 7777
- [41] BHUSHAN, B.: Biomimetics: lessons from nature – an overview. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 367 (2009), S. 1445
- [42] BARTHLOTT, W. ; NEINHUIS, C.: Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. In: *Planta* 202 (1997), S. 1
- [43] SOLGA, A. ; CERMAN, Z. ; STRIFFLER, B.F. ; SPAETH, M. ; BARTHLOTT, W.: The dream of Staying Clean: Lotus and Biomimetic Surfaces. In: *Bioinspiration & Biomimetics* 2 (2007), S. 126
- [44] NEINHUIS, C. ; BARTHLOTT, W.: Characterisation and Distribution of Water-repellent, Selfcleaning Plant Surfaces. In: *Annals of Botany* 79 (1997), S. 667
- [45] KOCH, K. ; BOHN, H. F. ; BARTHLOTT, W.: Hierarchically Sculptured Plant Surfaces and Superhydrophobicity. In: *Langmuir* 25 (2009), S. 14116
- [46] ENSIKAT, H. J. ; DITSCHKE-KURU, P. ; NEINHUIS, C. ; BARTHLOTT, W.: Superhydrophobicity in Perfection: The Outstanding Properties of the Lotus Leaf. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2 (2011), S. 152
- [47] CERMAN, Z. ; STOCH, A. K. ; BARTHLOTT, W.: Der Lotus-Effekt. Selbstreinigende Oberflächen und ihre Übertragung in die Technik. In: *Biologie in unserer Zeit* 40 (2004), S. 290
- [48] CERMAN, Z. ; STRIFFLER, B. F. ; BARTHLOTT, W.: Dry in the Water: The Superhydrophobic Water Fern *Salvinia* - a Model for Biomimetic Surfaces. In: GORB, S. N. (Hrsg.): *Functional Surfaces in Biology – Little Structures with Big Effects*. 1. Auflage. Berlin : Springer, 2009

## Literaturverzeichnis

- [49] HECKMAN, C. W.: Comparative Morphology of Arthropod Exterior Surfaces with the Capability of Binding a Film of Air Underwater. In: *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie* 68 (1983), S. 715
- [50] DITSCHKE-KURU, P. ; SCHNEIDER, E. S. ; MELSKOTTE, J.-E. ; BREDE, M. ; LEDER, A. ; BARTHLOTT, W.: Superhydrophobic Surfaces of the Water Bug *Notonecta glauca*: A Model for Friction Reduction and Air Retention. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2 (2011), S. 137
- [51] RAVEN, P. H. ; EVERT, R. F. ; EICHHORN, S. E.: *Biologie der Pflanzen*. 4. Auflage. Walter de Gruyter, 2006
- [52] HERZOG, R.: Anatomische und experimentell-morphologische Untersuchungen über die Gattung *Salvinia*. In: *Planta* 22 (1934), S. 490
- [53] TEXAS INVASIVE PLANT & PEST COUNCIL: *Invasives Database*. [http://www.texasinvasives.org/invasives\\\_database/](http://www.texasinvasives.org/invasives\_database/), Stand: Dez. 2013
- [54] INVASIVE SPECIES SPECIALIST GROUP (ISSG): *Global Invasive Species Database*. <http://www.issg.org/database/welcome/>, Stand: Dez. 2013
- [55] WILSTERMANN-HILDEBRAND, M.: *Heimbiotop – Aquarienflecken, Wirbellose und Garten*. <http://www.heimbiotop.de/registerderAquarienflecken.html>, Stand: Dez. 2013
- [56] US FOREST SERVICE, PACIFIC ISLAND ECOSYSTEMS AT RISK (PIER): *Plant Threats to Pacific Ecosystems*. <http://www.heimbiotop.de/registerderAquarienflecken.html>, Stand: Dez. 2013
- [57] ENDRESEN, Ø. ; SØRGÅRD, E. ; BEHRENS, H. L. ; BRETT, P. O. ; ISAKSEN, I. S. A.: A historical reconstruction of ship's fuel consumption and emissions. In: *Journal of Geophysical Research* 112 (2007), S. 12301
- [58] OECD/INTERNATIONAL TRANSPORT FORUM: *Trends in the Transport Sector 2008*. 1. Auflage. OECD Publishing, 2008
- [59] EYRING, V. ; KÖHLER, H. W. ; AARDENNE, J. v. ; LAUER, A.: Emissions from international shipping: 1. The last 50 years. In: *Journal of Geophysical Research* 110 (2005), S. 17305
- [60] EYRING, V. ; KÖHLER, H. W. ; LAUER, A. ; LEMPER, B.: Emissions from international shipping: 2. Impact of future technologies on scenarios until 2050. In: *Journal of Geophysical Research* 110 (2005), S. 17306
- [61] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *Transport, Energy and CO<sub>2</sub> – Moving Toward Sustainability*. 1. Auflage. OECD/IEA, 2009
- [62] DATA PHYSICS INSTRUMENTS GMBH: *Betriebsanleitung DataPhysics OCA-Serie*. 2004
- [63] KRÜSS - ADVANCING SURFACE SCIENCE: *Theorie zur Kontaktwinkelmessung*. <http://www.kruss.de/theorie/messungen/kontaktwinkel>, Mai 2010
- [64] SCHRAMM, G.: *Einführung in Rheologie und Rheometrie*. 2. Auflage. Thermo Fisher Scientific, 2004



- [65] MEZGER, T.: *Das Rheologie-Handbuch*. 2. Auflage. Vincentz Network, 2006
- [66] MESCHEDÉ, D.: *Gerthsen Physik*. 5. Auflage. Springer Verlag, 2006
- [67] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2 – Elektrizität und Optik*. 5. Auflage. Springer Verlag, 2009
- [68] WILSON, T.: *Confocal Microscopy*. 1. Auflage. Academic Press, 1990
- [69] LEICA MICROSYSTEMS: *Leice TCS SP2 Benutzerhandbuch*. 2003
- [70] D. BERGER, ZENTRALEINRICHTUNG ELEKTRONENMIKROSKOPIE DER TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN: *Rasterelektronenmikroskopie (REM)*. 2009
- [71] SCHMIDT, P. F. ; BALK, L. J. ; BLASCHKE, R. ; BRÖCKER, W. ; DEMM, E. ; ENGEL, L. ; GÖCKE, R. ; HANTSCHÉ, H. ; HAUERT, R. ; KREFTING, R. E. ; MÜLLER, T. ; RAITH, H. ; ROTH, M. ; WOODTLI, J.: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. 1. Auflage. Expert Verlag, 1994
- [72] GOODHEW, P. J. ; HUMPHREYS, J. ; BEANLAND, R.: *Electron Microscopy and Analysis*. 3. Auflage. Taylor & Francis, 2001
- [73] JAKSCH, H.: Field Emission SEM for True Surface Imaging and Analysis. In: *Materials World 4* (1996), S. 583–584
- [74] AMREIN, M. ; BEREITER-HAHN, J. ; EINS, S. ; ENGELHARDT, J. ; GERLACH, D. ; GIESELER, R. ; KNEBEL, W. ; REICHELT, R. ; STILLER, K. J. ; ZIEROLD, K.: *Mikroskopie in Forschung und Praxis*. 1. Auflage. GIT Verlag GmbH, 1995
- [75] SEILER, H.: Secondary Electron Emission in the Scanning Electron Microscope. In: *Journal of Applied Physics* 54 (1983), S. 1
- [76] HEINRICH, K. F. J.: *4th International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis*. Hermann, 1966. – 159 S.
- [77] WITTRY, D. B.: *4th International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis*. Hermann, 1966. – 168 S.
- [78] BINNIG, G. ; QUATE, C. F. ; GERBER, C.: Atomic Force Microscope. In: *Physical Review Letters* 56 (1986), S. 930
- [79] BONELL, D. A.: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*. 2. Auflage. John Wiley & Sons, 2001
- [80] MEYER, A. ; HUG, H. J. ; BENNEWITZ, R.: *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. 1. Auflage. Springer, 2004
- [81] MEYER, E. ; HEINZELMANN, H.: Scanning Force Microscopy (SFM). In: WIESENDANGER, R. (Hrsg.) ; GÜNTHERODT, H.-J. (Hrsg.): *Scanning Tunneling Microscopy II. Further Applications and Related Scanning Techniques. Springer Series in Surface Sciences 28*. 2. Auflage. Springer, 1995
- [82] ROSENBAUER, K. A. ; KEGEL, B. H.: *Rasterelektronenmikroskopische Technik. Präparationsverfahren in Medizin und Biologie*. 1. Auflage. Georg Thieme Verlag, 1978

## Literaturverzeichnis

- [83] GANDYRA, D.: *Untersuchungen an lufthaltenden Oberflächen nach biologischem Vorbild*, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit, 2010
- [84] NEWBURY, D. E. ; JOY, D. C. ; ECHLIN, P. ; FIORI, C. E. ; GOLDSTEIN, J. I.: *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 1. Auflage. Plenum Press, 1986
- [85] IBACH, H.: *Physics of Surfaces and Interfaces*. 1. Auflage. Springer, 2006
- [86] HENZLER, M. ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 2. Auflage. B. G. Teubner, 1994
- [87] DIENER ELECTRONIC: *Plasmatechnik*. <http://www.plasma.de/de/plasmatechnik/plasmatechnik.html>, Mai 2013
- [88] PIZZI, A. ; MITTAL, K. L.: *Handbook of Adhesive Technology*. 2. Auflage. CRC Press, 2003
- [89] ZHUANG, G. ; KUTTER, J. P.: Anti-stiction Coating of PDMS Moulds for Rapid Microchannel Fabrication by Double Replica Moulding. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 21 (2011), S. 1
- [90] STADTWERKE KARLSRUHE: *Wasserqualität des Trinkwassers aus den Karlsruher Wasserwerken*. [http://www.stadtwerke-karlsruhe.de/swka-de/PDF/Service/Infomaterial/Produkte/Trinkwasser\\_Qualitaet.pdf](http://www.stadtwerke-karlsruhe.de/swka-de/PDF/Service/Infomaterial/Produkte/Trinkwasser_Qualitaet.pdf), Mai 2013
- [91] HESS, D.: *Pflanzenphysiologie*. 11. Auflage. Verlag Eugen Ulmer, 2008
- [92] PHILLIPS: *Datenblatt Hochdrucknatriumdampflampen*. [http://www.lighting.philips.de/pwc\\_li/de\\_de/connect/tools\\_literature/Broschueren\\_Datenblaetter\\_Leporellos/Assets/Lampen\\_EVG\\_Datenblaetter/Entladungslampen/son-t.pdf](http://www.lighting.philips.de/pwc_li/de_de/connect/tools_literature/Broschueren_Datenblaetter_Leporellos/Assets/Lampen_EVG_Datenblaetter/Entladungslampen/son-t.pdf), Mai 2013
- [93] MAIL, M.: *Untersuchungen zur Benetzung nanofunktionalisierter Strukturelemente zum Aufbau biomimetischer lufthaltender Oberflächen*, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit, 2011
- [94] FISCHER, M.: *Entwicklung eines Konzepts zur Herstellung lufthaltender Oberflächen durch Stereolithographie*, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit, 2013
- [95] DENDUKURI, D. ; PREGIBON, D. C. ; COLLINS, J. ; HATTON, T. A. ; DOYLE, P. S.: Continuous-Flow Lithography for High-Troughput Microparticle Synthesis. In: *Nature Materials* 5 (2006), S. 365
- [96] FISCHER, M.: *Lufthaltende bionische Oberflächen: Entwicklung, Herstellung, Charakterisierung und Modellierung der Oberflächenstruktur*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, begonnen 2014
- [97] SCHULTE, A. J. ; KOCH, K. ; SPAETH, M. ; BARTHLOTT, W.: Biomimetic Replicas: Transfer of Complex Architectures with Different Optical Properties from Plant Surfaces onto Technical Materials. In: *Acta Biomaterialia* 5 (2009), S. 1848
- [98] MEDEBACH, I.: *Entwicklung einer flexiblen, lufthaltenden Oberfläche und Untersuchung der Luft-Wasser-Grenzfläche bei Unterdruck*, Karlsruher Institut für Technologie, Masterarbeit, 2013

- [99] WEIS, A.: *Der Salvinia-Effekt - Untersuchungen an lufthaltenden Pflanzen und biomimetischen Oberflächen*, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit, 2009
- [100] KALTENMAIER, A.: *Der Salvinia-Effekt - Lufthaltung an strukturierten biologischen Oberflächen und Modellsystemen*, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit, 2010
- [101] GUO, Z. ; LIU, W. ; SU, B.: A Stable Lotus-Leaf-Like Water-Repellent Copper. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), S. 063104
- [102] MALLORY, G. O. ; HAJDU, J. B.: *Electroless Plating. Fundamentals & Applications*. 1. Auflage. William Andrew, 1991
- [103] CHARBONNIER, M. ; ROMAND, M.: Polymer Pretreatments for Enhanced Adhesion of Metals Deposition by the Electroless Process. In: *International Journal of Adhesion & Adhesives* 23 (2003), S. 277
- [104] YANG, G. H. ; KANG, E. T. ; NEOH, K. G.: Electroless Deposition of Copper and Nickel on Poly(tetrafluoroethylene) Films Modified by Single and Double Surface Graft Copolymerization. In: *Applied Surface Science* 178 (2001), S. 165
- [105] SHACHAM-DIAMAND, Y. ; DUBIN, V. M.: Copper Electroless Deposition Technology for Ultra-Large-Scale-Integration (ULSI) Metalization. In: *Microelectronic Engineering* 33 (1997), S. 47
- [106] WIGGINS, W. T.: *Chemical Etching of Polymers for Metallizing*. US-Patent 4415406, November 1983
- [107] HEPFER, I. C.: *Electroless Plating on Non-Conductive Materials*. US-Patent 3370974, Februar 1968
- [108] SAUTTER, J.: *Untersuchung der hydrophilen Pinning-Zentren des Schwimmpfarns Salvinia molesta*, Karlsruher Institut für Technologie, Bachelorarbeit, 2013
- [109] GANDYRA, D. ; WALHEIM, S. ; GORB, S. ; BARTHLOTT, W. ; SCHIMMEL, Th.: The Capillary Adhesion Technique: A Versatile Method for Determining Liquid Adhesion Forces and Sample Stiffness. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6 (2015), S. 11
- [110] BÖHNLEIN, B.: *Der Salvinia-Effekt: Untersuchungen an Trichomen lufthaltender Pflanzen und Lufthaltungsvermögen ganzer Blätter*, Karlsruher Institut für Technologie, Bachelorarbeit, 2011
- [111] WANNER, G.: *Mikroskopisch-botanisches Praktikum*. 1. Auflage. Georg Thieme Verlag, 2004
- [112] BAKHOUM, L.: *Untersuchung der Schwimmblätter von Salvinia molesta und der elastischen Eigenschaften ihrer Trichome*, Karlsruher Institut für Technologie, Diplomarbeit, 2013
- [113] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 1 – Mechanik und Wärme*. 4. Auflage. Springer Verlag, 2006
- [114] SCHIELE, Alexander: *Untersuchungen zur Reibungsreduktion mittels unter Wasser Luft haltender biomimetischer Oberflächen*, Karlsruher Institut für Technologie, Bachelorarbeit, 2012

*Literaturverzeichnis*

- [115] MEDEBACH, I.: *Lufthaltende bionische Oberflächen: Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, begonnen 2014

# Danksagung

Prof. Dr. Thomas Schimmel danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas und die gute Betreuung und Unterstützung während meiner Promotion.

Bei Prof. Dr. Gerd Ulrich Nienhaus bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit.

Dr. Matthias Barczewski, Dr. Roland Gröger und Dr. Stefan Walheim danke ich für die stets gute Betreuung.

Ein herzlicher Dank gilt den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Wilhelm Barthlott der Universität Bonn sowie von Prof. Dr. Alfred Leder der Universität Rostock für die Zusammenarbeit im gemeinsamen BMBF-Projekt „Air Retaining Surfaces (ARES)“.

Für die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei den von mir betreuten Bacheloranden Birte Böhnlein, Ingo Medebach, Sabine Schuster, Petra Wild, Alexander Schiele, Jürgen Sautter, Aurélian John-Herpin, Marc Korzeczek, Larissa Kohler sowie Diplomanden und Masteranden Matthias Mail, Alexander Kunz, Leopold Bakhoun, Moritz Fischer und Ingo Medebach.

Den Mitarbeitern der Botanischen Gärten des Karlsruher Instituts für Technologie sowie der Universität Bonn danke ich für das Bereitstellen der untersuchten *Salvinia*-Pflanzen.

Ich danke den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik des Karlsruher Instituts für Technologie für die Anfertigung der für den Aufbau der Stereolithographie-Apparatur sowie des Messstands zur Reibungsreduktionsmessung benötigten Komponenten.

Allen Kollegen im Institut für Nanotechnologie danke ich für die schöne Zeit und die gute Zusammenarbeit.

Ein herzliches Danke gilt meiner Familie und allen meinen Freunden, die mich während der Promotion unterstützt haben.