

Entwicklung einer kontinuierlichen Herstellungsmethode für μm - und sub- μm -strukturierte, funktionelle Oberflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc. Lutz Speichermann-Jägel
aus Esslingen am Neckar

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2024

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

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Norbert Willenbacher

Abstract

The goal of the presented thesis was the development of a scalable method for the continuous production of functional, submicrometer and micrometer structured surfaces.

Materials become functional surfaces by structuring their surface to give them an additional property over and above that of the base material. A biological example is the floating fern *Salvinia molesta*, whose surface is structured in such a way that it stores a 2 mm thick layer of air when submerged under water. This effect is created by the combination of a hierarchically structured leaf surface with a changing surface chemistry. The structure is made up of millimeter-sized hairs with micrometer-sized, whisk-like ends (trichomes). The entire surface is coated with nanometre-sized wax crystals, which lead to hydrophobic functionalization. The wax crystals are missing at the tips of the trichomes and therefore these are hydrophilic. The hydrophobicity prevents the other surface of the hair from being wetted with water and a layer of air is stored when the hair is immersed. A technical coating with the same functionality may have several advantages in maritime use: When applied on boats, the stored air layer allows efficiency increases by reducing friction between water and solids. Biofouling, the unwanted growth of micro- and macroorganisms, is prevented and acoustic emissions are reduced.

The biological structure was adapted for the artificial structure; instead of statistically distributed, millimeter-sized hairs, micrometer-sized pillars were used in an orthogonal grid. Up to 400 pillars were subdivided into closed areas on the surface by walls (compartmentalization). The smaller of the two main structures produced and investigated (P2.5H5) had a pillar diameter of $d = 2,5 \mu\text{m}$, pillar height $5 \mu\text{m}$, the second structure (P25H50) was ten times larger ($d = 25 \mu\text{m}$, $h = 50 \mu\text{m}$).

The method developed here for continuous large-area production combines an extrusion process for thermoplastics with a newly developed type of structuring rolls. The availability of a continuous manufacturing method that is scalable to large areas enables many technical applications.

Using an extrusion process with a wide-slot die, a thermoplastic melt can be applied to a negatively structured roll while hot; it fills the cavities, cools, becomes positively structured and thus obtains its air-retaining functionality. The roll enables the continuous production of film, as it simultaneously structures the film surface, allows cooling and transports the film. The structuring roll consists of a metal body and a pull-on, negatively structured roll coat made of silicone („sleeve“). An area enlargement process was adapted to produce this negative structure. In this process, the pillar structure was first produced photolithographically using direct laser writing (master structure). The size of the structured surface could then be multiplied by repeated molding, cutting, joining and re-molding. The ends of the silicone surface are joined to produce the sleeve.

The novelty of the process developed here is the use of permeable silicone for the roll shell: the enclosed gas does not have to be displaced or compressed by pressure,

Abstract

but can escape diffusively into the mold and enables replication at atmospheric pressure. At the same time, the permeable roll allows the implementation of a newly developed differential pressure support: A combination of permeable jacket and permeable roll shape can generate a negative pressure inside the roll, which exerts a force on the thermoplastic surface that accelerates molding.

The investigation of the films produced by varying the various production parameters (nozzle temperature, preheating temperature, differential pressure) highlighted the importance of the process time window t_{Process} , defined as the period in which the viscosity of the thermoplastic allows replication. If the process time window was significantly too short, dents formed in the film as the thermoplastic did not penetrate into the cavity. If the process time window was only just exceeded, a partial replication with different pillar heights was taken. Only if the process time window was long enough, the pillar structures were fully molded. The process time window depended on the size of the structure. Under the same conditions smaller structures achieved a higher replication height, as the capillary pressure acting on them is greater. Smaller structures also required less structural volume to be filled, which is why a faster replication could be achieved.

The preheating system heated the structure roll directly before the extrusion zone, which showed a clear dependence of the achievable structure height on the surface temperature of the sleeve.

The applied differential pressure also had a major influence on the molding of the pillar structures. The differential pressure support enabled an increase in filling height of 17 % for the P2.5H5 structure and 66 % for the P25H50 structure.

The service life of the structuring rolls was evaluated during the production of 1000 m of film using electron microscope examinations and contact angle measurements. The replication rate was determined as the ratio of complete pillars to all pillars in a defined number of compartments. This replication rate was very high over the entire production length ($m_w = (99,89 \pm 0,01) \%$), with no degradation as production progressed.

Following are the results of investigations into the functionality of the air-retaining foil in various scenarios, including dynamic air-retention tests and application as a marine coating.

In the investigation of air retention, retention times of up to 4 h were achieved at high speeds (up to $7,6 \text{ m s}^{-1}$). Compared to the empirical Hughes line, friction reductions of up to 8,3 % were measured. Friction reductions of up to 9,0 % at P2.5H5 were measured when used as an internal pipe coating, whereby the reduction decreased with increasing flow velocity. For the larger P25H50 structure, the friction reduction was up to 10,3 %. In the product-like application as a marine coating, the film produced was able to demonstrate air retention for five days at water depths of up to one meter, with the processing effort being comparable to commercially available industrial products.

Two modifications to the process were subsequently developed: Firstly, a method for producing internally micrometerstructured tubes. This began with the adaptation of the process for the production of a structured tape to which a riblet structure was applied. In a subsequent process step, this tape was wound and welded into a hose by a project partner. The preservation of the surface structure was confirmed by scanning electron microscopy examinations.

Secondly, a method for producing nanometer-structured refractive gratings was implemented in which a partially structured sleeve was used due to the smaller master structure area. The optical structures were produced continuously in ethylene vinyl acetate and polyethylene. In the subsequent electron microscope examination, both surfaces showed conspicuous deviations from the structure design, which, however, did not affect the diffraction colors.

The developed process is a novel, scalable manufacturing method for submicrometer and micrometer structured surfaces, which allows the large-scale production of high-quality functional surfaces by combining silicone sleeves with an extrusion process. Future research is aimed at both further increasing production speed and expanding to hierarchical structures as a combination of several length scales (nm - μ m - mm).

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer skalierbaren Methode zur kontinuierlichen Herstellung von funktionellen, submikrometer- und mikrometerstrukturierten Oberflächen.

Materialien werden zu funktionellen Oberflächen, indem sie durch eine Strukturierung ihrer Oberfläche eine zusätzliche, über die des Grundmaterials hinausgehende Eigenschaft erhalten. Ein biologisches Beispiel ist der Schwimmfarn *Salvinia molesta*, dessen Oberfläche so strukturiert ist, dass er beim Untertauchen unter Wasser eine 2 mm dicke Luftsicht speichert. Dieser Effekt entsteht durch die Kombination aus einer hierarchisch strukturierten Blattoberfläche mit einer wechselnden Oberflächenchemie. Die Strukturierung baut sich auf aus millimetergroßen Haaren, die mikrometergroße, schneebesenähnliche Enden (Trichome) besitzen. Die gesamte Oberfläche ist mit nanometergroßen Wachskristallen überzogen, diese führen zu einer hydrophoben Funktionalisierung. An den Spitzen der Trichome fehlen die Wachskristalle, dies macht die Spitzen hydrophil. Die Hydrophobie verhindert ein Benetzen der übrigen Oberfläche der Haare mit Wasser und erreicht das Speichern einer Luftsicht beim Eintauchen. Eine technische Beschichtung mit gleicher Funktionalität könnte beim maritimen Einsatz mehrere Vorteile haben: Die gespeicherte Luftsicht erlaubt beim Einsatz an Booten Effizienzsteigerungen durch Reibungsreduktion zwischen Wasser und Feststoff. Biofouling, der unerwünschte Bewuchs mit Mikro- und Makroorganismen wird verhindert und es kommt zur Reduktion von akustischen Emissionen.

Für die hergestellte künstliche Struktur wurde die biologische Struktur adaptiert, anstelle statistisch verteilter, millimetergroßer Haare wurden mikrometergroße Säulen in einem orthogonalen Gitter verwendet. Jeweils bis zu 400 Säulen wurden auf der Oberfläche durch Wände in abgeschlossene Bereiche unterteilt (Kompartimentierung). Die kleinere der beiden hauptsächlich hergestellten und untersuchten Strukturen (P2.5H5) hatte einen Säulendurchmesser von $d = 2,5 \mu\text{m}$, Säulenheight 5 μm , die zweite Struktur (P25H50) war zehnmal größer ($d = 25 \mu\text{m}$ $h = 50 \mu\text{m}$).

Die hier entwickelte Methode zur kontinuierlichen großflächigen Herstellung kombiniert ein Extrusionsverfahren für Thermoplasten mit einer neu entwickelten Art von Strukturierungswalzen. Mit einem Extrusionsverfahren mit Breitschlitzdüse kann eine Thermoplastschmelze im heißen Zustand auf eine negativ-strukturierte Walze appliziert werden, sie füllt die Kavitäten, erkaltet, wird dadurch positiv-strukturiert und erhält damit die lufthaltende Funktionalität. Die Walze erlaubt die kontinuierliche Herstellung von Folie, da sie gleichzeitig die Folienoberfläche strukturiert, das Abkühlen erlaubt und die Folie transportiert. Die Strukturierungswalze besteht aus einem Metallkörper und einem aufziehbaren, negativstrukturierten Walzenmantel aus Silikon („Sleeve“). Zur Herstellung dieser Negativstruktur wurde ein Flächenvergrößerungs-Verfahren adaptiert. Bei diesem Verfahren erfolgte zuerst die fotolithografische Herstellung der Säulenstruktur

mittels Direct Laser Writing (Masterstruktur). Danach konnte die Größe der strukturierten Oberfläche durch wiederholte Abformung, Zuschnitt, Verbinden und erneute Abformung vervielfacht werden. Zur Herstellung des Sleeves wurden die Enden der Silikonfläche verbunden.

Das Neuartige am hier entwickelten Verfahren ist der Einsatz von permeablem Silikon für den Walzenmantel: Das eingeschlossene Gas muss nicht mittels Druck verdrängt beziehungsweise komprimiert werden, sondern kann diffusiv in die Form entweichen und ermöglicht die Replikation bei atmosphärischem Druck. Gleichzeitig erlaubt die permeable Walze die Implementierung einer neu entwickelten Differenzdruck-Unterstützung: Durch eine Kombination von permeablem Mantel und permeabler Walzenform kann im Walzeninneren ein Unterdruck erzeugt werden, wodurch eine Kraft auf die Thermoplastoberfläche wirkt, die die Abformung beschleunigt.

Die Untersuchung der hergestellten Folien bei Variation der verschiedenen Produktionsparameter (Düsentemperatur, Vorheizungstemperatur, Differenzdruck) verdeutlichte die Bedeutung des Prozesszeitfensters t_{Prozess} , definiert als Zeitraum, in dem die Viskosität des Thermoplasten eine Replikation erlaubt.

Bei deutlich zu kurzem Prozesszeitfenster kam es zur Dellenbildung in der Folie, da es nicht zum Eindringen des Thermoplasten in die Kavität kam. Wenn das Prozesszeitfenster nur knapp überschritten wurde, kam es zur Teilabformung, mit unterschiedlichen Säulenhöhen. Nur wenn das Prozesszeitfenster ausreichend lang war, kam es zur vollen Abformung der Säulenstrukturen. Das Prozesszeitfenster war dabei abhängig von der Strukturgröße. Kleinere Strukturen erreichen bei gleichen Bedingungen eine höhere Abformung, da hier der wirkende Kapillardruck größer ist. Auch muss bei kleineren Strukturen weniger Strukturvolumen gefüllt werden, weshalb eine schnellere Abformung gelingen kann.

Die Vorheizung erhitzte die Strukturwalze unmittelbar vor der Extrusionszone, es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der erreichbaren Strukturhöhe von der Oberflächentemperatur des Sleeves.

Der angelegte Differenzdruck hatte ebenso großen Einfluss auf die Abformung der Säulenstrukturen. Die Differenzdruck-Unterstützung ermöglichte bei der P2.5H5-Struktur eine Füllhöhensteigerung um 17 %, bei der P25H50-Struktur um 66 %.

Die Standzeit der Strukturierungswalzen wurde während einer Produktion von 1000 m Folie, durch Elektronenmikroskop-Untersuchungen und Kontaktwinkelmessungen, evaluiert. Es wurde die Replikationsrate, als Anteil vollständiger Säulen zu allen Säulen in einer definierten Anzahl von Kompartimenten, bestimmt. Diese Replikationsrate war über die gesamte Produktion sehr hoch ($m_W = 99,9$ Prozent), ohne Degradation mit fortschreitender Produktion.

Es folgen die Ergebnisse zu Untersuchungen der Funktionalität der lufthaltenden Folie in verschiedenen Szenarien, darunter dynamische Lufthaltungstests und der Einsatz als Schiffsbeschichtung. Bei der Untersuchung der Lufthaltung wurden bei hohen Geschwindigkeiten (bis zu $7,6 \text{ m s}^{-1}$) Haltedauern von bis zu 4 h erreicht. Im Vergleich zur empirischen Hughes-Linie konnten Reibungsreduktionen von bis zu 8,3 % gemessen werden. In der Verwendung als Rohrinnenbeschichtung konnten Reibungsreduktionen von bis zu 9,0 % bei P2.5H5 gemessen werden, wobei die Reduktion mit steigender Fließgeschwindigkeit abnahm. Bei der größeren P25H50-Struktur war die Reibungsreduktion

bis zu 10,3 %. In der produktähnlichen Verwendung als Schiffsbeschichtung konnte die hergestellte Folie Lufthaltung über fünf Tage bei Wassertiefen von bis zu einem Meter zeigen, der Verarbeitungsaufwand war dabei vergleichbar mit kommerziell erhältlichen Industrieprodukten.

Nachfolgend wurden zwei Modifikationen des Prozesses entwickelt: Erstens eine Methode zur Herstellung von mikrometerinnenstrukturierteren Schläuchen. Diese begann mit der Anpassung des Prozesses zur Herstellung eines strukturierten Bandes, auf das eine Riblet-Struktur aufgebracht wurde. Aus diesem Band konnte in einem anschließenden Prozessschritt durch einen Projektpartner ein Schlauch gewickelt und verschweißt werden. Der Erhalt der Oberflächenstrukturierung konnte durch REM-Untersuchungen bestätigt werden.

Zweitens wurde eine Methode zur Herstellung von nanometerstrukturierten Brechungsgittern implementiert, bei der aufgrund der kleineren Masterstrukturfläche ein teilstrukturierter Sleeve eingesetzt wurde. Die Herstellung der optischen Strukturen erfolgte kontinuierlich in Ethylen-Vinylacetat und Polyethylen. Bei der nachfolgenden Elektronenmikroskop-Untersuchung zeigten beide Oberflächen auffällige Abweichungen zum Strukturdesign, die sich jedoch nicht auf die Beugungsfarben auswirkten.

Das entwickelte Verfahren ist eine neuartige, skalierbare Herstellungsmethode für submikrometer- und mikrometerstrukturierte Oberflächen, die durch die Kombination von Silikongussformen mit einem Extrusionsverfahren die großflächige Herstellung qualitativ hochwertiger funktioneller Oberflächen erlaubt. Zukünftige Forschung zielt sowohl auf eine weitere Erhöhung der Produktionsgeschwindigkeit, beispielsweise durch Verwendung innenbeheizter Walzen, als auch auf eine Erweiterung des Verfahrens auf hierarchische Strukturen mit Kombination mehrerer Längenskalen (nm - μ m - mm).

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Zusammenfassung	v
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Extrusion	5
2.2. Einfluss der Produktionsparameter auf die Folie	5
2.3. Großflächige um-Oberflächenstrukturierung und Herstellung superhydrophober Oberflächen	7
2.4. Benetzung von Oberflächen	8
2.4.1. Kräftegleichgewicht - Kontaktwinkel	8
2.4.2. Dynamischer Kontaktwinkel	11
2.4.3. Einfluss der Struktur und Oberflächenchemie auf den Kontaktwinkel θ	11
2.4.4. Lufthaltung unter Wasser	13
2.4.5. Eintauchtiefe der Säulenstrukturen	14
2.4.6. Diffusion	18
2.4.7. Einfluss der Salinität und der Temperatur auf die Lufthaltung	18
2.5. Natürliche und künstliche lufthaltende Oberflächen	19
2.6. Erfassung der Lufthaltung	19
2.7. Hydrodynamik bewegter und umströmter Körper	20
2.7.1. Turbulenz	20
2.7.2. Reibung	21
2.7.3. Druckverlust in durchströmten Körpern	22
2.7.4. Strömungswiderstand bei überströmten Platten	23
2.7.5. Einfluss der Luftschicht auf Reibung	23
2.7.6. Ribletstrukturen	25
3. Methoden	27
3.1. Oberflächenstrukturierung	27
3.1.1. Direct Laser Writing - DLW	27
3.1.2. Thermische Rastersondenlithografie - t-SPL	29
3.2. Silikonabformung	29
3.2.1. Materialien	31
3.2.2. Verfahren	31
3.3. Trennbeschichtung	31

3.4. Messmethoden	33
3.4.1. Reibungsreduktion über Druckabfall	33
3.4.2. Kontaktwinkelmessung	33
4. Entwicklung der Herstellungsmethode für μm- und sub-μm strukturierte Folie	37
4.1. Stand zu Beginn der Entwicklung	37
4.2. Design der lufthaltenden Oberflächen	38
4.3. Flächenvergrößerung der Strukturformen	39
4.4. Kontinuierlicher Prozess	45
4.4.1. Werkstoffauswahl	45
4.4.2. Prozesskomponenten	47
4.4.3. Extrusionsverfahren mit Breitschlitzdüse	47
4.4.4. Strukturwalze	48
4.4.5. Differenzdruckunterstützung	51
4.4.6. Postprocessing - Schutzschicht	53
4.5. Fazit Prozessentwicklung	55
5. Kontinuierliches Verfahren - Einfluss der Prozessparameter	57
5.1. Erreichbare Extrusionsleistung	57
5.1.1. Dicke d und Breite b der Folie	57
5.1.2. Neck-In	58
5.1.3. Auftretende Fehler	60
5.2. Parameterstudie	62
5.3. Düsentemperatur	63
5.3.1. Relative Füllhöhe in Abhängigkeit von der Düsentemperatur	63
5.3.2. Fazit Düsentemperatur	66
5.4. Vorheizung	66
5.4.1. Ergebnisse der Variation der Vorheizungstemperatur	66
5.4.2. Fazit Vorheizung	71
5.5. Differenzdruck	71
5.5.1. Einfluss Differenzdruck auf die Füllhöhe	71
5.5.2. Größere Strukturen im Millimeterbereich	72
5.5.3. Fazit Differenzdruck	75
5.6. Modell des Abformungsmechanismus	75
5.7. Abformtreue in Abhängigkeit von Replikationsvorgängen	78
5.7.1. REM-Untersuchung der Säulenfehler	78
5.7.2. Hydrophobie der hergestellten Folie	80
5.8. Weitere thermoplastische Materialien	81
5.9. Fazit Einfluss der Produktionsparameter	82
6. Untersuchungen der hergestellten funktionalen Folien	85
6.1. Technische Erprobung - Außenbeschichtung Motorboot	85
6.1.1. Produktion	85
6.1.2. Applikation	86
6.1.3. Sicherstellung der Lufthaltung	86

6.1.4. Demonstration	87
6.2. Technische Erprobung in zukünftigen Einsatzszenarien - Folierung mit Silikonpositivfolie	89
6.3. Reibungsreduktion im einsatznahen Plattenströmungskanal	91
6.3.1. Strömungskanal HYKAT - Aufbau und Proben	91
6.3.2. Messungen an Säulenstruktur P25H50	92
6.3.3. Fazit Reibungsreduktion im Plattenströmungskanal	95
6.4. Reibungsreduktion im Rohrströmungskanal	97
6.4.1. Folierung der Innenseite	97
6.4.2. Offener Rohrströmungskanal	97
6.4.3. Geschlossener Rohrströmungskanal	98
6.4.4. Fazit Reibungsreduktion im Rohrströmungskanal	102
6.5. Fazit Anwendungserprobung	104
7. Innenstrukturierter Schlauch	107
7.1. Einleitung	107
7.2. Design Ribletstruktur	107
7.3. Herstellung innenstrukturierter Schläuche	108
7.4. Struktur und Material	109
7.5. Herstellung Schlauch	109
7.5.1. Anpassung Extrusionsanlage für Bandproduktion	109
7.5.2. Bandsleeve - Sleevevariante für strukturierte Bänder	110
7.6. Hergestellter Schlauch	112
7.6.1. Hergestelltes Band	112
7.6.2. Schlauchwicklung - Endprodukt und Struktur	112
7.7. Fazit	113
8. Nanostrukturierte Oberflächen für optische Anwendungen	115
8.1. Design und Herstellung	115
8.2. Kontinuierliche Abformung mit nanostrukturiertem Sleeve	116
8.3. Lichtbeugung durch Nanogratings	117
8.4. Fazit Herstellung nanostrukturierter Oberflächen	118
9. Fazit und Ausblick	121
Literatur	125
Abbildungsverzeichnis	137
Tabellenverzeichnis	139
Abkürzungsverzeichnis	141
A. Anhang	143
A.1. Strukturformeln verwendeter Materialien	143
A.2. Reaktionsmechanismus FDTS	143

Inhaltsverzeichnis

A.3. Abrasionsschutz mittels Gusssschutzfolie	143
B. Betreute studentische Arbeiten	147

1. Einleitung

Mikrostrukturierte, funktionale Oberflächen wurden für verschiedene Einsatzmöglichkeiten entwickelt, wie Lichtsampler in Solarzellen[1–3], Antireflexschichten[4, 5] oder superhydrophobe Oberflächen.[6] Solche superhydrophoben Oberflächen werden durch die Kombination einer hierarchischen Strukturierung mit einem intrinsisch hydrophoben Material erzeugt.[6–8] Sie bieten vielfältige Einsatzmöglichkeiten zur Öl-Wasser-Trennung[9, 10], gegen Vereisung[11–15] oder als lufthaltende Oberflächen[16, 17]. Für technische Anwendungen haben lufthaltende Beschichtungen folgende Vorteile:

1. Reibungsreduktion: Bei einer gespeicherten Luftschicht kann sich diese mit der Strömung parallel mitbewegen. Hierdurch reduziert sich die anfallende Reibung zwischen Flüssigkeit und Feststoff.[18–26] Für einen technischen Einsatz ergibt sich durch Reibungsreduktion erhebliches Energieeinsparpotenzial, da beispielsweise Schiffe einen Großteil ihrer Energie für die Überwindung der Reibung aufwenden.[27]
2. Biofouling: Durch die gehaltene Luftschicht unter Wasser wird der Bewuchs der Oberfläche durch Mikro- und Makrofoulingorganismen wie Bakterien und Seepocken eingeschränkt.[28–30]
3. Reduktion Schallemissionen: Durch eine Luftschicht kann unter Wasser eine Verminderung der Schallemissionen erreicht werden.[31, 32]

Die Verwendung einer lufthaltenden Beschichtung im Schiffsbau hat erhebliches Einflusspotenzial auf das Weltklima, da der Großteil des Welthandels mit Containerschiffen durchgeführt wird, die dabei 2,6 % der weltweiten CO₂-Emissionen verursachen.[33–35] Aufgrund dieser Emissionen und der geplanten Klimaneutralität der Europäischen Union bis 2050[36], forderte die EU durch das Programm *Horizon 2020* Forschungsprojekte zur Reduktion von schiffsbasierten Emissionen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte für das Projekt *AIRCOAT* (AIR-induced friction reducing ship COATING) die Entwicklung einer reibungsreduzierenden Schiffsbeschichtung nach dem biomimetischen Vorbild *Salvinia molesta* und die Entwicklung und Implementierung einer kontinuierlichen, skalierbaren Herstellungsmethode.

Das biologische Vorbild, der Schwimmfarn *Salvinia molesta*, speichert beim Eintauchen eine Luftschicht auf seiner Blattoberfläche. Die Lufthaltung wird durch eine Kombination aus hierarchischer Struktur und wechselnder Oberflächenchemie erreicht.[37] Die Blattoberseite ist mit unregelmäßig angeordneten, hydrophoben Härrchen bedeckt, die an ihrer Spitze hydrophil sind. Die Spitzen stabilisieren die Grenzfläche zusätzlich (Pinning-Effekt).[38] Diese Lufthaltung dient der Pflanze als Überlebenstechnik durch Bereitstellung von Sauerstoff zur Unterwasseratmung.[16] Die gehaltene Luftschicht erscheint wegen der Totalreflexion des Lichts an der Luft-Wasser-Grenzfläche als silbriger Glanz auf der

1. Einleitung



Abbildung 1.1.: Schwimmfarn *Salvinia molesta*: Erkennbar ist die Oberflächenstruktur der Blätter, bestehend aus unregelmäßig verteilten Härchen. Die beim Untertauchen gespeicherte Luftsicht ist wegen der Totalreflexion an der Luft-Wasser-Grenzfläche als silbriger Glanz erkennbar.

Blattoberfläche des Farns (Abbildung 1.1). Im Projekt wurde eine künstliche lufthaltende Oberfläche entwickelt, bei der die funktionelle Struktur vereinfacht und miniaturisiert wurde: Statt statistisch verteilter millimetergroßer Härchen werden in einem orthogonalen Gitter angeordnete mikrometergroße Säulen benutzt. Die komplexe, inhomogene Oberflächenchemie wird durch eine homogene hydrophobe Oberflächenchemie ersetzt.

Für eine breite, technische Anwendung lufthaltender Beschichtungen wird ein großflächiges, skalierbares Verfahren benötigt, da die potenziell zu beschichtende Fläche Millionen Quadratmeter beträgt.[27] Das neu entwickelte Verfahren zur Herstellung einer lufthaltenden Beschichtung in Form einer strukturierten Folie verbindet ein Extrusionsverfahren zur Folienproduktion mit einem neuartigen Verfahren zur Herstellung der Strukturwalze, die die Oberfläche mit der funktionellen Struktur versieht. Das Verfahren ermöglichte die Herstellung des Strukturwalzenmantels aus Silikon. Da das verwendete Silikon gaspermeabel ist, erlaubt es eine drucklose Abformung mit Thermoplasten, da die eingeschlossene Luft in die Form diffundieren kann. Zur Erhöhung der Produktionsgeschwindigkeit und Folienqualität wurde ein Differenzdruckverfahren entwickelt, das das Eindringen der Thermoplastschmelze in die Strukturwalze verbesserte. Dabei konnte wegen der permeablen Mantel- und Walzenkörpermaterialien ein Unterdruck im Inneren der Walze erzeugt werden, der das das Eindringen der Schmelze verbesserte. Damit stieg die Strukturqualität (um bis zu 60 %). Die mit dieser Methode hergestellten Folien haben Fehlerquoten, definiert als fehlende Strukturen, von kleiner 0,1 %. Über 1500 Replikationszyklen kam es nicht zum Anstieg der Fehlerquote, dies zeugt von einer gleichbleibenden Qualität (Standzeit) der eingesetzten Silikonmäntel ohne Degradation durch thermische oder mechanische Belastungen. Zur Aufrechterhaltung der Funktionalität wurde eine formfüllende Silikonschutzschicht aufgebracht, die bei Transport und Aufbringen die Struktur schützt. Die Funktionstests zeigen die Leistungsfähigkeit der hergestellten Folien: Bei dynamischen Tests im Strömungskanal bei Reynolds-Zahlen von bis $Re = 6 \cdot 10^7$ und dynamischen Drücken von 0,3 bar wurde eine Lufthaltung über mehrere Stunden beobachtet. Im Vergleich zur empirischen Hughes-Korrelation wurde eine Reibungsreduktion von bis zu

8,4 % gemessen. Bei Messungen im Rohrströmungskanal zeigten mit funktioneller Folie ausgekleidete Rohre eine Reibungsreduktion von bis zu 9 %. In der technischen Erprobung zeigte die hergestellte Folie in der Verwendung unter Realbedingungen auf einem Motorboot Lufthaltung bei 1 m Eintauchtiefe von bis zu 6 Tagen. Darüber hinaus wurde für die Folierung eines Containerschiffes mit einer negativstrukturierten Thermoplastfolie Silikonpositivfolie hergestellt, die erfolgreich in Testfeldern auf der Bordwand appliziert werden konnte.

Eine Variante des Verfahrens zur Herstellung innenstrukturierter Schläuche wurde entwickelt. Mit einer angepassten Strukturwalze in einem veränderten Verfahren wurde ein strukturiertes Band hergestellt, aus dem anschließend, unter Erhalt der Mikrostruktur, ein Schlauch gewickelt werden konnte.

Eine Erweiterung des Verfahrens zur Replikation von nanostrukturierten Oberflächen im kontinuierlichen Prozess wurde bei der Herstellung von Brechungsgittern untersucht. Diese Replikation konnte mit mehreren Thermoplasten gezeigt werden. Dabei wurde eine teilstrukturierte Walze zur Klärung der grundsätzlichen Machbarkeit verwendet. Die hergestellten Strukturen zeigten winkelabhängige Beugungsfarben.

In Kapitel 2 der vorliegenden Dissertation werden die relevanten, theoretischen Hintergründe der Oberflächenstrukturierung von Thermoplasten und von unterwasserlufthaltenden Oberflächen und ihrem Einfluss auf die Reibung beschrieben. In Kapitel 3 werden die verwendeten Materialien und Methoden erläutert. Kapitel 4 beschreibt die vollzogene Entwicklung des Herstellungsverfahrens für mikrostrukturierte Oberflächen. Der Weg von manuell hergestellten, millimeterstrukturierten Proben hin zu einem kontinuierlichen Prozess zur Herstellung einer mikrometerstrukturierten Endlosfolie wird erläutert. In Kapitel 5 wird der Einfluss von Produktionsparametern auf die Folie diskutiert und ein möglicher Replikationsmechanismus erläutert. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Funktionalitätstests erläutert. Die Untersuchungen umfassten solche zur Lufthaltung im dynamischen Einsatz, sowohl im Rohr als auch im flächigen Einsatz und den Einsatz als Schiffsbeschichtung unter einsatznahen Bedingungen. Die Entwicklung einer Prozessvariante zur Herstellung von mikrometerinnenstrukturierten Schläuchen wird in Kapitel 7 erläutert. Die Erweiterung des Prozesses zur Herstellungsmethode nanostrukturierter Oberflächen wird in Kapitel 8 erläutert. Das abschließende Kapitel 9 zieht ein Fazit der durchlaufenen Entwicklung, diskutiert die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen und die sich daraus ergebenden Schlussfolgerungen. Den Abschluss bildet ein Ausblick auf mögliche Verbesserungen am Prozess und denkbare weitere funktionelle Oberflächen.

2. Grundlagen

2.1. Extrusion

Extrusion bezeichnet eine Gruppe von Verfahren, die es erlauben, plastisch verformbare bis dickflüssige Stoffe wie Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Reinstoffe unter Druck aus einem formgebenden Werkzeug zu fördern.[39] Dabei kann die Extrusion auch nur als Vorstufe dienen. Bei Spritzgussverfahren verflüssigt ein Extruder den Werkstoff, der im Anschluss durch den Spritzgießer in die entsprechende Form gepresst wird. Die Größe der Extruder reicht von Mikroextrudern in 3D Druckern, mit Fördermengen im Bereich von $g\ h^{-1}$, bis hin zu Großanlagen bei der Herstellung von Polyethylen, mit Fördermengen im $t\ h^{-1}$ Maßstab.[40] Bei den in dieser Arbeit verwendeten Thermoplasten wird das Aufschmelzen des Materials zum einen durch externe Heizungen erreicht, die den Extruderzylinder auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur erwärmen, zum anderen durch die Reibung des Materials im Zylinder beim Transport.[41]

Ein wichtiges Produkt sind Thermoplastfolien, mit vielfältiger Anwendung in Technik und Alltag.[42] Die Herstellung von Folien kann auf verschiedene Arten erfolgen: Kalandern, bei der die Schmelze durch eine Reihe von Walzen geglättet wird; Blasfolie, bei der die Schmelze mit Gas verstreckt wird oder als Gussfolie, bei der die Schmelze auf eine gekühlte Walze gegossen wird.

2.2. Einfluss der Produktionsparameter auf die Folie

Die Eigenschaften der hergestellten Folie hängen von einer Vielzahl sich einander beeinflussender Prozess-/Materialparameter ab. Ihr Einfluss auf die Verarbeitung und die Eigenschaften werden im Folgenden diskutiert. Der entwickelte Prozess ist ein adaptiertes Filmgießverfahren, mit den wesentlichen dazugehörigen Effekten und Eigenschaften.

Temperatur der Schmelze

Die Viskosität von Thermoplasten ist, neben der Scherrate, temperaturabhängig, mit einer Abnahme der Viskosität mit steigenden Temperaturen.[43] Durch die sich verändernde Viskosität wird die Verteilung in der Schlitzdüse beeinflusst.[41] Der Förderstrom der Extrusion korreliert invers mit der Thermoplasttemperatur[44], wobei dieser Förderstrom, bei gleicher Walzengeschwindigkeit, die Dicke und Breite der hergestellten Folie beeinflusst (vgl. Abschnitt 2.2). Von der Viskosität hängt wiederum auch das Eindringvermögen des Thermoplasten in die Kavitäten und somit die Möglichkeit der Oberflächenstrukturierung ab.[45, 46] Die Temperatur der Schmelze hat damit direkten Einfluss auf die Abformung der Oberflächenstruktur.

Neck-In, Edge-Beading und Reckverhältnis

Nach Austritt aus der Düse nach unten kommt es zur Einschnürung der Polymerschmelze aufgrund der kohäsiven Kräfte innerhalb der Schmelze.[47] Dabei verkleinert sich die Breite der Schmelze nach Düsenaustritt, wobei das Maß an Einschnürung von der Temperatur des Schmelze und dem Abstand zum Düsenrand abhängt. Da die Strukturwalze den Thermoplasten nicht unmittelbar am Düsenausgang, sondern mit gewissem Abstand aufnimmt, wird die Düsenbreite bei der Herstellung nicht vollständig ausgenutzt.[48] Gleichzeitig

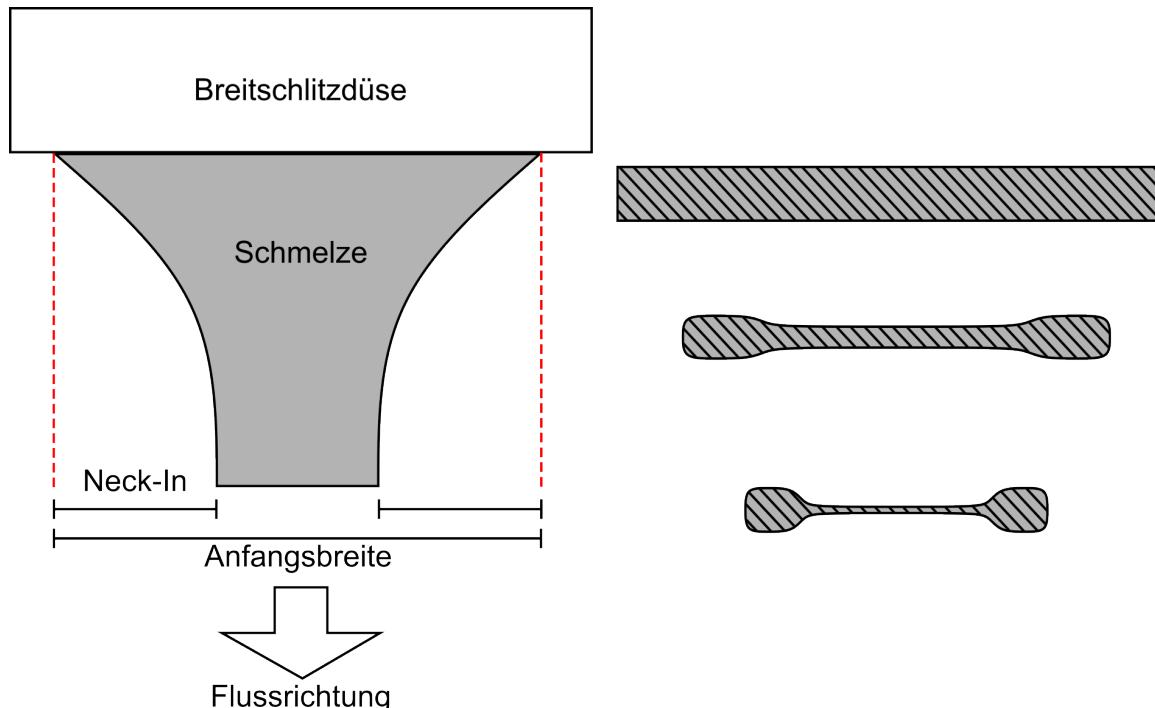


Abbildung 2.1.: Beim Verstrecken der Folie nach Verlassen der Extruderdüse kommt es zu zwei Effekten: Neck-In und Edge-Beading. Neck-In beschreibt die Verjüngung der Folie. Die Breite der Folie nimmt mit zunehmendem Abstand von der Düse ab. Gleichzeitig kommt es zum Edge-Beading: An den Rändern kommt es zum Ausbilden von Wülsten, die deutlich dicker als die Folie sind. Diese können problematisch bei der weiteren Verarbeitung sein, da sie unter anderem zu ungleichmäßigen Wicklungen führen.

kommt es zum Edge-Beading in der Folie, der Bildung von Wülsten an den Rändern des Extrudats. Diese entstehen durch unterschiedliche Verstreckungsmechanismen: Während die Ränder in zwei Richtungen, entlang und quer zur Förderrichtung, verstreckt werden, geschieht dies beim Mittelteil nur in Förderrichtung der Walze.[49] Die dabei entstehenden Randwülste sind deutlich höher als die Mitte der Folie (Abbildung 2.1).

Das Reckverhältnis („RV“) ist das Verhältnis von Oberflächengeschwindigkeit der Strukturwalze v_{Walze} zur Filmgeschwindigkeit $v_{\text{Schmelzstrom}}$ [50]:

$$RV = \frac{v_{\text{Walze}}}{v_{\text{Schmelzstrom}}} \quad (2.1)$$

Durch Variation von RV werden die Breite und Dicke der hergestellten Folie beeinflusst. Gleichzeitig beeinflusst die Filmgeschwindigkeit die Verweilzeit auf der Walze. Diese muss ausreichend lang sein, sodass eine vollständige Füllung der Kavitäten und somit eine vollständige Strukturierung erfolgen kann, gleichzeitig möglichst kurz, um eine sinnvolle Produktionsgeschwindigkeit zu erreichen.

Oberflächentemperatur der Walze

Beim Filmgießen wird zur Herstellung der Folie eine gekühlte Walze verwendet, die die Folie abkühlt, sie dadurch aushärtet und transportiert.[51] Für eine Abformung von Oberflächenstrukturen muss ausreichend Zeit vorhanden sein, sodass die Füllung der Kavitäten erfolgen kann. Gleichzeitig kann eine Entformung von der Strukturwalze nur dann ohne Zerstörung der Oberflächenstruktur erfolgen, wenn die Folie ausreichend abgekühlt ist, analog zum Vorgehen beim Heißprägen.[52] Die Oberflächentemperatur der Walze ist daher von entscheidender Bedeutung für das Einhalten dieser Balance.

2.3. Großflächige μm -Oberflächenstrukturierung und Herstellung superhydrophober Oberflächen

Zur Einordnung des entwickelten Prozesses in den aktuellen Stand der Technik werden im Folgenden zum einen Methoden zur kontinuierlichen, großflächigen Oberflächenstrukturierung mit μm -Strukturen, zum anderen Methoden zur Herstellung von superhydrophoben Oberflächen vorgestellt.

Großflächige μm -Oberflächenstrukturierung

Für die großflächige, kontinuierliche Oberflächenstrukturierung für μm -Strukturen sind die wichtigsten Verfahren die UV-Lithografie (UV-L) und das Heißprägen (Hot Embossing).

Bei der UV-Lithografie wird ein UV-härtendes Polymer zunächst durch Formen auf einer Trägerfolie strukturiert und anschließend ausgehärtet. Diese Formen werden aus verschiedenen Materialien, wie Elastomeren[53–57] oder Metallen[58–61] mit unterschiedlichen Methoden (u. a. Nanoimprinting[57], UV-Lithografie[62]) hergestellt. Das strukturierbare UV-Polymer wird mittels Sprühbeschichtung, Bad- oder Rakelmethode auf die Trägerfolie aufgetragen, strukturiert und anschließend mit UV-Licht gehärtet. Vorteilhaft ist die Möglichkeit der schnellen Herstellung großer Flächen.[52] Nachteilig sind die eingeschränkte Materialauswahl, da nur UV-härtende Polymere benutzbar sind und die Notwendigkeit anspruchsvoller optischer Einrichtungen und Reinraumbedingungen besteht.[63]

Beim Heißprägen wird ein thermoplastisches Material zunächst durch Erwärmen erweicht und dann die gewünschte Oberflächenstruktur durch Prägen mit einer Negativform geformt. Für ein Rolle-zu-Rolle-Verfahren wird ein strukturiertes, zylindrisches Werkzeug benötigt, das den Negativabdruck der gewünschten Struktur trägt.[52, 64–66] Eingesetzte Rollenmaterialien sind Polymere[60, 67–69] und Metalle.[10, 70] Die Strukturierungsrolle wird dabei entweder aus mehreren einzelnen Negativplatten („Shims“) zusammengesetzt

oder direkt als nahtlose, vollständig strukturierte Rolle hergestellt. Die Aufteilung in einzelne Shims erlaubt die Strukturierung in kleineren Teilbereichen, allerdings sind sowohl die Befestigung durch Kleben, Klemmen oder Magnete als auch die gleichmäßige Ausrichtung auf gekrümmten Oberflächen schwierig.[52, 61, 66] Die Herstellung als vollflächig strukturierte Rolle hat den Vorteil, dass sie ohne Stöße strukturiert werden kann und somit Flächenverluste vermieden werden. Allerdings sind das Aufbringen des Fotolacks auf gekrümmte Oberflächen (Außen-[70] oder Innenseite des Zylinders[54]) und die lithografische Bearbeitung gekrümmter Walzenoberflächen komplexe Prozesse, mit hohen Optimierungsanforderungen.[54, 59, 70]

Kontinuierliche Herstellung superhydrophober Oberflächen

Die kontinuierliche Herstellung von superhydrophoben Oberflächen wurde bereits auf verschiedene Weise vorgenommen.[71–82] Die erzeugten Oberflächenstrukturen besitzen, je nach Methodik, eine statistische Verteilung der Oberflächenstrukturen.[73–75, 77, 78, 80] Da die Stabilität der Lufthaltung vom Durchmesser der äquivalenten Kapillaren abhängig ist (vgl. Unterabschnitt 2.4.4) und diese Kapillargröße bei der statistischen Verteilung variiert, entspricht die effektive Eintauchtiefe derjenigen der größten Kapillare, weshalb solche Oberflächen als lufthaltende Oberfläche eingeschränkt nutzbar sind.[83–85] Die Komplexität der Präparationsverfahren[71, 86], aufwendige Herstellung der Strukturierungswalze[72] oder spezialisierte Chemikalien[73, 81] verhindern die breite Adaption dieser Verfahren.

2.4. Benetzung von Oberflächen

2.4.1. Kräftegleichgewicht - Kontaktwinkel

Beim Benetzen von Feststoffoberflächen mit Flüssigkeiten in einer Gasatmosphäre kommt es zum thermodynamischen Gleichgewicht der anliegenden Kräfte am Flüssigkeitstropfen. Die Form eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche ergibt sich aus den wirkenden Kräften, neben der Gravitation sind dies insbesondere die intermolekularen Kräfte. Es wirken zwei Kräfte: Die Kohäsionskraft F_{Ko} und Adhäsionskraft F_{Ad} .

Die Kohäsionskraft F_{Ko} ist die Anziehungskraft zwischen gleichartigen Molekülen durch van-der-Waals- und Wasserstoffbrückenbindungen. Im Inneren der Flüssigkeit sind die Kohäsionskräfte in alle Richtungen gleich, somit ist die Gesamtkraft 0. An der Grenzfläche gilt diese Isotropie nicht, die resultierende Kraft, die Oberflächenspannung, ist ungleich 0 und wirkt parallel zur Grenzfläche.[87] Die Kräfte, die zwischen verschiedenartigen Molekülen wirken, werden über die Adhäsionskraft F_{Ad} beschrieben. Die Summe dieser Kräfte ist F_{Res} (Abbildung 2.2).

Beim Aufliegen des Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche wird ein Energieminimum angestrebt, der Tropfen bildet durch die wirkenden Kräfte ein Kugelsegment. Diese Kräfte in der Dreiphasenkontaktlinie sind:

1. Oberflächenenergie σ_{SG}

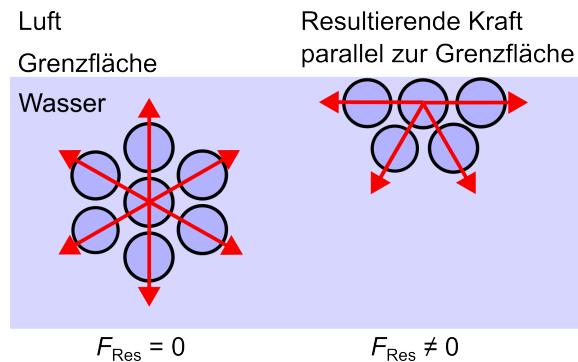


Abbildung 2.2.: Oberflächenspannung: Die resultierende Kraft am Molekül in der Flüssigkeit ist $F_{\text{Res}} = 0$, die Kraft an der Grenzfläche ist $F_{\text{Res}} \neq 0$. Dabei wirkt die Oberflächenspannung als Kraft parallel zur Grenzfläche.[87]

2. Grenzflächenenergie σ_{LS}

3. Oberflächenspannung σ_{LG}

Aus diesem Kräftegleichgewicht kann der Kontaktwinkel θ_{WCA} über die Young'sche Gleichung bestimmt werden [88] :

$$\sigma_{\text{SG}} = \sigma_{\text{SL}} + \sigma_{\text{LG}} \cos \theta_{\text{WCA}} \leftrightarrow \cos \theta_{\text{WCA}} = \frac{\sigma_{\text{SG}} - \sigma_{\text{SL}}}{\sigma_{\text{LG}}} \quad (2.2)$$

Der Winkel θ_{WCA} (WCA: water contact angle) schließt den Tropfen zwischen der Oberflächenspannung σ_{LG} und Grenzflächenenergie σ_{LS} ein (Abbildung 2.3): Der Kontaktwinkel

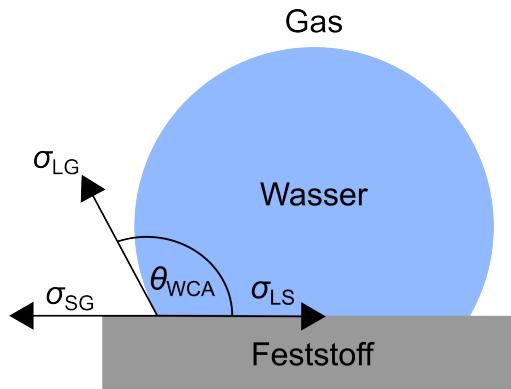


Abbildung 2.3.: Kontaktwinkel. Der Kontaktwinkel θ_{WCA} ist Winkel zwischen Oberflächenspannung σ_{LG} und Grenzflächenenergie σ_{LS} : Er resultiert aus dem Verhältnis der anliegenden Kräfte und dient zur Klassifikation der Oberfläche.

kann zur Quantifizierung der Benetzung herangezogen werden. Wenn $\theta_{\text{WCA}} < 90^\circ$ ist die Oberfläche hydrophil, bei $\theta_{\text{WCA}} > 90^\circ$ ist die Oberfläche hydrophob. Bei stärkerer Ausprägung (Hydrophilie $< 30^\circ$, Hydrophobie $> 140^\circ$) wird eine weitere Unterteilung in superhydrophil/-phob gemacht (Abbildung 2.4).

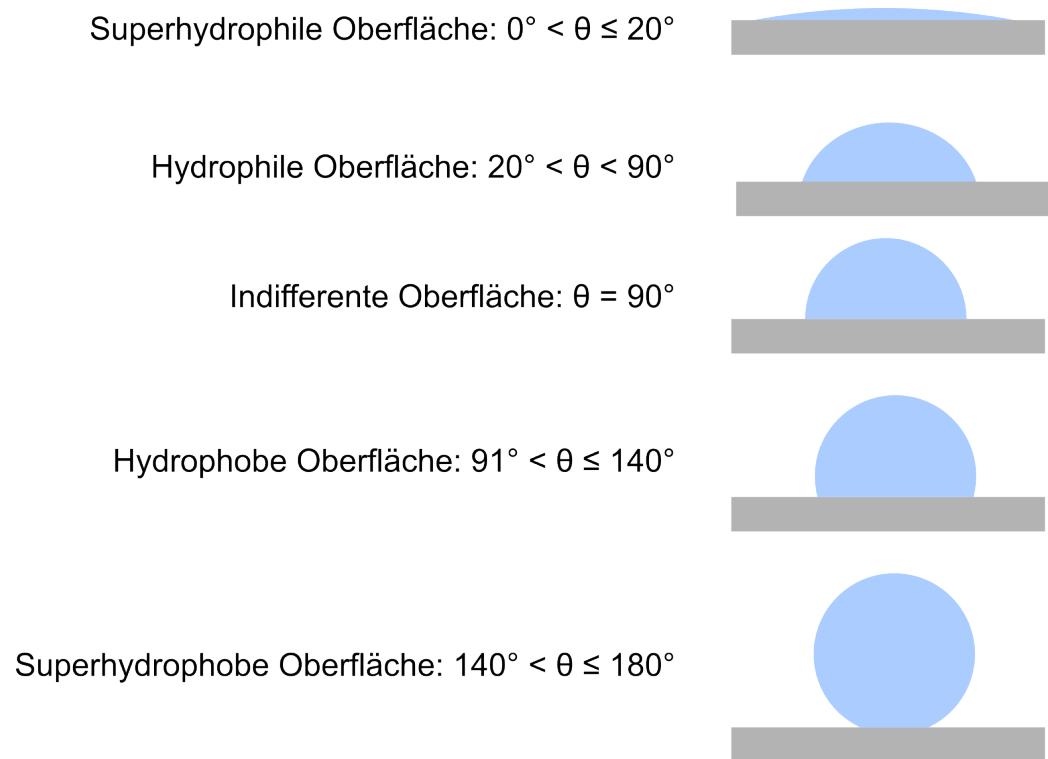


Abbildung 2.4.: Einteilung einer Oberfläche nach Kontaktwinkel: 0° bis 20° : Superhydrophile Oberfläche 21° bis 89° : Hydrophile Oberfläche 90° : Indifferente Oberfläche 91° bis 140° : Hydrophobe Oberfläche 141° bis 180° : Superhydrophobe Oberfläche.

2.4.2. Dynamischer Kontaktwinkel

Das Modell der Benetzung nach Young trifft nur für homogene, glatte, isotrope, unlösliche, nicht reaktive und nicht deformierbare Festkörperoberflächen zu.[89] Somit stellt sich bei Kontaktwinkelmessungen an realen Oberflächen kein stationärer Kontaktwinkel ein, wobei die Spanne der gemessenen Kontaktwinkel die Kontaktwinkelhysterese (contact angle hysteresis CAH) ist:

$$\text{Kontaktwinkelhysterese CAH} = \theta_{\text{Adv}} - \theta_{\text{Rec}} \quad (2.3)$$

Die untere Grenze dieser Spanne ist der Rückzugskontaktwinkel (receding contact angle) θ_{Rec} , und beschreibt den Kontaktwinkel bei der Entnetzung der Oberfläche. Die obere Grenze ist der Fortschreitekontaktwinkel θ_{Adv} (advancing contact angle) und beschreibt den Kontaktwinkel bei der Benetzung der Oberfläche. Die Ursachen für diese Hysterese können u.a. das Eindringen von Flüssigkeit in Porositäten, Schwellung der Oberfläche oder Neuorientierung chemischer Gruppen in der Oberfläche sein.[90]

2.4.3. Einfluss der Struktur und Oberflächenchemie auf den Kontaktwinkel θ

Bei rauen, chemisch homogenen Oberflächen, bei der die gesamte Oberfläche benetzt wird (Wenzel-Zustand), vergrößert sich der Kontaktwinkel zu:

$$\cos(\theta_W) = r \cdot \cos(\theta) \quad \text{mit } r = \frac{\text{reale Oberfläche}}{\text{projizierte Oberfläche}} \quad (2.4)$$

Durch die Rauheit kommt es zu einer Oberflächenvergrößerung, da die reale Oberfläche immer größer als die projizierte Oberfläche ist. Somit ist $r \geq 1$, wodurch es zu einer Verstärkung der Oberflächeneigenschaft kommt.

Bei der Benetzung von chemisch inhomogenen Oberflächen folgt der Kontaktwinkel dem Cassie-Gesetz:

$$\cos \theta_S = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (2.5)$$

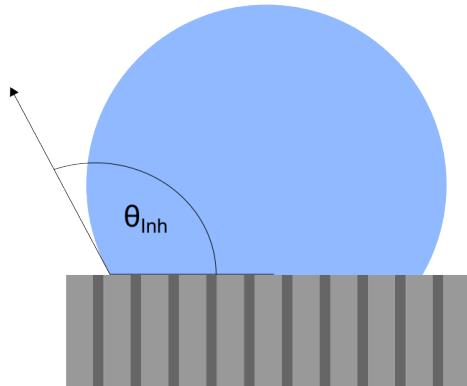
Dabei ist der Gesamtkontaktwinkel die Summe der Produkte der Flächenanteile f_n mit dem Kontaktwinkel θ_n des jeweiligen Materials. Kommt es auf einer rauen Oberfläche zum Lufteinschluss während der Benetzung, ergibt sich die Gleichung:

$$\cos \theta_S = f_{\text{Feststoff}} \cdot \cos \theta_{\text{Feststoff}} + f_{\text{Luft}} \cdot \cos \theta_{\text{Luft}} \quad (2.6)$$

Der Kontaktwinkel von Luft wird mit 180° angenommen, somit ist $\cos \theta_{\text{Luft}} = -1$. Da der Flächenanteil von Luft $f_{\text{Luft}} = 1 - f_{\text{Feststoff}}$ ist, ergibt sich beim Einschluss der Cassie-Baxter-Kontaktwinkel θ_{CB} (Abbildung 2.5):

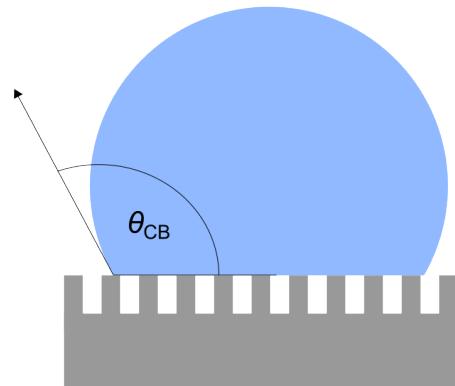
$$\cos \theta_{\text{CB}} = f_{\text{Feststoff}} \cdot (\cos \theta_{\text{Feststoff}} + 1) - 1 \quad (2.7)$$

Cassie-Baxter: Inhomogene Oberfläche



$$\cos \theta_{inh} = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2$$

Cassie-Baxter: Lufteinschluss

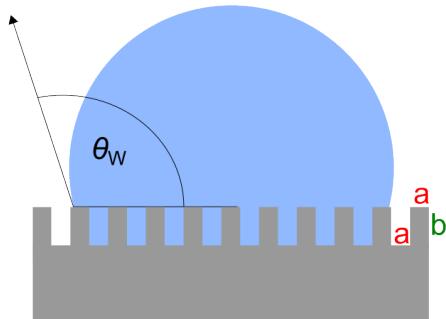


$$\cos \theta_{CB} = f_{Feststoff} \cdot \cos \theta_{Feststoff} + f_{Luft} \cdot \cos \theta_{Luft}$$

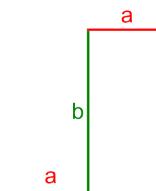
$$\text{Da } \theta_{Luft} = 180^\circ \rightarrow \cos \theta_{Luft} = -1$$

$$\cos \theta_{CB} = f_{Feststoff} \cdot (\cos \theta_{Feststoff} + 1) - 1$$

Wenzel: Raue Oberfläche



$$\cos \theta_W = r \cos \theta \text{ wobei } r \geq 1$$



$$\text{Rauheitsfaktor } r: \frac{A_{real}}{A_{proj}} = \frac{2a+b}{2a}$$

Abbildung 2.5.: Benetzen von chemisch und strukturell inhomogenen Oberflächen: Bei Benetzung von chemisch inhomogenen Oberflächen ist der Kontaktwinkel abhängig von den Flächenanteilen der einzelnen Komponenten. Bei rauen, hydrophoben Oberflächen kommt es zum Einschluss von Luft (Cassie-Baxter-Zustand), womit der effektive Kontaktwinkel sehr hoch wird, da der Kontaktwinkel von Luft mit 180° angenommen wird. Bei benetzbaren, rauen Oberflächen ist der effektive Kontaktwinkel das Produkt aus Kontaktwinkel des Materials und dem Rauheitsfaktor (≥ 1). Somit verstärkt Rauigkeit die Eigenschaft der Oberfläche.

2.4.4. Lufthaltung unter Wasser

Bei einer rauen Oberfläche mit hydrophober Oberflächenchemie kommt es beim Eintauchen zur Lufthaltung. Die Lufthaltung kann mithilfe eines Modells beschrieben werden, bei der eine lochförmige Kapillare unter Wasser die Luft hält.[83] Durch die Oberflächenspannung entsteht an der gekrümmten Grenzfläche in der Kapillare Druck, die resultierende Druckdifferenz lässt sich über die Young-Laplace-Gleichung bestimmen:

$$\Delta p_{\text{Lap}} = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.8)$$

Dabei sind σ die Oberflächenspannung von Wasser und r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien der Grenzfläche. Für kugelförmige Oberflächen, mit symmetrischer Krümmung $r_1 = r_2$, reduziert sich die Gleichung zu:

$$\Delta p_{\text{Lap}} = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (2.9)$$

Eine solche Luft-Wasser-Grenzfläche ist dann stabil, wenn die Summe der einwirkenden Drücke 0 ist (Abbildung 2.6a). Dabei treten folgende Drücke auf:

1. Luftdruck der Atmosphäre p_{Luft}
2. Hydrostatischer Druck p_{Hyd} : Bedingt durch Wassertiefe $p_{\text{Hyd}} = \rho \cdot g \cdot h$ mit Dichte ρ und Gewichtskraft g
3. Krümmungsdruck p_{Lap}
4. Druck der gehaltenen Luftsicht p_{Int}

Um die maximale Eintauchtiefe einer derartigen Kapillare zu berechnen, muss der maximal erreichbare Laplace-Druck berechnet werden:

$$p_{\text{Lap},\text{max}} = \frac{2 \cdot \sigma \cos \Theta_{\text{WCA}}}{a} \quad \text{wobei } r_{\min} = \frac{a}{\cos \Theta_{\text{WCA}}} \quad (2.10)$$

Dieser lässt sich aus der maximal erreichbaren Krümmung der Grenzfläche bestimmen, die vom Radius der Kapillare a und dem Kontaktwinkel θ_{WCA} abhängt (Abbildung 2.6).

Dabei wirken zwei Drücke dem Wasserdruck entgegen, der Laplace-Druck p_{Lap} und der Luftdruck der gehaltenen Luft p_{Int} . Für eine stabile Luftsicht darf es nicht zur Kompression der gehaltenen Luft kommen, da eine Druckerhöhung zum verstärkten diffusiven Verlust aus der Luftsicht über das Wasser zur Atmosphäre führt.[83] Daher gilt $p_{\text{Luft}} = p_{\text{Int}}$.

$$\begin{aligned} p_{\text{Lap}} + p_{\text{Int}} &= p_{\text{Hyd}} + p_{\text{Luft}} \\ p_{\text{Lap}} &= p_{\text{Hyd}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Für eine stabile Luftsicht muss der Laplace-Druck den hydrostatischen Druck kompensieren (Abbildung 2.6a). Aus dieser Bedingung lässt sich für Lochstrukturen eine maximale

2. Grundlagen

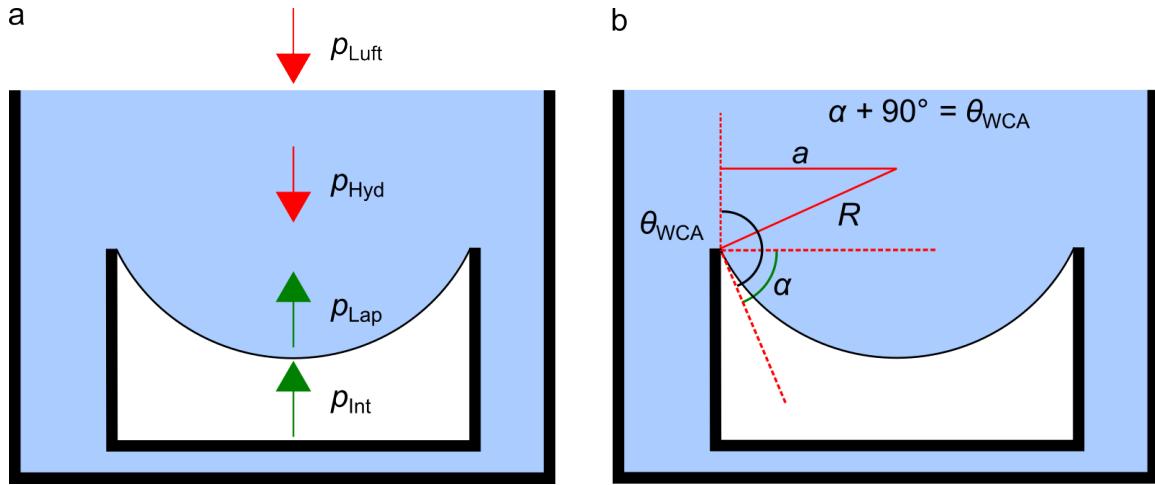


Abbildung 2.6.: a) Schema der einwirkenden Kräfte auf die Grenzfläche einer unter Wasser gehaltenen Luftsicht. p_{Luft} Luftdruck der Atmosphäre, p_{Hyd} hydrostatischer Druck, p_{Lap} Laplace-Druck der gekrümmten Grenzfläche, p_{Int} Luftdruck der Luftsicht unter Wasser. Damit die Grenzfläche stabil bleibt, muss gelten $p_{Lap} + p_{Int} = p_{Hyd} + p_{Luft}$ b) Zusammenhang von Kontaktwinkel θ_{WCA} mit der Grenzflächenkrümmung. Bei gegebenem Kavitätendurchmesser und Kontaktwinkel kann die Krümmung der Grenzfläche bestimmt werden.

Eintauchtiefe h_{max} bestimmen, die dem Kapillardruck einer offenen Röhre von gleichem Radius entspricht:

$$\begin{aligned} p_{Hyd} &= p_{Lap} \\ g \cdot \rho \cdot h_{max} &= \frac{2 \cdot \sigma \cos \Theta_{WCA}}{a} \\ h_{max} &= \frac{2 \cdot \sigma \cos \Theta_{WCA}}{\rho \cdot g \cdot a} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Bei einer Unterdrucksituation, beispielweise durch Absenkung des Luftdrucks, kann es ebenfalls zum Luftverlust aus der gehaltenen Luftsicht kommen: Die Summe der innen wirkenden Kräfte p_{Lap} und p_{Int} ist größer als die der von außen wirkenden, es kommt zu einer Wölbung der Grenzfläche nach außen ins Wasser hinein. Bei stärkerer Wölbung kann es zum völligen Ablösen der Grenzfläche und damit zum Luftverlust kommen.

2.4.5. Eintauchtiefe der Säulenstrukturen

Die in Unterabschnitt 2.4.4 beschriebenen Zusammenhänge gelten für eine lochförmige Kapillare mit einer eigenen, jeweils gehaltenen Luftsicht. Für Säulenstrukturen, bestehend aus mehreren Säulen, die zusammen eine durchgängige Luftsicht stützen, kann analog über das Kräftegleichgewicht die maximale Eintauchtiefe berechnet werden. Diese Berechnung erfolgt mittels der von Konrad et al. entwickelten Methodik.[83]

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Strukturen sind Säulen gleichen Durchmessers d_s , die in einem orthogonalen Raster gleichen Abstands l_{pitch} angeordnet sind

(vgl. Abbildung 2.7). Für diese Säulenstrukturen wird eine Vergleichskapillare mit Radius R_{Kap} definiert, bei der das Verhältnis von Flächeninhalt A zu Umfang S dem Verhältnis von Grenzfläche A zur Dreiphasenkontaklinie S der Säulenstruktur entspricht. Somit ergibt sich für den Radius R_{Kap} :

$$\begin{aligned} \frac{A_{\text{Kreis}}}{U_{\text{Kreis}}} &= \frac{\pi \cdot r_{\text{Kreis}}^2}{2 \cdot \pi \cdot r_{\text{Kreis}}} = \frac{r_{\text{Kreis}}}{2} \\ r_{\text{Kreis}} &= \frac{2 \cdot A_{\text{Kreis}}}{U_{\text{Kreis}}} \\ R_{\text{Kap}} &= \frac{2 \cdot A}{S} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Es wirkt der hydrostatische Druck auf die Grenzfläche. Für eine stabile Lufthaltung wird eine ebenso große Gegenkraft, die von der Luftsicht wegführt, benötigt. Diese Kraft ist die Oberflächenspannung entlang der Kontaktlinie von Luft und Wasser. Aus diesem Kräftegleichgewicht kann der maximalen Laplacedruck und somit die maximale Eintauchtiefe der Säulenstrukturen berechnet werden. (Gleichung 2.13) Beim Einsetzen in Gleichung 2.10 mit $a = R_{\text{Kap}}$ folgt somit:

$$\begin{aligned} p_{\text{Lap,Kap}} &= \frac{2 \cdot \sigma \cos \Theta_{\text{WCA}}}{R_{\text{Kap}}} \\ p_{\text{Lap,Kap}} &= \frac{2 \cdot \sigma \cos \Theta_{\text{WCA}}}{\frac{2 \cdot A}{S}} \\ p_{\text{Lap,Kap}} &= \frac{S \sigma \cos \Theta_{\text{WCA}}}{A} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Für die Säulenstrukturen ergibt sich somit eine maximale Eintauchtiefe h_{max} . Diese wird im Folgenden als kritische Eintauchtiefe h_{crit} bezeichnet, da bei größeren Tiefen das Kräftegleichgewicht nicht mehr zutrifft und es folglich zum Luftverlust kommt:

$$h_{\text{crit}} = \frac{S \cdot \sigma \cos \Theta_{\text{WCA}}}{A \rho \cdot g} \quad (2.15)$$

Mithilfe dieser Formel lässt sich die kritische Eintauchtiefe einer beliebigen Säulenstruktur bestimmen. Hierbei wird angenommen, dass der Kontaktwinkel, trotz wechselnder Geometrie entlang der Kontaktlinie, annähernd konstant bleibt. Für die verwendeten orthogonalen Anordnungen werden folgende Definitionen benutzt:

- Länge der Kontaktlinie S : $S = 4 \cdot \frac{1}{4} \pi d_S$
- Fläche des Luftanteils der Säulenstruktur: $A = l_{\text{pitch}}^2 - 4 \cdot \frac{1}{4} (\frac{\pi}{4} d_S^2)$
- Orthogonale Einheitszelle

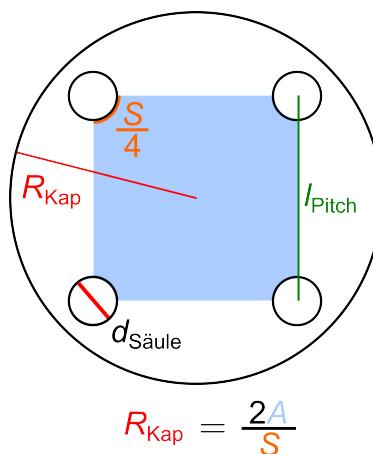


Abbildung 2.7.: Herleitung Kritische Eintauchtiefe nach Konrad et. al.[83]: Es gibt für jede Säulenstruktur eine Ersatzkapillare mit Radius R_{Kap} , die das gleiche Verhältnis von projizierter Grenzfläche A zu Dreiphasenkontaktlinie S besitzt. A ist dabei die Fläche zwischen den Säulen mit Flächeninhalt $A = l_{\text{pitch}}^2 - 4 \cdot \frac{1}{4}(\frac{\pi}{4}d_S^2)$ und S die Länge der Drei-Phasen-Kontaktlinie $4 \cdot \frac{1}{4}\pi d_S$. Anhand der Ersatzkapillare kann der maximale Laplacedruck, und somit die kritische Eintauchtiefe berechnet werden.

Somit erweitert sich die Formel zu:

$$\begin{aligned}
 h_{\text{crit}} &= \frac{\sigma}{\rho g} \cos \theta \cdot \frac{S}{A} \\
 &= \frac{\sigma}{\rho g} \cos \theta \cdot \frac{4 \cdot \frac{1}{4}\pi d_S}{l_{\text{pitch}}^2 - 4 \cdot \frac{1}{4}(\frac{\pi}{4}d_S^2)} \\
 &= \frac{\sigma}{\rho g} \cos \theta \cdot \frac{\pi d_S}{l_{\text{pitch}}^2 - \frac{\pi}{4}d_S^2}
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Anhand von Gleichung 2.16 sind Designvorgaben für funktionelle Oberflächen mit größtmöglichen Eintauchtiefen ableitbar. Dabei entsprach der periodische Abstand l_{pitch} jeweils dem doppelten Säulendurchmesser d_S . Der benetzte Flächenanteil ist damit $\frac{\pi(\frac{d_S}{2})^2}{(2d_S)^2} \approx 19,63\%$:

- Größtmöglicher Kontaktwinkel: Der Kontaktwinkel θ_{WCA} muss möglichst groß sein.
- Bei konstantem Flächenanteil muss der Durchmesser der Säulen d_S möglichst klein sein.

Theoretisch sind mit dem Materialkontaktwinkel von $\theta_{\text{WCA}} = 110^\circ$ Eintauchtiefen bis zu 7 m möglich (Abbildung 2.8).

Das Aspektverhältnis der Säulen ($\frac{\text{Höhe der Säule } h}{\text{Durchmesser der Säule } d_S}$), wird in diesem Modell nicht betrachtet, da es unter den Bedingungen des theoretischen Modells keinen Einfluss auf die Eintauchtiefe besitzt. Beim technischen Einsatz spielt die Säulenlänge folgende Rolle:

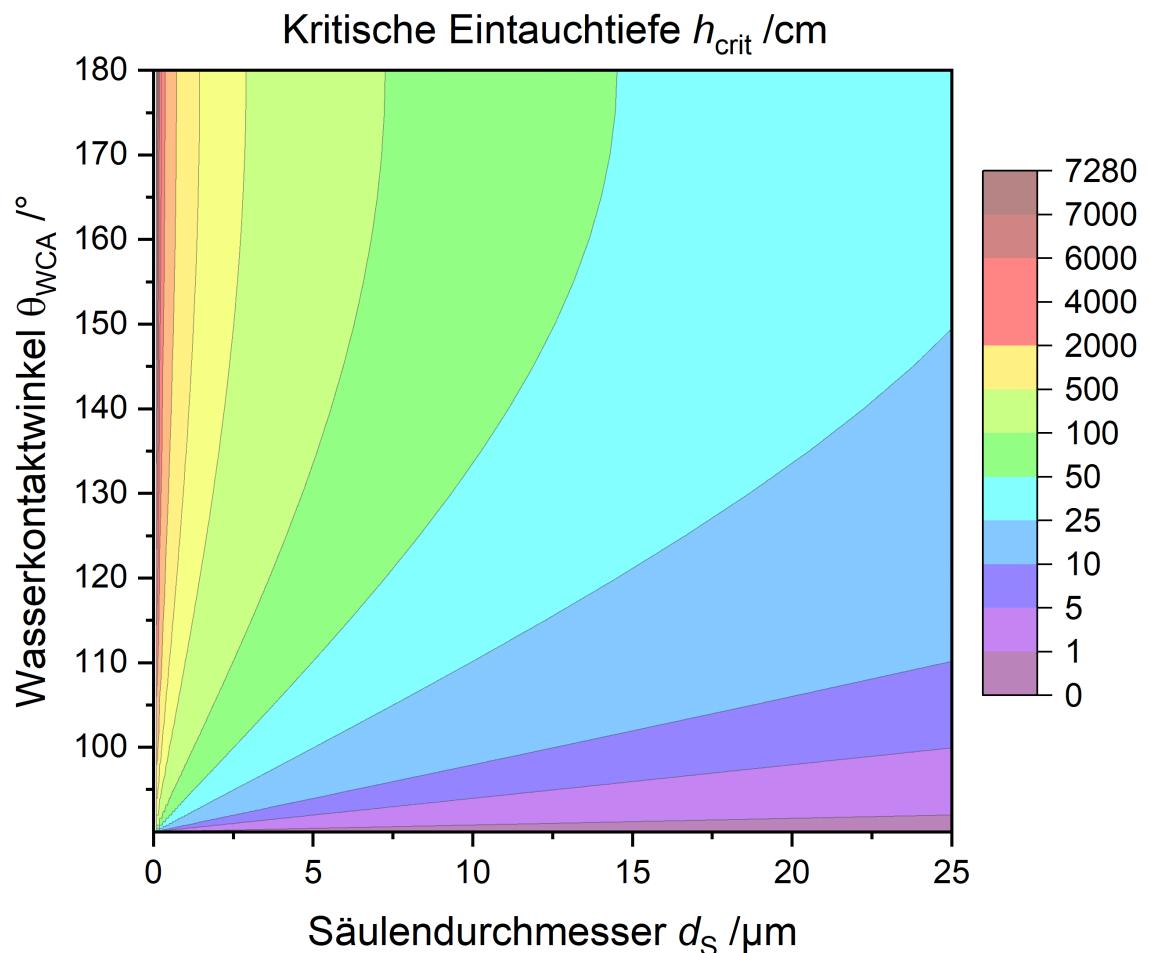


Abbildung 2.8.: Berechnete erreichbare Eintauchtiefen in mm bei einem Säulendurchmesser d_S bis 25 μm . Es sind kritische Eintauchtiefen h_{crit} von bis zu 70 m erreichbar. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialien und Strukturen sind kritische Eintauchtiefen bis 1 m erreichbar.

2. Grundlagen

- **Luftschicht-Stabilität:** Die Höhe der Luftschicht entspricht der Säulenhöhe. Je dünner die Luftschicht, desto höher ist ihr Widerstand gegen den Wasserdruk.[38, 91]
- **Fertigung:** Bei den in der vorliegenden Arbeit hergestellten Strukturen waren nicht alle Aspektverhältnisse realisierbar. Dies hing mit der Abformung in Silikon zusammen, da es bei hohen Aspektverhältnissen zum Umknicken der Säulen kam. Dementsprechend wurde das Aspektverhältnis der verwendeten Strukturen auf 2 beschränkt.

2.4.6. Diffusion

Diffusion im Allgemeinen beschreibt den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden, es kommt es zu einem Teilchenstrom vom hohen zum niedrigen Bereich. Im eindimensionalen Fall, entlang der Koordinate x mit Gradient $\frac{dc}{dx}$ gilt das 1. Ficksche Gesetz:

$$J_x = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.17)$$

mit J_x als Teilchenstrom, und D als Diffusionskoeffizient (Einheit: $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Bei der Lufthaltung spielt die Diffusion zwischen Luftschicht und Wasser eine große Rolle, da sich ein Konzentrationsgradient einstellt, wenn es zur Untersättigung des Wassers kommt. Durch die resultierende Diffusion kommt es zum Verlust der Lufthaltung.[92] Mit höheren Eintauchtiefen steigt der hydrostatische Druck und damit die Diffusion, weshalb es zu einem verstärkten Luftverlust kommt.[93] Im Weiteren wird die Sättigung als Maß an gelöstem Gas verwendet, wobei $c_{g,\text{act}}$ die tatsächliche Konzentration und $c_{g,\text{sat}}$ die Sättigungskonzentration ist:

$$S_{g,\text{aq}} = \frac{c_{g,\text{act}}}{c_{g,\text{sat}}} \quad (2.18)$$

Bei $S_{g,\text{aq}} > 100\%$ ist mehr Gas im Wasser gelöst, als das Wasser bei gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen aufnehmen kann. Damit kann es zu keiner weiteren Diffusion von Luft ins Wasser kommen. Wenn $S_{g,\text{aq}} < 100\%$, kann Wasser zusätzliches Gas lösen.

Wenn es zur Diffusion aus der Luftschicht ins Wasser kommt, baut sich die gehaltene Luftschicht bis zum totalen Verlust ab. Durch künstliche Erhöhung der Gassättigung des Wassers auf einen übersättigten Zustand kann die Lebensdauer der Luftschicht erhöht werden. Die Sättigung des Wassers ist vom hydrostatischen Druck und von der Temperatur abhängig.[83]

2.4.7. Einfluss der Salinität und der Temperatur auf die Lufthaltung

Die Salinität ist ein Maß für den Salzgehalt des Wassers, der die Oberflächenspannung beeinflusst, mit steigenden Eintauchtiefen durch Erhöhung der Oberflächenspannung mit steigendem Salzgehalt.[94, 95]

Die Temperatur des Wassers beeinflusst die Lufthaltung auf verschiedene Arten: Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ist von der Temperatur abhängig. Die Tempe-

raturabhängigkeit lässt sich mithilfe der Eötvös-Gleichung herleiten, für Wasser gilt die Näherungsgleichung bei einem Ausgangswert von 20 °C:

$$\sigma = 0,07275 \cdot (1 - 0,002 \cdot \left(\frac{T}{K} - 291 \right)) \quad (2.19)$$

Die Dichte ρ von Flüssigkeiten ist ebenfalls von der Temperatur abhängig, wobei im Allgemeinen mit steigender Temperatur die Dichte sinkt (Ausnahme Wasser: Höchste Dichte bei 4 °C).

2.5. Natürliche und künstliche lufthaltende Oberflächen

In der Natur gibt es verschiedene Beispiele für Oberflächen, die in der Lage sind, beim Eintauchen in Wasser eine Luftsicht auf ihrer Oberfläche zu speichern.[37, 96] Das biomimetische Vorbild der entwickelten Folie, der Schwimmfarn *Salvinia molesta*, verfügt zur Speicherung der Luftsicht über eine komplexe Kombination aus chemischer Inhomogenität und hierarchischer Struktur.[37, 97] Diese Hierarchie, die die Funktionalität sicherstellt, wird in sechs Ebenen, in absteigender Größe, eingeteilt[6]:

1. Haariger Bewuchs der Blattoberseite (flächig, im cm² pro Blatt)
2. Trichome: Ein einzelnes Haar (Länge 2,5 mm, Breite 50 µm)
3. Zelluläre Struktur entlang des Haares (µm-Bereich)
4. Wachskristalle auf der Oberfläche der Substrukturen (nm-Bereich)
5. Anordnung der Wachskristalle (nm-Bereich)
6. Substruktur auf der Oberfläche der Wachskristalle (nm-Bereich)

Die inhomogene Oberflächenchemie der Pflanze entsteht dadurch, dass der Großteil der Blattoberfläche durch eine Schicht aus Wachskristallen hydrophob ist, während die Spitzen der Trichome hydrophil sind, da sie aus vier toten Zellen aufgebaut sind, denen diese Wachskristalle fehlen (Abbildung 4.2a). Dieser Aufbau führt zum *Salvinia*-Effekt: Das Wasser wird an den hydrophilen Spitzen gehalten und von der überwiegenden Blattoberfläche abgestoßen, was die Stabilisierung der Luft-Wasser-Grenzfläche gegen Druckschwankungen (Pinning-Effekt) ermöglicht.[37, 38]

2.6. Erfassung der Lufthaltung

Die Beobachtung der Lufthaltung kann optisch erfolgen. Beim Wechsel zwischen optischen Medien kommt es zur Brechung des Lichts. Beim Übergang vom optisch dichteren Medium, hier Wasser (Brechungsindex $n = 1,3333$), zum optisch dünneren, hier Luft (Brechungsindex

$n = 1$) kommt es ab einem definierten Winkel zur Totalreflexion. Dieser ist nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz abhängig von den Brechungsindices der Materialien:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Mit $n_{\text{Wasser}} = 1,333$ und $n_{\text{Luft}} = 1$ (2.20)

$$\Rightarrow \theta_c = \arcsin\left(\frac{1}{1,333}\right) = 48,61^\circ$$

Somit kommt es bei Beobachtung von lufthaltenden Oberflächen bei Betrachtungswinkeln größer θ_c zur Totalreflexion, erkennbar als silbriger Glanz an der Luft-Wasser-Grenzfläche.

2.7. Hydrodynamik bewegter und umströmter Körper

Da es zu Einsatz und Untersuchung von lufthaltenden Oberflächen unter Wasser kommt, werden im folgenden Abschnitt grundsätzliche Aspekte der Hydrodynamik bei umströmten und durchströmten Körpern erläutert.

2.7.1. Turbulenz

Bei Flüssigkeiten bestimmen Reibungskräfte, sowohl innerhalb des Fluids als auch zwischen Fluid und umgebendem Feststoff das Verhalten. Turbulenz beschreibt das Strömungsverhalten beim Fließen eines Fluids. Dabei wird zwischen zwei Zuständen unterschieden (Abbildung 2.9):

1. Laminar: Hierbei verlaufen die Stromlinien innerhalb der Strömung parallel. Es kommt keinen Überkreuzungen der Stromlinien. Das Geschwindigkeitsprofil ist parabolisch, mit Maximalgeschwindigkeit in der Mitte und einer Wandgeschwindigkeit von 0 (Haftbedingung).
2. Turbulent: Viele Querströmungen innerhalb der einzelnen Linien. Die Geschwindigkeit kann nur im Mittel über das gesamte Profil betrachtet werden

Im turbulenten Fall gibt es unmittelbar an der Wand eine dünne Schicht, die viskose Unterschicht, in der die Strömungsgeschwindigkeit linear ansteigt und ein Großteil der Wandschubspannung, also der Reibung, anfällt.[98]

Das Maß an Turbulenz kann durch die Reynoldszahl beschreiben werden, die das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften beschreibt. Hierdurch können verschiedene Geometrie und ihr Turbulenzverhalten in Beziehung gesetzt werden.

$$Re = \frac{uL\rho}{\mu} = \frac{uL}{\nu} = \frac{\text{Beschleunigende Kräfte}}{\text{Viskose Kräfte}} \text{ mit } Re_{\text{krit, Lam} \rightarrow \text{Turb}} \geq 2300 \quad (2.21)$$

Hierbei ist L die charakteristische Länge des zu untersuchenden Systems: Bei runden Rohrleitungen ist L der Rohrdurchmesser d, während es bei Rechteckkanälen mit ausreichend großem Querschnittsverhältnis die kleinere Seite des Rechtecks ist. η ist die dynamische Viskosität, ein Maß für die Zähigkeit des Fluids. Ab einer Reynoldszahl von $Re = 2300$ kann es durch eine Störung zum Umschlag von laminarer zu turbulenten Strömung kommen.[99]

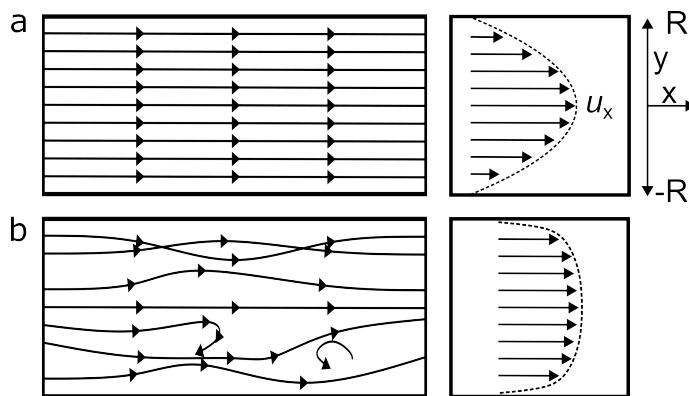


Abbildung 2.9.: Strömungsprofil mit Strömungslinien. a) Laminare Strömung: Die Strömungslinien verlaufen parallel, ohne sich zu kreuzen. Das Strömungsprofil ist parabolisch, mit Wandgeschwindigkeit $u_{y=R} = 0$ und $u_{x,\max}$ in der Mitte des Kanals. b) Turbulente Strömung: Die Strömungslinien verlaufen nicht parallel, es kommt zu Überkreuzungen und Mischung. Das Strömungsprofil ist nicht parabolisch, mit Wandgeschwindigkeit $u_{y=R} = 0$. Die Fluidgeschwindigkeit kann nur im Mittel über das gesamte Profil betrachtet werden.

2.7.2. Reibung

Der Massenstrom \dot{m} , bei einem inkompressiblen Fluid mit Dichte ρ und einer über den Strömungsquerschnitt gemittelten Geschwindigkeit u_m muss überall gleich sein (Kontinuitätsgleichung):

$$\dot{m} = \rho \dot{u}_m = \text{const} \quad (2.22)$$

Die Bernoulli-Gleichung wiederum beschreibt die konstante Energie eines Strömungselements entlang der Stromlinie[98]:

$$\text{Energie } e = \frac{u^2}{2} + \frac{\text{Druck } p}{\rho} + g \cdot z = \text{const.} \quad (2.23)$$

Durch Multiplikation mit der Fluiddichte ρ ergibt sich die Bernoullische Druckgleichung:

$$p_{\text{tot}} = \rho e = \rho \frac{u^2}{2} + p + \rho g z = \text{const.} \quad (2.24)$$

In einer ebenen Strömung vereinfacht sich die Gleichung durch Wegfall des letzten Terms zu:

$$p_{\text{tot}} = p_{\text{Stat}} + p_{\text{Stau}} = p_{\text{Stat}} + \frac{1}{2} \rho u^2 = \text{const.} \quad (2.25)$$

Hierbei sind p der statische Druck und p_{Stau} der Staudruck. Die Gleichungen sind nur im Idealfall gültig. Da durch Reibung die Gesamtenergie des Volumenelements abnimmt, müssen die beschreibenden Gleichungen erweitert werden. Hierbei wird zwischen dem Durchströmen eines Körpers und dem Umströmen unterschieden. Beim Durchströmen kommt es zum Druckverlust, beim Umströmen baut sich ein Strömungswiderstand auf.

2.7.3. Druckverlust in durchströmten Körpern

Beim Durchströmen von Rohren kommt es zur Reibung zwischen Fluid und Feststoff. Direkt an der Wand ist die Strömungsgeschwindigkeit durch die wirkenden Haftkräfte 0 (Haftbedingung). Durch Scherung unterschiedlicher Flüssigkeitsschichten entstehen im Inneren des Fluids Reibungskräfte. Es kommt zur intermolekularen Impulsübertrag von außen nach innen, weil die Moleküle wegen thermischer Bewegungen in die weiter außenliegende Schicht ragen (Schubspannungswiderstand). Dieser Effekt geht von der Mitte der Strömung aus. Somit gibt es einen zur Strömung senkrecht stehenden Gradienten, bei dem die Geschwindigkeit von der Wand zur Mitte der Strömung zunimmt. Bei Betrachtung eines einzelnen Volumenelements kann die wirkende Reibungskraft F_R mithilfe der dynamischen Viskosität und der doppelten Geschwindigkeitsableitung beschrieben werden:

$$dF_r = \eta \Delta u dV \quad (2.26)$$

Damit der stationäre Fall, die zeitliche Unveränderlichkeit der Strömung, gilt, müssen sich die Druckunterschiede und die Reibungskraft ausgleichen:

$$\eta \frac{du_x^2}{dy^2} = -\frac{dp}{dx} \Rightarrow u_x(y) = \frac{1}{2\eta} \frac{dp}{dx} (R^2 - y^2) \quad (2.27)$$

Somit ist das Geschwindigkeitsprofil parabolisch, mit Abnahme zum Rand. Bei runden Rohren sind die Richtungen rotationssymmetrisch zur Strömungsrichtung, die Geschwindigkeit ist abhängig vom Abstand zur Mitte y . Der Volumenstrom berechnet sich im laminaren Fall damit zu (Gesetz von Hagen-Poiseuille):

$$\dot{V} = A \cdot u = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{dp}{dx} \quad (2.28)$$

Der Term $\frac{dp}{dx}$ beschreibt dabei den Druckabfall. Dieser ist linear über die Rohrlänge L $\frac{\Delta p}{L}$. Aus der Veränderung des Druckabfalls lassen Aussagen über die Geschwindigkeit und die anfallende Reibung im System treffen. Diese Gleichungen gelten für den laminaren Fall.

Beim Wechsel des Systems in die Turbulenz erscheinen Querströmungen und die Stabilität ist nicht mehr gegeben. Dabei übertragen die Fluidelemente ihre Energie durch Stöße teilweise auf andere Elemente. Da hierdurch die genaue räumliche Bestimmung der Geschwindigkeit unmöglich wird, kann nur noch mit einer zeitlich gemittelten Geschwindigkeit gerechnet werden. Durch den Energieübertrag kommt es zur Erzeugung von Wärme in der Strömung. Um diesen Energieverlust der Strömung auszugleichen, ist ein zusätzlicher Druckunterschied notwendig. In die weiterhin gültige Bernoulli-Gleichung wird der Druckverlust Δp eingeführt. Dieser Druckgradient lässt sich mithilfe der Darcy-Weisbach-Gleichung empirisch bestimmen (Gleichung 2.29):

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{L}{d} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot v^2 \quad (2.29)$$

Somit ist der Druckverlust in Rohrleitungen proportional zur Rohreibungszahl λ , der Rohrlänge L , dem Rohrdurchmesser d , der Fluidichte ρ und der Fluidgeschwindigkeit v

proportional. Die Rohrreibungszahl λ hängt von der Rauigkeit der Innenwand ab, damit von Material und Verarbeitung.

Für verschiedene Strömungsbereiche ergeben sich unterschiedliche Zusammenhänge: Im laminaren Bereich mit $Re \leq 2300$ berechnet sich die Rohrreibungszahl λ ausschließlich über die Reynoldszahl mit $\lambda = \frac{64}{Re}$. Im turbulenten Fall gibt es eine Vielzahl an Näherungen[99], in der vorliegenden Arbeit wird λ nach Gleichung 2.29 berechnet.

2.7.4. Strömungswiderstand bei überströmten Platten

Bei Interaktion der Strömung mit einer Platte wirkt, neben dem oben beschriebenen Schubspannungswiderstand, auch ein flächen- und formabhängiger Druckwiderstand.

$$F_p = c_p A p_{\text{Stau}} \quad (2.30)$$

Diese Kraft kann alternativ mit dem Reibungsbeiwert c_f beschrieben werden:

$$F_w = c_f A p_{\text{Stau}} \quad (2.31)$$

wobei A die Fläche und p_{Stau} der Staudruck sind. Dieser Reibungsbeiwert c_f ist abhängig von der Reynoldszahl, wobei es bei $Re_{\text{krit}} = 5 \cdot 10^5$ zum Wechsel in den turbulenten Zustand kommt. Im laminaren Zustand ist der Reibungsbeiwert[99]:

$$c_f = \frac{1,328}{\sqrt{Re}} \quad (2.32)$$

Für den turbulenten Zustand gibt es eine Vielzahl numerischer Annäherungen, die in unterschiedlichen Reynoldsahlbereichen zutreffen. In den folgenden Messungen wurde die Formel nach Hughes als Referenz benutzt[100]:

$$c_f = \frac{0,067}{((\log Re) - 2)^2} \quad (2.33)$$

Dies ist eine empirisch ermittelte Formel nach Hughes, die sich als Standard zur Korrelation des Reibungskoeffizienten zur Reynoldsahl etabliert hat.[99]

2.7.5. Einfluss der Luftschicht auf Reibung

Wenn eine Luftschicht gehalten wird, verändert sich die Grenzflächengeschwindigkeit an einer Oberfläche: Die Luft ist in der Lage, sich mit der Strömung mitzubewegen. Daher ist die Grenzflächengeschwindigkeit $v_{GF} = 0$. Es kommt zu einer Verschiebung des Strömungsprofils in den Feststoff hinein. Das Maß der Verschiebung ist die Sliplänge δ_{Slip} und bezieht sich auf die Höhen entlang der quer zur Strömungsrichtung laufenden y -Koordinate, an denen jeweils gilt $v = 0$. Diese Verschiebung ist von den Viskositäten von Wasser η_{Wasser} , Luft η_{Luft} und der Höhe der Luftschicht h abhängig:

$$\begin{aligned} \delta_{\text{Slip}} &= \left(\frac{\eta_{\text{Wasser}}}{\eta_{\text{Luft}}} - 1 \right) \cdot h \\ &= \left(\frac{8,91 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1,82 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}} - 1 \right) \cdot h \\ &= 47,96 \cdot h \end{aligned} \quad (2.34)$$

2. Grundlagen

Höhere Luftsichten h führen zu größeren Sliplängen δ , und damit zu höheren Geschwindigkeiten des Wassers in der Grenzschicht v_{GF} . Je höher diese Grenzschichtgeschwindigkeit v_{GF} ist, desto geringer die Reibung.[101]

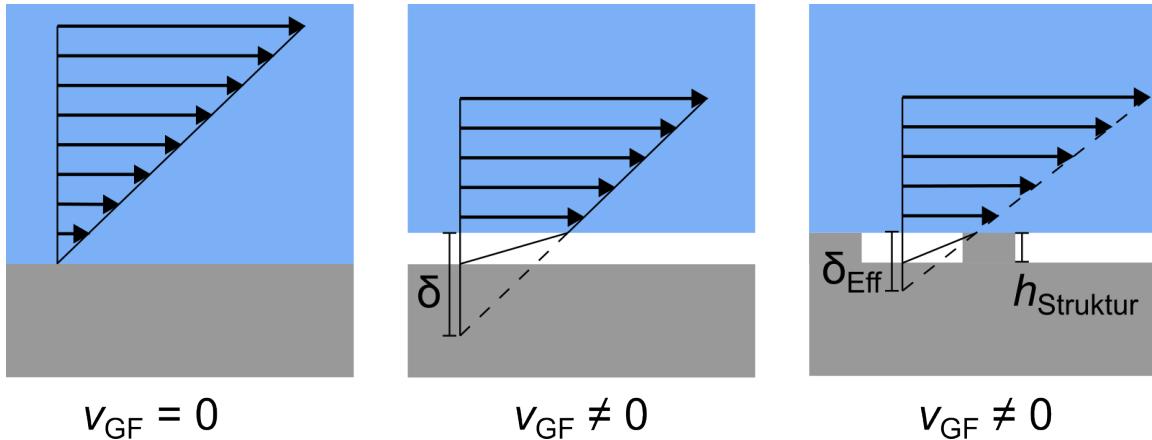


Abbildung 2.10.: Strömungsprofil: a) Generelles Strömungsprofil in der viskosen Unter- schicht, die Wandgeschwindigkeit $v_{GF} = 0$. b) Veränderung des Strö- mungsprofils durch Luftsicht. Verschiebung des Profils nach unten, die Wandgeschwindigkeit $v_{GF} \neq 0$. Die Verschiebung δ ist die Sliplänge und lässt sich aus der Höhe der Luftsicht H und den Viskositäten von Wasser und Luft berechnen. c) Bei Strukturierung kommt es nur in den Abschnitten mit Lufthaltung zu einer Verschiebung des Profils. Der Ge- samteffekt wird in der effektiven Sliplänge δ_{eff} zusammengefasst.

Der Gesamteffekt bei strukturierten Oberflächen wird in der effektiven Sliplänge δ_{eff} zusammengefasst. Die erreichbare Reibungsreduktion hängt vom Feststoffanteil der Oberfläche ab, je geringer er ist, desto höher ist die erreichbare Reibungsreduktion.[102, 103] Zur Bestimmung der Reibungsreduktion verwendete Methoden sind:

- Messung Druckabfall über die Messstrecke.
- Berechnung aus Messung der Kräfte durch anfallende Wandschubspannung.
- Wandschubspannungsberechnung durch direkte Vermessung des Strömungsprofils mittels Particle Image Velocimetry.

Die Reibungsreduktionsberechnung erfolgte in der vorliegenden Arbeit durch Vergleich jeweils zweier Oberflächen.

- Lufthaltende Oberfläche vs. gleiche, entlüftete Oberfläche.
- Lufthaltende Oberfläche vs. glatte Referenz.
- Lufthaltende Oberfläche vs. empirischer Standard.

Für die Berechnung der Reibungsreduktion DR kann, abhängig vom Messsystem, die Rohrreibungszahl λ , der Widerstandsbeiwert c_f oder der Druckverlust Δp verwendet werden:

$$DR = 1 - \frac{\lambda_{\text{Luft}}}{\lambda_{\text{Ref}}} = 1 - \frac{c_{f,\text{Luft}}}{c_{f,\text{Ref}}} = 1 - \frac{\Delta p_{\text{Luft}}}{\Delta p_{\text{Ref}}} \quad (2.35)$$

2.7.6. Ribletstrukturen

Rippenstrukturen („Ribletstrukturen“) kanalisieren die Strömung, sodass weniger Querströmung und ein laminares Strömungsfeld in Feststoffnähe auftritt. Dadurch wird die anfallende Reibung gesenkt und der Energieverbrauch beim Fluidtransport reduziert.[19, 24, 104, 105] Für jedes Ribletdesign gibt es einen idealen Strömungsbereich, außerhalb dessen die Wirkung der Riblets nachlässt und ggf. in Reibungserhöhung umschlägt. Der ideale Strömungsbereich wird durch die Strukturparameter und ihr Verhältnis untereinander bestimmt. Das Verhältnis von Höhe des Riblets h zum Abstand der Riblets d sollte zwischen 0,5 und 0,6 liegen, wobei sich die maximale Reibungsreduktion bei $Re_s = 15$ einstellt.[106]

3. Methoden

In diesem Kapitel werden die nicht allgemein bekannten sowie die selbst entwickelten Methoden erläutert.

3.1. Oberflächenstrukturierung

Es werden mehrere Methoden zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Masterstrukturen angewandt, die sich durch die kleinste herstellbare Strukturgröße und maximal strukturierbare Probenfläche unterscheiden.

3.1.1. Direct Laser Writing - DLW

Bei der Fotolithografie wird die eine Oberfläche (hier Silizium-Wafer) mit einem photohärtenden Lack beschichtet, belichtet und anschließend entwickelt. Hierdurch kann eine strukturierte Oberfläche erzeugt werden. Die Herstellung der verwendeten Masterstrukturen erfolgte als Auftragsarbeit durch das *Institut für Mikrostrukturtechnik*, Karlsruhe (IMT) am *Karlsruher Institut für Technologie*, Karlsruhe. Die verwendeten Parameter, soweit öffentlich zugänglich, sind bei den einzelnen Schritten angegeben.

Das verwendete Direct-Laser-Writing (DLW) ist eine maskenlose Variante der Fotolithografie. Der Lack wird nicht auf der gesamten Fläche gleichzeitig, sondern anhand eines zuvor erstellten Designs punktweise belichtet. So kann die strukturierte Oberfläche ohne vorherige Maskenherstellung strukturiert werden. Da die Aushärtung auf voller Lacktiefe erfolgt, ist das Herstellungsverfahren auf 2,5D-Strukturen beschränkt. Dabei sind, abhängig von Strukturgröße und gewünschter Pixelgröße, Geschwindigkeiten von bis zu $35 \text{ mm}^2 \text{ min}^{-1}$ erreichbar (Gesamtschreibzeit Vier-Zoll-Wafer 3 h). Der Gesamtprozess gliedert sich dabei in mehrere Arbeitsschritte:

- Anrauen des Titan-Haftvermittlers auf der Waferoberfläche durch Oxidation in NaOH.
- Ausheizen des Wafers: Entfernung von Wasser, da Luftfeuchtigkeit großen Einfluss auf die Lackqualität hat (Heizplatte, 10 min bei 150°C)
- Belackung des Wafers: Spin-coating mit SU-8 basierten Negativphotolacken. Lacktyp abhängig von notwendiger Schichtdicke (Schichtdicken $\leq 50 \mu\text{m}$ mit MRX-10, $\geq 50 \mu\text{m}$ mit MRX-50, beide *micro resist technology*, Berlin).
- Pre-Bake: Entfernung von Lösungsmittelresten (30 min bei 95°C).

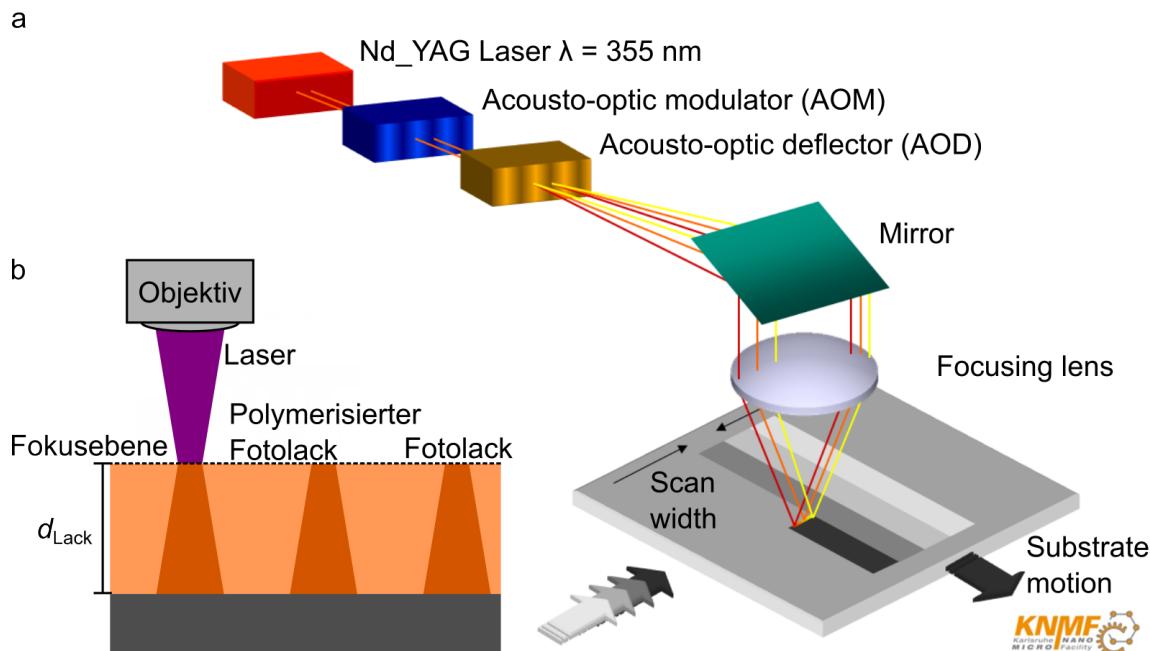


Abbildung 3.1.: a) Aufbau DLW-Anlage. Das erzeugte Laserlicht wird fokussiert, belichtet den Lack, wodurch er gehärtet wird. Dabei wird die Struktur erzeugt. Diese ist 2,5-dimensional, da der Lack über die volle Höhe gehärtet wird. Über eine x-y Verstellung können die einzelnen Pixel angefahren werden. b) Die Fokusebene der verwendeten Objektivs liegt auf der Lackoberfläche. Hinter der Fokusebene Aufweiten des Laserstrahls mit Veränderung der Konizität durch Aufweitung der Strukturen nach unten. a) Übernommen von [107] b) Erstellt nach [108].

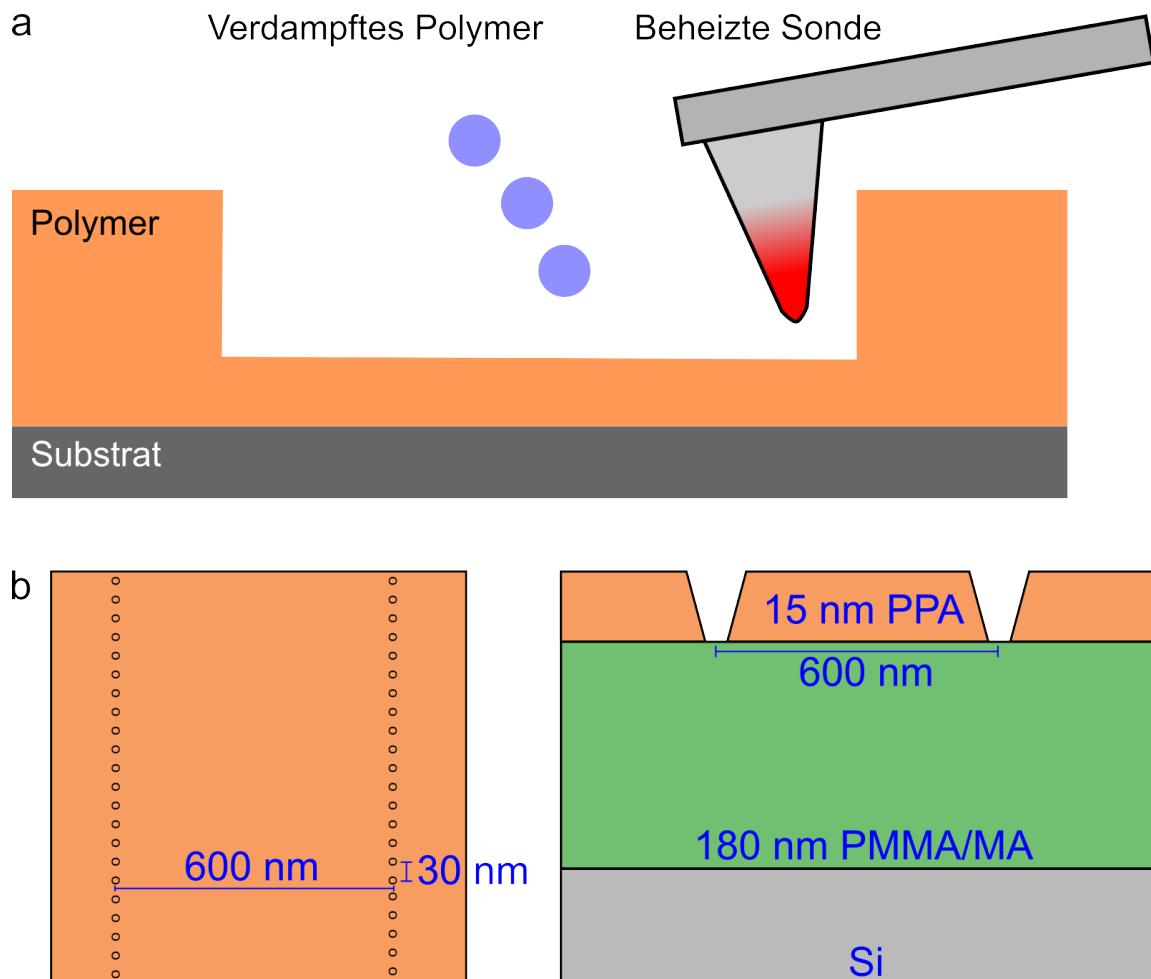
- Schreibvorgang: Punktweise Belichtung der Oberfläche zur Herstellung der Struktur. Verwendetes Instrument: Laserschreibgerät *DLW66 fs* von *Heidelberg Instruments*, Nd:YAG Laser mit Wellenlänge $\lambda = 355$ nm.
- Post-Exposure-Bake: Ausbacken des Wafers (Erwärmung über 30 min auf 75 °C, Haltezeit 30 min).
- Entwicklung: Durch Eintauchen für 60 min in 1-Methoxy-2-propylacetat, anschließend Spülung in 2-Propanol.

3.1.2. Thermische Rastersondenlithografie - t-SPL

Thermische Rastersondenlithografie (Englisch: **thermal scanning probe lithography**, abgekürzt **tsPL**) ist eine Oberflächenstrukturierungsmethode, die, basierend auf dem Prinzip der Rasterkraftmikroskopie, eine Strukturierung geeigneter Oberflächen im Bereich von bis zu 10 nm erlaubt. Die Methode basiert auf der gezielten Verdampfung eines geeigneten Polymers von der Substratoberfläche, wofür die SPM-Spitze in kürzester Zeit elektrisch aufgeheizt werden kann. Durch Bewegen der Spitz vor und während des Verdampfens können unterschiedliche Strukturen auf einer Oberfläche geschaffen werden (Abbildung 3.2a). Erreichbare Schreibgeschwindigkeiten sind von der Struktur-, Feld-, Pixelgröße und dem zu strukturierenden Material abhängig. Vorteil dieses Verfahrens sind die kleine Minimalgröße der Strukturierung, die vom Radius der SPM-Spitze abhängig ist. Hierdurch können, im Zusammenspiel mit der genauen Adressierung, Strukturen bis zu 2 nm hergestellt werden.[109] Als Substrat wird ein Siliziumwafer verwendet, auf den durch Spincoating das verdampfbare Polyphthalamide beschichtet wurde. Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Nanobrechungsgittern (vgl. Kapitel 8) werden für eine Steigerung der Schreibgeschwindigkeit die Pixeldichte der unterschiedlichen Achsen angepasst: x-Achse 1400 Pixel mit jeweils 30 nm Abstand, y-Achse 70 Pixel mit 600 nm für eine Gesamtfläche von 42 $\mu\text{m} \times 42 \mu\text{m}$. Es sind zwei Lagen Polymer beschichtet worden: Die untere Schicht (Dicke 180 nm) besteht aus Poly-Methylmethacrylat-Methylacrylat-Copolymer (PMMA/MA), mit 33 % MA (ARP601706 von *Allresist GmbH, Strausberg*) Die obere Lage bestand aus Polyphthalimid (PA 15 von *Polymer Solutions, Christiansburg, USA*). Nach der Strukturierung durch t-SPL folgte eine Entwicklung mit einer 5 %vol. VE-Wasser in 2-Propanol-Lösung. Hierbei wird zusätzliches Material entfernt. Dieser Vorgang erfolgt isotrop, mit einer Geschwindigkeit von 1 nm s^{-1} . Durch die kleineren Abstände der Punkte in x-Richtung bilden sich beim Schreibvorgang Rillen entlang dieser Achse in der PA-Oberfläche.(Abbildung 3.2b).

3.2. Silikonabformung

Im nachfolgenden Abschnitt werden die grundsätzlichen Arbeitsschritte bei der Silikonabformung von strukturierten Oberflächen erläutert. Es werden von einer strukturierten Oberfläche Replikate hergestellt, diese Art von Abformung bildet die Grundlage für die Herstellung der Sleeves.



3.2.1. Materialien

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Silikone sind additionsvernetzend und bei Raumtemperatur vulkanisierend. Im Vergleich zu kondensationsvernetzenden Silikonen liegt ihr Vorteil in geringeren Schrumpfraten und dem Nichtentstehen von Nebenprodukten. Die verwendeten Materialien sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Hersteller waren für *TFC Troll Factory Silikon Kautschuk Typ 3* und *TFC Troll Factory Silikon Kautschuk Typ 1* *Troll Factory Rainer Habekost e.K., Riede*, bei *Wacker ELASTOSIL M 4370 Wacker Chemie, München*.

Tabelle 3.1.: Verwendete Materialien für die Silikonreplikation

Bezeichnung	Farbe	Shorehärte nach 24 h	Besonderheit
TFC Troll Factory Silikon Kautschuk Typ 3	Rot	33 ± 2	Thermosilikon: Erhöhte Temperaturresistenz bis 450 °C
TFC Troll Factory Silikon Kautschuk Typ 1	Grün	35 ± 2	
Wacker ELASTOSIL M 4370	Rot	55 ± 2	Hohe Festigkeit und erhöhter Kontaktwinkel

3.2.2. Verfahren

Die einzelnen Komponenten des Silikons werden im herstellerseitig angegebenen Gewichtsverhältnis abgewogen und gemischt. Grundsätzlich erfolgt das Mischen und Verarbeiten innerhalb produktspezifischer Zeiträume (Mischzeit). Um Lufteinschlüsse bei Abformungen zu minimieren, wird die Masse anschließend in einem Exsikkator entgast (Druck 20 mbar). Danach wird das Silikon auf die abzuformende Struktur gegossen und erneut entgast. So kann eine gleichmäßige und formgenaue Replikation erreicht werden. Dieser Vorgang muss innerhalb der vorgeschriebenen Verarbeitungszeit abgeschlossen sein. Danach kommt es zur Vulkanisation, dem Entstehen einer dreidimensional vernetzten Elastomermatrix[110], bei der das Silikon aushärtet. Dieser Vorgang kann durch Erhöhung der Temperatur (bsp. Heißluftofen mit $T_{Ofen} = 60$ °C) beschleunigt werden. Nach dem Aushärten kann das Silikonreplikat entformt werden. Die Abformung mit Epoxidharz erfolgt nach der gleichen Vorgehensweise wie die Silikonreplikation. Das benutzte Material ist *Epoxy Resin L + Hardener L (40 min)* von *R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Waldenbuch*.

3.3. Trennbeschichtung

Eine direkte Abformung von Silikonstrukturen mit Silikonen kann nicht erfolgen, da sich die Silikonschichten untrennbar miteinander verbinden würden. Zur Herstellung weiterer Replikate gibt es zwei Möglichkeiten (Abbildung 3.3):

- Trennschicht: Für Silikon-Silikon-Replikation wird eine Trennschicht eingesetzt. Durch Änderung der Oberflächenchemie wird ein Verbinden der Materialien verhindert. Hierfür geeignet sind u.a. Polymere, Fette (Vaseline) und Talkum.[111]
- Materialwechsel: Durch die Verwendung eines nichthaftenden Materials können neue Replikate hergestellt werden. Hierfür geeignet sind Epoxidharz, und je nach Silikontyp auch Thermoplast. Epoxidharze sind bei allen hier verwendeten Silikonen

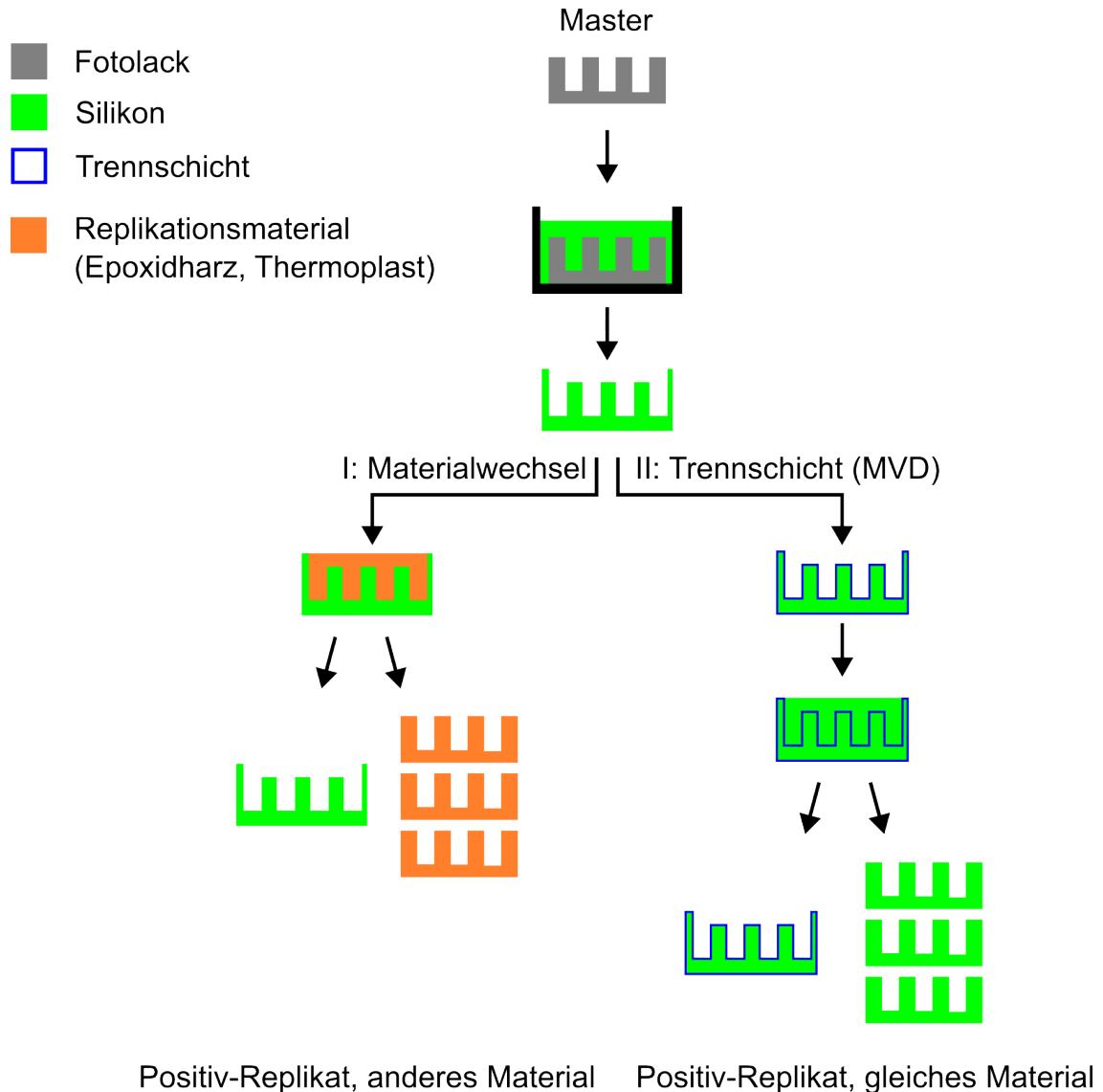


Abbildung 3.3.: Silikonreplikation: Grundsätzlicher Vorgang einer Silikonreplikation. Ausgangspunkt ist der Master, hergestellt durch DLW oder t-SPL. Der erste Schritt ist eine Replikation in Silikon. Hierfür wird flüssiges Silikon auf die Struktur gefüllt, entlüftet und gehärtet. Dadurch erhielt man ein Negativ des Masters. Da direkte Silikon-Silikon-Abformung nicht möglich sind, werden zwei Varianten verwendet: Materialwechsel (I) und Trennschicht (II). Bei I wird ein anderes Material zur Replikation verwendet, das nicht an Silikon haftet (Epoxidharz, Thermoplast). Bei II wird durch einen MVD-Prozess eine FDTs-Trennschicht aufgebracht, die eine Anhaftung verhindert. Dadurch erhält man in beiden Fällen mehrfach verwendbare Formen zur Herstellung von Replikaten. Angelehnt an [108]

einsetzbar, für die Replikation mit Thermoplasten sind nur Silikone von ausreichender Temperaturstabilität anwendbar.

In der vorliegenden Arbeit wird mittels Molecular Vapor Deposition (MVD) eine self-assembled monolayer (Selbstorganisierende Monolage, SAM) eines perfluorierten Silans (Perfluorodecyltrichlorosilan (FDTS)) hergestellt. Dabei erzeugen die endständigen Fluor-Gruppen eine inerte Oberfläche. Der Herstellungsprozess besteht aus zwei Schritten:

1. Plasmaprozess zur Erzeugung einer geeigneten Oberflächenchemie: Die zu beschichtende Oberfläche wird einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Durch die Interaktion von Sauerstoffradikalen mit der Oberfläche entstehen Hydroxylgruppen, gleichzeitig wird die Oberfläche gereinigt (bsp. Entfernung von Fetten). Die verwendeten Prozessparameter wurden in vorherigen Arbeiten optimiert [108, 112]: Druck $P_{\text{Set}} = 0,2 \text{ mbar}$, Leistung $100 \% \simeq 200 \text{ W}$, Volumenstrom $100 \% \simeq 8 \text{ sccm}$, und Plasmadauer 2 min .
2. Herstellung Trennschicht: Durch eine Gasphasenabscheidung im Unterdruck ($P_{\text{abs}} = 20 \text{ mbar}$) kommt es zur Bildung der SAM auf der Oberfläche. Der Reaktionsmechanismus ist eine Polykondensation zwischen den terminalen -Cl Gruppen des Silans und den Hydroxylgruppen auf der Oberfläche. Dabei kommt es durch die repulsiven Kräfte der sich überlappenden Orbitale zu einer gleichmäßigen Selbstorganisation in einer Moleküllage (SAM).

Für den Materialwechsel wurden für die Abformungen Thermoplasten eingesetzt (vgl. Kapitel 4).

3.4. Messmethoden

3.4.1. Reibungsreduktion über Druckabfall

Wie in Kapitel 2 beschrieben, kommt es in einer Rohrleitung durch Reibung zu einem Druckabfall. Verändert sich die Reibung durch Lufthaltung, ändert sich das Ausmaß des Druckabfalls. Durch den Vergleich des Druckverlustes in einer Rohrleitung mit und ohne Lufthaltung ist die Veränderung der Reibung durch die Luftsicht quantifizierbar.

$$\Delta R = \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} = \frac{\Delta P_{\text{mit Luft}}}{\Delta P_{\text{ohne Luft}}} \text{ und } \Delta R [\%] = 1 - \frac{\Delta P_{\text{mit Luft}}}{\Delta P_{\text{ohne Luft}}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Zur Messung wird ein Membran-Differenzdrucksensor eingesetzt, bei dem durch den Druckunterschied zwischen zwei Messkammern die dazwischen liegende Membran gebogen wird. Diese Biegung wird mit Dehnungsmessstreifen erfasst und durch eine Messschaltung in ein Messsignal gewandelt.

3.4.2. Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel beschreibt das Benetzungsverhalten von Oberflächen (Abbildung 2.3) und erlaubt eine Vorhersage zur Verwendbarkeit von Materialien für die Lufthaltung (vgl.

Unterabschnitt 2.4.1). Die optische Messung des Kontaktwinkels ermöglicht die berührungslose Messung auf Oberflächen mit verschiedenen Flüssigkeiten. Hierzu wird ein Tropfen der Messflüssigkeit mit einem bekannten Volumen auf die Oberfläche gebracht. Mithilfe einer Digitalkamera wird ein Bild oder Video des Tropfens im Kontakt mit der Oberfläche erstellt. Durch eine geeignete Einstellung von Lichtquelle, Fokus und Belichtungszeit wird ein möglichst hoher schwarz-weiß Kontrast zwischen Luft (weiß) und Tropfen (schwarz) erzeugt. Wegen dieses Kontrastes kann die Messsoftware die Kontur des Tropfens erfassen. An diese Kontur wird durch Auswertealgorithmen eine vorher ausgewählte Form angepasst („Fitten“). Das Fitten dieser Form kann mit verschiedenen Methoden erfolgen:

- Ellipsen-Fit: An die Tropfenkontur wird eine Ellipse gefittet. Da sich damit die besten Übereinstimmungen zum Tropfen ergeben, ist das die bevorzugte und eingesetzte Methode.[113]
- Kreis-Fit: An die Tropfenkontur wird ein Kreis gefittet. Diese Methode zeigt bei größeren Tropfen (Volumen $V_{\text{Tropfen}} > 40 \mu\text{L}$) eine geringere Genauigkeit, da die Tropfen von der Schwerkraft in eine ovale Form deformiert werden.[114]

An eine gefittete Kontur kann in der Drei-Phasen-Kontaktlinie eine Tangente gelegt werden. Der die Flüssigkeit einschließende Winkel zwischen Tangente und Grundlinie ist der Kontaktwinkel θ (Abbildung 3.4). Mit der gleichen Methode können auch dynamische Kontaktwinkel bestimmt werden, indem während der Bewegung der Flüssigkeit kontinuierlich gemessen wird. So können der Be- und der Entnetzungswinkel bestimmt werden. Hierfür können zwei verschiedene Methoden angewendet werden:

- ARCA: Beim ARCA-Verfahren (Advancing-Receding-Contact-Angle) wird das Be- netzungsverhalten der Oberfläche erfasst, während das Volumen eines auf der Oberfläche sitzenden Tropfens durch Zugabe oder Entnahme von Flüssigkeit verändert wird. Der Tropfen wird mit der Methode des „Sessile Drop Needle In“ vermessen. Bei Veränderung des Volumens kommt es zuerst nur zu einer Änderung der Tropfenform und des Kontaktwinkel, bevor es dann zu einer Parallelverschiebung bei gleichbleibendem Kontaktwinkel kommt. Der Kontaktwinkel der Parallelverschiebung ist bei Bewegung nach außen der Fortschreitkontaktwinkel θ_{Ad} (**A**dvancing **c**ontact **a**ngle), beim Rückzug nach Innen der Rückschreitekontaktwinkel θ_{Rec} (**R**eceding **c**ontact **a**ngle). Diese Zyklus der Volumenveränderung für eine Messung mehrfach wiederholt.
- Tilt Base: Hierbei wird nicht das Tropenvolumen verändert, sondern das Abrollen eines Tropfens von einer geneigten Oberfläche vermessen. Der auf der abwärtsgerichteten Seite sich einstellende Winkel ist der Fortschreitekontaktwinkel θ_{Ad} , der Winkel auf der anderen Seite der Rückschreitekontaktwinkel θ_{Rec} .

Bei der graphischen Darstellung der gemessenen Kontaktwinkel θ über das Tropenvolumen V ergibt sich eine charakteristische Form: Bei der Erhöhung des Tropenvolumens steigt der Kontaktwinkel zunächst stark an, um sich dann trotz zusätzlichem Volumen nicht weiter zu erhöhen. Dieses Plateau ist der advancing Kontaktwinkel θ_{Ad} (Abbildung 3.5

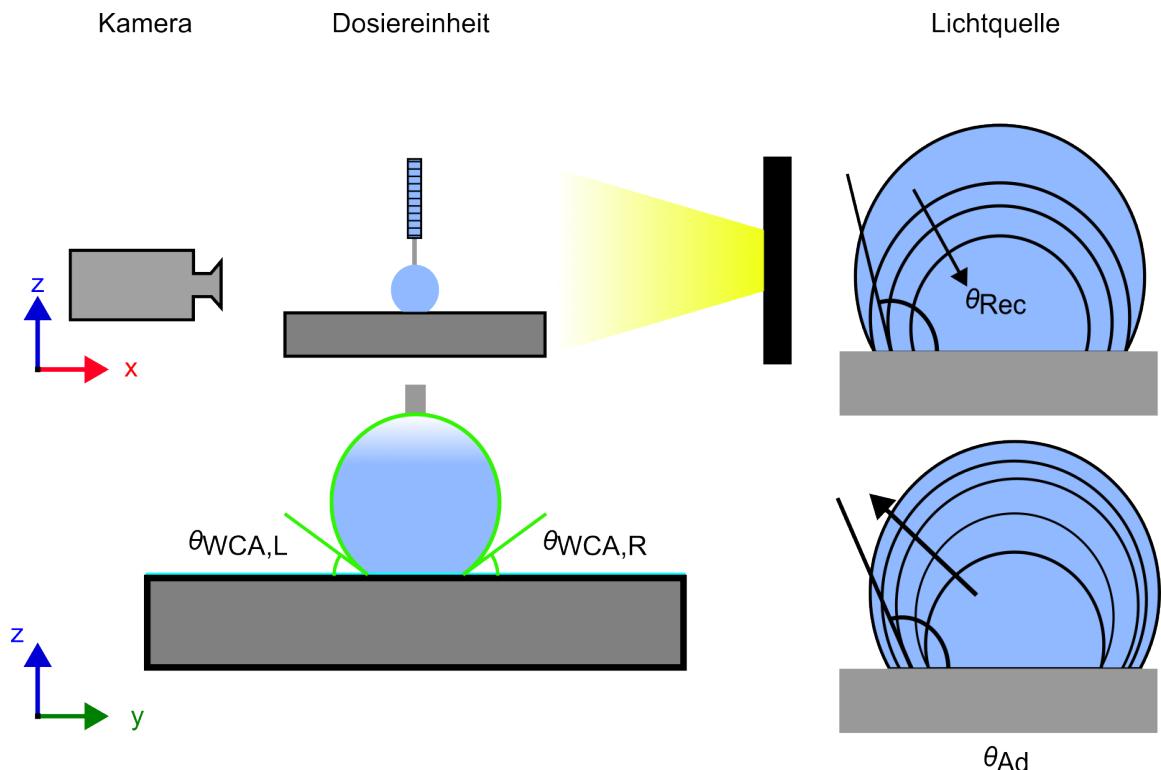


Abbildung 3.4.: Optische Kontaktwinkelmessung: Mithilfe einer Digitalkamera wird im Gegenlicht ein Bild des Tropfens erfasst. Mithilfe der Messsoftware kann die Kontur des Tropfens erfasst und ein Fit angelegt werden. In der Dreiphasen-Kontaktlinie wird die Tangente an diese Kontur gefittet, wobei der Kontaktwinkel θ unter Einschluss der flüssigen Phase zwischen Tangente und Oberfläche bestimmt wird. Bei Messung des dynamischen Kontaktwinkels wird das Tropfenvolumen durch Hinzugabe und Entfernung von Flüssigkeit während der Messung variiert. Hierbei ergibt sich bei Benetzung der Oberfläche der Fortschreitkontaktwinkel θ_{Ad} , beim Rückzug von der benetzten Oberfläche der Rückschreitekontaktwinkel θ_{Rec} .

rot markiert). Wenn das Volumen des Tropfens gesenkt wird, sinkt der Kontaktwinkel zunächst, bis sich erneut ein Plateau bildet. Das ist der Receding Kontaktwinkel θ_{Rec} (Abbildung 3.5 blau markiert). Wird das Tropfenvolumen zu klein gewählt wird, kommt es bei der Volumenverringerung nicht zur Plateaubildung, weshalb der Receding Kontaktwinkel nicht bestimmbar ist (Abbildung 3.5 orangene Fläche). Zwei weitere Phänomene treten bei Messungen auf: Der Kontaktwinkel bei Erstbenetzung der Oberfläche ist oftmals höher im Vergleich zu den Kontaktwinkeln des zweiten und dritten Durchlaufs. Durch ungleichmäßige Entnetzung auf strukturierten Oberflächen kommt es zur größeren Streuung beim Rückschreitekontaktwinkel (Abbildung 3.5b). Die Messungen wurden mit dem *Optischen Kontaktwinkelmessgerät OCA 200* und der Software *OCA 20* von *DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt* durchgeführt.

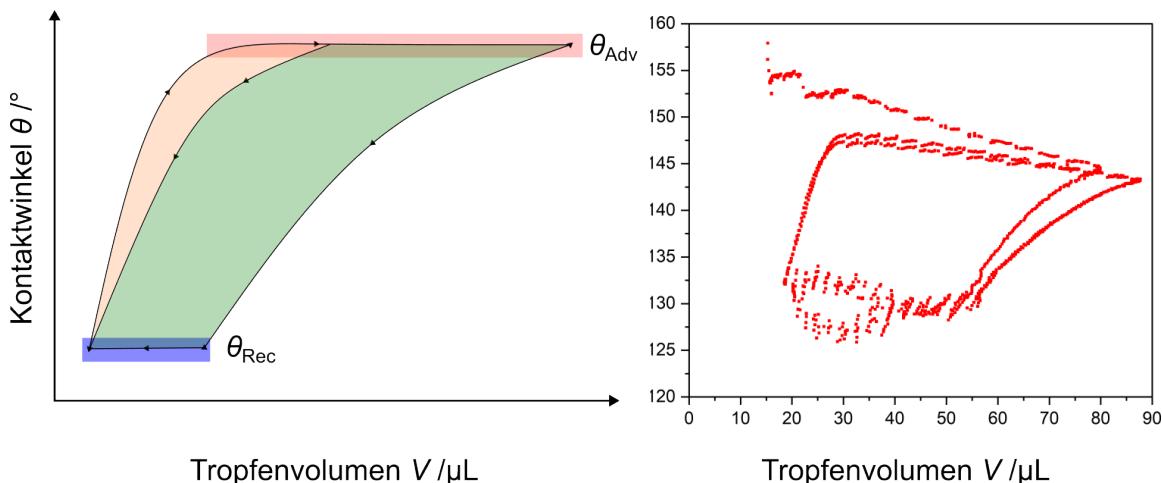


Abbildung 3.5.: a) Idealisierter Verlauf einer ARCA-Messung. Bei Volumenvergrößerung zunehmender Kontaktwinkel bis Erreichen eines Plateaus: Fortschreitkontaktwinkel (advancing contact angle) c θ_{Adv} (rot markiert). Bei Volumenverringerung zunächst Sinken des Kontaktwinkels, bis zu einem unteren Plateau, das nicht mehr unterschritten wird: Rückschreitekontaktwinkel θ_{Rec} (blau markiert). Wird das Tropfenvolumen zu klein gewählt wird, kommt es bei der Volumenverringerung nicht zur Plateaubildung, sodass der receding Kontaktwinkel nicht bestimmbar ist (orange Fläche). b) Dynamische Kontaktwinkelmessung nach ARCA-Methode. Bei der Erstbenetzung ist der Kontaktwinkel oftmals höher als bei nachfolgenden Messungen, erkennbar an den parallel nach verschobenen Messpunkten des zweiten und dritten Durchlaufs. Die im Vergleich zum idealen Verlauf größere Streuung beim Rückschreitekontaktwinkel entsteht durch ungleichmäßige Entnetzung von Oberflächenrauigkeiten. Erstellt nach [115]

4. Entwicklung der Herstellungsmethode für μm - und sub- μm strukturierte Folie

Im folgenden Kapitel wird die Entwicklung der Methode zur kontinuierlichen Abformung thermoplastischer Folien im Quadratmetermaßstab mit Strukturierungen im μm - und sub- μm -Bereich erläutert. Es werden die Materialauswahl, das Design der funktionellen Oberflächen und die Verfahrensentwicklung der Komponenten, einschließlich der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Systeme für die Strukturwalze und der Differenzdruck-Abformung erläutert. Durch die Fokussierung des rahmengebenden „AIRCOAT“-Projekts auf die Entwicklung einer reibungsreduzierenden Schiffsbeschichtung (s.o.) erfolgte die Prozessentwicklung mit dem Ziel der großflächigen Herstellung lufthaltender Oberflächen. Hierdurch wurden insbesondere das Design der Struktur und die Materialauswahl maßgeblich beeinflusst.

Ausgangspunkt war ein Batch-Verfahren, bei dem Strukturen mit geringen Eintauchtiefen ($\leq 5 \text{ cm}$) hergestellt wurden. Sowohl die Probengröße als auch die Skalierbarkeit waren durch die manuelle Vorgehensweise und verwendete Materialien eingeschränkt. Deshalb wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit sowohl die Weiterentwicklung von Strukturen für höhere Eintauchtiefen als auch die Neuentwicklung eines neuartigen großflächigen, kontinuierlichen und skalierbaren Herstellungsverfahrens durchgeführt.

Das entwickelte Verfahren wurde nach Abschluss der Entwicklung zum Patent angemeldet.[116]

4.1. Stand zu Beginn der Entwicklung

Im Folgenden wird ausschließlich der Status der Herstellung von lufthaltenden Proben in der Arbeitsgruppe zu Beginn der Entwicklung dargestellt. In den Vorgängerprojekten *ARES* und *BIONA* wurden die verwendeten künstlichen Oberflächen aus Silikon gefertigt.[38, 117] Um größere Flächen herzustellen, wurden mehrfache Abformungen aus der gleichen Form erzeugt und dann miteinander verbunden.[117] Dabei war die maximale Formgröße der Einzelform durch den Silanisierungsprozess auf $6 \text{ cm} \times 21 \text{ cm}$ beschränkt (Abbildung 4.1).[108] Dieses Batch-Verfahren war nicht skalierbar: Vor dem Entformen muss die das Silikons vollständig ausgehärtet sein (bis zu 24 h). Gleichzeitig erlaubte die verwendete Strukturgröße von 1 mm im verwendeten Silikon maximale Eintauchtiefen bis 5 cm. Eine weitere Miniaturisierung war aufgrund der Herstellungsmethode der Masterstruktur nicht möglich.

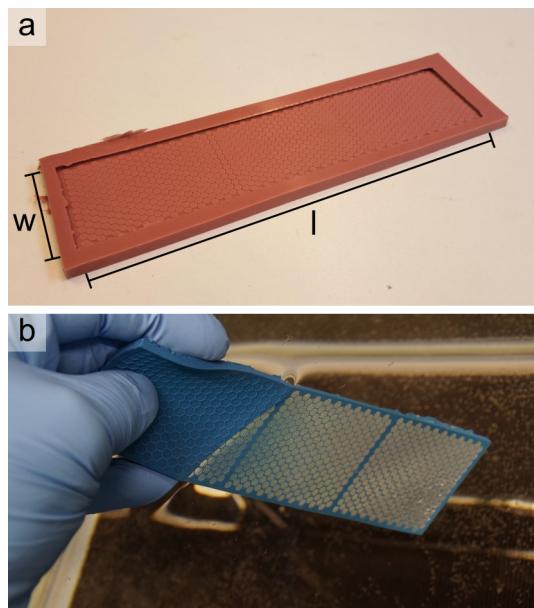


Abbildung 4.1.: Maximale Formgröße: a) Zu Beginn der vorliegenden Arbeit maximal erreichbare Einzelform (Größe 21 cm × 6 cm). Eine Beschichtung größerer Flächen war nur eingeschränkt möglich, da eine Vielzahl einzelner Replikate manuell hergestellt und miteinander verbunden werden musste. b) Die gehaltene Luftsicht ist als silbriger Glanz durch die Totalreflexion an der Luft-Wasser-Grenzfläche erkennbar.

4.2. Design der lufthaltenden Oberflächen

Für die künstliche, lufthaltende Oberfläche wurde die komplexe funktionelle Struktur von *Salvinia molesta* abstrahiert und vereinfacht: Die funktionelle Struktur der Pflanze, die Haare mit Trichomen, wird durch eine Säulenmatrix repräsentiert. Dabei wurde die Form der Säulen vereinfacht: Die sich aufteilenden und wiedervereinigenden Trichome der Pflanze wurden nicht implementiert, da sie nur additiv gefertigt werden könnten. Das Aspektverhältnis der künstlichen Struktur war mit 2 deutlich niedriger als das der Pflanze (Aspektverhältnis 50). Dieses geringe Aspektverhältnis wurde wegen Einschränkungen bei der Replikation in den Verfahrensschritten und zur Erhöhung der Stabilität der Luftsicht gewählt, da sich die Druckstabilität invers-proportional zur Höhe der Luftsicht verhält.[38] Da die erreichbare Reibungsreduktion mit zunehmender Höhe zunimmt, wurde die Säulenheight von 5 μm als Kompromiss zwischen Lufthaltung und Reibungsreduktion gewählt.[101] Die künstliche Struktur ist 500-fach kleiner als die bionische Struktur, diese Verkleinerung folgte theoretischen Berechnungen, da Säulen mit kleinerem Pitch l_{Pitch} (Säulen-Säulen-Abstand), bei gleichen Flächenanteilen, höheren Wasserdrücken standhalten (vgl. Abbildung 2.7).

Während die Haare auf den Blättern der *Salvinia*, mit ungleichmäßigen Abständen und Bewuchsdichten (bis zu 3,75 $\frac{\text{Strukturen}}{\text{mm}^2}$) zufällig verteilt sind[38], werden die Säulen in einem geometrisch definierten Muster, mit gleich bleibenden Winkeln und Abständen,

angeordnet („Einheitszelle“). Um die Stabilität der Lufthaltung zu erhöhen, wurde die Flächenbelegung mit funktionellen Strukturen auf bis zu 34.000 $\frac{\text{Strukturen}}{\text{mm}^2}$ gesteigert.

Die Säulen werden von durchgängigen Wänden in kleinere Subeinheiten („Kompartiment“) eingeteilt. Diese Einteilung sichert die Lufthaltung: Käme es zum Luftverlust an einer Stelle, erfolgte eine Verschiebung des Luftvolumens. Durch die Wände wird diese Verschiebung auf den Innenbereich einer Subeinheit begrenzt. Eine Diffusion aus anderen Kompartimenten und somit der Gesamtverlust der Lufthaltung wird verhindert. Da nicht alle Kompartimente gleichzeitig Luft verlieren, könnte durch eine feinere Unterteilung der Gesamtoberfläche eine längere Haltbarkeit der (Gesamt-)Funktionalität ermöglicht werden. Größere Kompartimente ermöglichen im Vergleich zu kleineren eine höhere Reibungsreduktion, da der Feststoffanteil geringer ist (vgl. Abbildung 2.10). Jedoch ist der anteilige Funktionalitätsverlust, in Bezug auf die Gesamtfläche, größer. Beim Eintauchen der strukturierten Oberfläche verhindern die Wände zusätzlich die vertikale Verschiebung der Luft hin zu Wasseroberfläche durch steigenden hydrostatischen Druck.

Die Oberflächenchemie wurde vereinfacht: Statt einer wechselnden Oberflächenchemie mit großteils hydrophober Oberfläche mit hydrophilen Spitzen der Pflanze wurde eine vollflächig rein hydrophobe Oberfläche hergestellt. In Verbindung mit der Miniaturisierung sorgte dies für eine ausreichende Stabilität der Luftsicht (Abbildung 4.2). Die in vorliegenden Arbeit verwendeten Säulenstrukturen waren ein für die jeweils vorgesehene Anwendung optimierter Kompromiss: Je nach Verwendung stand entweder die Lufthaltung (kleine, niedrige Säulen für hohe Druckstabilität) oder die Reibungsreduktion (höhere Säulen) im Fokus. Die Säulengröße wurde anhand der theoretischen kritischen Eintauchtiefe gewählt, mit einer maximalen Eintauchtiefe von 1 m: Dafür ist, bei Periodizität $p = 2 \cdot d_{\text{Säule}}$ und $\theta_{\text{WCA}} = 110^\circ$, ein Säulendurchmesser von $2,5 \mu\text{m}$ notwendig. Bei der Säulenhöhe musste neben dem Kompromiss zwischen Lufthaltung und Reibungsreduktion eine erfolgreiche Prozessierung in Silikon und Thermoplast sichergestellt sein, es wurde ein Aspektverhältnis von 2 gewählt. Weil der verwendete Fotolack im DLW-Verfahren beim Abkühlen kontrahiert, wodurch es zum Aufbau von Spannungen innerhalb der Schicht kommt, hatten die Kompartimentwände periodische Einkerbungen zum Dehnungsausgleich, da es in durchgehenden, geraden Strukturen ab einer gewissen Länge zur Ablösung vom Wafer kommen kann.[108, 112]

Im Lauf der verschiedenen Projekte wurde eine Reihe von Strukturen getestet und kontinuierlich hergestellt (Abbildung 4.3). Die Herstellung der größeren Strukturen (Säulendurchmesser $d > 300 \mu\text{m}$) erfolgte stereolithografisch, einem 3D-Druckverfahren.[118]

4.3. Flächenvergrößerung der Strukturformen

Der erste Ansatz zur Vergrößerung der herstellbaren Fläche lag in der Benutzung eines anderen Abformmaterials. Es entfiel die für Silikon-Silikon-Abformungen notwendige Trennschicht, somit konnte auf den die Probengröße begrenzenden Silan-Beschichtungsprozess verzichtet werden konnte. Aufgrund ihrer leichten Verarbeitbarkeit und Abformgenauigkeit wurden Thermoplaste verwendet.

4. Entwicklung der Herstellungsmethode für μm - und sub- μm strukturierte Folie

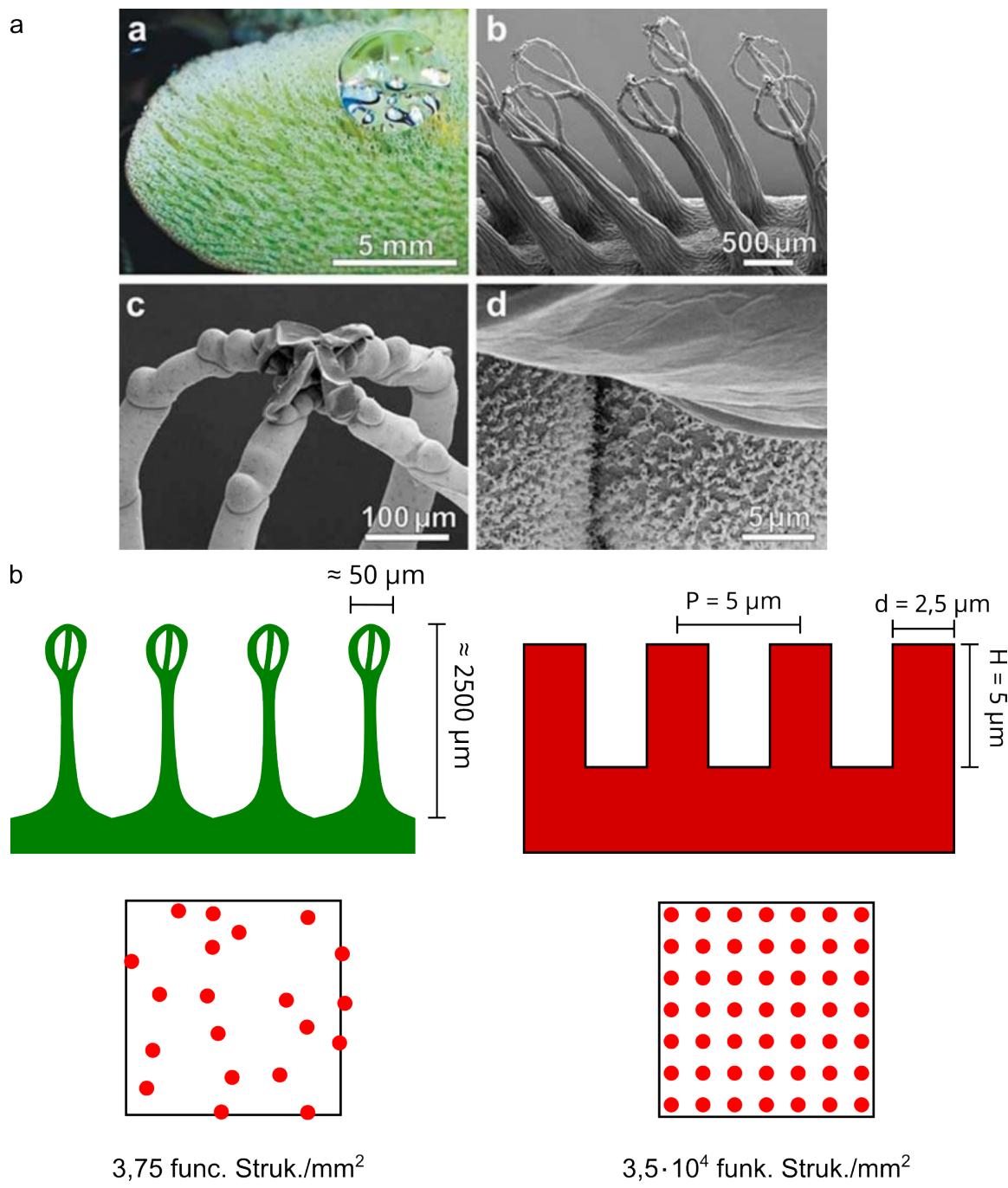


Abbildung 4.2.: Vorbild *Salvinia molesta* und Design künstlicher, lufthaltender Oberfläche.

a) REM Aufnahmen der Struktur der Blattoberfläche. Entnommen aus [37]
 b) Die komplexe, 3D-Struktur der Pflanze mit dreigeteilten und wiedervereinten Haaren wird durch vereinfachte Säulen repräsentiert. Die zufällige Verteilung der Haare mit unterschiedlichen Abständen wird durch eine regelmäßige Anordnung in einer orthogonale Anordnung gleichen Abstandes repräsentiert. Die Dichte der funktionellen Strukturen wird um Faktor 10 000 erhöht. a entnommen aus [37]

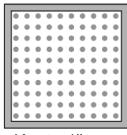
	Bezeichnung	Durchmesser d / μm	Höhe h Säulenabstand p / μm	Säule je Kompartiment Form	Schematisches Layout
DLW	P2.5H5	2,5	5	400/quadratisch	 <p>Kantenlänge: (10+1)p (20+1)p</p>
	P4H8	4	8	400/quadratisch	
	P5H10	5	10	100/quadratisch	
	P6H12	6	12	100/quadratisch	
	P25H50	25	50	100/quadratisch	
	P2.5H7.5	2,5	7,5	400/quadratisch	
	P10H12.5	10	12,5	20000/pfeilförmig	
SLA	P300H600	300	600	19/hexagonal	 <p>Kantenlänge 5*p</p>
	P400H800	400	800	19/hexagonal	
	P500H1000	500	1000	19/hexagonal	

Abbildung 4.3.: Im kontinuierlichen Verfahren hergestellte Strukturen. Die mittels DLW hergestellten Strukturen hatten Säulendurchmesser d zwischen $2,5 \mu\text{m}$ bis $25 \mu\text{m}$. Die Säulenanzahl je Kompartiment betrug bis zu 20 000. Für größere Strukturen mit Säulendurchmesser d zwischen $300 \mu\text{m}$ bis $500 \mu\text{m}$ wurde Stereolithografie (SLA), ein 3D-Druckverfahren angewendet. Die Säulenanzahl je Kompartiment war stets 19. Erstellt nach [119].

4. Entwicklung der Herstellungsmethode für μ m- und sub- μ m strukturierte Folie

Zur Herstellung großflächigerer Formen wurde ein „Stitching“-Verfahren angewendet (Abbildung 4.4):

- Initiale Strukturierung mittels DLW: Nach Erstellung des Strukturdesigns erfolgte die Herstellung der Masterstruktur mittels Direct Laser Writing (vgl. Abbildung 3.1).
- Abform- und Reinigungsschritte:
 - Abformung der Masterstruktur in Silikon. Beim Entformen dieses Silikons konnte es durch Abreißen von Teilen der Struktur zur Zerstörung des Masters kommen. (**Arbeitssilikon**).
 - Um Lackreste und Schmutz aus dem Arbeitsilikon zu entfernen, erfolgte eine Abformung in Epoxidharz (**Reinigungsepoxy**).
 - Zur Herstellung eines sauberen Replikats erneute Abformung des Arbeitssilikons in Epoxidharz (**Arbeitsepoxy**).
 - Das Arbeitsepoxy wurde mit Silikon erneut abgeformt. Hierbei konnte ein Thermosilikon verwendet werden, das höheren Temperaturen standhält (bis zu 450 °C).
- Zuschnitt: Das Silikonreplikat wurde auf den quadratischen Strukturbereich mit Kantenlänge 62,5 mm zugeschnitten (**Kachel**)
- Abformung in anderem Material: Die Kachel wurde erneut abgeformt. Dabei konnten sowohl Thermoplaste als auch Silikone verwendet werden. Für die Silikon-Silikon-Abformung war eine Trennschicht zwingend notwendig (vgl. Abschnitt 3.3).
- Flächenvergrößerung: Durch mehrfache Wiederholung dieser Schritte konnte eine durchgängig strukturierte Matte hergestellt werden. Dabei wurden im Hinblick auf das Verbinden verschiedene Methoden getestet:
 - Verdopplungsprozess: Zunächst wurden zwei Kacheln hergestellt, zugeschnitten und miteinander verklebt. Diese Doppelkachel wurde zweimal abgeformt und miteinander verbunden.
 - Kachelprozess: Eine die geplante Fläche abdeckende Anzahl von Kacheln wurde hergestellt, zugeschnitten und dann in einem Verbindungsschritt miteinander verklebt.

Mit den hergestellten 25 cm × 25 cm-Silikonformen wurden thermoplastische Formen hergestellt, mit denen strukturierte Silikonreplikate hergestellt wurden. Diese Replikate zeigten beim Eintauchen die gewünschte vollflächige Lufthaltung (Abbildung 4.5a,b). Die vorgesehene Messung der Reibungsreduktion im Strömungskanal beim Projektpartner „Hamburgischen Schiff-Versuchsanstalt, Hamburg“ (HSVA), konnte nicht erfolgen, da es während der Messungen wegen mangelnder Adhäsion zwischen Silikon und Untergrund zum Abreißen des Silikons kam (Abbildung 4.5c). Der verwendete Batch-Herstellungsprozess und der Silikon-Trägermaterial-Verbund waren für die geplante großflächige Verwendung nicht einsetzbar.

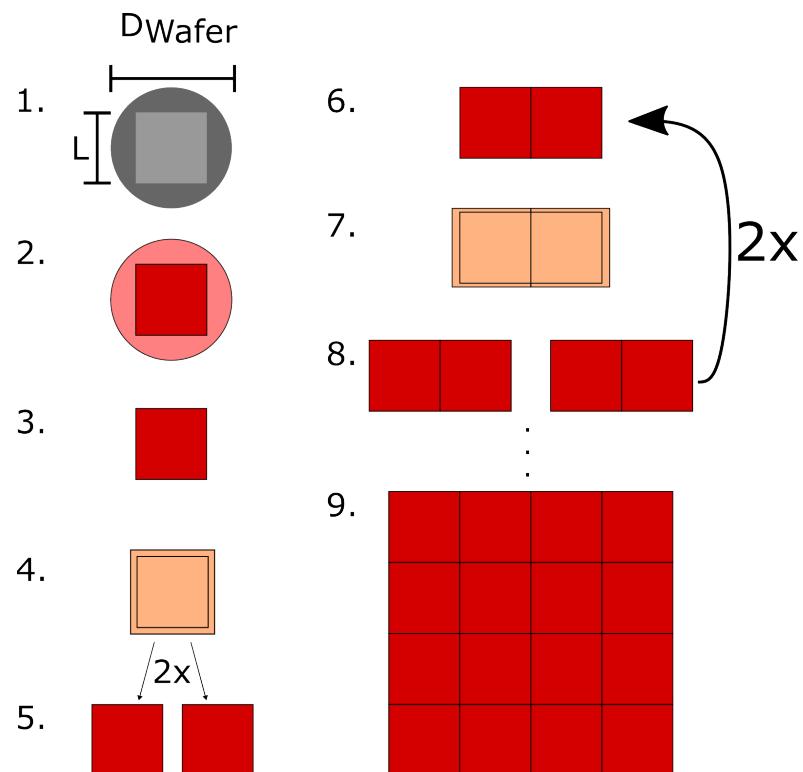


Abbildung 4.4.: Schema Flächenvergrößerung: 1: Mittels DLW hergestellter Wafer. 2. Nach erfolgter Reinigung mittels Epoxidharz-Abformung erste Abformung in Silikon. 3. Zuschnitt auf den strukturierten Bereich. 4. Abformung in Thermoplast oder Silikon mit Trennschicht 5. Erneute Abformung in Silikon zur Herstellung von zwei Kacheln 6. Verbinden der Abformungen zur Verdoppelung der strukturierten Fläche. 7.-9. Wiederholung der Schritte 4.-6., bis zur Zielgröße (25 cm × 25 cm).

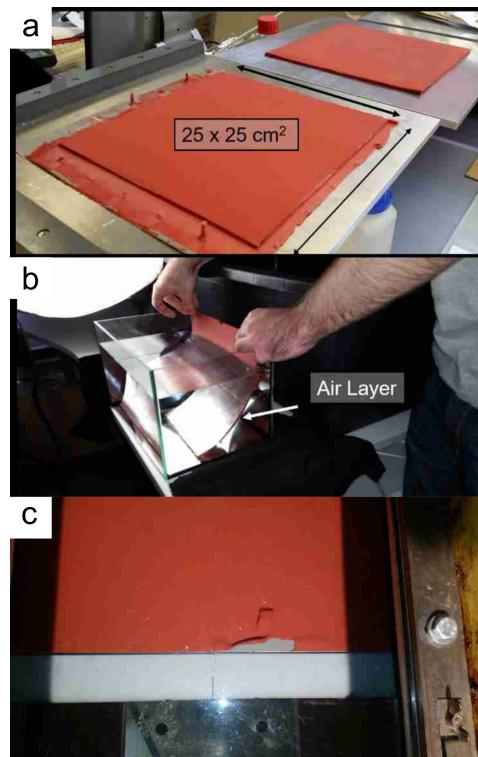


Abbildung 4.5.: a) Hergestellte Silikonplatten mit Maßen $25 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$. Die Dicke betrug 5 mm. Der Überstand wurde vor der Installation im Kanal zugeschnitten. b) Eingetauchte Platte unter Wasser. Deutlich war die gespeicherte Luftschicht am silbrigen Glanz erkennbar. c) Abgerissenes Silikon nach Anfahren des Strömungskanals. Das Silikon hatte sich vom selbstklebenden Haftgrund gelöst. Somit war eine weitere Untersuchung der Reibungseigenschaften unmöglich. a, b entnommen aus [120], c entnommen aus [31]

4.4. Kontinuierlicher Prozess

Angesichts dieser Probleme wurde entschieden ein neues, kontinuierliches Verfahren zu entwickeln. Der Prozess musste diese Anforderungen erfüllen:

1. Skalierbar: Das Verfahren sollte grundsätzlich einen Scale-Up auf eine industrielle Anwendung ermöglichen, weil der Bedarf für lufthaltende Beschichtungen Millionen von Quadratmetern umfasst.[27]
2. Kontinuierlich: Der Flächenbedarf und die weitere Skalierbarkeit hin zu einem industriellen Prozess machen eine kontinuierliche Produktion erforderlich.
3. Spezialchemie: Die Verwendung von spezialisierten Materialien (Kohlenstoffnanoröhrchen, Fluoropolymere) sollte aus Handhabungs- und Kostengründen vermieden werden.
4. Toxizität: Um die notwendigen technischen Anlagen auf ein Mindestmaß zu reduzieren und eine vereinfachte Produktion zu ermöglichen, sollte der Werkstoff möglichst schadstoffarm sein und bei der Produktion möglichst keine Gefahrstoffe freisetzen.

Entscheidend für die Prozessentwicklung war die Wahl des Werkstoffs: Dieser beeinflusst zum einen die Funktionalität der herzustellenden Oberfläche, zum anderen ist er maßgeblich entscheidend für die Herstellungsmethode.

4.4.1. Werkstoffauswahl

Drei Stoffeigenschaften und zwei Prozesseigenschaften wurden für die Wahl des Werkstoffs als erforderlich betrachtet:

- Stoffeigenschaften
 - Hydrophobizität (CA): Für lufthaltende Oberflächen muss der Werkstoff inhärent hydrophob oder hydrophob modifizierbar sein. Als Bestimmung der Eignung wurde der Kontaktwinkel auf glattem, verarbeiteten Material gemessen (vgl. Unterabschnitt 3.4.2). Mögliche Nachbehandlungen mit hydrophobierenden Oberflächenadditiven, bspw. fluorierten Silanen, wurden aus Umweltschutzgründen ausgeschlossen.
 - Mechanische Flexibilität der Folie (Flex.): Da ein breites Anwendungsspektrum vorstellbar ist (Beschichtung von Bootsrümpfen oder der Innenseite von Rohren) war eine hohe Flexibilität erforderlich.
 - Replikationstreue (Rep.): Die exakte Abformung der funktionellen Oberflächenstrukturen ist entscheidend. Deshalb muss der Werkstoff diese vollständig replizieren können.
- Prozesseigenschaften
 - Prozessierbarkeit (Proz.): Materialien mit wenigen Prozessschritten (beispielsweise Trocknung) und damit verminderterem Aufwand wurden bevorzugt.

4. Entwicklung der Herstellungsmethode für μm - und $\text{sub-}\mu\text{m}$ strukturierte Folie

- Nebenprodukte (NP): Werkstoffe, die keine oder wenige, harmlose Nebenprodukte erzeugen, wurden bevorzugt.

Die Vielzahl an thermoplastischen poly-/perfluorierten Polymeren, mit hoher inhärenter Hydrophobizität, wurde wegen aufwändiger Prozessierung (Düsenterperaturen bspw. FEP 400 °C), hohem Gefährdungspotenzials durch Freisetzung von Giftstoffen (bspw. Fluorwasserstoff)[121] und wegen hoher Rohstoffpreise (bis zu 30 €/kg) nicht in Betracht gezogen. Zusammenfassend wurden die Werkstoffeigenschaften in folgenden Abstufungen (⊕⊕ Anforderung voll erfüllt, ⊕: Anforderung teils erfüllt, ○ Anforderung erfüllt, ⊖ Anforderung unzureichend erfüllt, ⊖⊖ Anforderung nicht erfüllt) bewertet.

Tabelle 4.1.: Zusammengefasste Ergebnisse Materialscreening

Materialklasse	Material	CA	Flex	Rep.	Proz.	NP
Silikone						
Additionsvern.	Trollfactory Typ 1	⊖	⊕	⊕	○	⊕
	Trollfactory Typ 3	⊖	⊕	⊕	○	⊕
	Wacker ADDV 4370	○	⊖	○	⊖	⊕
Kondensationsvern.	PPG Typ 1-17	○	⊖	⊖	⊖⊖	⊖⊖
Thermoplaste						
Polyurethane	TPU 9385	○	⊕	⊕	⊕	○
Polyethylen	LDPE Total 1700 MN 18 C	⊕⊕	○	⊕	⊕	○
	LDPE Total 710 MC	○	⊖	○	○	○
Polypropylen	LydonellBassell	⊖	○	⊕	⊕	⊕
Polyamide	Albolit 401	⊖	⊖⊖	⊕	⊕	○

- Hydrophobizität: Von allen getesteten Werkstoffen besaß Polyethylen (PE) vom Typ *Total LDPE 1700 MN 18 C* den höchsten Kontaktwinkel (108,7° [122]).
- Flexibilität der Folie: Folien aus Silikon sind elastisch, und somit nicht-elastischen thermoplastischen Folien überlegen. Mehrere der getesteten Polymere waren nicht verwendbar, da sie deutlich zu steif (Polypropylen (PP)) oder spröde waren (Polyamid (PA)).
- Flexibilität der Struktur: Bei den hergestellten Strukturen waren die gummielastischen Silikone den steifen Thermoplasten überlegen. (E-Modul Silikone 0,3 MPa bis 30 MPa, Thermoplaste bspw. PE 150 MPa)
- Replikationstreue: Alle Thermoplaste waren geeignet, wobei insbesondere die Polyamide durch ihre niedrige Viskosität genaue Replikationen erlaubten.[123] Bei den

Silikonen war die Steifigkeit des Materials teilweise nicht ausreichend, sodass es beim Entformen zum irreversiblen Umknicken der Säulen kam.

- Prozessierbarkeit: Die Thermoplasten waren den Silikonen vorzuziehen, da keine reaktiven Prozesse stattfanden.
- Nebenprodukte: Thermoplaste erzeugten, wie additiv-vernetzende Silikone, keine Nebenprodukte.

In der Gesamtschau bot LD-PE vom Typ *Total 1700 MN 18 C* die beste Kombination an Eigenschaften und wurde als Prozesswerkstoff ausgewählt.

4.4.2. Prozesskomponenten

Die Herstellung der Folie erfolgte mittels eines Extrusionsverfahrens mit Breitschlitzdüse, das den Thermoplasten in flüssigem Zustand auf eine negativ-strukturierte Walze auftrug. Auf dieser Walze füllte das Polymer die Kavitäten, kühlte ab, erstarrte und konnte als positiv-strukturierte Folie entformt werden.

In Abbildung 4.6 ist die Anlage mit allen verwendeten Komponenten dargestellt, die im Folgenden erläutert werden:

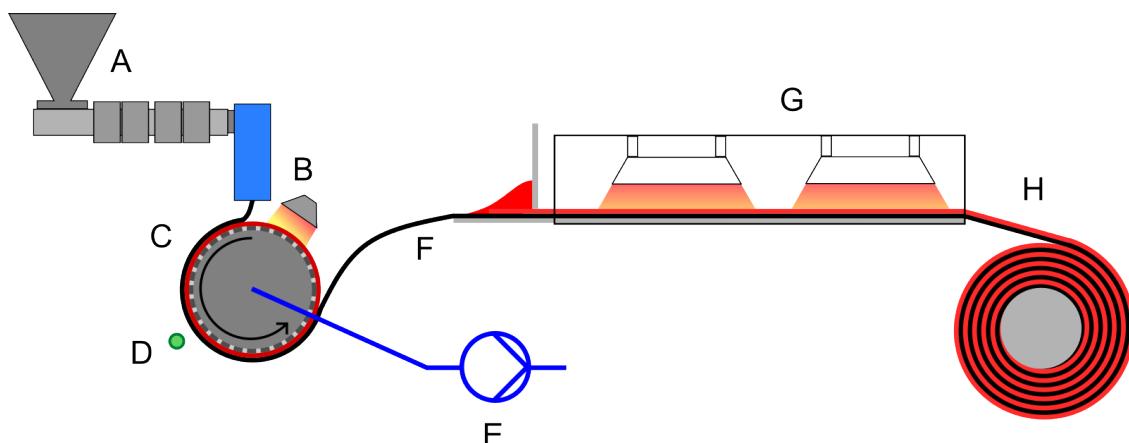


Abbildung 4.6.: Aufbau Produktionsanlage: der Aufbau ist in zwei Bereiche eingeteilt. Der Produktionsteil besteht aus dem Extruder mit Breitschlitzdüse (A), Vorheizung (B), Strukturwalze (C), Kühlung (D) und Differenzdruck-Unterstützung (E). Das Postprocessing besteht aus der Silikonierung (F), Härteofen (G) und Wicklung (H).

4.4.3. Extrusionsverfahren mit Breitschlitzdüse

Die verwendete Extrusionseinheit (*Brabender Messeextruder KE19/20 Brabender, Duisburg*) (Extruder) ist ein Einschneckenextruder mit maximalem Drehmoment 120 Nm und maximaler Drehzahl $n_{\max} 120 \text{ min}^{-1}$. Die verwendete Schnecke hat einen Durchmesser $d_{\text{Schnecke}} = 19 \text{ mm}$, eine Schneckenlänge $L_{\text{Schnecke}} = 20D = 380 \text{ mm}$ und ein Kompressionsverhältnis

$K_{\text{Extruder}} = \frac{d_{\text{Ausgangzone}}}{d_{\text{Eingangszone}}} = \frac{15,60\text{mm}}{11,63\text{mm}} = 1,34$. Der Extruder verfügt über 2 Heizzonen mit einer elektrischen Heizleistung von P_{el} von 2,4 kW. Das Aufschmelzen und Plastifizieren des Thermoplasten im Extruder wurde durch eine Kombination von Scherung des Polymers zwischen Schnecke und Zylinderwand und elektrischer Heizung erreicht. Dabei durchlief das Material vier verschiedene Temperaturstufen:

- Zone I: Einfülltrichter mit Raumtemperatur.
- Zone II: Diese Zone hatte eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Materials. (Bei PE: $T_{\text{Zone II}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einer Schmelztemperatur von $T_{\text{Schmelz,PE}}$ PE $106\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- Zone III: In dieser Zone wurde die Materialtemperatur weiter erhöht, während das Material verdichtet wurde. (PE: $130\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Zone IV: Die letzte Zone war die Düsenzone. Hier wurde die Materialtemperatur weiter erhöht und die Schmelze gleichmäßig über die Spaltbreite verteilt. Die Temperatur der Düse betrug $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Breitschlitzdüse

Nach dem Durchlaufen des Extruders und Eintritt in die Düse erfolgte die Verteilung der flüssigen Schmelze im Düseninneren durch eine Kleiderbügel-Struktur (Abbildung 4.7 II). Die heiße, flüssige Schmelze wird radial auf die Strukturwalze appliziert, füllt die Negativstruktur und erkaltet, wodurch die Folienoberfläche strukturiert wird. Zusätzliche Komponenten waren ein Heizstrahler zum Vorwärmen der Strukturwalze unmittelbar vor der Extrusionszone (Elektrische Heizleistung $P_{\text{el}} = 600\text{ W}$, Temperaturbereich Raumtemperatur und $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Abstand 40 mm) und eine Luftkühlung nach der Extrusionszone (Länge 250 mm, 25 Bohrungen ($d_{\text{Bohrung}} = 1\text{ mm}$)).

Die Zeit, in der die Viskosität der Schmelze die Abformung der Oberflächenstrukturen erlaubte, wurde im folgenden als „Prozesszeitfenster t_{Prozess} “ bezeichnet. Der Aufbau ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

4.4.4. Strukturwalze

Die Grundidee für die strukturierte Walze war die Überführung der großflächigen Plattenform (vgl. Abschnitt 4.3) in eine rotierende Zylinderform. Hierbei ermöglicht der Zylinder die Strukturierung der Folienoberfläche, Kühlung der Schmelze und den Transport: Das thermoplastische Folienmaterial wird als Schmelze flüssig aufgetragen, nimmt die Struktur an, erkaltet innerhalb einer halben Umdrehung und kann entformt werden. Diese Walze bestand dabei aus zwei Komponenten: der negativstrukturierten Form und dem Walzenkörper.

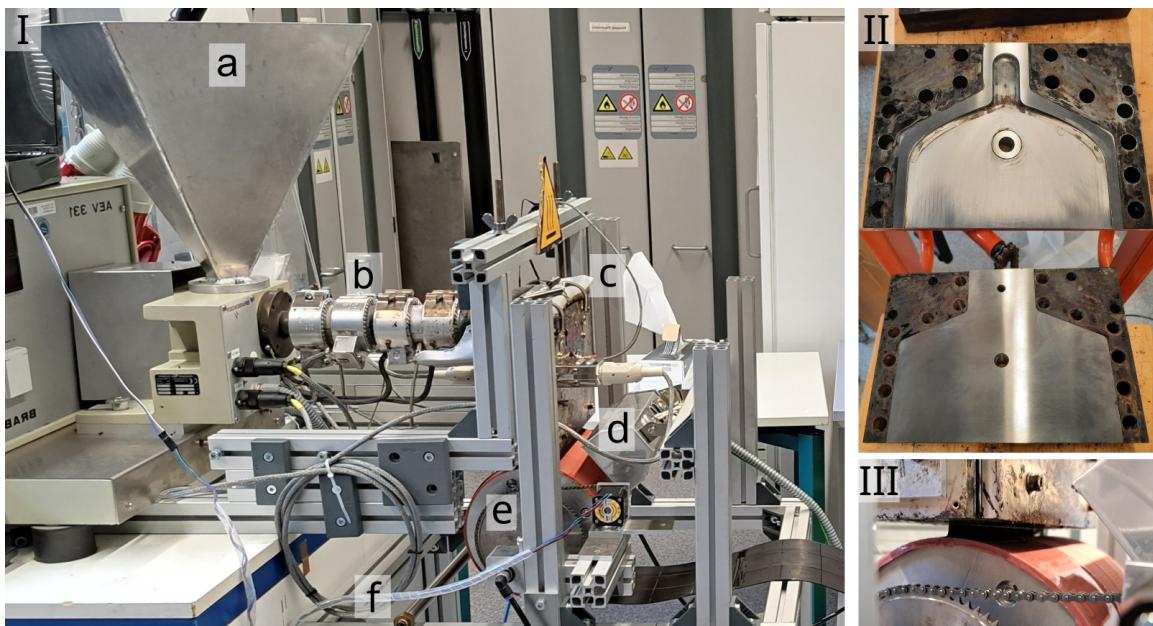


Abbildung 4.7.: Produktionsteil. I: Gesamtansicht Produktion. a: Fülltrichter b: Extruder zur Bereitstellung der Schmelze c: Breitschlitzdüse d: Vorheizung Strukturwalze. Verhindert schnelles Abkühlen der Schmelze beim Auftreffen auf Walzenoberfläche e: Strukturwalze. f: Luftkühlung. II: Innenansicht Düse: Nach Eintritt durch die Flanschbohrung erfolgt die Verteilung der Schmelze mit der Kleiderbügelstruktur. Die Düsenbreite beträgt 200 mm, die -höhe 800 µm. III: Extrusionszone: Die flüssige Thermoplastschmelze (schwarz) wird mit der Düse auf die gesamte Breite der Strukturwalze appliziert.

Negativstrukturierte Form - Sleeve

Die Form, die die Oberflächenstrukturierung ermöglichte, war ein durchgängiges, vollflächig strukturiertes Band, das als Mantel auf die Walze aufgezogen wurde (Sleeve, englisch für Ärmel). Die Herstellung erfolgte in vier Schritten:

1. Die negativstrukturierte Gussform wurde soweit vergrößert, bis sie der Mantelfläche des Zylinders entsprach.
2. Zuschnitt auf Mantelfläche: Die fertige Form wurde auf Walzenbreite (20 cm) und in der Länge auf Walzenumfang (ca. 62 cm) zugeschnitten.
3. Verbinden der Enden zum Sleeve: Um aus der Matte einen Sleeve zu fertigen, wurden die beiden Enden mit Silikon zu einem Band verbunden.
4. Aufzug auf die Walze: Nach dem Aushärten der Nahtstelle konnte der Sleeve auf den Walzenkörper aufgezogen werden.

Für die verschiedenen Prozessschritte wurden mehrere Varianten getestet:

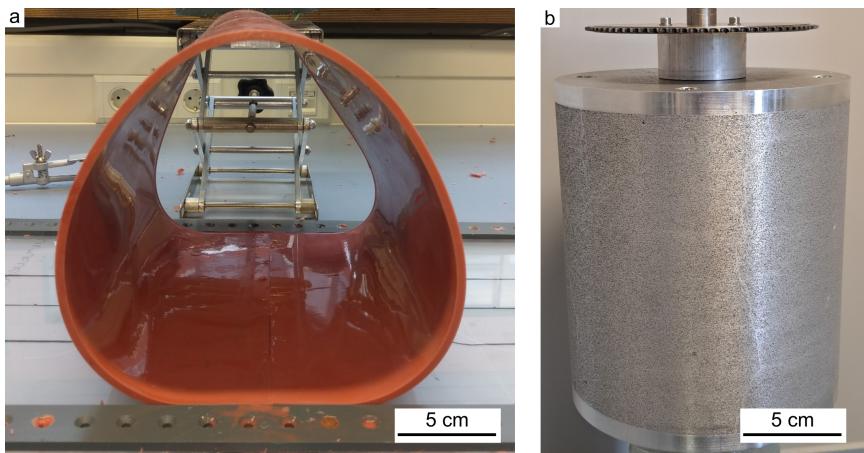


Abbildung 4.8.: a) Herstellung Sleeve: Zur Herstellung des Sleeves werden die Enden der vollflächig strukturierten Matte miteinander verbunden. b) Walzenkörper aus porösem Aluminiumschaum. Die Poren sind durchgängig und verbinden Innen- und Außenseite.

- Verzicht auf Verbinden der einzelnen Kacheln (Verdopplungsprozess, Schritte 5 und 6 in Abbildung 4.4): Das Verbinden und Abformen war zeitaufwendig, da passende Rahmen gebaut und die benötigten Zeiten für Aufheizen, Abkühlen und Aushärten abgewartet werden mussten. Zusätzlich nahm bei jedem Verbindungsschritt die Dicke des Silikons zu. Durch Herstellung einer für die Mantelfläche passenden Anzahl an Silikonkacheln, die dann im Anschluss in einem einzelnen Verbindungsschritt auf einmal miteinander verbunden wurden (Kachelprozess), konnte die Gesamtdicke klein gehalten und Zeit gespart werden. Zwar hätte die Möglichkeit bestanden, durch Verwendung von dünnen Kacheln bei der Verdoppelung zu bleiben, allerdings war die Variante mit einmaligem Verbinden einfacher durchführbar.[123]

Der Kachelprozess wies größere Nahtstellen (1,9 mm zu 0,5 mm) auf, war aber der schnellere Prozess. Beim Verdopplungsprozess war die Winkelgenauigkeit höher, allerdings sank der Säulendurchmesser. Die Nahtbreiten beim Verbinden der Mattenenden betragen bis zu 2 mm (Abbildung 4.8).[123]

Walzenkörper

Der Walzenkörper, auf den der Sleeve aufgezogen wurde, musste verschiedene Anforderungen erfüllen:

1. Formgebung: Der Walzenkörper muss genaue Spezifikationen zwecks Durchmesser und Breite erfüllen können und gegebenenfalls nachbearbeitbar sein.
2. Formtreue: Die Walze muss unter dem Einfluss von erhöhten Temperaturen (bis zu 150 °C) und großen Temperaturwechseln auf der Oberfläche (bis zu 100 K) im Laufe des Prozess ihre Form beibehalten.

3. Gasdurchlässigkeit: Für den Einsatz einer Differenzdruckunterstützung (vgl. Unterabschnitt 4.4.5) musste das Material gaspermeabel oder porös sein, sodass der Abtransport von Luft aus dem Sleeve durch die Walzewand gewährleistet war.

Ein Material, das diese Anforderungen erfüllte, war der Werkstoff *Alupor*, ein poröser Aluminiumschaum mit durchgängigen Poren. Hergestellt wird er in einem speziellen Gussverfahren, bei dem nach dem Formenbau die Form mit Salz gefüllt wird. Nach dem Guss und Abkühlen kann das Salz zur Herstellung der Poren durch Wasser ausgespült werden. Die Partikelgröße des benutzten Salzes steuert die Poredichte und -größe. Das verwendete Material besaß die folgenden Eigenschaften[124]:

- Porosität Φ : 55 %
- Mittlerer Porendurchmesser d_{Pore} : 300 μm
- Spezifische Oberfläche S_V : 9700 m^2/m^3
- Spezifische Menge an Poren auf der Oberfläche $6,7 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2}$
- Darcy-Permeabilität $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$

Auf diesen Walzenkörper wird der Sleeve aufgezogen und bildet so die Strukturwalze (Abbildung 4.8 b).

4.4.5. Differenzdruckunterstützung

Um bei der thermoplastischen Replikation eine Abformung zu ermöglichen, muss das Gas, das sich in der Form befindet, entfernt werden. Das Neuartige am entwickelten Verfahren ist die in der Literatur bisher nicht beschriebene Verwendung eines gaspermeablen Silikons für die Strukturwalze. Silikon hat im Vergleich zu anderen Polymeren mit die höchste Gaspermeabilität, wodurch ein leichter Abtransport von Gasen möglich ist.[125] Bei einer Abformung lässt sich der Vorteil des Silikons als Formmaterial durch den Vergleich zwischen einer Metallform und einer Silikonform erkennen: In einer nicht-permeablen Form kann das eingeschlossene Gas nicht in die Form entweichen, sondern wird beim Eindringen der Schmelze immer weiter komprimiert, sodass die notwendige Kraft zum Füllen der Struktur weiter zunimmt. Bei einer permeablen Form kann das Gas in die Form diffundieren, sodass keine zusätzliche Kraft benötigt wird. Wenn durch einen permeablen Walzenkörper die Möglichkeit zum Einstellen eines Unterdrucks durch Evakuierung des Walzeninnern ermöglicht wird, entsteht ein Druckgefälle, das die Diffusion des Gases ins Walzeninnere beschleunigt. Hierdurch kann das Polymer schneller in die Kavität eindringen. Es entsteht durch das Druckgefälle eine Kraft auf der Schmelze, die das Eindringen des Thermoplasten zusätzlich verstärkt (Abbildung 4.9). Zum Evakuieren der Walze und Erreichen des Differenzdrucks wurden zwei Scrollpumpen(jeweilige Leistung $P_{\text{el}} = 300 \text{ W}$, maximalen Förderstrom von $\dot{Q}_{\text{max}} 12 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) eingesetzt, bei denen über eine Ballastzuschaltung der erreichbare Innendruck variiert wurde.

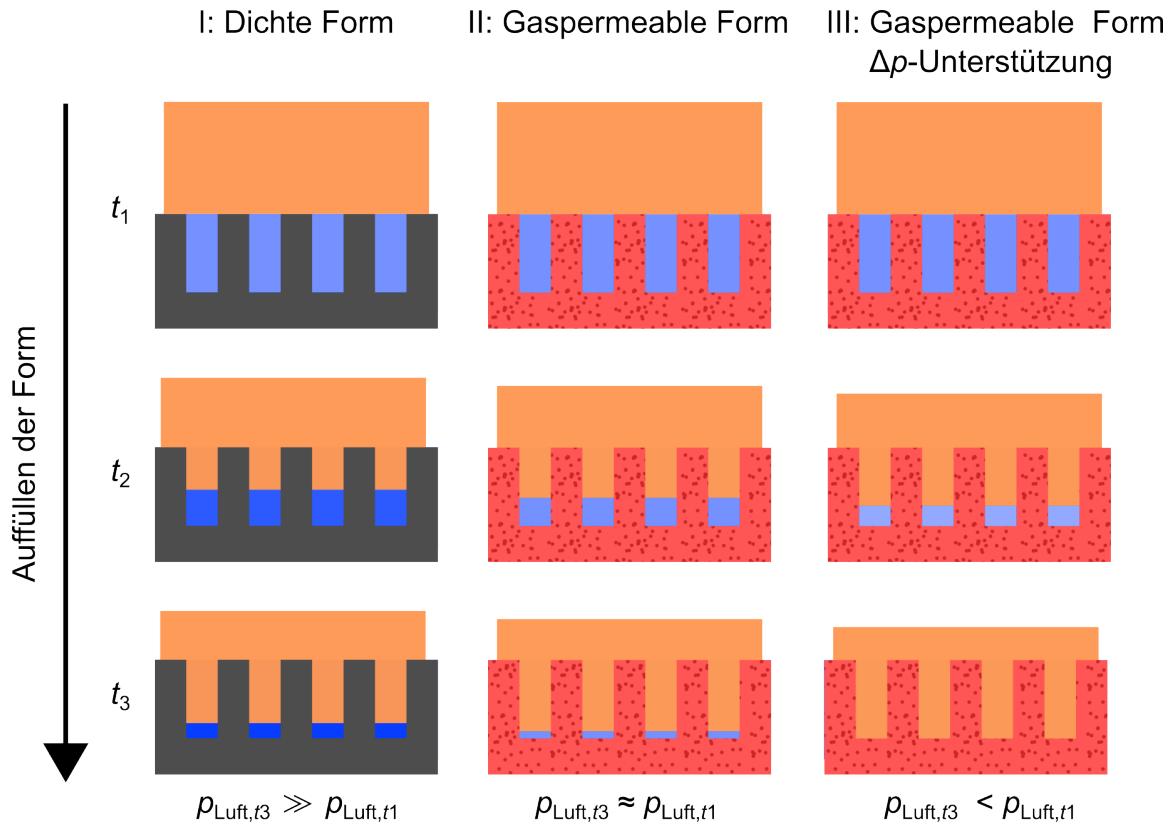


Abbildung 4.9.: Schematischer Vergleich Formen: I Starre Metallform: Beim Eindringen der Schmelze kommt es zur Kompression der eingeschlossenen Luft. Immer höhere Drücke sind erforderlich, um die Form zu füllen. II Gaspermeable Form: Das enthaltene Gas muss zur Füllung der Form weniger stark komprimiert werden, da es in das umliegende Material diffundieren kann. Somit kann das Polymer leichter eindringen. Bei ausreichender Zeit des Polymers in der Schmelze kommt es zur vollständigen Abformung. III Gaspermeable Form mit Differenzdruckunterstützung: Durch das Anlegen eines Unterdrucks auf der Innenseite der Form wird das Gas verstärkt nach innen in die Form transportiert. Dies und die Kraft des Luftdrucks auf der Oberfläche der Schmelze erlauben eine schnellere vollständige Füllung.

4.4.6. Postprocessing - Schutzschicht

Die produzierte Folie durchlief im Anschluss ein Postprocessing zur Erzeugung einer Schutzschicht. Im folgenden Abschnitt werden die Notwendigkeit und verschiedene Ansätze zum Herstellen einer Schutzschicht beschrieben. Diese Schutzschicht war notwendig, da die strukturierten PE-Oberflächen aufgrund der geringen Elastizität des Materials empfindlich gegenüber mechanische Belastungen sind, die zu Beschädigungen und damit Funktionsverlust führen. Solche Belastungen können an verschiedenen Zeitpunkten während Herstellung, Transport und Anwendung auftreten. Außerdem sollte im *AIR-COAT*-Projekt durch einen Projektpartner eine selbstklebende Variante der Strukturfolie hergestellt werden, wobei die Folie dabei mehrfach gewickelt und durch ein Beschichtungssystem geführt werden musste.

Kaschierte Schutzfolie

Der erste Ansatz war das Bekleben der funktionellen Oberfläche mit einer vom Projektpartner *PPG Industries*, Pittsburgh, USA (PPG) zur Verfügung gestellten selbstklebenden Folie (Kaschieren). Die Vorteile waren ein geringer Entwicklungsaufwand und eine einfache Verarbeitung. Durch den Projektpartner wurde nach der Herstellung der selbstklebenden Variante der funktionellen Folie die kaschierte Schutzfolie entfernt und die Struktur mittels REM untersucht, hier zeigten sich deutlich die mangelnde Schutzwirkung und die Beschädigungen der Struktur (Abbildung 4.10). Hinzu kamen Schwierigkeiten bei der Ausrichtung

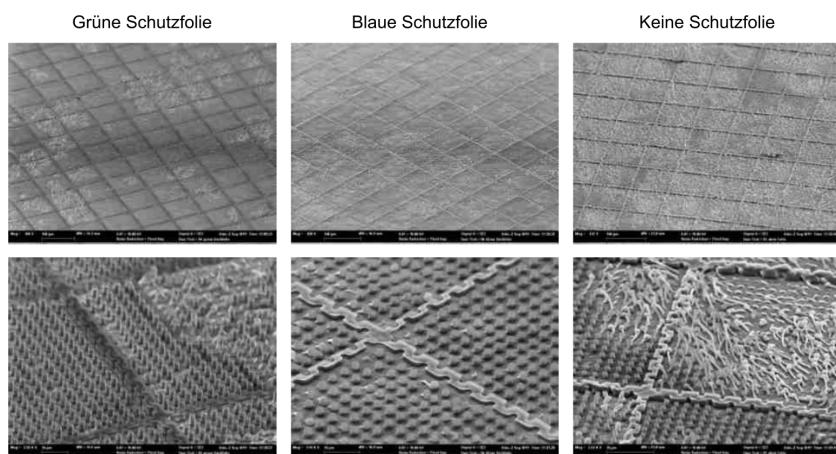


Abbildung 4.10.: REM Aufnahmen der Probenoberfläche nach Entfernen der Schutzfolie.

Es zeigte sich eine geringe Schutzfunktion: Die Säulen sind je nach Variante der Kaschierfolie langgezogen oder platt gedrückt. Teilweise kam es zum Umknicken der Säulen. Die Funktionalität der Strukturfolie war durch die Beschädigung stark beeinträchtigt. Modifiziert aus [126].

der beiden Folienlagen. Da die Haftung der Schutzfolie auf dem PE sofort eintrat, war eine nachträgliche Korrektur nicht möglich. Wenn die Ausrichtung der Bahnen nicht parallel war, kam es zu einem Auseinanderlaufen der Bahnen. Der Verbund aus Struktur- und

4. Entwicklung der Herstellungsmethode für μm - und sub- μm strukturierte Folie

Schutzfolie war steif, sodass es beim Wickeln zum Faltenwurf der Schutzfolie kam, mit mangelhaftem Schutz in diesen Bereichen.

Gussfolie

Zum Lösen der oben genannten Probleme wurde eine neuen System aufgebaut, bei dem nicht zwei Folien miteinander verbunden, sondern die Schutzschicht auf der zu schützenden Oberfläche hergestellt wurde. Hierfür wurde die strukturierte PE-Folie durch ein Silikonbad geführt, anschließend mit einem Rakel die Schichtdicke (ca. 500 μm) eingestellt und im Ofen gehärtet. Zwei Keramikstrahler heizten das Silikon auf und senkten die Aushärtezeit von 120 min auf ca. 20 min.

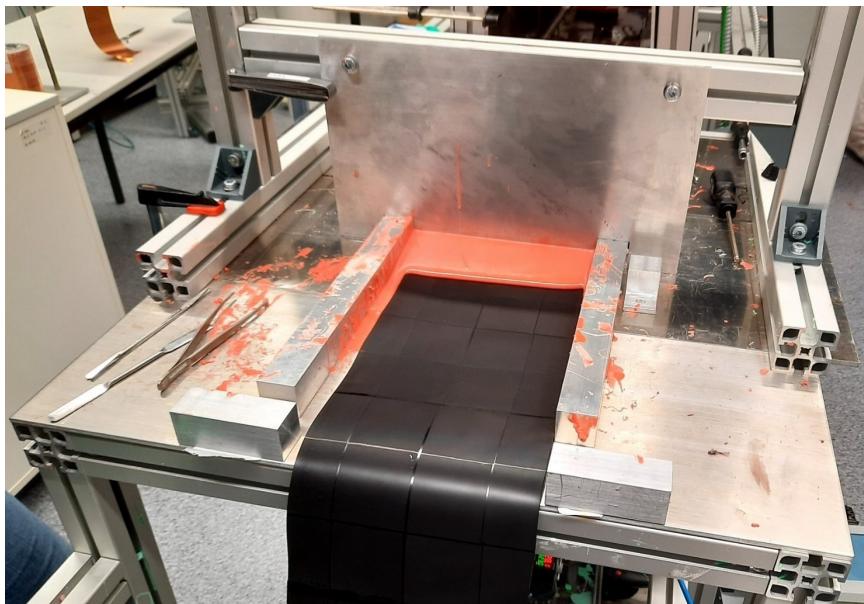


Abbildung 4.11.: Rakel: Die Folie (schwarz) durchlief ein Bad aus flüssigem Silikon (rot), und wurde anschließend unter dem Rakel durchgeführt. Dieser Rakel bestimmte durch seinen Abstand zur Folie die Dicke der Silikonschicht.

Die zwei verwendeten Varianten sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Vorteile einer gegossenen Folie im Vergleich zu einer kaschierten Schutzfolie waren zum einen die vollständige Anpassung an die Struktur durch Auffüllen der Zwischenräume und somit Einbettung der Struktur, zum anderen ein gesteigerter mechanischer Schutz, da das Silikon durch seine Elastizität Schutz gegen mechanische Beanspruchung bot.

Vorteilhaft für die Produktion war, dass keine vollständige Aushärtung des Silikons notwendig war, sondern nur ein Aushärten der Oberfläche (Dauer ca. 10 min) ausreichte. Dann war die Oberfläche nicht mehr klebend und die Folie konnte für Lagerung und Transport aufgewickelt werden.

Nachteilig an der Gussfolie war die deutlich aufwendigere Prozessierung, da gleichzeitig Mischen, Auftragen und Verteilen des Silikons erreicht werden musste. Das Anhärten des Silikons benötigte länger (ca. 10 min) als das Aufbringen der selbstklebenden Schutzfolie (sofort). Das Silikon für die Beschichtung war jeweils nur für ca. 15 min (Verarbeitungszeit)

nutzbar, bis sich durch die Polymerisation die Viskosität in einem solchen Maß erhöhte, dass eine gleichmäßige Beschichtung nicht mehr möglich war. Durch eine manuelle Entleerung und Erneuerung mit frischem Silikon konnte die Produktion fortgesetzt werden.

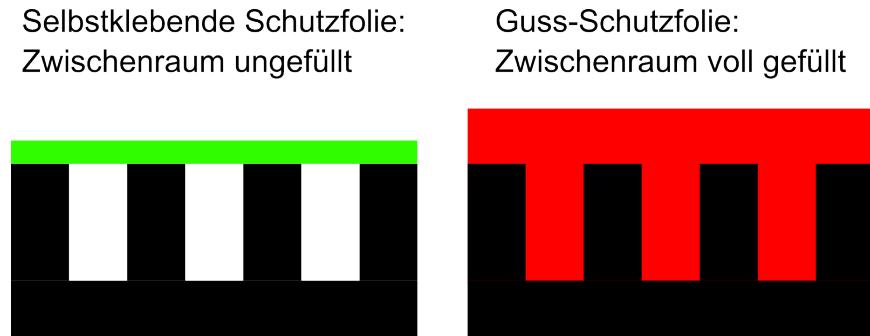


Abbildung 4.12.: Variante Schutzfolien: Die selbstklebende Folie legte sich flächig auf die Deckel der Säulen und der Kompartimentwände ohne Füllung der Zwischenräume. Bei Abziehen der Kaschierfolie kam es zur Zerstörung der Struktur durch Ausreißen der Säulen. Bei der Gussfolie kam es zur vollständigen Füllung der Struktur. Beim Abziehen waren die Kräfte flächiger verteilt, wodurch die Struktur weniger belastet wurde. Auch haftete das Silikon weniger stark an der PE-Strukturfolie.

Die Gussfolie wurde qualitativen Tests zur Überprüfung der Schutzwirkung unterzogen. Durch das Aufschlagen einer Stahlkugel wurden kurze, heftige Krafteinwirkungen und durch Reiben mit einem stumpfen Gegenstand wurde flächige Scherung untersucht (experimentelle Details siehe Abschnitt A.3). Die Silikonfolie schützte die PE-Strukturfolie bei mechanischer Belastung und sicherte die Funktionalität durch Erhalt der Oberflächenstruktur. Ein weiterer Aspekt, der nicht spezifisch untersucht wurde, war die Schutzwirkung gegenüber Verschmutzung. Die Schutzfolie verhindert das Eindringen verschiedenster Stoffe, die entweder die Oberflächenchemie verändern, z. B. Öle oder zur Zerstörung der Strukturierung führen könnten, wie Partikel.

4.5. Fazit Prozessentwicklung

Zu Beginn der Entwicklung waren sowohl die Größe der Probenfläche als auch Produktionsgeschwindigkeit durch ein manuelles Batch-Verfahren als Silikon-Silikon-Abformung stark eingeschränkt. Durch die hier durchgeführte Neuentwicklung eines kontinuierlichen Prozesses wurde die großflächige Herstellung lufthaltender Polymeroberflächen möglich. Nach einem Materialscreening wurde entschieden als Strukturmaterial Thermoplasten zu verwenden. Den Ausschlag gab dabei die vereinfachte Prozessierbarkeit der einkomponentiger Thermoplasten im Vergleich zu zweikomponentigen Silikonen, die deutlich höheren Aufwand durch separates Abwiegen und Mischen benötigen. Innerhalb der Thermoplasten war für low-density Polyethylen die höchste gemessene Hydrophobizität und leichte Prozessierbarkeit ausschlaggebend.

4. Entwicklung der Herstellungsmethode für μm - und sub- μm strukturierte Folie

Zur Herstellung der Thermoplastfolie wurde ein Extruder zur Erzeugung und eine Breitschlitzdüse zur Verteilung der Polymerschmelze verwendet. Die flüssige Schmelze wurde auf eine rotierende negativ-strukturierte Walze aufgetragen, erkaltete in der Form und wurde positiv-strukturiert entformt. Für die Herstellung der Form erfolgte durch Zusammensetzen aus kleineren, wiederholt abgeformten Kacheln.

Das Neuartige am hier entwickelten System lag in der Verwendung von Silikon als Formmaterial für die Strukturwalzen. Durch die Gaspermeabilität des Mantelmaterials kann das bei der Folienherstellung in den Kavitäten eingeschlossene Gas diffusiv entweichen wodurch eine bessere Abformung ermöglicht wird.

Die Differenzdruck-Unterstützung erlaubte durch die Kombination aus gaspermeablem Silikonmantel und gaspermeablem Walzenkörper aus porösem Metallschaum die Erzeugung eines Differenzdrucks zwischen Walzeninnerem und Atmosphäre. Durch den Druckgradienten wurde die diffusive Entleerung der Kavität beschleunigt und damit das Eindringen des Thermoplasten erleichtert. Durch den Unterdruck in der Kavität konnte auch der Luftdruck der Atmosphäre als nach innen gerichtete Kraft auf die Schmelze wirken und das Eindringen zusätzlich verbessern. Die Breitschlitzdüse ermöglicht dabei Folienbreiten von bis zu 18,5 cm. Zum Schutz der hergestellten Folie wurde ein System zur Herstellung einer formfüllenden Silikonschutzfolie (Stärke 500 μm) implementiert, die die funktionelle Oberfläche gegenüber Beschädigungen bei Verarbeitung und Transport schützt.

5. Kontinuierliches Verfahren – Einfluss der Prozessparameter

In diesem Kapitel wird der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die Folie und Folienherstellung untersucht und erläutert. Als zu untersuchende und vergleichende Strukturen wurden die beiden Säulenstrukturen P2.5 und P25 herangezogen. Dabei waren die Säulen bei P25H50 sowohl in der Höhe als auch im Durchmesser zehnmal so groß wie P2.5H5, was einer Vertausendfachung des Strukturvolumens entspricht. Bei der größeren Struktur enthielt jedes Kompartiment 100, bei der kleineren 400 Säulen (vgl. Abbildung 4.3).

Folgende Kriterien wurden zur Bewertung der Anwendbarkeit eines Produktionsparameters verwendet:

1. Dicke der Folie: Kleiner als 1 mm (Maximaldicken-Kriterium d_{\max})
2. Breite der Folie: Mindestbreite 160 mm, volle Breite der Folie ohne Fehlstellen.
3. Homogenität der Strukturierung: Vollständige Ausprägung über die gesamte Oberfläche, keine makroskopischen Fehler.

5.1. Erreichbare Extrusionsleistung

Die Extrusionsdrehzahl ω_{Ex} beschreibt die Umdrehungsfrequenz der Förderschnecke. Sie lässt sich im Bereich von 0 min^{-1} bis 120 min^{-1} einstellen. Veränderungen der Extrusionsdrehzahl haben einen direkten Einfluss auf die Folie, da hierdurch der verfügbare Massenstrom der Schmelze steuerbar ist. (Abbildung 5.1) Wie aus Abbildung 5.1 ersichtlich, gab es einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen Drehzahl und Massenstrom. Die erreichten Massenströme lagen zwischen $0,31 \text{ kg h}^{-1}$ bis $4,2 \text{ kg h}^{-1}$, mit einer Zunahme bei höheren Extrusionsdrehzahlen und sinkenden Düsentemperaturen. Die erreichbare Foliendicke wurde neben dem Massenstrom auch von der Walzenumdrehungszeit t_{Walze} bestimmt, die gemeinsam das Reckverhältnis RV (vgl. Kapitel 2) bestimmten.

5.1.1. Dicke d und Breite b der Folie

Neben der Walzenumdrehungszeit entscheidet die Breite der Folie über die Gesamtproduktionsgeschwindigkeit. Da ein möglichst großflächiger Prozess entwickelt werden sollte, stand eine effiziente Ausnutzung der Walzenbreite im Fokus. Die Dicke der Folie entschied über den notwendigen Materialbedarf und ihre Flexibilität (Abbildung 5.2). Dabei zeigten sich mehrere Effekte: Sowohl durch den Transport auf der Strukturierungswalze als auch durch das Einschnüren nach Austritt aus der Düse („Neck-In“, vgl. Abbildung 2.1) wurden

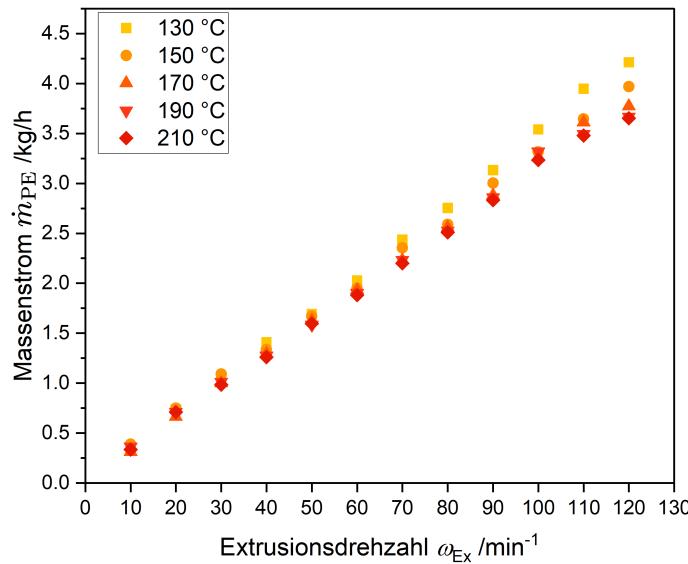


Abbildung 5.1.: Massenfluss PE \dot{m}_{PE} über Extrusionsdrehzahl ω_{Ex} . Die möglichen Massenströme lagen zwischen $0,31 \text{ kg h}^{-1}$ bis $4,2 \text{ kg h}^{-1}$. Mit steigender Düsen-temperatur sank bei gleicher Extrusionsdrehzahl ω_{Ex} die Fördermenge aufgrund der abnehmenden Dichte ρ_{PE} .

die Folien verstreckt, was zu Breiten kleiner als die Schlitzbreite führte. Bei geringem Materialauftrag oder kurzen Umdrehungszeiten der Walze konnte keine Folienbreite bestimmt werden, da die Folie nicht auf einer gleichmäßigen Breite hergestellt wurde. Stattdessen entstand ein zentraler Streifen mit hakenähnlichen Randstrukturen (siehe Abbildung 5.4 b). Mit weiter sinkenden Umdrehungszeiten, also steigender Walzengeschwindigkeit, wurden diese Effekte verstärkt, bis das Material nur noch in einzelnen, isolierten Streifen oder dünnen Fäden produziert wurde. (Fehlende Messpunkte in Abbildung 5.2)

Bei sehr großem Materialauftrag, in Kombination mit hohen Walzendrehzeiten, kam es zum Aufhäufen von Material, wodurch Folienbreiten größer die Schlitzbreite entstanden (Maximum 207 mm). Je nach Parameterkombination konnten Folien mit Dicken zwischen $52 \mu\text{m}$ und $6800 \mu\text{m}$ hergestellt werden. Bei geringen Dicken $\leq 200 \mu\text{m}$ kam es nicht zur vollständigen Strukturierung der Oberfläche, sondern nur zur Abformung in kleineren Feldern. Wenn die Folie zu dick war ($\geq 1 \text{ mm}$), war aufgrund der höheren Steifigkeit eine Anpassung an die oftmals gekrümmten zu beschichtenden Oberflächen erschwert. In Rücksprache mit den Projektpartnern wurde die Dicke von 1 mm als Maximaldicke der Folie festgelegt (Maximaldicken-Kriterium d_{max}).

5.1.2. Neck-In

Beim Austritt der Schmelze aus der Düse (Breite 200 mm) kommt es durch Kohäsion zum Einschnüren der Schmelze („Neck-In“ (vgl. Abbildung 2.1)). Hierbei verkleinert sich die

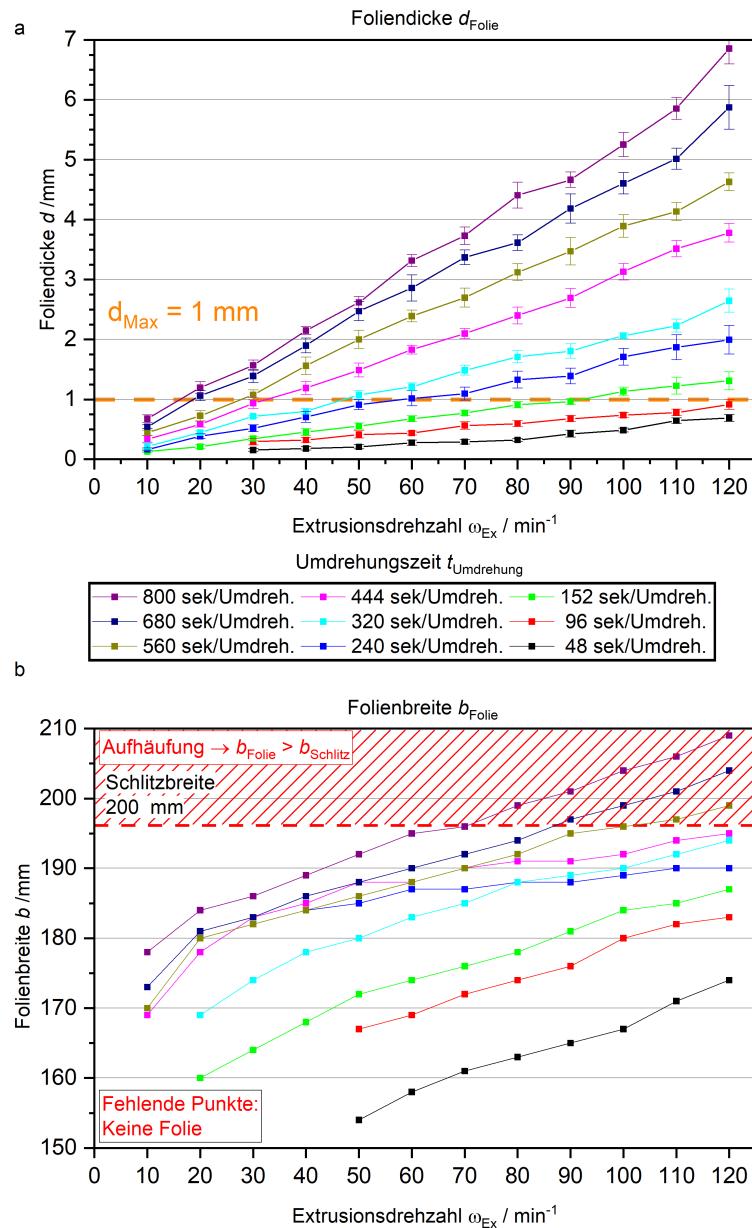


Abbildung 5.2.: Dicke und Breite der produzierten Folie bei Variation der Extrusionsdrehzahl ω_{Ex} und Walzenumdrehungszeit $t_{\text{Umdrehung}}$ a) Dicke der Folie d_{Folie} . Bei Erhöhung der Extrusionsdrehzahl ω_{Ex} Zunahme der Foliendicke, bis hin zur Entstehung plattenähnlicher Extrudate, mit einem Maximum von $(6880 \pm 80) \mu\text{m}$. Bei geringen Extrusionsdrehzahlen (10 min^{-1} bis 30 min^{-1}) entstand kein flächiges Band, sondern einzelne isolierte Streifen bzw. dünne Fäden (Durchmesser ca. $0,5 \text{ mm}$). b) Breite der Folie b_{Folie} . Bei kurzen Umdrehungszeiten entstand keine vollständige Folie, es konnte keine Breite bestimmt werden. Bei Kombinationen aus sehr hohen Extrusionsdrehzahlen mit hohen Umdrehungszeiten der Walze kam es zum Aufhäufen des Materials in der Extrusionszone und Folienbreiten größer als die Düsenbreite (200 mm).

Breite der Schmelze bei gleichzeitiger Verdickung der Ränder (Abbildung 5.3). Für eine mög-

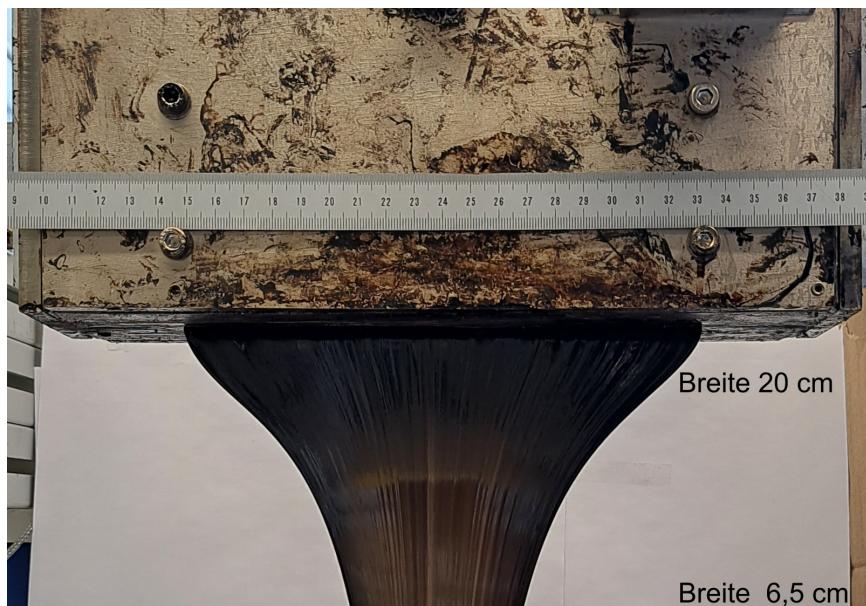


Abbildung 5.3.: Ansicht Schmelze unterhalb der Düse: Deutlich das Einschnürungsverhalten des Polymers, hier beispielsweise auf ca. 33 % der Austrittsbreite bei 10 cm Abstand (18,5 cm auf 6 cm). Dieser Effekt wird mit höheren Temperaturen und damit niedrigerer Viskosität stärker.

lichst hohe Flächenbelegung wurde deshalb mit geringen Walzen-Düsen-Abständen um 3 cm produziert. Noch kleinere Abstände waren wegen fehlender Eingriffsmöglichkeiten nicht praktikabel.

5.1.3. Auftretende Fehler

Bei der Variation der Parameter wurden Fehler in der Folienherstellung beobachtet, die den betroffenen Parametersatz von der Anwendung ausschlossen (Abbildung 5.4). Bei zu kurzen Verweilzeiten oder nicht ausreichender Dicke kam es nicht zur Abformung, es wurde eine glatte Folienoberfläche erzeugt, teilweise war die hergestellte Folie, abhängig von der Dicke, transluzent (Abbildung 5.4a). Wenn die Walzendrehgeschwindigkeit zu schnell (alle Parametersätze mit Walzendrehzeiten = 48 s) im Verhältnis zur Extrusion war, kam es zum ungleichmäßigen Abzug. Dieser zeigte sich durch die Ausbildung von Wellen oder hakenähnlichen Strukturen am Folienrand (Abbildung 5.4 b, c).

Bei größeren Foliedicken reichte die verfügbare Kühlzeit bzw. -leistung des Aufbaus nicht für eine ausreichende Abkühlung, sodass der Thermoplast bei der Entformung von der Walze noch verformbar war. Hierbei kam zur Zerstörung der Strukturen, beispielsweise durch Umknicken oder Langziehen der Säulen. Diese Schäden waren als weiße Verfärbung der Folienoberfläche erkennbar (Abbildung 5.4 d).

Eine Begrenzung der Produktionsgeschwindigkeit ergab sich durch die Notwendigkeit einer Silikonschutzschicht. Die notwendige Aushärtungszeit des Silikons kann nicht belie-

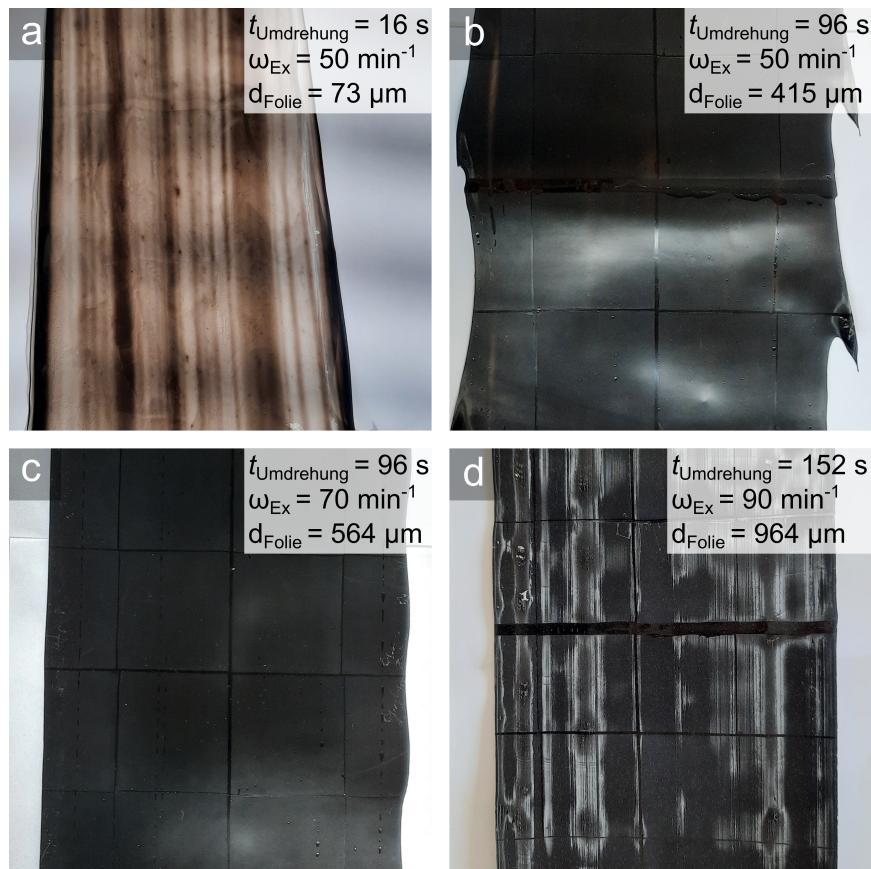


Abbildung 5.4.: Auswahl beobachteter Fehler bei der Folienproduktion. a) Zu kurze Verweilzeit auf Walze für Abformung, extrem dünn, nicht strukturiert (30 µm) b) Nicht ausreichende Extrusionsmenge führt zu ungleichmäßigen Abzug am Folienrand durch die Walze. Bildung von hakenähnlichen Strukturen c) Wellige Ränder durch ungleichmäßigen Abzug d) Zerstörte Oberflächenstruktur beim Abzug vor vollständiger Abkühlung, sichtbar als weiße Fehlstellen. Mögliche Schäden waren langgezogene oder umgeknickte Säulen, die entstanden, wenn Zugkräfte auf den noch verformbaren Thermoplasten einwirkten.

big verkürzt werden, wodurch sich eine Maximalgeschwindigkeit der Produktion ergibt (Zeitbedarf 10 min bei Ofenlänge 4 m $\rightarrow v_{\text{Prod.,Max}} = 0,4 \text{ m min}^{-1}$).

Es wurde P2.5H5-Folie bei verschiedenen Parameterkombinationen hergestellt und nach den oben vorgestellten geometrischen Kriterien beurteilt. Es ergaben sich eine mehrere Parametersätze, die alle Kriterien erfüllten. Die Bewertungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Bei der Produktion von P25H50 wurde für die Optimierung der Produktionsparameter auf diese Ergebnisse zurückgegriffen.

Dabei fallen einige Parameter im Hinblick auf eine Anwendung in der Großproduktion weg, die zwar verwendbare Folie erzeugten, aber in so geringer Geschwindigkeit, dass eine sinnvolle Verwendung in der Produktion nicht in Betracht kam (Beispiel: Extrusionsdrehzahl $\omega_{\text{Ex}} 10 \text{ min}^{-1}$, Walzenumdrehungszeit 800 s benötigt 22 min für 1 m Folie).

Tabelle 5.1.: Bewertung der Parametersätze bei Folienproduktion von P2.5H5: **k.F.** Keine Folie. **Inho.** Inhomogene Foliendicke, teilweise mit Löchern oder Wülsten. **Flecken:** Beschädigungen auf der Folie (vgl. Abbildung 5.4). $> d_{\max}$: Foliendicke ist größer 1 mm

	Walzendrehzeit s/Umdrehung								
	48	96	152	240	320	444	560	680	800
Ex.drehz. min^{-1}	10	k.F.	k.F.	k.F.	Flecken	Inho.	Geeignet	Geeignet	Geeignet
	20	k.F.	k.F.	Inho.	Flecken	Geeignet	Geeignet	Geeignet	$> d_{\max}$
	30	Inho.	Inho.	Inho.	Geeignet	Geeignet	Geeignet	$> d_{\max}$	$> d_{\max}$
	40	Inho.	Geeignet	Geeignet	Geeignet	Geeignet	$> d_{\max}$	$> d_{\max}$	$> d_{\max}$
	50	Inho.	Geeignet	Geeignet	Geeignet	$> d_{\max}$	$> d_{\max}$	$> d_{\max}$	$> d_{\max}$
	60	Inho.	Geeignet	Geeignet	Geeignet	$> d_{\max}$	$> d_{\max}$	$> d_{\max}$	$> d_{\max}$
	70	Inho.	Geeignet	Flecken	$> d_{\max}$				
	80	Inho.	Geeignet	Flecken	$> d_{\max}$				
	90	Inho.	Flecken	Flecken	$> d_{\max}$				
	100	Inho.	Flecken	$> d_{\max}$					
	110	Inho.	Flecken	$> d_{\max}$					
	120	Inho.	Flecken	$> d_{\max}$					

5.2. Parameterstudie

Zur Evaluierung der Produktionsparameter wurde Folie unter Variation der Parameter hergestellt und untersucht. Dabei wurden der Einfluss der Parameter sowohl auf die P2.5H5 als auch auf die größere P25H50 Struktur quantifiziert. Die zu untersuchenden Prozessparameter waren:

- Düsentemperatur: Eingestellte Temperatur der Breitschlitzdüse
- Vorheizungstemperatur: Temperatur des Heizstrahlers unmittelbar vor der Extrusionszone
- Differenzdruck: Druckunterschied zwischen dem Walzeninneren und der Atmosphäre.

Für diese Untersuchungen wurde jeweils nur ein Parameter variiert. Für die beiden Strukturen wurden folgende Parametersätze („Standardparameter“) verwendet (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2.: Standardparameter der Folienproduktion

Struktur	Eingangstemperatur Extruder $T_{\text{Ex,Ein}}$	Ausgangstemperatur Extruder $T_{\text{Ex,Aus}}$	Düsentemperatur $T_{\text{Düse}}$	Vorheizungstemperatur T_{VH}
P2.5H5	90 °C	130 °C	210 °C	325 °C
P25H50	90 °C	130 °C	210 °C	325 °C
Struktur	Extrusionsdrehzahl ω_{Ex}	Walzenumumdrehungszeit $t_{\text{Umdrehung}}$	Differenzdruck ΔP	Foliendicke d_{Folie}
P2.5H5	40 min^{-1}	96 s	50 mbar	430 μm
P25H50	70 min^{-1}	152 s	50 mbar	850 μm

Als Maß für die Qualität der Abformung wurde die relative Füllhöhe h_{Fill} definiert. Sie beschreibt das Verhältnis von gemittelter gemessener Strukturhöhe zur entworfenen Strukturhöhe.

$$h_{\text{Fill}} = \frac{h_{\text{Ist}}}{h_{\text{Planung}}} [\%] \quad (5.1)$$

5.3. Düsentemperatur

Die eingestellte Temperatur der Düse $T_{\text{Düse}}$ bestimmt die Temperatur der Thermoplastschmelze zum Zeitpunkt der Applikation auf die Strukturwalze. Der Einfluss der Düsentemperatur auf die Folienproduktion zeigte sich in der Qualität der hergestellten Mikrostrukturen.

5.3.1. Relative Füllhöhe in Abhängigkeit von der Düsentemperatur

Zur Untersuchung wurde die Düsentemperatur in 20 K Schritten variiert, beginnend bei 130 °C, mit einem Maximum von 210 °C.

Bei der P2.5H5-Struktur kam es bei 130 °C zu einer unzureichenden Abformung der Säulen ($h_{\text{Fill}} = 31\%$). Mit steigenden Temperaturen verbesserte sich die Abformung (150 °C $h_{\text{Fill}} = 40\%$, 170 °C $h_{\text{Fill}} = 75\%$), um bei 190 °C mit $h_{\text{Fill}} = 97\%$ beinahe vollständig zu erfolgen. Eine weitere Erhöhung der Düsentemperatur auf 210 °C zeigte eine minimale Verbesserung der relativen Füllhöhe ($h_{\text{Fill}} = 103\%$). Die Überschreitung der relativen Füllhöhe h_{Fill} war möglicherweise auf Messfehler und Abweichungen der Masterstruktur vom ursprünglichen Design (bspw. Überpolymerisation beim DLW) zurückzuführen. Bei der Struktur gab es einen teilweise deutlichen Unterschied in der relativen Füllhöhe zwischen den Säulen in der Mitte und den Säulen am Rand des Kompartiments. Der genaue Grund für diesen Unterschied konnte nicht abschließend geklärt werden.

Bei der größeren Struktur P25H50 zeigte sich der Effekt der Düsentemperatur auf die Abformung noch deutlicher. Bei 130 °C war die Füllhöhe mit $h_{\text{Fill}} = 16\%$ gering, mit einem Anstieg auf $h_{\text{Fill}} = 35\%$ bei Erhöhung auf 190 °C. Ausschließlich bei vollem Wärmeeintrag wurde die Designhöhe mit $h_{\text{fill}} = 92\%$ annähernd erreicht. Die volle Abformung ($h_{\text{fill}} = 100\%$) war möglich, jedoch nur bei einer Foliendicke von 1,4 mm, somit größer als d_{max} . Die Proben zeigten ebenfalls einen Höhenunterschied zwischen mittigen und randständigen Säulen, wobei die Abweichung hier größer als bei P2.5H5 war. (Abbildung 5.5). Die Düsentemperatur beeinflusst die Oberflächentemperatur des Sleeves auf doppelte Weise: Zum einen trägt die Schmelze bei niedrigen Temperaturen weniger Wärme ein, wodurch sich die Walzenoberfläche weniger stark erwärmt. Aufgrund des kleinen Abstandes (30 mm) heizt die Wärmestrahlung der Düse den Sleeve auf. Somit ist bei geringerer Düsentemperatur die Erwärmung der Sleeveoberfläche geringer, was zu einer höheren Temperaturdifferenz im Vergleich zur Schmelzentemperatur führt. Daraus resultiert ein schnelleres Erkalten und eine geringere Füllhöhe, da das Prozesszeitfenster schneller verlassen wird. Für eine möglichst ausgeprägte Füllhöhe sind Oberflächentemperaturen oberhalb des Schmelzpunktes notwendig, da hierdurch der Thermoplast längere Zeit zur Füllung der Kavitäten hat (Abbildung 5.6).

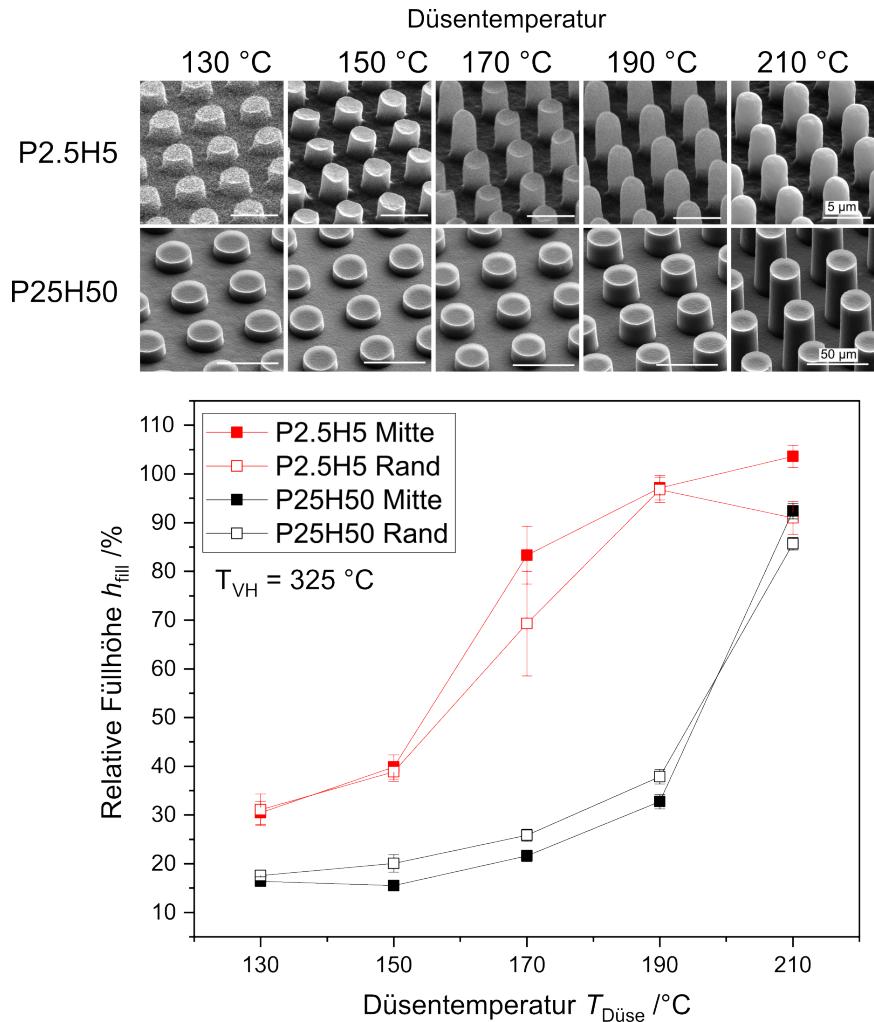


Abbildung 5.5.: Einfluss Düsentemperatur auf Abformung. Die Erhöhung der Düsentemperatur von 130 °C auf 210 °C steigerte die Füllhöhe bei beiden Strukturen deutlich (Abgebildet sind mittlere Säulen). Bei P2.5H5 von 31 % auf 97 %, bei der größeren P25H50-Struktur von $h_{\text{Fill}} = 17 \%$ auf $h_{\text{Fill}} = 89 \%$. Es ergab sich eine Diskrepanz zwischen mittigen Säulen zu den Säulen unmittelbar neben den Kompartimentwänden, wobei teilweise die mittleren und teilweise die wandnahen Säulen höher waren. Die maximale Abweichung betrug 16 %. Die Produktion erfolgte mit den Standardparametern (vgl. Abschnitt 5.2)

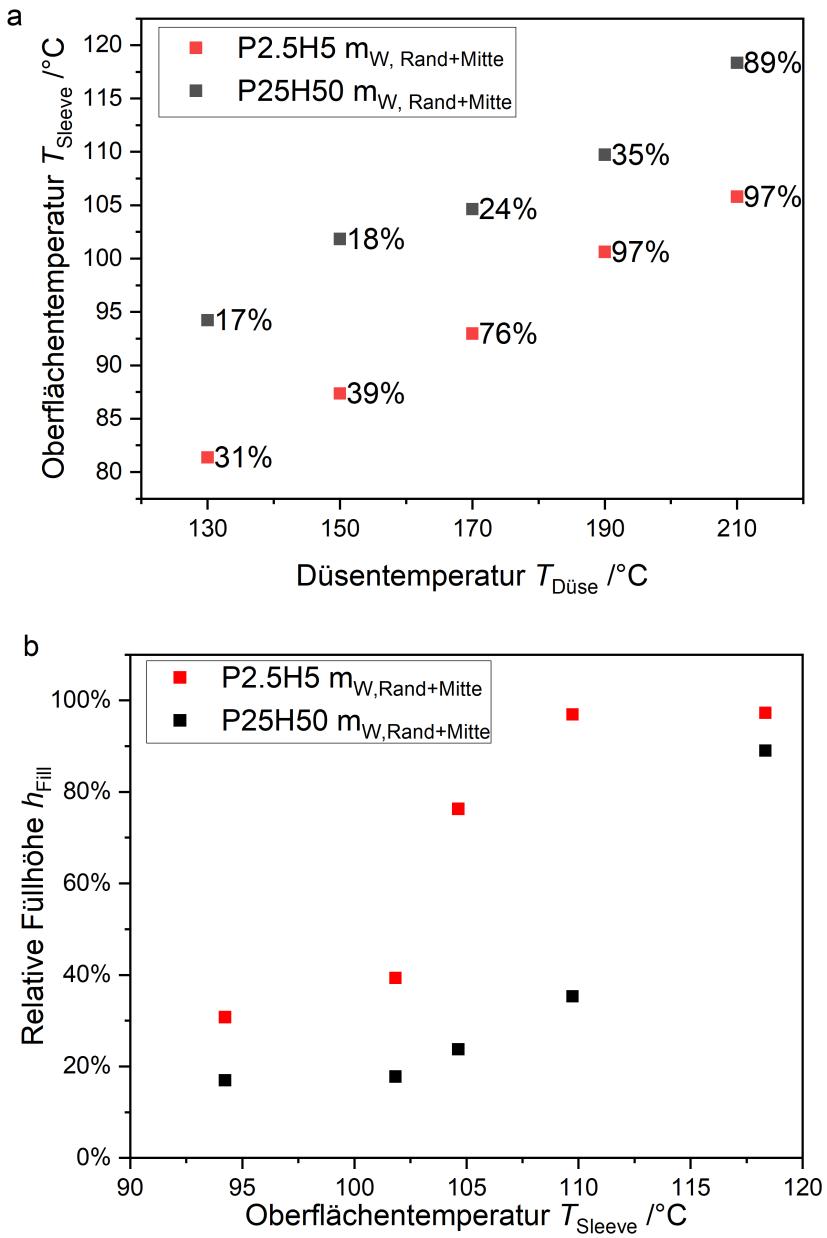


Abbildung 5.6.: Oberflächentemperatur Sleeve in Abhängigkeit zur Düsentemperatur. a) Mit steigender Düsentemperatur kommt es zur Erhöhung der Oberflächentemperatur, mit einem quasi-linearen Zusammenhang. b) Die erreichbaren Füllhöhen waren strukturabhängig: Bei der kleineren Struktur P2.5H5 kam es ab einer Oberflächentemperatur von 109 °C zu einer hohen relativen Füllhöhe ($h_{\text{fill}} = 97\%$), während bei P25H50 bei gleicher Sleevetemperatur nur ein Füllgrad von 35 % erreicht wurde. Für ein möglichst vollständige Abformung ($h_{\text{fill}} = 89\%$) von P25H50 waren Temperaturen deutlich oberhalb der Schmelztemperatur erforderlich ($T_{\text{Surf}} = 118\text{ }^{\circ}\text{C}$).

5.3.2. Fazit Düsentemperatur

Die für eine erfolgreiche Herstellung notwendigen Düsentemperaturen korrelierten mit der Strukturgröße: Während bei P2.5H5 190 °C für eine vollständige Abformung ausreichten, musste für eine möglichst vollständige Abformung von P25H50, ohne Überschreitung des Dickenkriteriums $d_{\text{Folie},\text{max}}$, eine Düsentemperatur von $T_{\text{Düse}} = 210$ °C eingestellt werden. Durch die Erhöhung der Düsentemperatur $T_{\text{Düse}}$ konnte bei P2.5H5 die relative Füllhöhe um 66 %, bei P25H50 um 76 % gesteigert werden. Die Düsentemperaturen, und somit Folientemperaturen, können trotz Qualitätssteigerung der Folie nicht beliebig erhöht werden, da sie mit der anschließend notwendigen Abkühlung innerhalb einer halben Umdrehung der Walze abgestimmt werden müssen, weil es bei einer zu warmen Entformung zur Zerstörung der Struktur kommen kann (vgl. Abbildung 5.4).

5.4. Vorheizung

Im folgenden Abschnitt wird die Verwendung einer Vorheizung und deren Einfluss auf die hergestellte Folie erläutert, indem unter Standardparametern (siehe Tabelle 5.2) die Vorheizungstemperatur in 75 K-Schritten erhöht wurde. (Ohne Vorheizung, anschließend 100 °C, 175 °C, 250 °C und 325 °C)

Durch die Vorheizung mit einem elektrischen Heizstrahler ($P_{\text{el}} = 600$ W) wurde die Oberflächentemperatur des Sleeves unmittelbar vor der Extrusionszone gesteigert, ein „Abschrecken“ der Schmelze auf dem deutlich kühleren Sleeve wurde verhindert und das Prozesszeitfenster verlängert (Abbildung 5.7). Gleichzeitig erfolgte eine Erwärmung der Schmelze zwischen Düsenunterkante und Sleeve, wodurch das Abkühlen der Schmelze nach Verlassen der Düse verlangsamt wurde. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde nach einer Wartezeit von 10 min das Herstellen von Folie durchgeführt.

5.4.1. Ergebnisse der Variation der Vorheizungstemperatur

Durch die Variation der Vorheizungstemperatur ergaben sich große Unterschiede in der Qualität der Strukturabformung.

Bei der kleineren P2.5H5 Struktur kam es ohne Vorheizung zu einer unzureichenden Abformung der Säulen, (Füllhöhe $h_{\text{fill}} = 21\%$). Mit steigender Vorheizungstemperatur erhöhte sich die Füllhöhe (100 °C $h_{\text{fill}} = 23\%$, 175 °C $h_{\text{fill}} = 32\%$). Ab 250 °C wurde eine fast vollständige Abformung erreicht $h_{\text{fill}} = 96\%$, die sich bei weiterer Erhöhung der Vorheizungstemperatur nur noch minimal verbesserte (325 °C $h_{\text{fill}} = 103\%$) (Abbildung 5.8). Bei allen Temperaturen entstanden Höhenunterschiede zwischen Rand und Mitte der Kompartimente. Diese betrugen bis zu 13 %, wobei teilweise die Rand-, teilweise die Mittelsäulen höher waren. Eine Erklärung hierfür konnte bisher nicht gefunden werden.

Eine Zunahme der Füllhöhe mit steigenden Temperaturen zeigte sich auch bei P25H50. Bei dieser Struktur war die Abformung ohne Vorheizung auffällig anders, da sich keine Säulen bildeten, sondern es zur Dellenbildung auf der Folie kam. Weiter war der Unterschied zwischen Rand und Mitte besonders auffällig, da es am Rand zur Bildung von Säulenansätzen kam. Mit zunehmender Vorheizungstemperatur ($T_{\text{VH}} = 100$ °C) kam es zur Säulenbildung ($h_{\text{fill}} = 15\%$), die sich mit steigender Temperatur verstärkte, um bei 325 °C

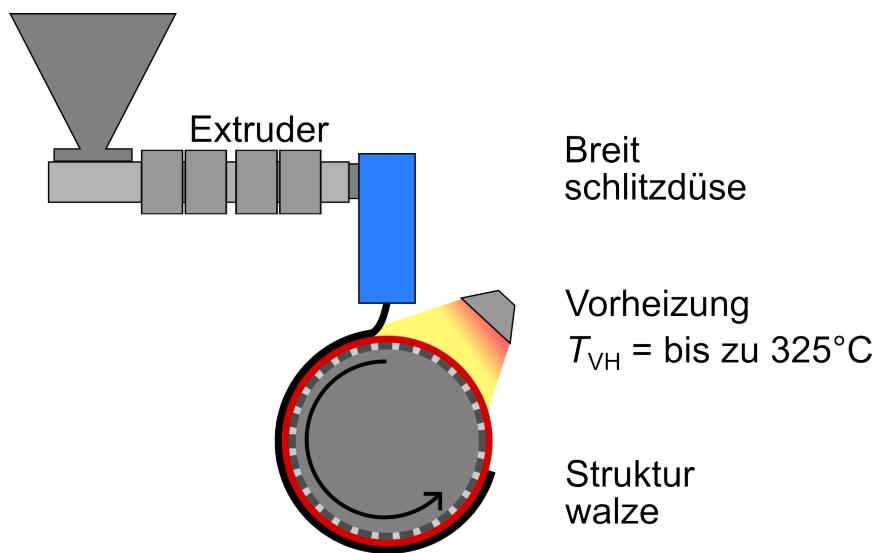


Abbildung 5.7.: Vorheizung Extrusionszone: Mithilfe eines Heizstrahlers ($P_{el} = 600 \text{ W}$) wurde die Strukturwalze unmittelbar vor der Extrusionszone vorgewärmt. Dadurch sank die Temperaturdifferenz zwischen Sleeve und Schmelze und ein Abschrecken der Schmelze beim Kontakt wurde verhindert. Die Abkühlung der Schmelze wurde verlangsamt, da zwischen Düsenunterkante und Walze zusätzliche Wärme zugeführt wurde. Somit verlängerte sich das Prozesszeitfenster t_{Prozess} .

ihr Maximum ($h_{\text{fill}} = 97\%$) zu erreichen. Auch hier zeigte sich ein deutlicher Unterschied der Füllhöhe (bis zu 16 %) zwischen Rand und Mitte, wobei auch hier teilweise die Rand-, teilweise die Mittelsäulen höher waren.

Der Effekt der Vorheizung auf die Abformung von P25H50 war daran erkennbar, dass bei $T_{\text{VH}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ die Sleevetemperatur zwar nur 5K unterhalb der Schmelztemperatur des PEs lag, aber dennoch nur Säulenansätze entstanden ($h_{\text{fill}} = 23\%$). Erst wenn die Schmelztemperatur durch Erhöhung der Vorheizungstemperatur überschritten wurde, kam es zur vollständigen Abformung ($h_{\text{fill}} = 92\%$). Bei der P2.5H5-Struktur war dieser Einfluss weniger stark ausgeprägt, da dort kleinere Volumina zu füllen waren. Dennoch musste auch bei dieser kleineren Struktur für eine vollständige Füllhöhe ($h_{\text{fill}} = 97\%$) die Sleevetemperatur im Bereich von 10 K um die Schmelztemperatur des Thermoplasten liegen (Abbildung 5.9). Die Vorheizung erwärmte nicht nur den Sleeve, sondern zusätzlich die austretende Schmelze. Ihre Abkühlung durch Wärmeleitung und -strahlung beim Transport durch die Luft wurde verlangsamt und damit das Prozesszeitfenster verlängert. Eine exakte Quantifizierung konnte aufgrund des komplexen Zusammenspiels aus Geometrie, Massenstrom und Abständen bisher nicht durchgeführt werden.

Ohne Vorheizung kam es bei P25H50 nicht zu einer Abformung von Säulen. Stattdessen entstanden an den Positionen der Säulen Dellen in der Folie. Dabei zeigte sich ein Gradient von den Rändern der Kompartimente hin zur Mitte: Die Säulenreihe unmittelbar neben der Wand war noch im Ansatz vorhanden, während die Dellen mit zunehmendem Abstand zur Wand anscheinend tiefer wurden. Aufgrund der Probengeometrie war eine genaue

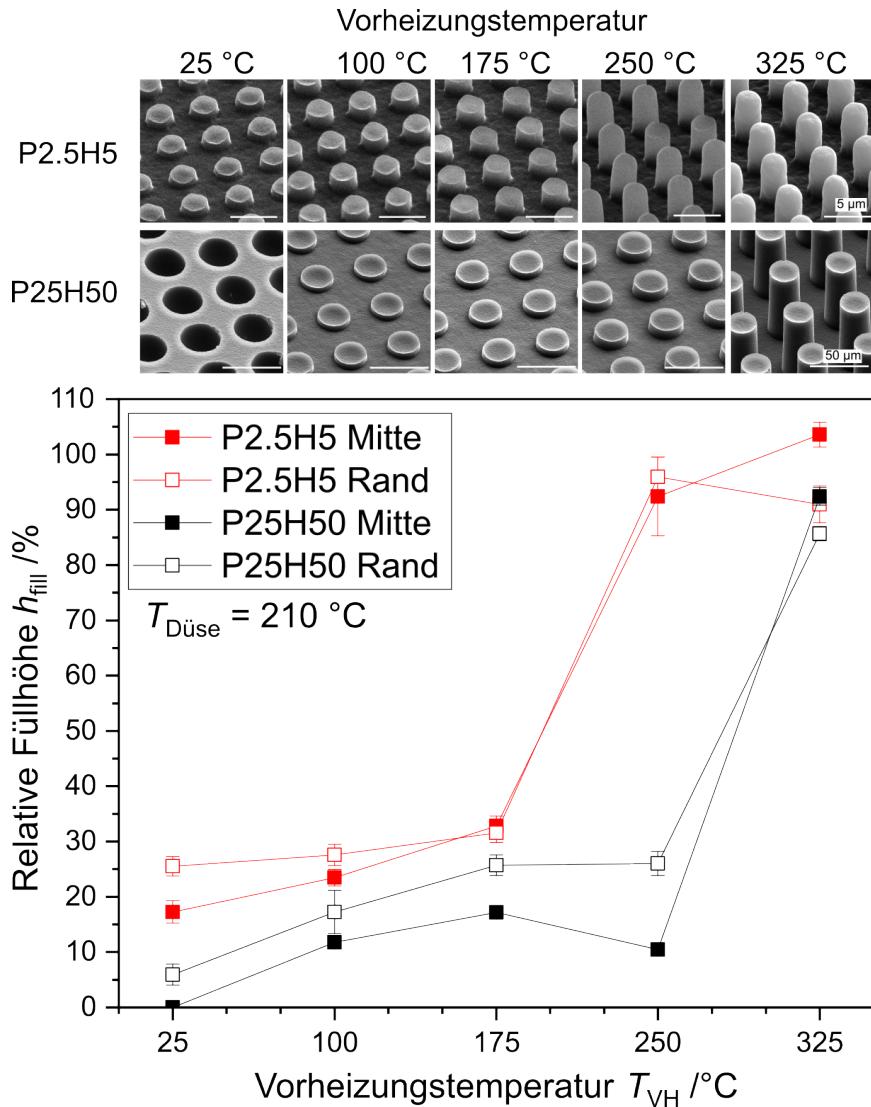


Abbildung 5.8.: Einfluss Vorheizungstemperatur auf die relative Füllhöhe. Die erreichte relative Füllhöhe zeigte eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Je höher die Temperatur, desto besser war die erreichte Abformung. Bei der kleineren P2.5H5 steigerte sich die relative Füllhöhe von im Mittel 21 % bei Raumtemperatur auf 97 % bei 325 °C. Bei P25H50 war die Steigerung bei Erhöhung der Temperatur noch größer, von 0 % (Dellen auf der Folie) auf 89 %. Wie bei den anderen Proben kam es auch hier zur einem Höhenunterschied zwischen mittleren und äußeren Säulen. Die Produktion erfolgte mit den Standardparametern (vgl. Abschnitt 5.2)

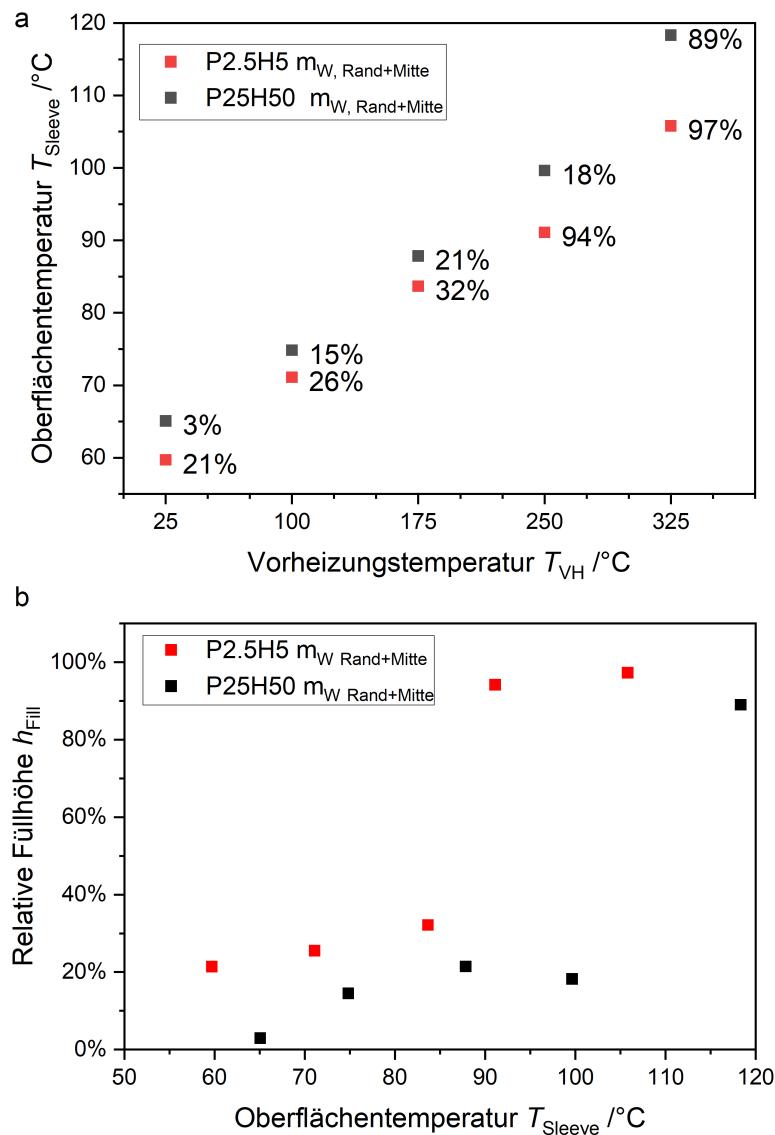


Abbildung 5.9.: Einfluss Vorheizungstemperatur auf Sleevetemperatur und relative Füllhöhe. a) Die Oberflächentemperatur des Sleeve stieg linear mit der Vorheizungstemperatur an. Bei ausgeschalteter Vorheizung betrug die Sleevetemperatur durch die Nähe zur Düse zwischen 60 °C bei P2.5H5 und 65 °C bei P25H50. Dieser Temperaturunterschied ergab sich aufgrund der längeren Walzenumdrehungszeit bei P25H50. Die maximal erreichte Oberflächentemperatur betrug 117 °C. b) Die relative Füllhöhe zeigte eine Struktur- und Temperaturabhängigkeit. Für P25H50 musste für den maximal erreichbaren Füllgrad die Oberflächentemperatur oberhalb des Schmelzpunktes liegen (117 °C). Bei P2.5H5 war eine Oberflächentemperatur von 90 °C ausreichend für eine Füllhöhe von 94 %. Eine weitere Steigerung der Vorheizungstemperatur auf 325 °C führte zu einer minimalen zusätzlichen Erhöhung auf $h_{Fill} = 97 \%$.

Vermessung im REM nicht möglich. Ein genauer Entstehungsmechanismus dieser Dellen konnte nicht ermittelt werden. Möglicherweise kam es beim Bedecken der Kavitäten zur Erwärmung und damit Ausdehnung der eingeschlossenen Luft. Vermutlich bilden sich dadurch Dellen in der Folie. Bei längerem Prozesszeitfenster aufgrund höherer Vorheizungstemperaturen könnten sich die Dellen durch Abfluss des Gases per Diffusion in den Sleeve und Vordringen des Thermoplasten in die Kavität zurückbilden.

Bei der Probe mit $T_{VH} = 100^\circ\text{C}$ wurden alle Säulen abgeformt, wenngleich auch hier ein Höhengradient vom Rand zur Mitte entstand (Abbildung 5.10).

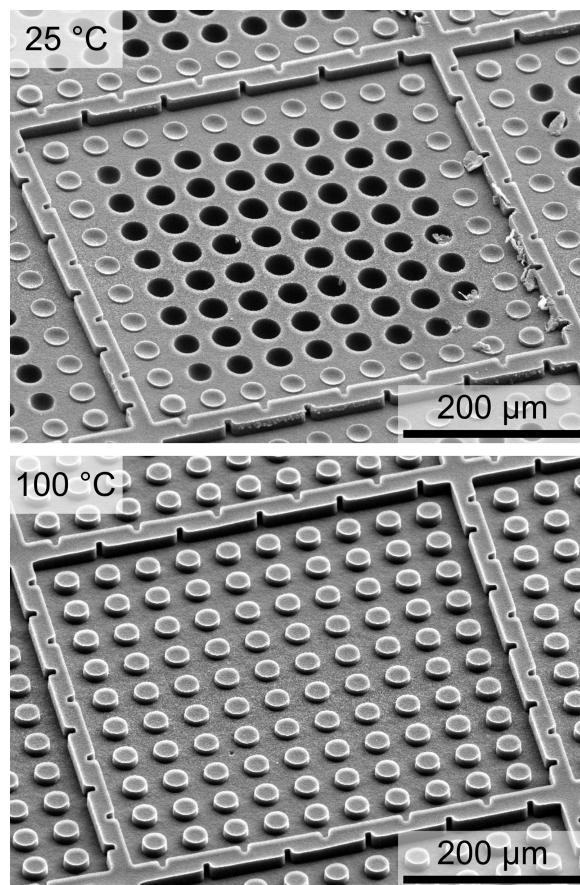


Abbildung 5.10.: REM-Aufnahmen ganzer Kompartimente von P25H50. Oben: ohne Vorheizung. Unmittelbar neben der Wand kam es rundum zur Abformung von Säulenansätzen, am höchsten waren die Ecksäulen. Ab der zweiten Reihe zur Mitte kam es zur Bildung von Dellen, deren Tiefe scheinbar zur Mitte zunahm. Eine genaue Vermessung aufgrund der Probengeometrie nicht möglich. Die geometrische Anordnung der Dellen entsprach der Anordnung der Säulen im Design. Unten $T_{VH} = 100^\circ\text{C}$: Es zeigte sich der ebenfalls ein Gradient der Säulenhöhe zur Kompartimentmitte, mit den höchsten Säulen in den Ecken und einer Höhenabnahme zur Mitte. Die Produktion erfolgte mit den jeweiligen Standardparametern (vgl. Abschnitt 5.2).

Für die Entstehung dieses Gradienten gibt es noch keine abschließende Erklärung. Eine mögliche Erklärung liegt im verstärkten Wärmeeintrag durch die Schmelze der Wände. Durch die zusätzliche Wärme ist in diesem Bereich das Prozesszeitfenster länger als mit größerem Abstand zur Wand. Dadurch lässt sich auch die nochmals bessere Abformung der Ecksäulen erklären, da diese die zusätzliche Wärme von zwei Seiten erhalten. Ein weitere mögliche Erklärung liegt in der Verdrängung des eingeschlossenen Gases. Durch das durchgängige Netz an Kompartimentwänden kann die Luft beim Kontakt mit der Schmelze entgegen und quer zur Produktionsrichtung abfließen. Die Schmelze kann die Luft verdrängen, diese muss nicht ausschließlich durch Diffusion in den Sleeve entweichen. Hierdurch entstehen lokale Gradienten der Gaskonzentration im Sleeve: Im Bereich der Wände ist die Sättigung im Sleeve niedriger als im Inneren des Kompartiments. Dadurch ist die Diffusion gehemmt, wodurch in gleicher Zeit weniger eingeschlossenes Gas aus den Kavitäten abfließen kann. Das könnte die geringere Füllhöhen dieser Säulen erklären.

5.4.2. Fazit Vorheizung

Die Vorheizungstemperatur hatte deutlichen Einfluss auf die Replikation der Säulenstrukturen. Die Vorheizung verhinderte ein Abschrecken der Schmelze und verlangsamte das Auskühlen zwischen Düsenausgang und Sleeve. Durch eine Erhöhung der Vorheizungstemperatur T_{VH} von Raumtemperatur auf 325 °C konnte die relative Füllhöhe bei der kleineren Struktur P2.5H5 um 70 %, bei der größeren P25H50 um 92 % gesteigert werden.

Der Entstehungsmechanismus des beobachteten, abnehmenden Gradienten der Säulenhöhe zur Mitte des Kompartiments konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. Möglicherweise sind die Säulen an den Rändern des Kompartiments aufgrund einer Verlängerung des Prozesszeitfensters durch zusätzlichen Wärmeeintrag und oder verbesserte Diffusion durch lokale Gas-Konzentrationsunterschiede im Sleeve besser abgeformt.

5.5. Differenzdruck

5.5.1. Einfluss Differenzdruck auf die Füllhöhe

Im folgenden Abschnitt wird der Einflusses des Differenzdrucks auf die Füllhöhe der Säulenstrukturen erläutert. Dafür wurde der Differenzdruck während der Produktion mit Standardparametern (vgl. Tabelle 5.2) in 100 mbar-Schritten variiert. Mit zunehmendem Walzeninnendruck zeigte sich bei beiden Strukturen eine abnehmende Säulenhöhe. Dabei ist der Einfluss des Differenzdrucks bei der größeren Struktur deutlich sichtbarer. Bei atmosphärischem Druck sind nur Säulenansätze vorhanden, während es bei vollem Differenzdruck zu einer annähernd vollständigen Abformung der Säulen kommt. Um den Einfluss des Drucks zu quantifizieren, wurde die Füllhöhe bestimmt. Es zeigte sich bei den Säulenstrukturen ein unterschiedlicher Einfluss: Bei den kleinen P2.5H5 Strukturen führt die Erhöhung des Differenzdrucks zu einer Verbesserung der Abformung um 13 Prozent (Atmosphärisch: relative Füllhöhe 89 %, Walzeninnendruck 50 mbar 102 %). Bei der größeren Struktur P25H50 zeigte sich der Effekt deutlich stärker. Während bei voller Druckdifferenz von $\Delta p = 950$ mbar (bei Einhaltung von d_{max}), eine Füllhöhe von 92 %

erreicht werden konnte, wurde bei atmosphärischem Druck eine relative Füllhöhe von nur 34 % erreicht. (Abbildung 5.11).

Das Eindringen der Schmelze auch ohne Differenzdruck lässt sich über den inhärenten Kapillardruck erklären. Der Kapillardruck der Schmelze in der zylindrischen Kavität berechnet sich über die Oberflächenspannung (Gleichung 5.2):

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \cos \theta_{PE, Silikon} \quad (5.2)$$

Der Kontaktwinkel $\cos \theta_{PE, Silikon}$ beträgt 60,2°.

Die thermische Abhängigkeit der Oberflächenspannung kann dabei mithilfe einer empirischen Formel[127] approximiert werden (Gleichung 5.3):

$$\begin{aligned} \sigma_{PE} &= \sigma_0 - \alpha \cdot T \\ \sigma_{PE} &= 31,463 \frac{\text{mN}}{\text{m}} - 0,032 \frac{\text{mN}}{\text{m} \cdot \text{C}} \cdot T \end{aligned} \quad (5.3)$$

Bei gegebener Geometrie ergibt sich für die beiden Strukturen jeweils folgender Kapillardruck bei 210 °C:

$$\begin{aligned} p_{\text{Kapillar, P2.5H5}} &= 205 \text{ mbar} \\ p_{\text{Kapillar, P25H50}} &= 20,5 \text{ mbar} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Beim Kontakt mit dem kälteren Sleeve sinkt die Temperatur der Schmelze. Da die Oberflächenspannung der Schmelze bei sinkender Temperatur ansteigt, steigt der wirksame Kapillardruck und das Eindringen in die Kavität sollte verbessert werden. Gleichzeitig steigt jedoch die Viskosität der Schmelze, wodurch ein Vordringen der Schmelze in die Kavitäten behindert wird. Da die Abkühlrate des Thermoplasten auf beiden Strukturen vergleichbar ist, lässt sich die bessere Abformung der kleineren Strukturen bei gleicher Zeit durch das geringere, zu füllende Absolutvolumen erklären.

5.5.2. Größere Strukturen im Millimeterbereich

Um die Anwendbarkeit des Verfahrens mit funktionellen Strukturen im Millimeter-Bereich zu untersuchen, erfolgte die Herstellung von hexagonal angeordneten Säulenarrays, die von den Dimensionen und der Dichte der Säulenstrukturen mehr den Trichomen der *Salvinia molesta*-Blätter glichen (vgl. Abbildung 4.3). Bei der Herstellung im kontinuierlichen Prozess kam es nicht zur vollständigen Abformung der Säulen, die Füllung erfolgte nur maximal bis 5 % der vorgesehenen Höhe. Zur Verlängerung des Prozesszeitfensters wurde die Wahlzendrehzeit t_{Walze} auf 1600 s verdoppelt. Hierdurch sollte eine längere Verweilzeit vor dem Erreichen der Kühlzone und Erhöhung der Thermoplastmenge durch langsame Abtransport erreicht werden (Abbildung 5.12). Trotz dieser Maßnahmen konnte die Füllhöhe nicht verbessert werden. Eine mögliche Erklärung für die Nicht-Abformbarkeit lag im deutlich höheren Strukturvolumen, erkennbar am Vergleich der Säulenvolumina (Gleichung 5.5):

$$r_{\text{Volumen}} = \frac{V_{\text{P500H1000}}}{V_{\text{P2.5H5, Pillar}}} = \frac{1,96 \cdot 10^8 \mu\text{m}^3}{24,54 \mu\text{m}^3} = 8 \cdot 10^6 \quad (5.5)$$

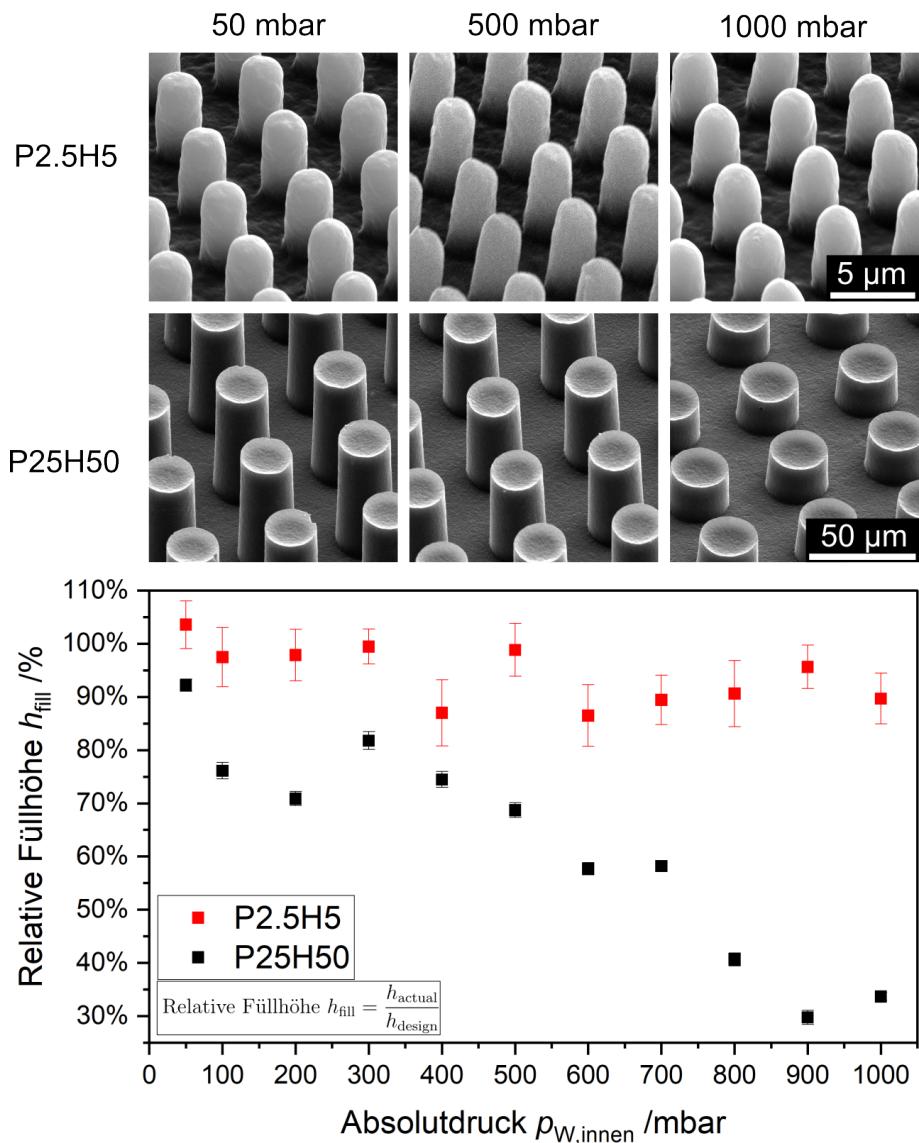


Abbildung 5.11.: Füllhöhenverhältnis h_{Fill} über dem Innendruck der Strukturwalze $p_{W,\text{innen}}$. Bei beiden Strukturen wurde die beste Qualität bei maximalem Druckunterschied erreicht. Mit abnehmendem Differenzdruck sank die Füllhöhe. Bei P25H50 zeigte sich der Einfluss deutlicher: Bei atmosphärischem Druck wurde eine Füllhöhe von 34 % erreicht, während es mit dem niedrigsten erreichbaren Innendruck ($p = 50\text{mbar}$) 92 % waren. Im Vergleich hierzu war bei P2.5H5 bei atmosphärischer Abformung die erreichte relative Füllhöhe 89 %, die sich bei einem Walzeninnendruck von 50 mbar auf 103 % steigerte. Die bessere Abformung ohne Differenzdruckunterstützung bei kleineren Strukturen lässt sich auf den Kapillardruck der Strukturen zurückführen. Die erreichte Füllhöhe über 100 % resultiert aus der Messmethodik und möglicherweise aufgrund im Vergleich zum Design vergrößerter Säulen durch Veränderung in vorangegangenen Prozessschritten (bspw. Überpolymerisation bei DLW).

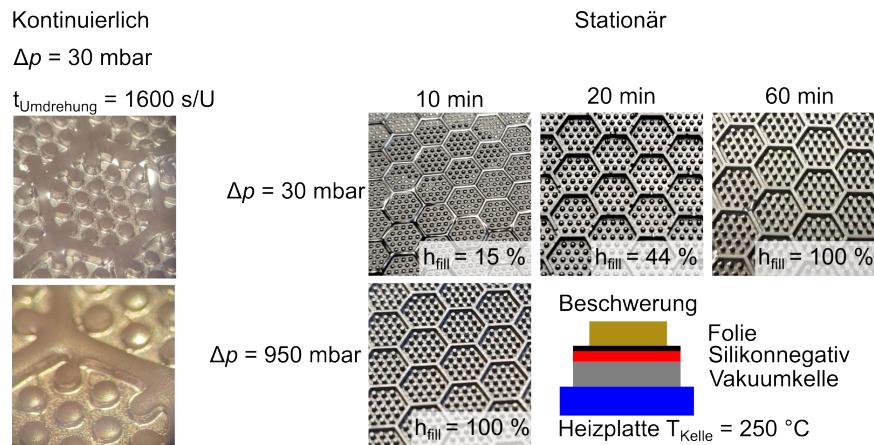


Abbildung 5.12.: Kontinuierliche Herstellung: Keine vollständige Abformung der Säulen, auch bei deutlicher Verlängerung des Prozesszeitfensters durch Verdopplung der Walzendrehzeit. Stationäre Herstellung: Folienoberfläche P1000 mit und ohne Differenzdruckunterstützung. Bei der Herstellung auf der Heizplatte zeigte sich der deutliche Einfluss des Differenzdrucks. Mit Unterstützung kam es nach 10 min zu vollständigen Abformung der Säulen. Nach der gleichen Zeit waren ohne Differenzdruck-Unterstützung nur Ansätze abgeformt. Eine vollständige Abformung wurde erst nach 60 min erreicht. Diese Abformung war nur durch den permanenten Wärmeeintrag auf der Heizplatte möglich.

Somit war bei der Abformung der Säulen der P500H1000-Struktur die Verdrängung des $8 \cdot 10^6$ -fachen Gasvolumen erforderlich. Um die grundsätzliche Herstellbarkeit und die notwendige Zeit abzuschätzen, wurden die Abformungen mit Differenzdruckunterstützung mit einer feststehenden Negativ-Strukturform aus Silikon („stationäre Form“) wiederholt. Die Wärmezufuhr erfolgte kontinuierlich über eine Heizplatte ($T = 250^\circ\text{C}$). Als Materialrohling wurde eine im Extrusionsprozess hergestellte Folie auf die beheizbare Form mit rückseitig angebrachter Pumpeinrichtung („Vakuumkelle“) gelegt und beschwert (Masse Beschwerung $m = 600 \text{ g}$). Durch die kontinuierliche Wärmezufuhr war das Prozesszeitfenster nicht mehr begrenzt, da das Polymer beliebig lange in der Schmelze gehalten werden konnte. Es wurden für die Proben für die gleichen Zeiträume jeweils einmal mit und einmal ohne Differenzdruckunterstützung ($P_{\text{abs}} = 30 \text{ mbar}$) abgeformt. Der Thermoplast wurde für die angegebene Zeit in der Schmelze gehalten, abgekühlt und entformt (Abbildung 5.12). Beim direkten Vergleich zwischen den Proben zeigten die mit Δp -Unterstützung hergestellten Proben bereits nach 10 Minuten eine vollständige Abformung ($h_{\text{Fill}} = 100\%$). Die Proben ohne Differenzdruck-Unterstützung wiesen zum gleichen Zeitpunkt nur Säulenansätze ($h_{\text{Fill}} = 5\%$) auf. Erst bei einer Prozesszeit von 60 min gelang die vollständige Abformung ($h_{\text{Fill}} = 100\%$). Die Differenzdruck-Unterstützung reduzierte die für die Abformung benötigte Zeit um ca. 83 %.

Für die Wirkung der Differenzdruckunterstützung ist die Beschwerung ($m = 600 \text{ g}$) vernachlässigbar, da sie bei beiden Varianten gleich groß war. Im kontinuierlichen Prozess wäre eine zur Beschwerung analog wirkende Kraft über die Verwendung einer Einpress-

rolle möglich.[46, 74] Da diese zu Verformungen am Sleeve führen könnte, wurde eine Verwendung nicht in Betracht gezogen.

5.5.3. Fazit Differenzdruck

Die Untersuchungen zeigten deutlich den Einfluss des Differenzdrucks auf die Abformung. Ohne Differenzdruckunterstützung kam es nur zur Abformung von Säulenansätzen. Hierbei ist die relative Füllhöhe bei der kleineren Struktur (90 %) deutlich höher als bei der größeren Struktur (33 %). Dieses Verhalten lässt sich durch die Benetzbarkeit des Silikons und dem damit einhergehenden Kapillardruck erklären. Wenn die Schmelze abkühlt, steigt die Viskosität und die Benetzung wird erschwert. Gleichzeitig muss das zwischen Schmelze und Sleeve eingeschlossene Gas in das Silikon diffundieren. Diese Diffusion erklärt die verbesserte Abformung beim Absenken des Walzeninnendrucks: Der Konzentrationsgradient steigt, es kommt zu einem schnelleren Abfließen des eingeschlossenen Gases in den Silikonsleeve. Durch den Unterdruck wirkt der atmosphärische Luftdruck als Kraft auf die Schmelze und drückt sie in die Kavitäten.

Eine vollständige, kontinuierliche Abformung der Strukturen war ausschließlich mit Differenzdruck-Unterstützung möglich. Bei der kleineren P2.5H5-Struktur erhöhte sie die relative Füllhöhe h_{Fill} um 13 % auf 103 %, bei der größeren P25H50-Struktur um 58 % auf 93 %.

Bei noch größeren Strukturen, mit Strukturgrößen im Millimeterbereich, waren die zu füllenden Volumina so groß, dass die erreichbare Prozesszeit im kontinuierlichen Prozess für eine Abformung nicht ausreichte. Wenn ein längeres Prozesszeitfenster ermöglicht wurde, wie durch kontinuierliche Wärmezufuhr im stationären Fall (vgl. Abbildung 5.12), konnten auch diese Strukturen abgeformt werden. Es zeigte sich einerseits, dass eine atmosphärische Abformung ($\Delta p = 0 \text{ mbar}$) möglich war, da das vom Thermoplasten in den Kavitäten eingeschlossene Gas in das Formmaterial diffundieren konnte. Andererseits zeigte sich hier der erhebliche Einfluss der Differenzdruck-Unterstützung: Ohne Unterstützung war nach 60 min die vollständige Füllhöhe erreicht, mit Unterstützung benötigte der gleiche Vorgang nur 10 min. Die Differenzdruckunterstützung konnte die Produktionsgeschwindigkeit um das Sechsfache steigern.

5.6. Modell des Abformungsmechanismus

Aus den Ergebnissen der durchgeführten Experimente konnte ein mögliches Modell des Abformungsmechanismus hergeleitet werden (Abbildung 5.13). Dieser Abformungsmechanismus gliedert sich in aufeinander folgende Phasen:

1. Einschluss des Gases in Kavität durch Thermoplastschmelze
2. Erwärmung und Ausdehnung des Gases. Da die Thermoplasttemperatur $T_{\text{TP}} \gg$ Oberflächentemperatur T_{Surf} kommt es zur starken Erwärmung und Ausdehnung des Gases. Dieser Vorgang ist schneller als der Abtransport des Gases durch den gaspermeablen Sleeve, die Ausdehnung ist dabei proportional zur Temperaturerhöhung und verursacht die Bildung einer Delle im Thermoplasten über der Kavität

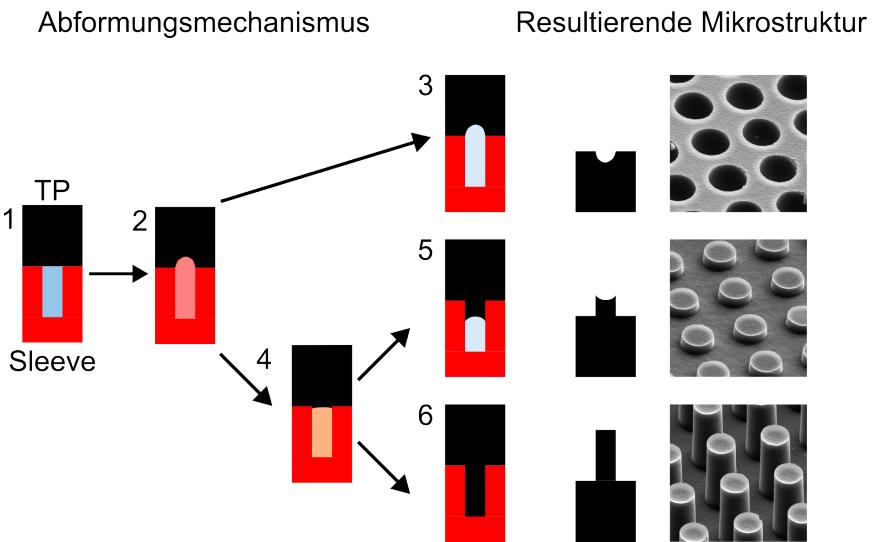


Abbildung 5.13.: Abformungsmechanismus: Der vermutete Mechanismus gliedert sich in unterschiedliche Phasen, hier beispielhaft an einer Säule modelliert.

1) Die heiße Schmelze ($T_{\text{Schmelze}} = 210^{\circ}\text{C}$) verschließt die Kavität zur Atmosphäre. 2) Es kommt zur Erwärmung der eingeschlossenen Luft, die sich dabei ausdehnt, wobei diese Ausdehnung abhängig vom Temperaturunterschied zwischen Sleeve und Schmelze ist. Der Thermoplast wird nach außen gewölbt. Gleichzeitig sinkt der Druck in der Kapillare, da das enthaltene Gas durch den mittels der Pumpen erzeugten Unterdruck und den Kapillardruck durch den Sleeve in Richtung Walzeninneren fließt. Bei der Abformung gibt es in Abhängigkeit vom Prozessfenster verschiedene Szenarien. Wenn die Prozesszeit sehr viel kürzer als die benötigte Füllungszeit $t_{\text{Füllung}}$ ist, kommt es nicht zur Rückbildung der Wölbung. Es verbleiben Dellen auf der Folie (3). Falls der Thermoplast noch ausreichend flüssig ist, kann er in die Kavität vordringen (4). Bei unzureichender Prozesszeit erfolgt eine Teilabformung (5), bei ausreichender Zeit eine Vollabformung (6).

Die Abformung folgt, abhängig vom verfügbaren Prozesszeitfenster, unterschiedlichen Mechanismen:

3. Thermoplast außerhalb des Prozesszeitfensters t_{Prozess} : Thermoplastviskosität zu hoch für Verformung, keine Rückbildung der Delle
4. Thermoplast noch im Prozesszeitfenster $t_{\text{Füllung}}$: Eindringen in Kavität, Eindringtiefe abhängig vom Rest-Prozesszeitfenster
5. t_{Prozess} unzureichend: Teilabformung der Säule, konkave Säulendeckel bedingt durch Benetzungswinkel
6. t_{Prozess} ausreichend: Vollständige Abformung der Kavität, $h_{\text{Fill}} = 100\%$

Als Bilanzraum wird eine einzelne Säulenkavität betrachtet, die anliegenden Drücke spielen eine entscheidende Rolle:

- Hydrostatischer Druck der Schmelze $p_{\text{TP,Hydro}}$
- Kapillardruck p_{Kapillar}
- Differenzdruck $p_{\text{Differenz}}$

Der hydrostatische Druck der Schmelze ist abhängig von der Foliendicke und lag bei der hergestellten Folie von $430 \mu\text{m}$ bei:

$$p_{\text{TP,Hydro}} = \rho \cdot g \cdot d_{\text{TP}} = 3,87 \text{ Pa} = 0,04 \text{ mbar} \quad (5.6)$$

Wie oben beschrieben wirkt beim Vordringen der Schmelze der Kapillardruck. Mit gegebener Geometrie ergeben sich bei 210°C für die Kapillardrücke der beiden Strukturen $p_{\text{Kapillar,P25}} = 20,5 \text{ mbar}$ und $p_{\text{Kapillar,P2.5}} = 205 \text{ mbar}$ (vgl. Gleichung 5.4). Dieser Unterschied beim Kapillardruck ist ausschlaggebend für den Unterschied der relativen Füllhöhen (h_{fill}) zwischen den beiden Strukturen bei einer Abformung ohne Differenzdruck-Unterstützung. Er ermöglicht größere relative Füllhöhen bei der Abformung kleinerer Strukturen. Der Kapillardruck ist auch die treibende Kraft für die erfolgreiche atmosphärische Abformung im stationären Fall. Die permanente Wärmezufuhr bei eingeschalteter Heizplatte im stationären Betrieb ermöglicht ein unbegrenztes Prozesszeitfenster t_{Prozess} unter konstanter Wirkung des Kapillardrucks.

Die Differenzdruckunterstützung ist bei der Abformung der Säulenstrukturen entscheidend. Nur mit einer ausreichenden Druckdifferenz kann eine vollständige Abformung erreicht werden. Ohne Differenzdruck kommt es nur zur Bildung von Säulenansätzen, da der Materialfluss innerhalb des Prozesszeitfensters nicht abgeschlossen werden kann.

Die Gründe für den Unterschied in der Abformbarkeit von wandnahen zu mittigen Säulen konnten nicht abschließend geklärt werden. Ein möglicher Erklärungsansatz liegt in der Verlängerung des Prozesszeitfensters durch zusätzliche Wärme in diesen Bereichen, da die Wände aus mehr Thermoplastmaterial pro Fläche als die Säulen bestehen. Hierdurch würde sich auch die nochmals größere Füllhöhe der Ecksäulen erklären, da diese die zusätzliche Wärme von zwei Seiten erhalten. Ein weitere mögliche Erklärung liegt in der Verdrängung des eingeschlossenen Gases. Im durchgängigen Netz der Kompartimentwände wird das Gas durch die Schmelze verdrängt und entweicht nicht nur durch Diffusion in den Sleeve. Daraus ergibt sich ein Konzentrationsunterschied innerhalb des Kompartiments, mit höherer Gaskonzentration in der Mitte. Das verlangsamt den Gasabfluss in diesen Bereichen und damit auch die Abformung.

Zusammenfassend muss für eine erfolgreiche thermoplastische Abformung gelten:

$$\text{Prozesszeitfenster } t_{\text{Prozess}} \stackrel{!}{>} \text{Füllzeit } t_{\text{Füllung}} \quad (5.7)$$

Somit müssen für die Optimierung der Oberflächenstrukturierung diese beiden Zeiten beeinflusst werden:

- Prozesszeitfenster t_{Prozess} : Je länger dieses Zeitfenster ist, desto größer können die Strukturvolumina sein. Eine Verlängerung des Prozesszeitfensters ist möglich durch:

- Erhöhung der Düsentemperatur: Je heißer das Material, desto länger verbleibt es im Verarbeitungszustand.
- Erhöhung der Vorheizungstemperatur: Je geringer die Temperaturdifferenz zwischen Sleeve und Material, desto geringer die Abkühlung beim Auftreffen.
- Füllzeit $t_{\text{Füllung}}$: Je kürzer diese im Vergleich zum Prozesszeitfenster ist, desto größer ist die erreichbare Füllhöhe. Die Füllung der Kavität kann durch Einstellung eines möglichst hohen Differenzdrucks beschleunigt werden, da sich hierdurch ein Konzentrationsgradient bildet.

5.7. Abformtreue in Abhängigkeit von Replikationsvorgängen

Zur Beurteilung der Haltbarkeit des Sleeves (Standzeit) gegenüber mechanischen und thermischen Belastungen und der Qualität der damit produzierten Folie wurde derselbe Sleeve für die Produktion von 1000 m Folie mit P2.5H5-Struktur eingesetzt. Diese Produktion entsprach einer Mindestanzahl an 1600 Abformvorgängen. Es wurde ausschließlich Folie in diese Längenmessung eingeschlossen, die vollflächig strukturiert und ohne makroskopische Fehler war. Deshalb war die tatsächliche Anzahl an Replikationsvorgängen durch Anlauf, Nachlauf und Fehler durch Flussungleichheiten höher. Diese Produktion erfolgte bei Standardparametern (vgl. Tabelle 5.2). Die Beurteilung des Sleeves erfolgte über die Untersuchung sowohl der Struktur als auch der Hydrophobie der hergestellten Folie.

5.7.1. REM-Untersuchung der Säulenfehler

Zur Untersuchung der Strukturqualität und zur Erfassung möglicher Veränderungen mit fortschreitender Produktion wurden im Laufe der Herstellung (siehe Abbildung 5.14 für Abstände) repräsentative Proben genommen und mittels REM untersucht. Es wurden je Probe 48 Kompartimente mit jeweils 400 Säulen auf fehlerhafte Säulen untersucht, aus deren Anzahl die Berechnung der Replikationsrate R_{Rep} erfolgte:

$$R_{\text{rep}} = \left(1 - \frac{n_{\text{fehlerhaft}}}{n_{\text{gesamt}}} \right) \cdot 100 \text{ in [\%]} \quad (5.8)$$

Es zeigten sich verschiedene Fehlertypen der Struktur. Beispielhafte Fehler waren fehlende Säulen, verbundene Säulen und Säulen mit zusätzlichem, möglicherweise an anderen Stellen abgelöstem Material (Abbildung 5.14). Die Replikationsrate lag im Mittel über alle Proben bei $(99,89 \pm 0,01)\%$, mit einem Minimum von 99,76 % nach 80 m und einem Maximum von $R_{\text{rep}} = 99,98\%$ nach 600 m Produktion. Dabei waren diese Fehler nicht gleichmäßig auf alle untersuchten Kompartimente verteilt: 77 % der untersuchten Kompartimente hatten keine, 12 % hatten eine und 8 % hatten zwei fehlerhafte Säulen. Die Anteile der Kompartimente mit drei (14 %), vier (1,8 %), fünf (0,3 %) und sechs Fehlern (0,14 %) waren sehr gering. Kompartimente mit sieben bis zehn fehlerhaften Säulen wurden nicht festgestellt. Das Maximum an beobachteten fehlerhaften Säulen in einem einzelnen Kompartiment waren elf von 400, was einer Fehlerrate von 2,75 % entspricht. Hierbei handelte es sich um ein einziges von 720 untersuchten Kompartimenten (Anteil: 0,14 %). Dieses

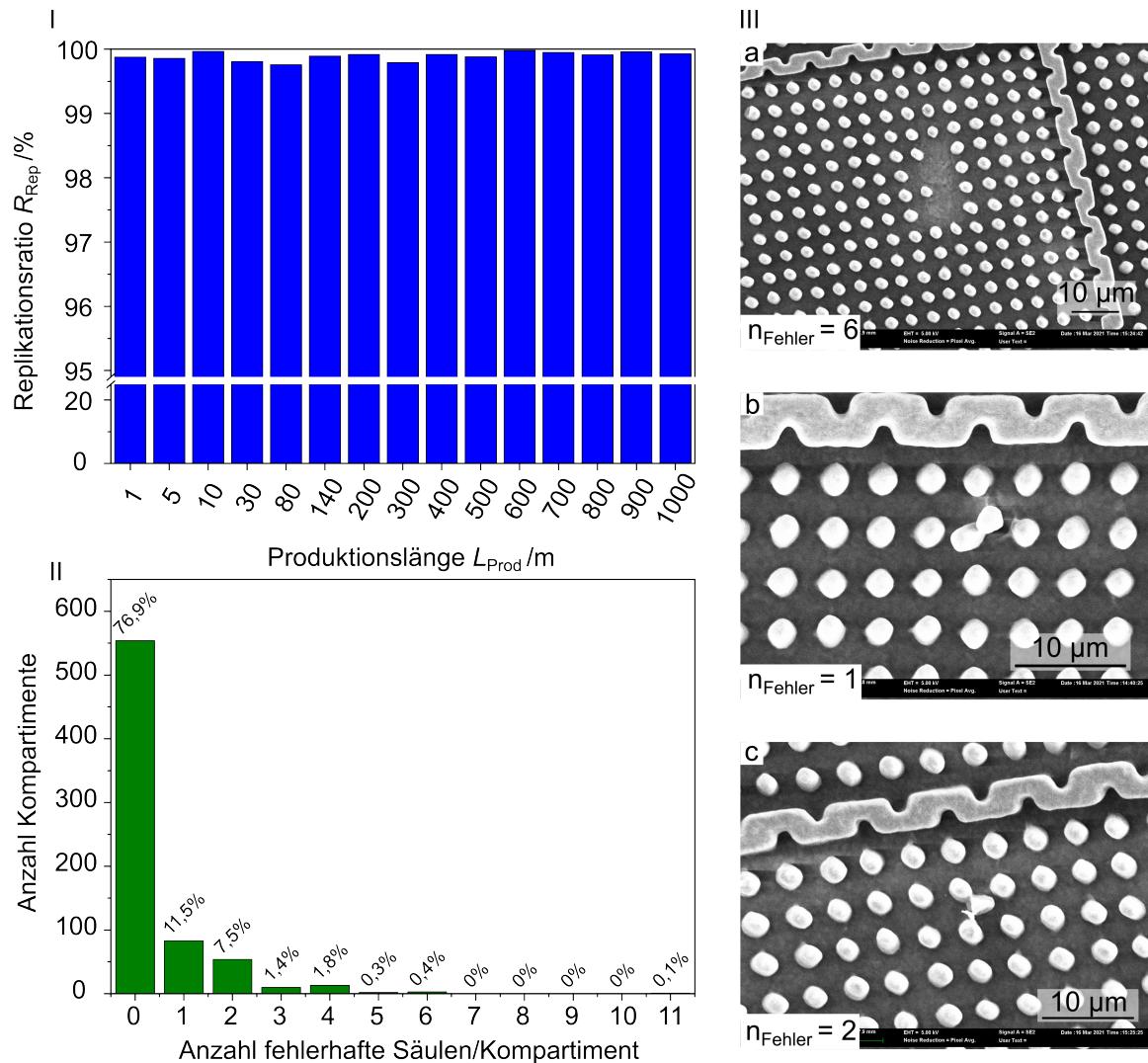


Abbildung 5.14.: I) Replikationsrate bei Langzeitproduktion: Gemessene Replikationsrate über die Produktionszeit. Die Qualität blieb über die gesamte Produktion hoch, mit einer Replikationsrate von durchschnittlich 99,9 %. Dabei wurden Werte zwischen 99,76 % und 99,96 % erreicht. II) Anzahl der Kompartimente mit jeweiliger Fehleranzahl: Der Großteil (77 %) der Kompartimente war fehlerfrei, das Maximum waren elf Defekte. Kompartimente mit sieben bis 10 Fehlern wurden nicht festgestellt. III) Fehlerbilder: Typische Fehlerbilder der Replikation. a) Fehlende Säulen im quadratischen Raster ($n_{\text{Fehler}} = 6$). b) Zusätzliches Material an Säule ($n_{\text{Fehler}} = 1$) c) Verbindung zwischen zwei Säulen durch zusätzliches Material ($n_{\text{Fehler}} = 2$)

Ergebnis spricht für eine exzellente Qualität des verwendeten Sleeves, insbesondere kam es nicht zu einer Abnahme der Qualität im Verlauf der Produktion.

5.7.2. Hydrophobie der hergestellten Folie

Zur Untersuchung der Hydrophobie und zur Erfassung möglicher Veränderungen mit fortschreitender Produktion wurde der dynamische Wasserkontaktwinkel auf den genommenen Proben gemessen. Dabei wurden für jede genommene Probe 10 Messungen (ARCA-Verfahren mit 3 Zyklen) durchgeführt (Abbildung 5.15). Hierbei zeigte sich ein

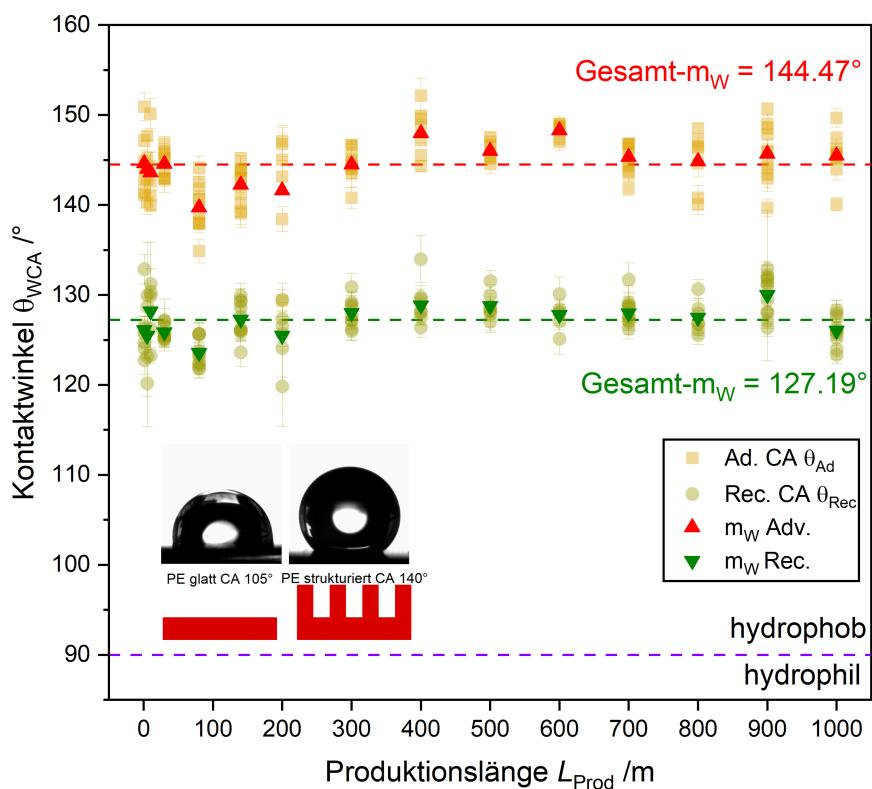


Abbildung 5.15.: Gemessene dynamische Kontaktwinkel über Produktionslänge L_{Prod} . Die produzierte Folie ist von gleichbleibender Qualität, mit einem über alle Proben gemittelten Fortschreitewinkel von $144,47^\circ$ und Rückzugswinkel von $127,19^\circ$. Es wurden für jede Probe zehn Messungen mit jeweils 3 Zyklen nach dem ARCA-Prinzip durchgeführt.

hoher Fortschreite-/Rückzugskontaktwinkel über alle Proben (Mittlerer Fortschreitewinkel $\theta_{\text{Adv,mw}} = 146^\circ$, mittlerer Rückzugswinkel $\theta_{\text{Rec,mw}} = 127,2^\circ$). Die Hydrophobie der hergestellten Folie ist ein weiterer Indikator für eine vollständige Oberflächenstrukturierung und die Stabilität des verwendeten Silikonsleeves. Es kam nicht zur Abnahme der Sleeve-Qualität durch thermische oder mechanische Einwirkungen.

5.8. Weitere thermoplastische Materialien

Da in der vorliegenden Arbeit die Herstellung lufthaltender Folien untersucht wurde, erfolgten die Parameteruntersuchungen ausschließlich mit Polyethylen. Zur Überprüfung der grundsätzlichen Anwendbarkeit des entwickelten Verfahrens mit anderen Materialien wurden strukturierte Folien (P2.5H5) aus vier weiteren thermoplastischen Materialien hergestellt: Polypropylen (PP), Ethylen-Vinylacetat (EVAC), Polyamid (PA) und Thermoplastisches Polyurethan (TPU) (Abbildung 5.16).

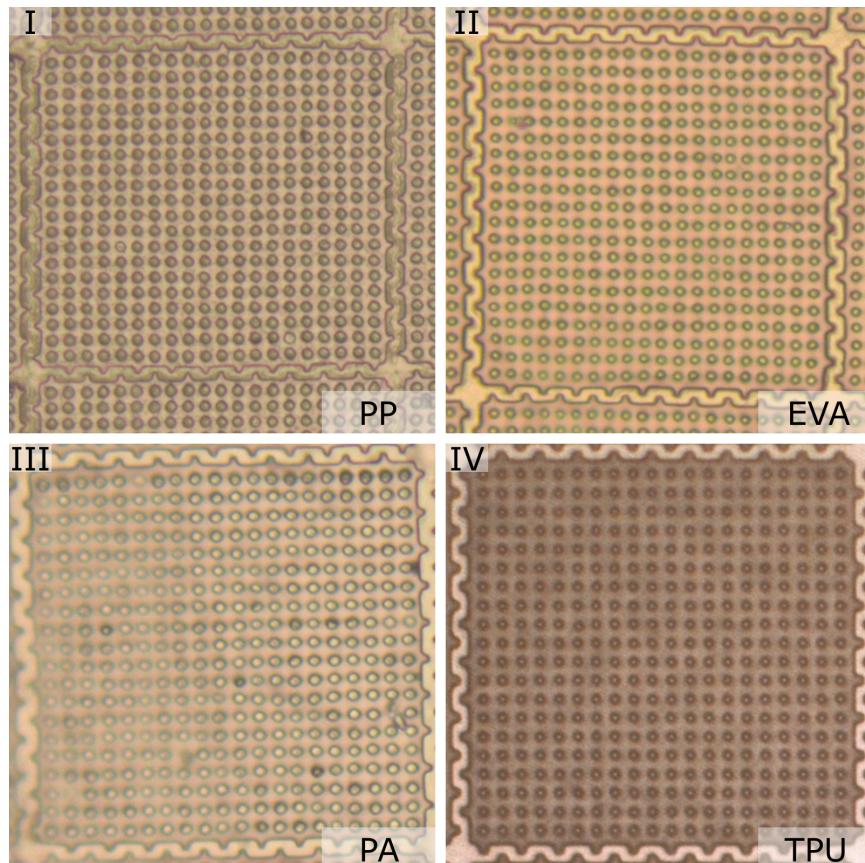


Abbildung 5.16.: Getestete Materialien für die Produktion. I: Polypropylen II Ethylen-Vinylacetat III: Polyamid IV: Thermoplastisches Polyurethan. Bei allen verwendeten Materialien kam es zur Abformung der Säulenstrukturen. Für eine weiterführende Anwendung benötigt jedes Material eine Prozessoptimierung zur Verbesserung der Replikation, die für den hier durchgeführten Machbarkeitsnachweis nicht erforderlich war.

Die kontinuierliche Herstellung von Folie konnte mit allen Materialien realisiert werden. Die Replikationsraten (vgl. Gleichung 5.8) waren mit der von PE vergleichbar ($R_{Rep,PP} = 99,3\%$, $R_{Rep,EVA} = 99,3\%$, $R_{Rep,PA} = 98,0\%$, $R_{Rep,TPU} = 99,75\%$), zum Vergleich PE ($R_{Rep,mw} = 99,89\%$). Grundsätzlich sollten alle thermoplastischen Materialien mit diesem Verfahren strukturierbar sein. Hierbei spielt das Benetzungsverhalten des Thermoplasten auf dem Formsilikon die entscheidende Rolle für die Eignung des Materials: Es kann nur verwendet

werden, wenn die Viskosität bei Temperaturen unterhalb von 450 °C (Zersetzungstemperatur des Formsilikons) ausreichend niedrig für das Füllen der Kavitäten ist.

5.9. Fazit Einfluss der Produktionsparameter

Insgesamt konnten der Einfluss verschiedener Produktionsparameter bestimmt werden. Als Grundsatz für die thermoplastische Replikation im vorliegenden Prozess muss für eine vollständige Abformung der Strukturen (Gleichung 5.9) zutreffen:

$$t_{\text{Prozesszeitfenster}} \geq t_{\text{Füllzeit der Kavität}} \quad (5.9)$$

Von entscheidender Bedeutung ist das Prozesszeitfenster t_{Prozess} , die Zeit, in der die Viskosität des Thermoplasten ausreichend niedrig für das Füllen der Struktur ist. Es ist von allen Prozess- und Stoffparametern abhängig, weshalb für jede Material- und Strukturkombination eine eigene Prozessoptimierung vorgenommen werden muss.

Somit führen alle Maßnahmen, die das Prozesszeitfenster verlängern und/oder die Füllzeit verkürzen zu einer verbesserten Abformung.

Das Prozesszeitfenster kann durch eine Erhöhung der Thermoplastentemperatur und Verlangsamung der Abkühlung verlängert werden. Je höher die Düsentemperatur, desto länger verbleibt das Material im Prozesszeitfenster, weshalb eine möglichst hohe Temperatur verwendet werden muss. Eine Erhöhung der Düsentemperatur steigerte die Füllhöhe um 66 % bei P2.5H5 und 76 % bei P25H50.

Die Vorheizungstemperatur ist von entscheidendem Einfluss auf die Geschwindigkeit der Abkühlung und damit Qualität der Abformung. Ohne Vorheizung kommt es zum Abschrecken beim Kontakt der Schmelze mit der Walze, und der Bildung von Dellen auf der Folie durch Ausdehnung des eingeschlossenen Gases. Bei ausreichender Prozesszeit durch stärkere Vorheizung können sich diese Dellen zurückbilden, und der Thermoplast in die Kavitäten vordringen. Bei beiden Strukturen stieg die Füllhöhe mit steigender Vorheizungstemperatur, mit einer Erhöhung um 70 % bei P2.5H5 und 92 % bei P25H50.

Die Abformung ist von der Strukturgröße und einhergehenden Kräften durch Kapillardruck und Differenzdruck zwischen Walzeninneren und Atmosphäre abhängig. Bei der kleineren P2.5H5-Struktur (Säulendurchmesser $d = 2,5 \mu\text{m}$, Säulenheight $d = 5 \mu\text{m}$) ist der Kapillardruck ausreichend für ein Vordringen in die Kavitäten, sodass auch ohne Unterstützung eine hohe Füllhöhe erreicht wird. Eine vollständige Abformung bei niedrigen Druckdifferenzen war so möglich. Bei der größeren P25H50-Strukturen (Säulendurchmesser $d = 25 \mu\text{m}$, Säulenheight $d = 50 \mu\text{m}$) konnte eine vollständige Abformung nur mit Unterstützung durch hohe Differenzdrücke erfolgen. Bei noch größeren Strukturen im Millimeterbereich konnte im kontinuierlichen Prozess kein für die Abformung notwendiges Prozesszeitfenster erreicht werden.

Aus diesen Experimenten konnte ein modellhafter Abformmechanismus entwickelt werden, der die entstehenden Oberflächenstrukturen auf der Folie mit dem Prozesszeitfenster erklärt: Wenn das Prozesszeitfenster kürzer als die Füllzeit ist, kommt es zur Dellenbildung auf der Folie. Wird das Prozesszeitfenster verlängert, kommt es zur Bildung von Säulenansätzen. Erst bei ausreichender Prozesszeit entstehen vollständig abgeformte Säulen.

In einem Dauertest zeigte der Sleeve eine hohe Standzeit ohne Degradation, mit gleichbleibend hoher struktureller Qualität (Fehlerfreie Säulen ($99,89 \pm 0,01$ %) und sehr hoher Hydrophobie ($\theta_{WCA,ad} = 144,47^\circ$, $\theta_{WCA,rec} = 127,19^\circ$).

6. Untersuchungen der hergestellten funktionalen Folien

In diesem Kapitel wird die Erprobung der hergestellten Folien in verschiedenen Anwendungen erläutert. Diese Untersuchungen und Experimente ermöglichen funktionelle Eigenschaften der Folien zu untersuchen und teilweise zu quantifizieren. Die durchgeführten Untersuchungen waren:

- Technische Erprobung in zukünftigen Einsatzszenarien
 - PE-Positivfolie auf Motorboot
 - Silikon-Positivfolie auf Containerschiff
- Untersuchung der Reibungsreduktion im Strömungskanal
 - Flächiger Rechteckkanal
 - Rohrströmung im Rundrohr

Für diese Untersuchungen wurden teils existierende Aufbauten bei Partnern aus dem AIRCOAT-Projekt, teils Versuchsstände am KIT verwendet.

6.1. Technische Erprobung - Außenbeschichtung Motorboot

Zur Erprobung der Anwendung der lufthaltenden Beschichtung in einem Einsatzszenario, das einer potenziellen Anwendung eines funktionsgleichen Produktes entspricht, erfolgte im Rahmen des Projekts AIRCOAT eine großflächige Folierung. Hierzu wurde in Malta das Tauchboot „*Gypsy Lee*“ des Projektpartners *AquaBioTech Group ABT*, Mosta auf der Steuerbordseite mit lufthaltender Folie beschichtet. Dieses Boot hat eine Gesamtlänge von 11 m, eine Breite von 4 m und einen Tiefgang von 2 m.[128]

6.1.1. Produktion

Mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Verfahren wurden 250 m PE-Folie vom Typ P2.5H5 hergestellt und mit Guss-Schutzfolie versehen. Die Strukturfolie hatte eine Dicke von 430 µm und eine Breite von 18,5 cm. Vom Projektpartner *AD* wurde zur Herstellung einer selbstklebenden Folienvariante auf der Rückseite der Folie eine kommerzielle Sprühklebeschicht aufgebracht: ein polyacrylbasiertes, drucksensitives Epoxidharz, das eine Schichtdicke unter 50 µm bei gleichmäßiger Verteilung ermöglichte. Die Folie wurde auf eine Bahnbreite von 13 cm zugeschnitten.[129]

6. Untersuchungen der hergestellten funktionalen Folien

6.1.2. Applikation

Die hergestellte Folie wurde durch einen professionellen Folienapplikator vollflächig auf der Backbordseite appliziert. Zu Vergleichszwecken wurde die Steuerbordseite mit kommerzieller Antifoulingfolie (*Sigma-Glide 890*, PPG) beschichtet. Die Applikation folgte einem industriellen Standardprozedere mit Reinigung der Oberfläche, Auftragung eines Haftgrundes und Applikation der Folie. Durch den Vergleich beider Bootsseiten war die optische Kontrolle der Lufthaltung unter Wasser möglich.



Abbildung 6.1.: Aufbringen der Folie: Die selbstklebende Strukturfolie wurde bahnweise nahtlos aufgeklebt. Die Bahnen waren dabei quer zur Strömungsrichtung ausgerichtet.

6.1.3. Sicherstellung der Lufthaltung

Da die Strukturierung der Oberfläche gegenüber mechanischen Einwirkungen (vgl. Abbildung A.4) und chemischen Verunreinigungen empfindlich ist, wurde entschieden, die Schutzschicht erst nach dem Zuwasserlassen zu entfernen. Da damit eine Speicherung von Luft auf der Folienoberfläche beim Eintauchen verhindert wurde, musste ein Verfahren entwickelt werden, das die nachträgliche Zuführung von Luft ermöglichte.

Zwei Möglichkeiten wurden in Betracht gezogen und im Labor vorab untersucht:

- **Unterspritzen:** Über Wasser wird eine Spritze mit Kanüle zwischen Schutzschicht und Strukturfolie eingestochen und ein Luftpolster erzeugt. Die Einstichstelle wird mit flüssigem Silikon verschlossen. Beim Abziehen der Schutzschicht unter Wasser verteilt sich die Luft über die Folienoberfläche und wird gespeichert.
- **„Sprudler“:** Die Schutzschicht wird unter Wasser abgezogen. Der Strukturfolie wird mit einem perforierten Schlauch Luft zugeführt, indem der Schlauch nah an der Oberfläche (Abstand 5 mm) entlang geführt wird.

Nach den Labortests wurde entschieden, im Feldversuch das Unterspritzen anzuwenden, da diese Methode an Land von mehreren Personen gleichzeitig ausgeführt werden konnte (Abbildung 6.2).

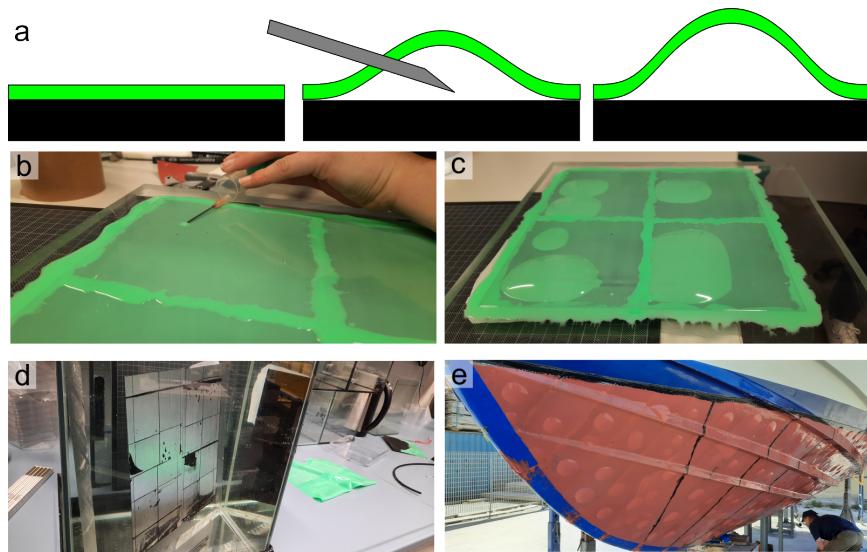


Abbildung 6.2.: Schematischer Vorgang Unterspritzen: a) Die Kanüle wird in einem flachen Winkel zwischen Schutzfolie (grün) und Strukturfolie (schwarz) eingestochen und Luft eingespritzt. b) Dabei löst sich die Schutzfolie und bildet ein nach außen gewölbtes Luftpolster. c) Verteilte Luftpolster auf der Probenoberfläche. d) Nach Abzug der Schutzfolie gleichmäßige verteilte Luftsicht auf der Folie, auch in Bereichen außerhalb der Luftpolster. e) Gleichmäßige verteilte Luftpolster auf der Bordwand unter roter Schutzschicht.

Da eine Beeinflussung der Lufthaltung durch Kontamination der Folie beim Eintauchen durch sich an der Wasseroberfläche befindliche Stoffe wie Öle abgeschätzt werden sollte, wurde der Vergleich geschützte/ungeschützte Folie ermöglicht. Hierzu wurde am Heck ein Teil der Schutzfolie bereits über Wasser entfernt und durch den Partner *Fraunhofer-Center für Maritime Logistik und Dienstleistungen*, Hamburg eine Unterwasserkamera zur Überwachung der Lufthaltung installiert.

6.1.4. Demonstration

Nach erfolgter Folierung und Zuwasserlassung erfolgte die Erprobungsfahrt des folierten Bootes. Nach Entfernung der Schutzschicht erstellte Unterwasseraufnahmen (durch Projektpartner *Revolve Media*, Brüssel) zeigen eine vollständige Luftbedeckung der Folien.

Nach 2 h Liegezeit wurde das Boot über 30 min mit 7 Knoten ($3,6 \text{ m s}^{-1}$, 13 km h^{-1}) zum Liegeplatz gefahren. Die regelmäßige Überprüfung der Lufthaltung zeigte eine sich über 70 h schrittweise abbauende Luftsicht. Danach kam es nach einem Wetterumschwung zu einem Absinken der Wassertemperatur mit einem Abfall der Gassättigung im Wasser (vgl. Unterabschnitt 2.4.6). Durch verstärkte Diffusion ins Wasser kam es zu einem Luftverlust auf der Folie. [128] Anschließende Beobachtungen zeigten nur noch kleinere Abschnitte mit Lufthaltung. Nach acht Tagen war ein vollständiger Verlust der Luftsicht eingetreten. (Abbildung 6.3).

6. Untersuchungen der hergestellten funktionalen Folien

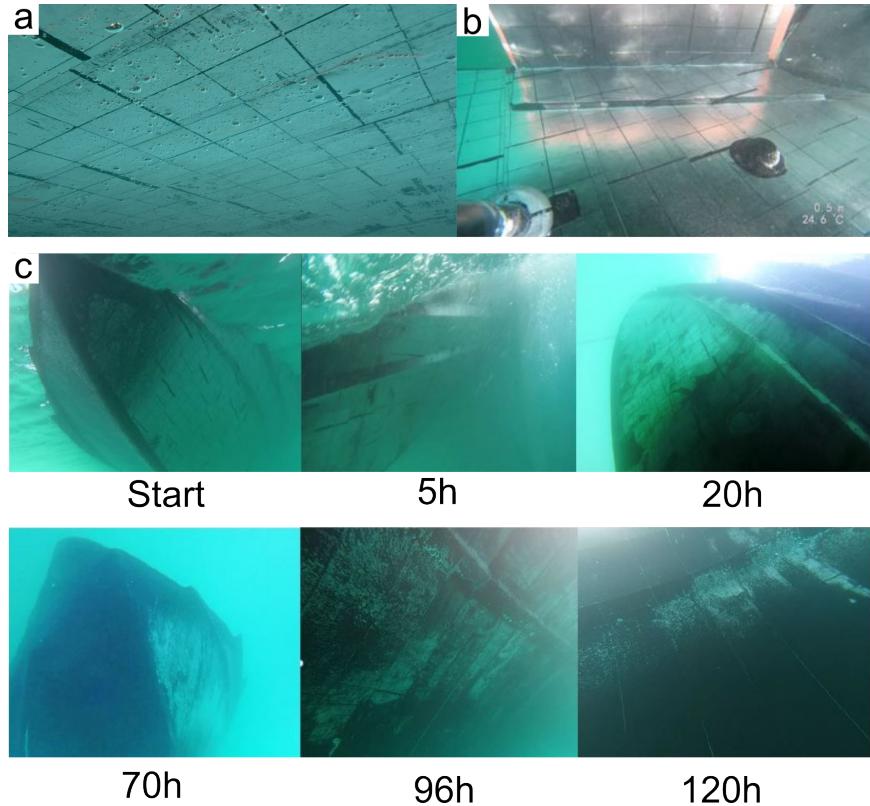


Abbildung 6.3.: Erprobung Außenbeschichtung am Motorboot a) Nach dem Abzug der Schutzfolie zeigte sich die vollflächige Lufthaltung durch silbrige Reflexion an der Luft-Wasser-Grenzfläche. b) Der Bereich mit vorab entfernter Schutzfolie zeigte ebenfalls vollflächige Lufthaltung. Ein Funktionsverlust durch Kontamination beim Zuwasserlassen des Bootes wurde nicht beobachtet. c) Nach einer Fahrzeit von 30 min und 5 h Liegezeit zeigte die mit lufthaltender Folie beschichtete Rumpfseite nahezu vollständige Lufthaltung, erkennbar durch die silbrige Totalreflexion an der Wasser-Luft-Grenzfläche. Nach 20 h Liegezeit waren einzelne benetzte Stellen zu erkennen. Im Laufe der Liegezeit kam es zu weiteren diffusiven Luftverlusten, mit sichtbarer Abnahme nach 70 h. Durch einen Wetterumschwung kam es zwischen 70h und 96h zu einem Abkühlen des Wassers und einem Absinken der Gassättigung des Wassers. Dadurch kam es durch Diffusion zu einem starken Luftverlust auf der Folie. Nach 120h waren nur noch einzelne Bereiche lufthaltend. Bei der finalen Kontrolle nach ca. 170 h war keine Lufthaltung mehr sichtbar (Keine Bilder vorhanden). Bilder entnommen aus [128]

Insgesamt zeigte dieser Versuch die grundsätzliche Anwendbarkeit sowohl der Folie als lufthaltende Oberfläche in einer technischen Anwendung als auch die erfolgreiche Skalierung hin zu einem industrieähnlichen Prozess. Für eine spätere industrielle Anwendung der Folie ist das vorgenommene Unterspritzen mit Luft aufgrund der arbeitsintensiven, manuellen Vorgehensweise keine Option. Da das Material der Gusschutzfolie im Vergleich zur Strukturfolie viermal so teuer ist (44 €/kg vs. 11 €/kg), müsste für ein späteres Produkt eine effizientere Variante entwickelt werden.

6.2. Technische Erprobung in zukünftigen Einsatzszenarien - Folierung mit Silikonpositivfolie

Zur Demonstration der Skalierbarkeit und Erprobung unter Realbedingungen wurde im Rahmen des AIRCOAT-Projekts Testfelder (Größe 4 m × 2 m) auf der Bordwand eines Containerschiffs mit Folie beschichtet. Dabei handelte es sich um eine mit P2.5H5 strukturierte Silikonpositivfolie.

Zu Herstellung des Negativs wurden zwei verschiedene Materialien getestet: PE und thermoplastisches Polyurethan (TPU). Insgesamt wurden 150 m der negativ-strukturierten Folien hergestellt. Mit dieser Negativfolie wurde durch den Projektpartner *Avery Dennison* (AD) in einem Beschichtungsprozess eine Silikonpositivfolie aus kondensationsvernetztem Silikon hergestellt, einem kommerziellen Antifouling-Silikon, bereitgestellt durch den Projektpartner PPG.

Es wurden zwei Chargen produziert, die in jeweils unterschiedlichen Phasen der Produktion zu Problemen führten:

- PE: Die Struktur konnte bei größerer Foliendicke (1,4 mm) vollständig abgeformt werden (Abbildung 6.4). Diese erhöhte Dicke und damit einhergehende Steifigkeit war für die Wicklung beim Beschichtungsprozess zu hoch, sodass die Folie brach. Da der Beschichtungsprozess möglichst lange ununterbrochene Folienstücke benötigt, konnte keine Negativfolie hergestellt werden.
- TPU: Da dieser Werkstoff im Vergleich zum PE weniger steif ist, war eine Wicklung möglich. Durch die gesteigerte Elastizität kam es zum Verziehen der Folie mit einhergehendem Verlust der Formtreue.

Zur Strukturierung wurde ein Prägeverfahren verwendet: Das Antifouling-Silikon (Topcoat) wurde zunächst auf eine Trägerfolie aufgetragen und anschließend in einem Ofen bei 115 °C ein Großteil der enthaltenen Lösungsmittel entfernt. Direkt im Anschluss an den Ofen, während das Silikon an der Oberseite noch flüssig war, wurde die Negativstrukturfolie aufgelegt und eingepresst. Das Silikon härtete aus und wurde strukturiert (Abbildung 6.4 b).

Trotz eingeschränkter Qualität durch verklebte Säulen wurde entschieden, die Beschichtung durchzuführen, da die Demonstration einer lufthaltenden Folienbeschichtung auf einem Containerschiff in diesem Projektteil im Vordergrund stand, nicht die Untersuchung der Lufthaltung oder Reibungsreduktion. Die Applikation der Strukturfolie erfolgte durch den Projektpartner Danaos Corporation auf einer Werft in Constanța, Rumänien. Beidseitig

6. Untersuchungen der hergestellten funktionalen Folien

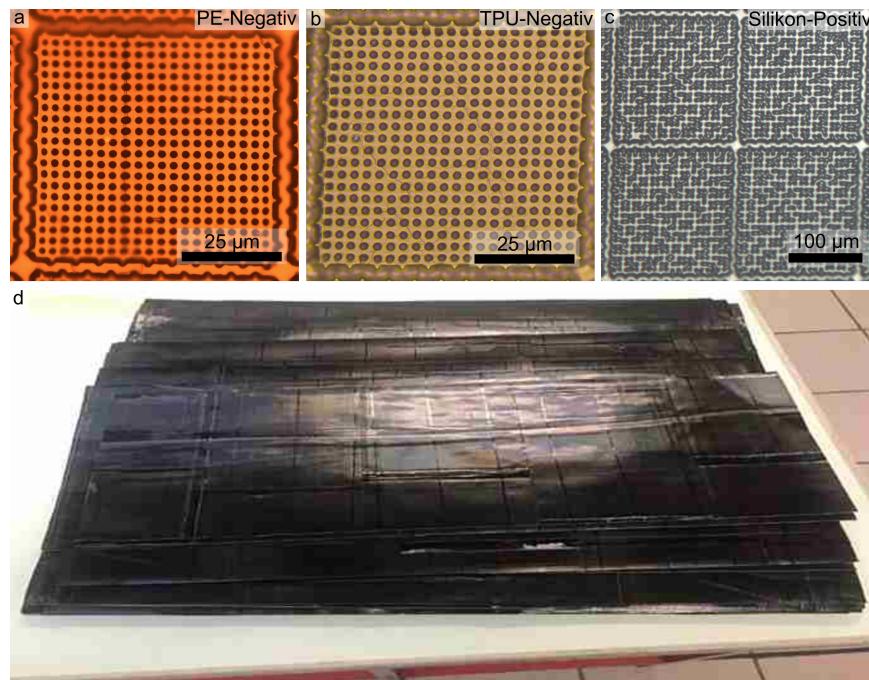


Abbildung 6.4.: a) Negativfolie PE. Erfolgreiche Negativ-Replikation von P2.5H5. Die Kaväten waren gleichmäßig abgeformt. Die chemischen Beschaffenheit von PE erlaubte die Verwendung einer Vielzahl von Silikonen, auch solche mit aggressiven Lösungsmitteln. b) Negativfolie TPU. Auch in TPU erfolgte eine vollständige Abformung der Negativ-Struktur c) OM-Aufnahme der hergestellten Silikonpositivstruktur. Abformung aller Säulen, jedoch Umknicken/Verkleben der Säulen beim Entformen, da Silikon zu weich. d) Konfektionierte Positiv-Silikon-Bahnen. Klar erkennbar sind die einzelnen Kacheln der Struktur. Die Folie gleicht im Aufbau der Schichten kommerziell erhältlichen Anti-Fouling-Folien. Bild d entnommen aus [130]

am Rumpf des Containerschiffes wurden Testfelder ($4 \text{ m} \times 2 \text{ m}$) in einer Höhe von 4,6 m bis 6,6 m oberhalb des Kiels angebracht. Bei einem Tiefgang von 13 m war die Eintauchtiefe von 6,4 m bis 8,4 m (Abbildung 6.5).

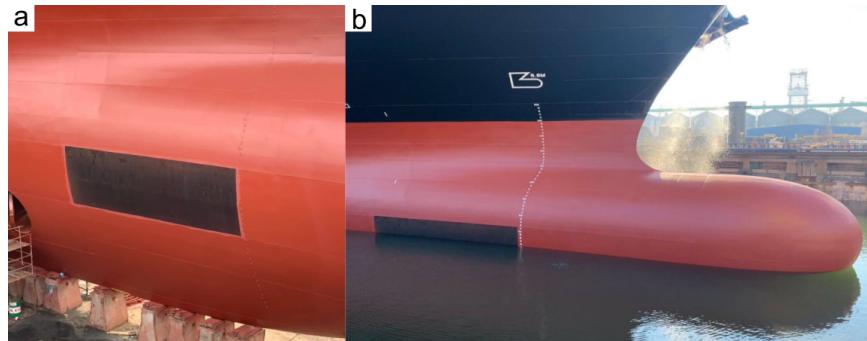


Abbildung 6.5.: Folierung Containerschiff. a) Position der Folienfläche am Bug des Schiffes, Gesamtfläche $4 \text{ m} \times 2 \text{ m}$. b) Fluten des Trockendocks nach Abschluss aller Arbeiten. Bilder entnommen aus [130]

Eine Überwachung der Luftsicht war wegen des Einsatzes des Containerschiffes im kommerziellen, internationalen Frachtverkehr nicht möglich. Die auf der Reise angesteuerten Häfen gestatteten den Einsatz von Tauchern nicht und die Beobachtung vom Schiff aus war nicht möglich.

Grundsätzlich wurden mit diesem Versuch die Möglichkeiten des Einsatzes von thermoplastischen Negativfolien als formgebendes Werkzeug demonstriert. Sie erlauben die großflächige Strukturierung und somit Herstellung funktioneller Oberflächen aus Materialien, die ansonsten schwierig bis nicht direkt strukturierbar sind.

6.3. Reibungsreduktion im einsatznahen Plattenströmungskanal

In diesem Abschnitt werden die Experimente und erzielten Ergebnisse des Einsatzes von hergestellten Oberflächen als Flächenbeschichtung zur Reibungsreduktion vorgestellt. Grundsätzlich erfolgte die Ermittlung der Reibungsreduktion im Vergleich zu einer empirischen Messkurve.

6.3.1. Strömungskanal HYKAT - Aufbau und Proben

Strömungskanal

Der Hydrodynamik- und Kavitations-Tunnel (HYKAT) ist ein Strömungskanal an der Hamburgischen Schiffsversuchsanstalt in Hamburg-Barmbek. Bei einer Gesamtgröße von 48,5 m verfügt er über einen Testbereich von $2,8 \text{ m} \times 1,6 \text{ m} \times 11 \text{ m}$ und erlaubt dadurch Untersuchungen unter betriebsnahen („near-operational“) Bedingungen. Die maximale Wassergeschwindigkeit ist $12,6 \text{ m s}^{-1}$. Dabei kann über eine Druckregelung die Gassättigung des Wassers verändert werden. Der Probenträger bestand aus einem Rahmensystem

6. Untersuchungen der hergestellten funktionalen Folien

zum Installieren flächiger Proben mit einer Gesamtfläche von $13,85 \text{ m}^2$ (Aluminiumplatten, 6 Platten mit $0,89 \text{ m} \times 2,00 \text{ m}$, 2 Platten mit $0,89 \text{ m} \times 1,78 \text{ m}$).

Proben

Zum Einsatz kam die P25H50 Struktur, da ihre im Vergleich zur P2.5H5 höhere Luftsicht zu größeren Effekten bei der Reibungsreduktion führen sollte. Für diese Experimente wurden insgesamt 300 m P25H50-Folie aus PE mit Gusschutzfolie hergestellt. Die Folie wurde auf der Rückseite in parallelen 5 cm breiten Bahnen mit doppelseitigem Klebeband (*Tesa Verlegeband extra stark, tesa SE, Hamburg*) beschichtet. Dieses Klebeband wurde gewählt, da es zum einen sehr gut am PE haftete, zum anderen aufgrund seiner Dicke (230 μm) Unebenheiten der Folienrückseite ausgleichen konnte. Auf die Trägerplatten wurde zur Haftvermittlung eine Lage eines anderen doppelseitigen Klebebandes (*Doppelseitiges Klebeband DK 177, Brenner Selbstklebetechnik, Vaterstetten*) vollflächig aufgebracht. Dieses haftete besser am Aluminium und am Verlegeband. Das Aufkleben der Strukturfolie (Bahnbreite ca. 16 cm) erfolgte von innen nach außen, mit einem schmalen Spalt zwischen den Bahnen (Breite ca. 3 mm). Der Spalt zwischen den Bahnen wurde zum Schutz gegen Aufweichen des Klebebandes durch Wasser mit Heißkleber aufgefüllt. Durch Entfernen eines 2 mm breiten Streifens der Schutzfolie konnte der Heißkleber die Folienränder verbinden. Da die Außenkante der folierten Platte die erste Kontaktstelle der Probe mit der Strömung und deshalb besonders exponiert und abrissgefährdet war, wurde hier die Folie durch Edelstahl-Winkelprofile (Länge Schenkel 5 mm) zusätzlich gesichert (Abbildung 6.6c).

6.3.2. Messungen an Säulenstruktur P25H50

Nach der Folierung wurde die Platte eingebaut und die Schutzfolie entfernt. Die hohe Qualität der Strukturierung zeigte sich durch die großflächige Lufthaltung, erkennbar am silbrigen Glanz der Luft-Wasser-Grenzfläche (Abbildung 6.7).

Zur Ermittlung der Reibungsreduktion wurde die Folie in mehreren Messläufen vermessen. Es wurden innerhalb eines Messlaufs verschiedene Geschwindigkeiten ($v_{\text{Wasser}} = 0 \rightarrow v_{\text{max}} \rightarrow v_{\text{Wasser}} = 0$) mehrfach erreicht und die entstehenden Reibungskräfte mittels einer Kraftwaage gemessen. Durchgeführt wurden drei Messläufe mit gehaltener Luftsicht, ein vierter mit entlüfteter Folie.

Da die berechnete, maximale Eintauchtiefe h_{Krit} der Struktur nur 10 cm beträgt, wurde zur Aufrechterhaltung der Luftsichtstabilität die Sättigung des Wassers S auf 110 % erhöht. Um eine Referenzmessung mit entlüfteter Folie zu ermöglichen, wurde der Kanal-luftdruck für den finalen vierten Messlauf auf 1600 mbar erhöht und damit die Gassättigung des Wassers S auf 60 % gesenkt. Durch den erhöhten Diffusionsdruck entlüftete die Folie (Abbildung 6.8).

Die Bestimmung der Reibungsreduktion erfolgte durch Vergleich der mit einer Kraftwaage gemessenen Reibungskräften zu den theoretisch berechneten Reibungskräften einer empirischen Referenzkurve (Hughes-Formel, vgl. Gleichung 2.33), einem etablierten Standardverfahren des Projektpartners HSVA. [100, 131] Da die drei Messungen ohne zwischenzeitliche Entnetzung der Folie durchgeführt wurden, addierten sich die Eintauchdauern. Nach über 4 h bei Wassergeschwindigkeiten von bis zu $7,63 \text{ m s}^{-1}$ wurde

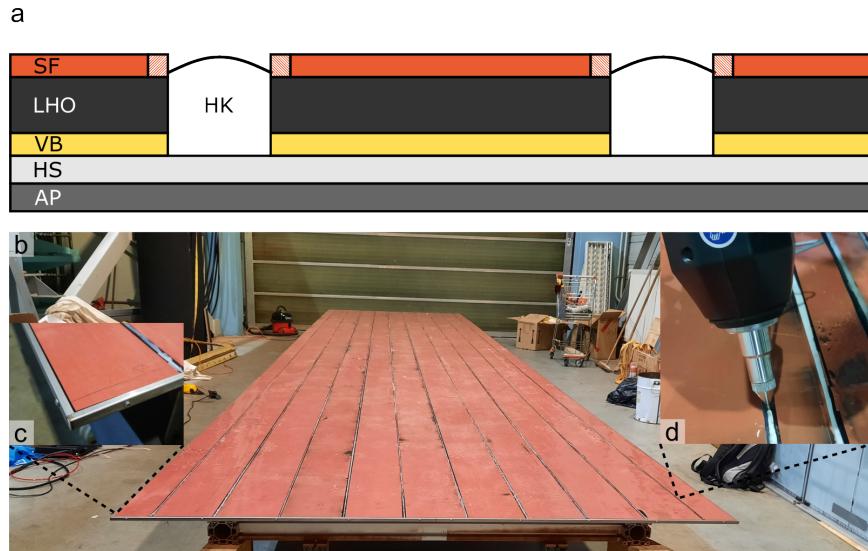


Abbildung 6.6.: a) Schematischer Aufbau der Proben im HYKAT (Nicht maßstabsgetreu). SF: Silikon-Schutzfolie, zum Schutz vor mechanischen Einwirkungen bei Herstellung, Transport und Aufkleben (Dicke 600 µm). An den Stoßkanten wurde ein ca. 3 mm breiter Streifen auf beiden Seiten entfernt, um eine Versiegelung der Kanten mit Heißkleber zu ermöglichen (rot schraffiert) (siehe d). LHO: Lufthaltende Oberfläche. Strukturierte PE-Folie mit P25H50-Struktur (Dicke 500 µm). VB: Verlegeband. Klebeschicht aus doppelseitigem Klebeband (*tesa Teppichverlegeband extra stark* von *tesa SE*, Dicke 230 µm) HS: Haftschicht aus doppelseitigem Klebeband (*Doppelseitiges Klebeband DK 177*, Brenner Selbstklebetechnik, Vaterstetten, Dicke 80 µm). AP: Aluminiumplatte als Probenträger. (Dicke 8 mm). b) Ansicht der folierten Probenplatte mit roter Schutzfolie vor dem Einbau. c) Kantschutz. Verschraubte Eckprofile aus Edelstahl schützen die Außenkante der Folierung. d) Kantenversiegelung. Der Spalt zwischen den Bahnen wurde mit Heißkleber gefüllt. Verhinderte das Unterkriechen und Aufweichen der Klebeschicht durch Wasser.

6. Untersuchungen der hergestellten funktionalen Folien

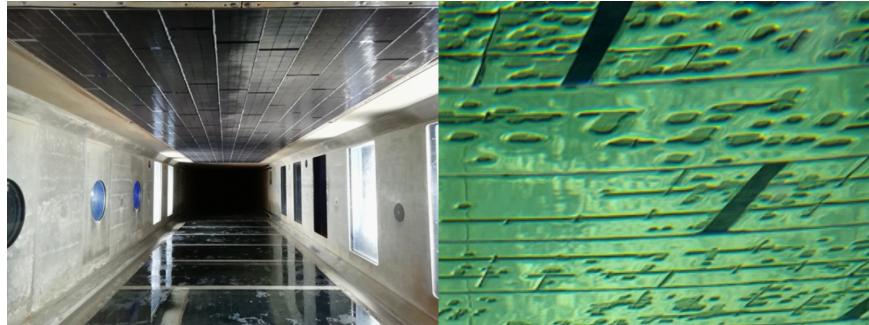


Abbildung 6.7.: P25H50 Folie im HYKAT. Links: Folie im Kanal (schwarz, an der Decke) nach Entfernung der Schutzschicht. Rechts: Nach dem Fluten bei $v_{\text{Wasser}} = 0 \text{ m s}^{-1}$ zeigt sich silbrig gläzend eine gleichmäßige Lufthaltung über die gesamte strukturierte Probenoberfläche. Als schwarze Flächen erkennbar sind nicht strukturierte Bereiche, wie Nahtstellen zwischen Kacheln oder die breitere Nahtstelle im Sleeve. Rechts entnommen aus [131].

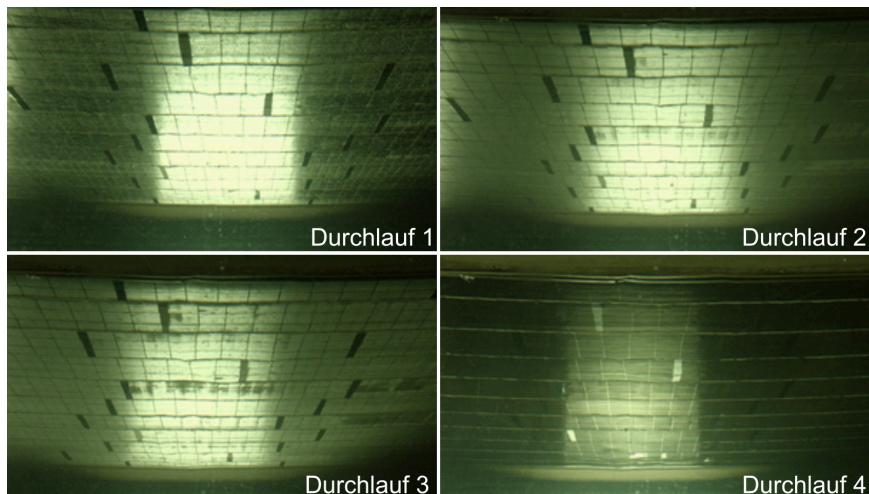


Abbildung 6.8.: Fotografien der gehaltenen Luftsicht im HYKAT. In den Messläufen 1–3 wurden die Reibungskräfte mit gehaltener Luftsicht gemessen. Messlauf 4 (Referenzmessung) wurde die Luftsicht durch Erhöhung des Luftdrucks im Kanal entfernt. Angepasst aus [131].

die Luftschicht gehalten. Die Messzeiten sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Der dynamische Druck p_{dyn} der Strömung betrug bis zu 0,3 bar, was einer Eintauchtiefe von 3 m entspricht. Dies ist deutlich tiefer als die berechnete kritischen Eintauchtiefe der Struktur von 10 cm.

Tabelle 6.1.: Dauer der Messläufe 1–3

Messlauf	Messdauer /s	Gesamtzeit unter Wasser/s	Gesamtzeit unter Wasser /h
1	7428	7428	2,1
2	5776	13204	3,7
3	2601	15805	4,4

Die Reibungsreduktion der lufthaltenden Oberfläche zeigte eine Veränderung abhängig von der Reynolds-Zahl: Bei niedrigen Reynolds-Zahlen kam es zunächst zu einer Reibungserhöhung, mit einem Maximum von 52 %. Mit steigenden Reynolds-Zahlen nahm die Reibungserhöhung ab, bis zu einer Umschlagspunkt bei von etwa $Re = 4 \cdot 10^7$, ab dem es zu einer Reibungsreduktion kam. Das Maximum der Reibungsreduktion betrug dabei 8,3 %. Eine mögliche Erklärung für dieses Verlauf ist die Wölbung der Grenzfläche der gespeicherten Luftschicht: Bei niedrigeren Geschwindigkeiten wölbte sich diese in die Strömung hinein, wodurch es zur Reibungserhöhung kommt. Mit steigenden Geschwindigkeiten wurde die Wölbung durch den dynamischen Druck kompensiert, es lag möglicherweise eine plane Luftschicht vor, mit daraus resultierender Reibungsreduktion. Eine Überprüfung, ob sich die Zunahme der Reibungsreduktion bei steigenden Geschwindigkeiten fortsetzte, war technisch nicht möglich (Abbildung 6.9 a).

Beim verwendeten Geschwindigkeitsprofil wurden innerhalb eines Messlaufs wiederholt die gleichen Geschwindigkeiten erreicht. Bei einem stabilen System stellen sich bei gleichen Geschwindigkeiten gleiche Reibungskräfte ein. Das verwendete System jedoch zeigte eine Erhöhung der Reibungskräfte beim wiederholten Erreichen der gleichen Geschwindigkeit. Markiert sind die sequentiellen Messpunkte 5, 7 und 17 aus Messlauf 1, alle bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $2,5 \text{ m s}^{-1}$. Dabei kam es von 5 auf 7 zu einer Reibungskrafterhöhung um 11,4 %, bei 7 auf 17 um eine weitere Erhöhung um 6,5 %. Die Ursache für dieses Verhalten ist unbekannt, möglicherweise kam zur Verschiebungen der Platten oder Ablösungen der Folie. Ein Luftverlust während der Messungen 1-3 konnte nicht beobachtet werden (Abbildung 6.9).

Eine bessere Aussage über den Einfluss der Luftschicht auf die Reibung wäre bei einem Vergleich mit einer glatten Aluminiumplatte oder im Optimalfall im Vergleich zu jeweils einer nicht folierten Aluminium- und einer glattfolierten Platte möglich. Dies war jedoch wegen des notwendigen Aufwandes für einen Probenwechsel (mehrere Arbeitstage Folierung der Platte, ein Tag für den Einbau) im Rahmen des AIRCOAT Projekts nicht möglich.

6.3.3. Fazit Reibungsreduktion im Plattenströmungskanal

Die Folie zeigte eine vollflächige stabile Lufthaltung, auch bei sehr hohen Geschwindigkeiten (bis zu $7,6 \text{ m s}^{-1}$), über einen Zeitraum von bis 4 h. Dabei lagen die anliegenden Drücke (bis zu 280 mbar) deutlich über dem Äquivalenzdruck der berechneten kritischen

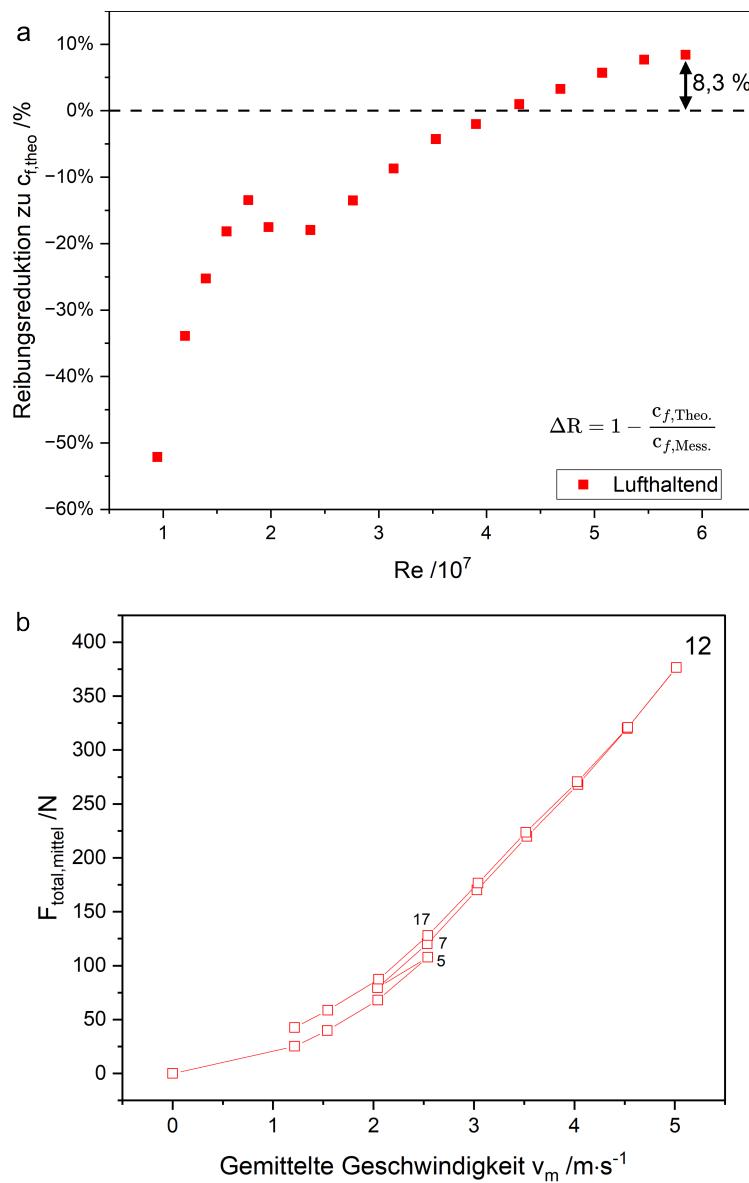


Abbildung 6.9.: Reibungsreduktion HYKAT. a) Die Bestimmung der Reibungsreduktion durch Vergleich der gemessenen Reibungskräfte zu den theoretisch Reibungskräften, errechnet aus einer empirischen Referenz. Bei niedrigen Reynolds-Zahlen bis etwa $Re = 4 \cdot 10^7$ kam es zu einer Reibungserhöhung von bis zu 52 %. Bei noch höheren Reynolds-Zahlen zeigte sich eine Reibungsreduktion von bis zu 8,3 %. Eine mögliche Erklärung war Compensation der Wölbung der Luftschicht durch den dynamischen Druck. b) Erhöhung Reibungskräfte: Beim wiederholten Erreichen gleicher Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb eines Messlaufs kam es zur Erhöhung der gemessenen Reibungskraft. Markiert sind die sequentiellen Messpunkte 5, 7 und 17, alle gemessen bei Strömungsgeschwindigkeit $2,5 \text{ m s}^{-1}$. Es kam von 5 auf 7 zu einer Kräfteerhöhung um 11,4 %, bei 7 auf 17 um eine weitere Erhöhung um 6,5 %. (siehe Abbildung 6.7).

Eintauchtiefe ($h_{\text{Krit}} = 1 \text{ m} \rightarrow p_{\text{hyd}} = 100 \text{ mbar}$). Messungen der Reibungsreduktion ergeben eine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit: Bei Strömungsgeschwindigkeiten unter 4 m s^{-1} kam es zur Reibungserhöhung (bis zu 52 %), darüber wurden Reibungsreduktionen von bis zu 8,3 % gemessen. Eine mögliche Ursache hierfür war die Veränderung der Luftschichtwölbung durch den steigenden dynamischen Druck p_{dyn} .

6.4. Reibungsreduktion im Rohrströmungskanal

Im nachfolgenden Abschnitt wird Einsatz der Folie als Innenfolierung von Rohren vorgestellt. Es wird auf das Vorgehen zur Folierung, die Entwicklung der Versuchsstände und die Ergebnisse eingegangen. Diese Untersuchungen erfolgten sowohl im Rahmen des *AIRCOAT*-Projekts als auch des *AIRTUBE*-Projekts. Im *AIRTUBE*-Projekt, gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) in der Fördermaßnahme: „Biologisierung der Technik“, wurden die Möglichkeiten und Anwendungen der Innenfolierung von Rohren zur Reibungsreduktion untersucht.

6.4.1. Folierung der Innenseite

Zum Einbringen der Folie auf die Innenseite eines Rohres wurden verschiedene Varianten getestet, mit einem vorherigen Zuschnitt der Folien auf den inneren Rohrumfang.

1. Einschieben auf Stoß: Für diese Methode wurde die Folie auf den Innenumfang des Rohres zugeschnitten, eingerollt und in das Rohr eingeschoben. Mit zunehmender Länge des Rohres stieg die Reibung zwischen Folie und Rohrinnenwand, eine Folierung längerer Rohre als 80 cm war dadurch erschwert.
2. Spiralförmiges Einschieben: Eine weitere Möglichkeit ist das spiralförmige Einschieben der Folie. Die strukturierte Folie wurde zu einer langen Spirale aufgedreht, und in das Rohr geschoben. Beim Eindrehen zur Spirale muss der Durchmesser der Spirale kleiner als der Rohrinnendurchmesser gewählt werden, da sich die Folie beim Loslassen aufweitet und an die Innenwand anlegt. Korrekturen der Folienlage waren aufgrund der Reibung nicht möglich.
3. Klapprohre: Nach Experimenten mit folierten Rohren, die mittels Spiraleinschieben hergestellt wurden (s.u. Unterabschnitt 6.4.2), wurden klappbare Rohre untersucht: Diese Rohren haben auf ganzer Länge eine Klappe, um einen Teil der Mantelfläche abzuklappen und so das Rohrinnere freizulegen. Dadurch kann auf der gesamten Länge die Folie gleichzeitig eingelegt werden. Es wird ein Überlappen beim Einschieben verhindert und die folierbare Länge wird größer, da keine Reibung zwischen der Folie und der Wand überwunden werden muss.

6.4.2. Offener Rohrströmungskanal

Zunächst wurde eine offene Bauform entwickelt, wobei „offen“ hier die Möglichkeit des Gasaustausches zwischen Wasser und Atmosphäre bedeutet. Der erste Aufbau zur

6. Untersuchungen der hergestellten funktionalen Folien

Untersuchung der Reibungsreduktion in Rohren ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Versuchsstrecke wurde durch die Höhendifferenz Δh der Wasseroberfläche im Startbehälter oberhalb der Messstrecke eingestellt. Durch eine Pumpe wurde der Füllstand des Startbehälters konstant gehalten, wobei deren Volumenstrom (600 L h^{-1}) deutlich größer als der größte Volumenstrom des Experiments (300 L h^{-1}) war. Mit einer weiteren Pumpe wurde das Wasser aus dem Auffangbehälter zurück in den Vorlagebehälter gepumpt, um eine kontinuierliche Messung zu ermöglichen.

Die untersuchten Folien waren P2.5H5-strukturierte PE-Folien (Säulendurchmesser $d = 2,5 \mu\text{m}$, Säulenheight = $5 \mu\text{m}$), die durch spiralförmiges Einschieben in das Rohr (PMMA, Rohrinnendurchmesser $d_i = 15 \text{ mm}$) eingebracht wurden. Diese Methode wurde aufgrund der besseren Anpassung der Folie an die Rohrinnenwand im Vergleich zum Einschieben auf Stoß verwendet. Die untersuchten Strömungen hatten Geschwindigkeiten zwischen $1,7 \text{ m s}^{-1}$ bis $3,1 \text{ m s}^{-1}$ (Reynoldszahlbereich: $Re = 2,5 \cdot 10^5 - 4,7 \cdot 10^5$). Langsamere Geschwindigkeiten konnten aufgrund einer nur teilweisen Füllung des Rohrs nicht untersucht werden. Die Reibungsreduktion entsprach der Veränderung des Druckabfalls zwischen lufthaltender und benetzter Folie.

Insgesamt zeigte das System eine durchschnittliche Reibungsreduktion von 5,7 %, gemittelt über alle Messläufe bei allen Geschwindigkeiten. Die maximale Reibungsreduktion wurde bei $v = 1,7 \text{ m s}^{-1}$ mit 9 % gemessen. Dabei zeigte sich eine Abnahme der Reibungsreduktion bei steigenden Geschwindigkeiten.

Die erreichbare Reibungsreduktion wurde durch die kurze Messstrecke (200 mm) eingeschränkt. Nach Abschluss der Arbeiten am Rohrkanal wurden weitere, verbesserbare Aspekte identifiziert:

- Austauschfläche: Durch die offene Bauform von Vorlage- und Auffangbehälter gab es große Austauschflächen ($2 \times 92 \text{ cm} \times 59 \text{ cm}$) zwischen Wasser und Atmosphäre. Dadurch war eine Steuerung der Gassättigung nicht möglich. Die Sättigung des Wassers beeinflusst durch Verschiebung des Diffusionsgleichgewichts die Luftschicht. Eine Einstellbarkeit der Sättigung würde eine Untersuchung des Einflusses der Unter-/Übersättigung auf die Reibungsreduktion ermöglichen.
- Installation Folie: Das spiralförmige Eindrehen der Folie in das Rohr führte zwar zu einer glatten Folienoberfläche, allerdings auch der Erzeugung einer axialen Rotation der Strömung entlang des Rohrmitte, die das Strömungsprofil des durchströmenden Wassers beeinflusste.
- Vorlaufstrecke: Die Vorlaufstrecke war verhältnismäßig kurz (30facher Rohrinnendurchmesser d_i). Je nach Zustand der Strömung müsste für eine Vollausprägung des Strömungsprofils diese Länge auf das 60fache erhöht werden (Gleichung 6.1 und Gleichung 6.2).

6.4.3. Geschlossener Rohrströmungskanal

Basierend auf den Erkenntnissen des ersten Aufbaus wurde eine verbesserte Version entwickelt und implementiert. Dieser Rohrströmungskanal hatte eine geschlossenen Bauform,

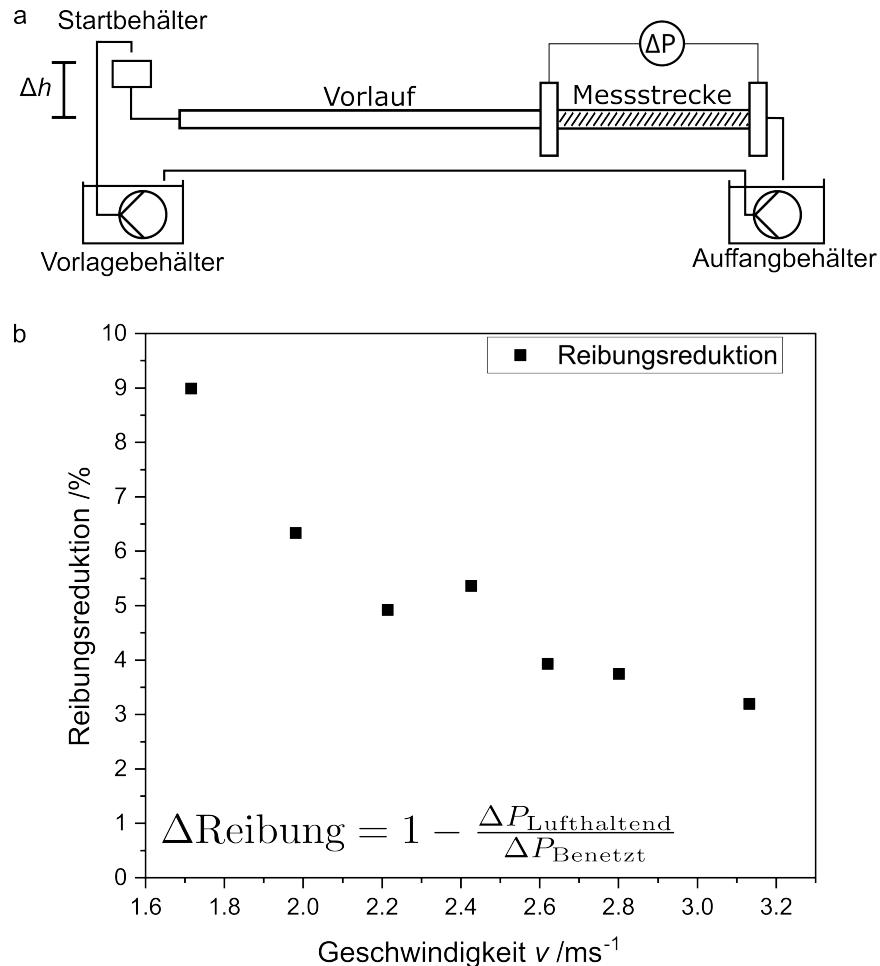


Abbildung 6.10.: a) Aufbau Strömungskanal. Der Vorlauf hatte eine Länge von 60 cm, die folierte Messstrecke eine Länge von 40 cm. Durch einen Überlauf im Startbehälter konnte ein gleichbleibender Volumenstrom während der Messung sichergestellt werden. Die Strömungsgeschwindigkeit konnte durch den Abstand Δh eingestellt werden. Die strukturierte Folie wurde durch spiralförmiges Einschieben installiert. b) Mittlere Reibungsreduktion der P2.5H5-Folie über Fließgeschwindigkeit. Die Reibungsreduktion wurde aus dem Vergleich des Druckabfalls lufthaltender Folie mit dem Druckabfall der gleichen benetzten Folie bestimmt ($\Delta \text{Reibung} = 1 - \frac{\Delta P_{\text{Lufthaltend}}}{\Delta P_{\text{Benetzt}}}$). Bei allen Geschwindigkeiten kam es zur Reibungsreduktion, mit einer Abnahme bei steigenden Geschwindigkeiten. Das Maximum war 9 % bei $1,7 \text{ m s}^{-1}$.

6. Untersuchungen der hergestellten funktionalen Folien

bei der das gesamte System vollständig mit Wasser gefüllt war, damit es zu keinem unkontrollierten Austausch mit der Atmosphäre kommen konnte. Zur Probeninstallation wurden Klapprohre eingesetzt, da diese Variante die einzige darstellte, bei der eine Installation der Folie auf den geforderte Länge von 2 m möglich war.

Um mögliche Effekte durch sich verändernde Strömungsbedingungen auf die Reibungsreduktion auszuschließen, sollte diese bei voll ausgebildeten Strömungsprofilen bestimmt werden. Für diese Vollausprägung benötigt die Strömung eine ausreichende Einlauflänge, hierzu gibt es in der Literatur verschiedene Abschätzungen, in Abhängigkeit vom Rohrdurchmesser und gewünschtem Strömungszustand[98]:

$$L_{\text{Einlauf,Laminar}} = c_{\text{Lam}} \cdot d_{\text{Rohr}} \text{ mit } c_{\text{Lam}} = 0,03 \dots 0,06 \text{ Re} \quad (6.1)$$

$$L_{\text{Einlauf,Turbulent}} = c_{\text{Turb}} \cdot d_{\text{Rohr}} \text{ mit } c_{\text{Turb.}} = 50 \dots 100 \quad (6.2)$$

Die verwendeten Klapprohre sind zur Installation von elektrischen Leitungen vorgesehen (*Quickpipe von OBO Betterman GmbH, Menden*). Sie haben einen Innendurchmesser von d_i 17 mm, und einen Außendurchmesser von d_A 20 mm. Um einen geschlossenen Strömungskanal zu bilden, wurden die folierten Klapprohre in einem druckdichten Edelstahlrohrsystem installiert. In Abbildung 6.11 ist der schematische Aufbau mit relevanten Komponenten dargestellt. Die analogen Messsignale für den Druckabfall, Volumenstrom und Temperatur wurden durch mehrere Mikrocontroller (*Arduino MEGA 2560, Arduino S.r.l., Ivrea*) erfasst und an den Computer zur Sammlung und Auswertung übertragen.

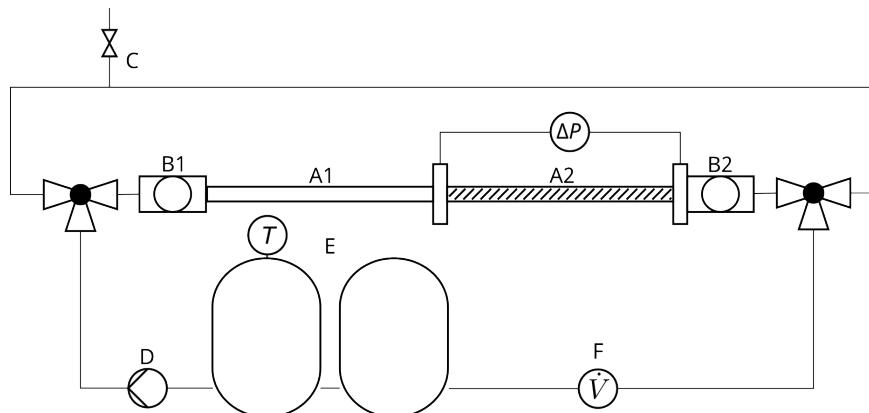


Abbildung 6.11.: Schema Rohrströmungskanal geschlossene Bauform. A1: Vorlauf A2: Messstrecke mit Differenzdruckmessung B1: Schauglas Einlauf B2: Schauglas Auslauf C: Bypass mit Entlüftung D: Pumpe E: Vorlagetank F: Durchflusssensor

- A1 Vorlauf: Edelstahlrohr mit innenliegendem Klapprohr. Gleicher Durchmesser wie Messstrecke, foliert mit glatter Folie (Dicke 640 µm). Länge 2 m, entsprach mehr 60fachem des Durchmesser (vgl. Gleichung 6.1 und Gleichung 6.2).
- A2 Messstrecke mit Differenzdruckmessung: Edelstahlrohr mit innenliegendem Klapprohr. Die Differenzdruckmessung erfolgte zwischen Anfang und Ende des

Rohrs mittels eines Differenzdrucksensors (*Differenzdrucktransmitter - wasserseitig(0-10V/4-20mA)* von *otom Group GmbH*, Bräunlingen). Eine Messmembran befindet sich zwischen zwei Kammern, die durch den unterschiedlichen Wasserdruk verbogen wird. Diese Biegung wird durch Dehnungsmessstreifen erfasst und in ein Messsignal gewandelt.

- B1 Schauglas Einlauf: Vor dem Vorlauf war ein Schauglas mit identisch strukturierter Probe zur Überprüfung der Lufthaltung angebracht. Da dort $P = P_{\max, \text{Aufbau}}$ war, d.h. die ungünstigsten Bedingungen für Lufthaltung herrschten, konnte aus dem Zustand dieser Probe auf die Lufthaltung in der Messstrecke geschlossen werden.
- B2 Schauglas Auslauf: Nach der Messstrecke befand sich ein weiteres Schauglas. Hier waren sowohl der dynamische Druck als auch die Strömungsgeschwindigkeit minimal. Wenn hier keine Lufthaltung mehr beobachtet werden konnte, musste angenommen werden, dass auch in der Messstrecke keine Lufthaltung mehr vorlag.
- C Entlüftung: Diente zur Entlüftung des Systems nach dem Probeneinbau, da mitgeführte Luftblasen die Druck- und Volumenstrommessungen beeinträchtigen konnten.
- D Pumpe: Der maximal erreichbare Volumenstrom betrug $V_{\max, \text{nom}} = 12\,000 \text{ L h}^{-1}$. Aufgrund der notwendigen Förderhöhe und Querschnittsveränderungen war der maximal erreichbare Volumenstrom 2024 L h^{-1} (Reynoldszahl $Re = 4,4 \cdot 10^5$)
- E Vorlagetank: Das Tankvolumen wurde 70fach größer als das Füllvolumen des Kanals ($V_{\text{Vorlauf}} + V_{\text{Messstrecke}}$) gewählt, um einer Erwärmung des Wassers beim Pumpvorgang vorzubeugen, da damit Veränderungen der Gaslöslichkeit und Viskosität einhergehen. Die Wassertemperatur im Tank konnte kontinuierlich gemessen werden. Die Abweichung der Wassertemperatur über den Messzeitraum (2 h) betrug nur $\pm 0,25 \text{ K}$ (1,3 %) vom Mittel $T = 19 \text{ }^\circ\text{C}$.
- F Durchflussmessung: Der Durchfluss wurde mit einem Turbinendurchflusssmesser bestimmt (*GEMÜ 3020 von GEMÜ Gebr. Müller Apparatebau GMBH & Co KG*, Ingelfingen).

In Anbetracht der verfügbaren Probenfläche wurde entschieden, statt der P2.5H5 Struktur aus dem offenen Strömungskanal die P25H50 zu untersuchen. Bei dieser sollte der Effekt der Luftschicht auf die Reibung größer sein, da die Reibungsreduktion zur Luftschichtdicke proportional ist (vgl. Unterabschnitt 2.7.5).

Messung glatte Folie

Zunächst wurde zur Überprüfung des Versuchsaufbaus und der Etablierung einer Referenz der Druckabfall einer glatten Folie vermessen. Diese Messungen wurden mehrfach, im Abstand mehrerer Tage wiederholt. Dabei kam es an verschiedenen Messtagen bei gleichen Geschwindigkeiten zu einer Veränderung des Druckabfalls. Aufgrund identischer Versuchsbedingungen konnte diese Veränderung am ehesten von Veränderungen der Folie selbst bzw. Folienposition stammen (Abbildung 6.12).

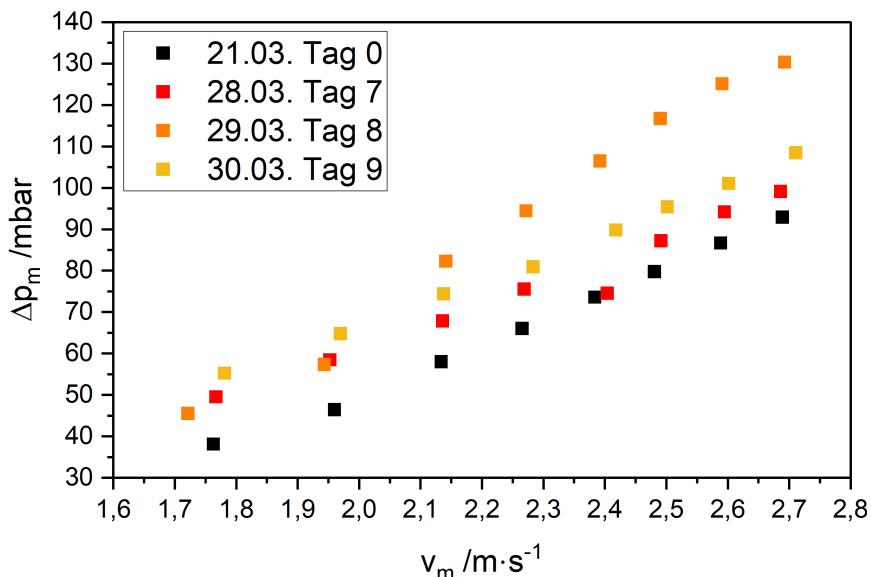


Abbildung 6.12.: Druckdifferenz glatte Folie: Die Druckdifferenz veränderte sich bei wiederholten Messläufen. Diese Veränderung könnte sich, bei ansonsten unverändertem Aufbau, durch eine Veränderung der Foliegeometrie oder der Folienposition erklären. Möglicherweise kam dadurch zu einer Querschnittsveränderung.

Strukturierte Folien - P25H50

Es wurden unterschiedlich dicke Folien (15,03 mm, 15,55 mm, 15,79 mm) der P25H50 Säulenstruktur eingesetzt. Eine glatte Folie diente als Referenz. Für eine der Messreihen lagen die bestimmten Rohreibungszahlen λ unterhalb von λ_{Glatt} , für zwei darüber. Somit kam es bei diesem Durchmesser (15,03 mm) zu einer Reibungsreduktion von bis zu 10,3 %. Bei der anderen Probe kam es zu einer Reibungserhöhung um bis zu 58 %. Die Herkunft dieses unterschiedlichen Verhaltens konnte nicht abschließend geklärt werden. Möglicherweise kam es zu einer Querschnittsveränderung durch Bewegung der Folie oder zu einer Veränderung der Wölbung der Luftschicht durch den sich ändernden hydrodynamischen Druck. Allerdings war die Steigung aller Kurven negativ, was darauf hindeuten könnte, dass die Strukturen bei noch höheren Reynolds-Zahlen ebenfalls reibungsreduzierend sein könnten. Die höheren Reynolds-Zahlen waren nicht erreichbar, da das Fördervolumen der Pumpe nicht ausreichte. (Abbildung 6.13)

6.4.4. Fazit Reibungsreduktion im Rohrströmungskanal

Der entwickelte Aufbau war grundsätzlich geeignet, die reibungsmodifizierenden Eigenschaften von lufthaltenden Oberflächen zu messen. Die im Verhältnis zum Durchmesser lange Messstrecke erlaubte die Detektion von Veränderungen im Bereich von einzelnen Prozenten. Das große Wasservolumen sorgte für eine konstante Wassertemperatur, mit geringen Schwankungen innerhalb der Messungen.

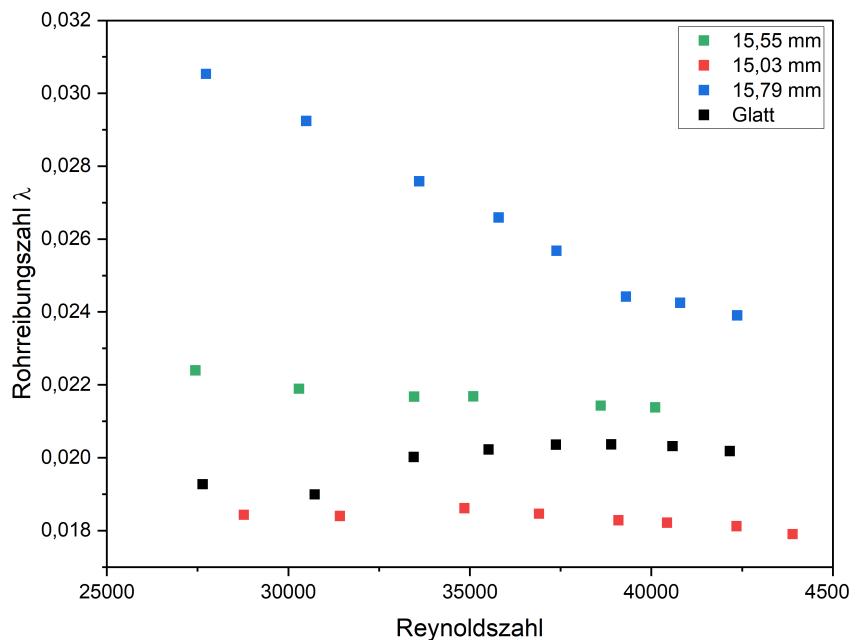


Abbildung 6.13.: Rohrreibungszahl P25H50: Von drei Versuchen zeigte nur einer eine Reibungsreduktion im Vergleich zu glatter Folie ($\lambda_{d=15,03 \text{ mm}} < \lambda_{\text{Glatt}}$). Das Maximum war 10,3 %. Die beiden anderen zeigten eine Reibungserhöhung, von bis zu 58 %. Die Ursache des sehr unterschiedlichen Verhaltens konnte bisher nicht abschließend geklärt werden.

6. Untersuchungen der hergestellten funktionalen Folien

Bei der über mehrere Tage wiederholten Messung glatter Proben veränderte sich bei gleichen Durchflussgeschwindigkeiten der Druckabfall des Systems zwischen den Messungen. Dies könnte, bei ansonsten unverändertem System, durch eine Veränderung des Querschnitts erklärt werden.

Bei Messungen mit drei verschiedenen P25H50-Proben wurde stark unterschiedliches Verhalten beobachtet: Eine Probe zeigte im Vergleich zur Referenz eine über steigende Reynolds-Zahlen durchgängige Reibungsreduktion, mit einem Maximum von 10,3 %. Weitere Proben zeigten im Vergleich zur gleichen Referenz eine Reibungserhöhung von bis zu 58 %, wobei keine Systematik bspw. ein Zusammenhang mit dem Durchmesser erkennbar war. Die Herkunft dieser Unterschiede konnte nicht abschließend geklärt werden. Allerdings wiesen alle Messungen eine negative Steigung auf, was darauf hindeutete, dass es möglicherweise zu einer Reibungsreduktion bei höheren Geschwindigkeiten kommen könnte. Der Anpassung der Folie an das Rohr könnte durch eine flächige Verklebung verbessert werden, die aber mit eigenen Problemen verbunden ist: Zum einen ist das Kleben von PE nur unter Verwendung von aggressiven Spezialklebern möglich, zum anderen ist eine nachträgliche Korrektur der Folielage nicht mehr möglich. Möglicherweise wäre ein Wechsel des Folienmaterials, beispielsweise zu TPU sinnvoll, da dieses Material sich sowohl besser kleben lässt als auch mechanisch flexibler ist.

6.5. Fazit Anwendungserprobung

Die mit dem entwickelten Extrusions-Differenzdruck-Verfahren hergestellten Folien wurden in verschiedenen Messaufbauten auf ihre Funktionalität untersucht. Dabei wurden die Eigenschaften der Lufthaltung selbst und ihr Einfluss auf die Reibung in verschiedenen Messungen untersucht.

In der Erprobung als Außenbeschichtung von Booten zeigte die hergestellte Folie Lufthaltung über mehrere Tage im Meer. Das Aufbringen der strukturierten Folie war vom Aufwand mit anderen, bereits im industriellen Einsatz befindlichen Folierungen vergleichbar. Für einen (groß-)technischen Einsatz müsste entweder die mechanische Belastbarkeit der Folie erhöht werden, um ohne Schutzschicht einsetzbar zu sein oder eine Möglichkeit zum nachträglichen Erzeugen der großflächigen Luftsicht unter Wasser entwickelt werden. Auch beim invertierten Prozess, bei dem die strukturierte Folie als formgebendes Material eingesetzt wurde, zeigte die Folie ihre Einsetzbarkeit. Es konnte strukturierte Silikonfolie im Bereich von mehreren zehn Quadratmetern erfolgreich hergestellt und in Testfeldern an einem Containerschiff appliziert werden.

In den Versuchen zur flächigen Verwendung als reibungsreduzierende Beschichtung zeigte sich gleichbleibende Lufthaltung, auch bei sehr hohen, einsatznahen („near-operational“) Geschwindigkeiten (über 7 m/s) über längere Zeiträume (4 h). Bei Geschwindigkeiten bis zu 4 m s^{-1} kam es, im Vergleich zu einer empirischen, glatten Referenz (Hughes-Linie), aufgrund von Blasenbildung auf der Folienoberfläche zu einer Reibungserhöhung von bis zu 52 %. Bei höheren Geschwindigkeiten ab 4 m s^{-1} konnte eine Reibungsreduktion von bis zu 8,3 % gemessen werden. Eine mögliche Ursache lag in der Veränderung der Luftsicht durch den steigenden dynamischen Druck p_{dyn} .

Der Einsatz der lufthaltenden Folie als reibungsreduzierende Beschichtung im Rohr konnte in selbst entwickelten Aufbauten implementiert und untersucht werden. Die gemessene Reibungsreduktion der lufthaltenden Oberfläche im offenen Strömungskanal mit P2.5H5-Folie, hier im Vergleich zur benetzten strukturierten Oberfläche, war invers proportional zur Strömungsgeschwindigkeit, mit einem Maximum von 9 % bei $1,7 \text{ m s}^{-1}$. Beim Einsatz im geschlossenen System wurde beim Vergleich der P25H50-Folie mit einer glatten Folie eine Reibungsreduktion von bis zu 10,3 % gemessen. Allerdings zeigten ähnliche Proben Reibungserhöhungen von bis zu 58 %, wobei der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten noch nicht abschließend geklärt werden konnte. Die festgestellten Veränderungen des Druckabfalls bei wiederholter Messung der gleichen Probe deuten auf Veränderungen des Messsystems hin. Insgesamt zeigte die Folie in alle untersuchten Szenarien großflächige, stabile Lufthaltung und mit Industrieprodukten vergleichbare Verarbeitbarkeit, womit ein zukünftiger großtechnischer Einsatz vorstellbar ist.

7. Innenstrukturierter Schlauch

Im folgenden Kapitel wird die Entwicklung und Anwendung einer Verfahrensvariante zur Herstellung eines innenstrukturierten Schlauchs erläutert. Die Strukturierung erfolgte dabei mit einer mikrometergroßen Ribletstruktur. Die Forschung zu dieser Anwendung erfolgte im Rahmen des „Airtube“-Projekts, gefördert vom *Bundesministerium für Bildung und Forschung* (BMBF) in der Fördermaßnahme „Biologisierung der Technik“.

7.1. Einleitung

Eine funktionelle Innenstrukturierung von Rohren und Schläuchen eröffnet die Möglichkeit, eine reibungsreduzierende Struktur im Medientransport einzusetzen. Darin liegt großes Sparpotenzial, da nach Schätzungen allein 20 % des weltweiten Energiebedarfs für elektrische Pumpen anfallen.[132] Teil des „Airtube“-Projekts Projektes war die Kooperation mit dem Schlauchhersteller *Schauenburg Hose Technologies Group, Mühlheim an der Ruhr* als „Industriepaten“. Gemeinsam wurde beschlossen, Möglichkeiten der Herstellung eines innenstrukturierten Schlauches auszuloten. Das Ziel war herauszufinden, mit welchen Methoden eine funktionelle Innenstruktur hergestellt werden kann und diese ersten Testläufen zu unterziehen.

7.2. Design Ribletstruktur

Für die Innenstrukturierung wurde eine Ribletstruktur eingesetzt (vgl. Unterabschnitt 2.7.6), mit folgendem Design (Abbildung 7.1):

- Abstand Rippe-Rippe $d = 100 \mu\text{m}$
- Höhe $h = 50 \mu\text{m}$
- Breite $b = 10 \mu\text{m}$
- Unterbrechung $a = 5 \mu\text{m}$
- Länge $L = 2500 \mu\text{m}$

Die Unterbrechungen in den Riblets waren notwendig, da bei zu langen, geraden ununterbrochenen Strukturen eine Gefahr zum Ablösen nach der Herstellung mittels DLW bestand (vgl. Abbildung 4.2). Das Höhen-Abstandsverhältnis war $\frac{h}{d} = \frac{50 \mu\text{m}}{100 \mu\text{m}} = 0,5$, wobei sich die maximale Reibungsreduktion bei $Re_s = \frac{\rho v}{\eta} \cdot s$ bei $0,2 \text{ m s}^{-1}$ einstellen sollte.

7. Innenstrukturierter Schlauch

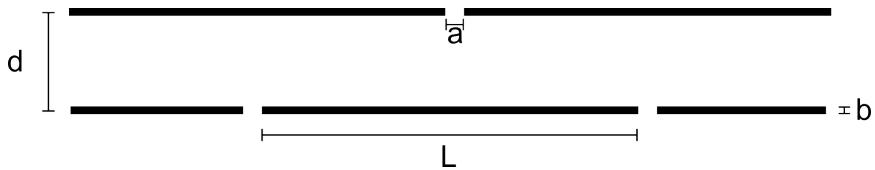


Abbildung 7.1.: Design Ribletstruktur: Abstand Riblet-Riblet d 100 μm , Höhe h 50 μm , Breite b 10 μm , Unterbrechung a 5 μm , Länge l 2500 μm

7.3. Herstellung innenstrukturierter Schläuche

Bei der Herstellung innenstrukturierter Schläuche gab es theoretisch verschiedene Optionen:

- I Nachträgliche Strukturierung der inneren Mantelfläche im fertigen Schlauch.
- II Gleichzeitige Strukturierung und Produktion des Schlauches → Längsextrusion.
- III Produktion eines strukturierten Vorprodukts, aus dem dann der Schlauch gefertigt wird → Bandwicklung.

Da der Industriepartner *Schauenburg Hose Technology Group* umfangreiches Wissen und Fertigkeiten zu Optionen II und III besitzt, wurden diese auf ihre Umsetzbarkeit untersucht:

- Längsextrusion: Das Schlauchmaterial wird im viskosen Zustand durch eine ringförmige Düse mit Mitteldorn gepresst. Durch eine Strukturierung der Dornaußenseite ist die Strukturierung der inneren Mantelfläche des entstehenden Schlauchs möglich.
- Bandwicklung: In einem ersten Schritt wird mit der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Methode ein strukturiertes Band hergestellt, welches dann anschließend gewickelt und zum fertigen Band verschweißt wird. Das Band ist eine Folie mit geringer Breite im Bereich weniger Zentimeter, herstellbar entweder durch nachträglichen Beschnitt oder Verwendung einer entsprechend schmalen Düse.

In Absprache mit dem Industriepaten wurde entschieden, sich auf die Entwicklung, Herstellung und Untersuchung eines gewickelten Schlauches zu konzentrieren, da dieser Prozess, im Vergleich zur Längsextrusion über folgende Vorteile verfügt:

- Leichtere Umsetzung: Die Herstellung eines strukturierten Bandes lässt sich schneller und leichter umsetzen als Entwicklung und Herstellung einer neuen Düse mit Innenstrukturierung. Die Bandherstellung erfolgte analog zur Folienherstellung, die ihre Anwendbarkeit und hohe Qualität demonstriert hatte.
- Leichtere Anpassung der Geometrie der Struktur: Mit der Längsextrusion muss im Vorhinein entschieden werden, welche Dimensionen die Oberflächenstruktur haben soll, da mit großem Aufwand eine passende Düse gefertigt werden muss. Bei der Bandwicklungsmethode genügt für eine Anpassung der Strukturgeometrie ein Wechsel des vergleichsweise leichter herstellbaren Sleeves.

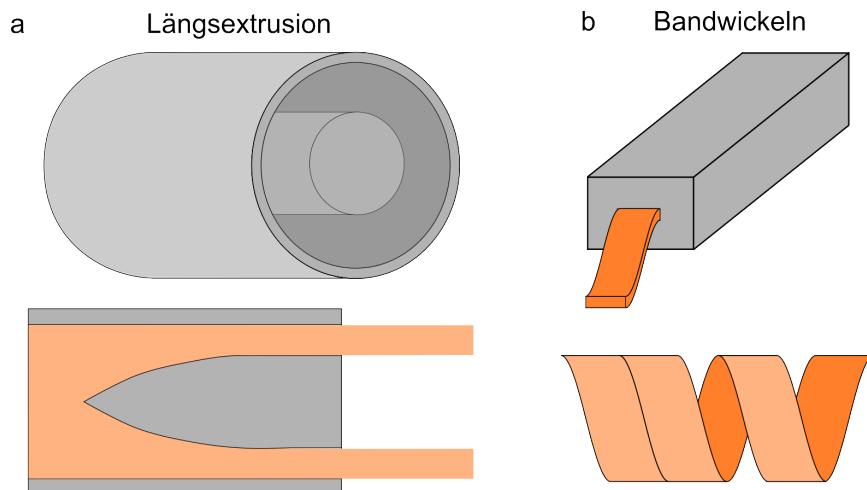


Abbildung 7.2.: Schema Wege zur Schlauchherstellung. a) Längsextrusion. Ansicht einer ringförmigen Extrusionsdüse mit Mitteldorn. Polymer wird durch ringförmige Düse extrudiert. Ein nahtloser Schlauch entsteht. b) Bandwickelung. Herstellung eines schmalen Bandes mit einer Schlitzdüse, das Band wird anschließend gewickelt und an der Stoßkante zum Schlauch verschweißt. Erstellt nach [41]

- Leichtere Anpassung der Geometrie des Schlauches: Jede Längsextrusionsdüse kann nur für einen Schlauchdurchmesser eingesetzt werden. Bei der Bandwicklungsmethode kann der Durchmesser des Schlauchs durch Veränderung des Wickeldurchmessers leichter angepasst werden.

7.4. Struktur und Material

Als Material zur Herstellung des Bandes wurde ein thermoplastisches Polyurethan mit hohem Silikonanteil verwendet (*Wacker Chemie AG*). Dieses Material wurde vom Projektpartner wegen der Kombination aus möglicher Prozessierbarkeit und mechanischen Eigenschaften vorgeschlagen. Im Vergleich zu PE ist es deutlich flexibler und lässt sich leichter in den notwendigen kleinen Radien wickeln.

7.5. Herstellung Schlauch

Zur Herstellung des benötigten Bandes waren Modifikationen des beschriebenen Prozesses (Kapitel 4) erforderlich, die Anlage selbst wurde modifiziert und ein neu entwickelter Sleevetyp eingesetzt.

7.5.1. Anpassung Extrusionsanlage für Bandproduktion

Zur Bandherstellung wurde eine von *Schauenburg* zur Verfügung gestellte Düse („Banddüse“) verwendet. Bei dieser Düse handelte es sich um eine Schlitzdüse mit einer feststehenden

7. Innenstrukturierter Schlauch

Schlitzbreite ($b_{\text{Schlitz}} = 20 \text{ mm}$) und einstellbarer Schlitzhöhe ($h_{\text{Schlitz}} = 200 \mu\text{m}$ bis $800 \mu\text{m}$). Die Verwendung der bisherigen Breitschlitzdüse war nicht möglich, da ein 18 cm breites Band nicht gewickelt werden konnte (Abbildung 7.3a).

Da bei dieser Banddüse die Extrusion nicht vertikal, sondern horizontal erfolgte, musste die Anlage umgebaut werden (Abbildung 7.3 b): Damit das Material in Extrusionsrichtung transportiert wurde, wurde die Drehrichtung der Walze umgekehrt. So konnten Materialaufhäufungen vermieden werden. Um die Verweilzeit auf der Walze zu vergrößern, erfolgte der Materialauftrag auf die Strukturwalze oberhalb der Walzenmitte auf der extruderzugewandten Seite. Zusätzlich wurde der Düsenabstand zur Walze auf 5 mm verkleinert, sodass die Schmelze möglichst heiß auf die Walze aufgetragen werden konnte.

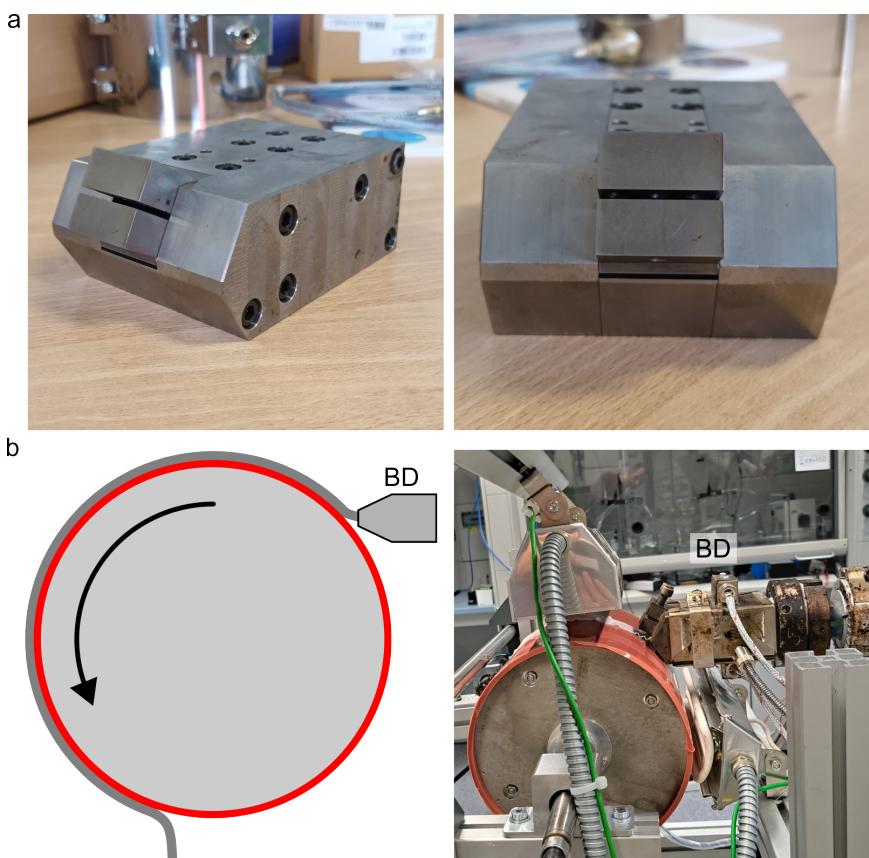


Abbildung 7.3.: Banddüse und Unterschiede der Düsenanordnung. a) Banddüse (BD) mit Schlitzbreite 20 mm und einstellbarer Schlitzhöhe 200 μm bis 800 μm . b) Wegen des horizontalen Ausstoßes wurde die Walze 20 cm nach oben gesetzt. Extruder im Bild rechts.

7.5.2. Bandsleeve - Sleevevariante für strukturierte Bänder

Es wurde eine neu entwickelte Sleeve-Variante („Bandsleeve“) eingesetzt. Da die Wicklung des Bandes in einer Spirale mit einem Winkel β erfolgt, dürfen die Riblets als funktio-

nelle Struktur nicht parallel zu den Bandkanten verlaufen, da sie ansonsten nach dem Winkeln gekippt zur Schlauchmitte und somit zur Strömung stehen. Bei dieser neuen Sleeve-Variante sind die Strukturen nicht radial, sondern in einem Winkel zu den Außenkanten ausgerichtet, wobei dieser Kippwinkel dem Wickelwinkel entspricht. Dadurch sind die Riblets im gewickelten Zustand axial, also in Strömungsrichtung, ausgerichtet (Abbildung 7.4).

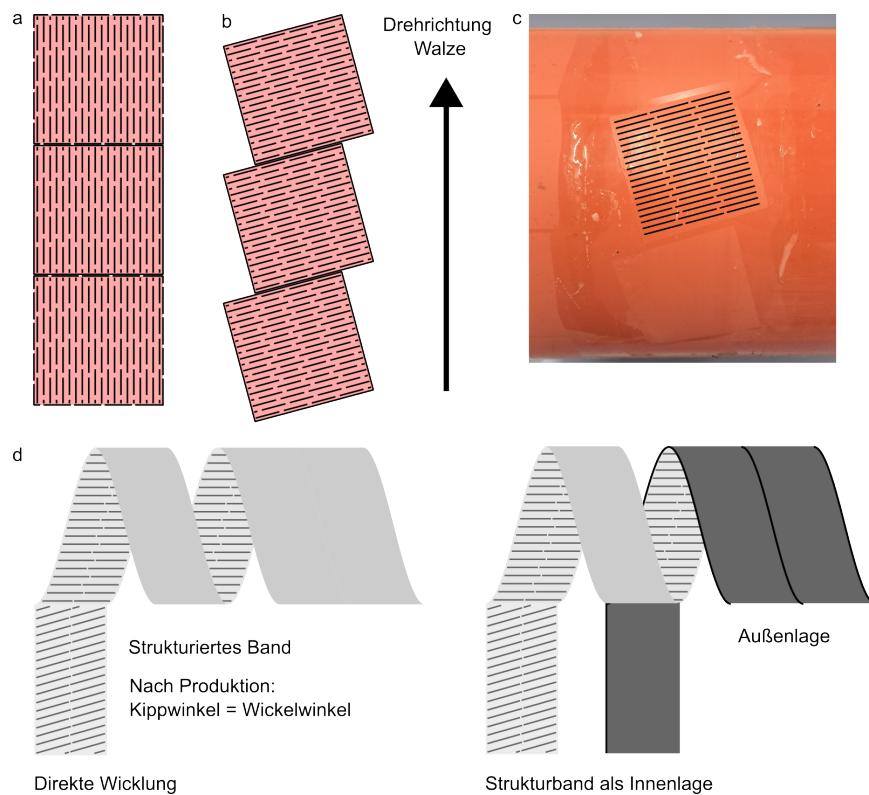


Abbildung 7.4.: Funktionsweise des neuen Bandsleeves a) Mögliche Ausrichtung der Riblet-Struktur auf einem Sleeve für flächige Folie, parallel zu den Außenkanten des Sleeves. b) Verkippte Struktur: Der Kippwinkel ist ca. 15° zur Horizontalen. Dadurch werden die Strukturen beim spiralförmigen Wickeln parallel zur Schlauchmitte, also der Strömungsrichtung, ausgerichtet. c) Position strukturierte Kachel auf Sleeve. d) Direkte Wicklung: Aus dem vorproduzierten, strukturierten Band wird der Schlauch gewickelt und die Naht verschweißt. e) Das vorproduzierte strukturierte Band wird als Innenlage mit einem zweiten, glatten Band gewickelt, und diese Außenlage wird verschweißt.

Aus dem auf diese Weise hergestellten Band lässt sich auf zwei verschiedenen Wegen der Schlauch wickeln:

- Direkte Bandwicklung: Der Schlauch wird aus dem Strukturband direkt gewickelt und verschweißt.

7. Innenstrukturierter Schlauch

- Innenlage: Das Strukturband ist die innere Lage eines mehrlagigen Systems. Das Verschweißen erfolgt an der äußereren Lage.

Eine Schwierigkeit ist die Dosierung der Energie beim Verschweißen der Stoßkanten nach der Wicklung. Bei übermäßiger Erwärmung kann es zum Einschmelzen und somit Verlust der Struktur kommen, während bei ungenügender Erwärmung die Kanten nicht vollständig miteinander verbunden werden.

7.6. Hergestellter Schlauch

7.6.1. Hergestelltes Band

Mit dem vorgestellten Verfahren wurden insgesamt 60 m Band hergestellt, aus dem im Anschluss vom Kooperationspartner *Schauenburg Hose Technology Group* der Schlauch gewickelt wurde. Bei der Untersuchung der Mikrostruktur zeigte sich die grundsätzliche Anwendbarkeit von TPU mit diesem Verfahren. Die Riblets wurden alle und auf voller Länge L abgeformt. Bei der Abformung ergaben sich, insbesondere in der Höhe der Riblets, deutliche Abweichungen vom Design: Es gab Bereiche, in denen die Höhe knapp die Hälfte ($h_m = (25,4 \pm 1,9) \mu\text{m}$) der Designhöhe ($h = 50 \mu\text{m}$) erreichte, und Bereiche mit nochmals niedrigeren Riblets ($h_m = (13,1 \pm 0,6) \mu\text{m}$). Zusätzlich gab es Stellen, an denen die Wände langgezogen wurden und umklappten. Dies lässt sich möglicherweise auf eine nicht ausreichende Abkühlung vor dem Entformen zurückführen.

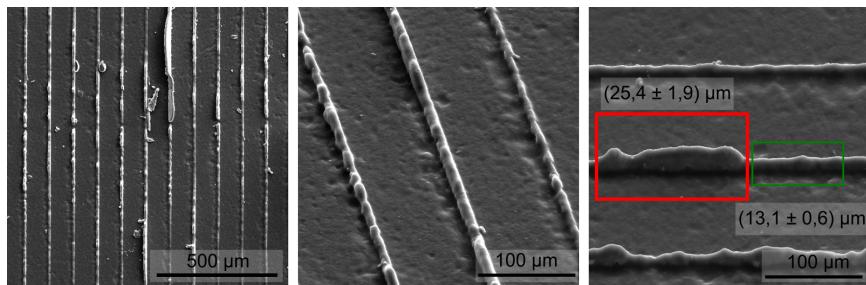


Abbildung 7.5.: REM-Aufnahmen des hergestellten Bandes aus verschiedenen Verkippwinkeln. Es zeigt sich die grundsätzliche Anwendbarkeit des Verfahrens. Es wurden parallele Wände hergestellt, allerdings mit ungleichmäßigen Höhen, teilweise von bis zu $(25,4 \pm 1,9) \mu\text{m}$ (rot umrandet), in anderen Bereichen deutlich niedriger $(13,1 \pm 0,6) \mu\text{m}$ (grün umrandet). Insgesamt alle Wände deutlich unterhalb der Designhöhe $50 \mu\text{m}$. Zusätzliche Bereiche mit langgezogenen Wänden, vermutlich bei Entformung entstanden.

7.6.2. Schlauchwicklung - Endprodukt und Struktur

Um die grundsätzliche Anwendbarkeit zu überprüfen, wurde aus dem hergestellten Band mit zwei verschiedenen Methoden ein Schlauch hergestellt. In beiden Varianten wurde das Band auf 1 cm Breite zugeschnitten.

- Direkte Bandwicklung: Das strukturierte Band wurde direkt zu einem Schlauch gewickelt und verschweißt. Der hergestellte Schlauch hatte einen Durchmesser von 32 mm.
- Bandwicklung mit Innenlage: Das strukturierte Band wurde als Innenlage verwendet, um die eine Außenlage gewickelt wurde. Das Verschweißen erfolgte an der Außenlage. Der hergestellte Schlauch (Innenlagen-Schlauch) hatte einen Durchmesser von 52 mm.

Nach der erfolgten Schlauchwicklung wurde die Mikrostruktur auf der Innenseite der Schläuche im REM untersucht: Nach der direkten Wicklung war die Ribletstruktur nicht mehr vorhanden. Im REM war deutlich die Zerstörung der Schlauchinnenfläche durch das Einprägen einer tiefen Riefenstruktur erkennbar. Diese Verfahrensvariante war somit zur Herstellung innenstrukturierter Schläuche nicht geeignet. Beim Innenlagen-Schlauch blieben die Riblets erhalten und wurden nicht zerstört (Abbildung 7.6).

Eine experimentelle Überprüfung der Reibungsreduktion wurde nicht durchgeführt. Beim direkt gewickelten Schlauch war durch die Riefen und somit fehlende Mikrostruktur keine Reibungsreduktion zu erwarten. Beim Innenlagen-Schlauch gab es zwischen den einzelnen Windungen größere Lücken im Bereich von Millimetern, die zu Volumenstromänderungen und somit Reibwertänderungen führen können, deshalb konnte die Bestimmung des Einflusses der Mikrostrukturierung nicht erfolgen.

7.7. Fazit

Mithilfe einer neuen Variante des entwickelten Prozesses wurde ein mikrostrukturiertes Band hergestellt, aus dem ein innenstrukturierter Schlauch gewickelt werden konnte. Der Erhalt der Mikrostrukturierung nach dem Schlauchwickeln demonstriert die grundsätzliche Anwendbarkeit des Verfahrens zur Herstellung eines innenstrukturierten Schlauchs, wenn auch für einen technischen Einsatz noch die Abformgenauigkeit der Mikrostrukturierung und die Bandwicklung des Produktes verbessert werden müssen.

7. Innenstrukturierter Schlauch

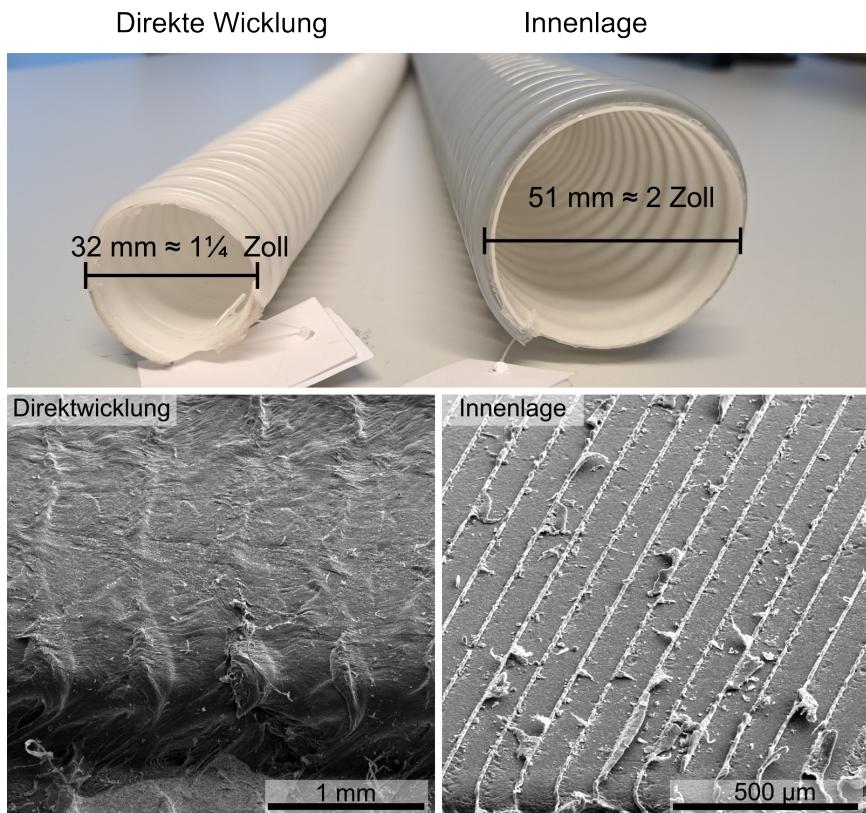


Abbildung 7.6.: Gefertigte Schläuche: Aus dem produzierten Band wurde nach Zuschnitt auf 1 cm vom Projektpartner Schläuche gewickelt. Direktwicklung: Der direkt gewickelte Schlauch hatte eine sehr rauhe Innenseite, mit spürbaren Riefen (Tiefe ca. 1 mm) in der Oberfläche. Innenlagen-Schlauch: Der Schlauch war deutlich glatter, mit keinen spürbaren Veränderungen im Vergleich zum Originalband. REM-Aufnahmen der funktionellen Oberfläche der Schläuche nach dem Wickeln. Direktwicklung: Es kam zur vollständigen Zerstörung der funktionellen Strukturen. Innenlagen-Schlauch: Bei Verwendung des strukturierten Bandes als Innenlage blieben die hergestellten Riblets auch nach der Wicklung erhalten.

8. Nanostrukturierte Oberflächen für optische Anwendungen

Nach erfolgreicher Implementierung des Prozesses für mikrometerstrukturierte Oberflächen wurde als die Herstellbarkeit nanometerstrukturierter funktioneller Oberflächen, hier Diffraktionsgitter, mit dem vorgestellten Prozess untersucht. Diffraktionsgitter („Nanogratings“) sind optische Bauteile, die aus parallelen Stegstrukturen bestehen und bei Interaktion mit polychromatischem Licht dieses in seine Spektralfarben zerlegen.[133] Der Abstand der einzelnen Strukturen, die Gitterkonstante, liegt für diese Funktionalität im Bereich der Wellenlänge des Lichts.

8.1. Design und Herstellung

Die Grundstruktur der Diffraktionsgitter bestand aus parallelen, rechteckigen Stegen (Höhe 180 nm, Breite 250 nm), angeordnet in einem periodischen Abstand von 600 nm. Bei der Herstellung mittels t-SPL (siehe Unterabschnitt 3.1.2), wurden quadratische Flächen mit einer Kantenlänge von 42 µm (Grundfläche) strukturiert, die als 60×60 Raster die quadratische Masterstruktur mit einer Kantenlänge von 2,52 mm ergeben. Die Herstellungszeit betrug dabei etwa 48 h. Die Herstellung einer Masterstruktur mit der gleichen Fläche wie bei den Säulenproben (62,5 mm \times 62,5 mm) war nicht möglich, da die hierfür notwendige Herstellungszeit 30 000 h betragen hätte (Abbildung 8.1).

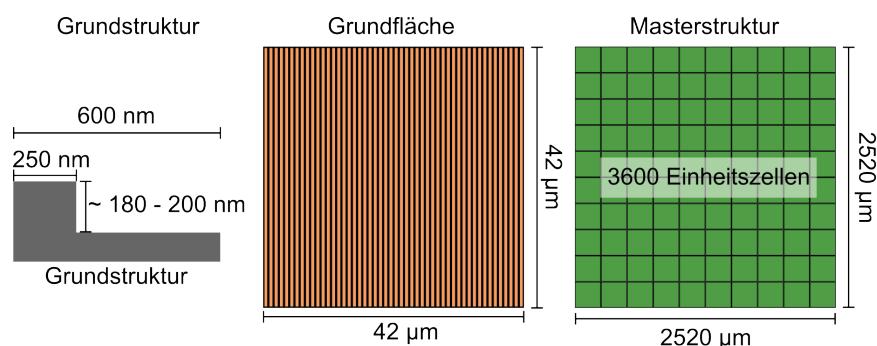


Abbildung 8.1.: Schematischer Aufbau Diffraktionsgitter: Die Diffraktionsgitter bestanden aus parallelen, rechteckigen Linien (Höhe ca. 180 nm, Breite 250 nm, Abstand 600 nm), die in Feldern mit Kantenlänge 42 µm platziert wurden (Grundfläche). 3600 Grundflächen (60×60) bildeten die Masterstruktur mit nominell 2,52 mm \times 2,52 mm. Die realisierte Struktur hatte eine Fläche von 2,4 mm \times 2,4 mm.

Bei einzelnen Grundflächen kam es in der Herstellung nicht zur vollständigen Strukturierung der Oberfläche. Die resultierenden Fehler wurden in allen folgenden Replikationsstufen abgeformt. Die Herkunft dieser Fehler ist noch nicht geklärt - eine Verschmutzung der Schreibspitze des tSPL-Geräts konnte ausgeschlossen werden, da fehlerfreie auf fehlerhafte Felder folgten. Die Kontrolle der abgeformten Strukturen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) beim Urpositiv aus Epoxid-Harz zeigte eine hohe Übereinstimmung mit der geplanten Struktur.

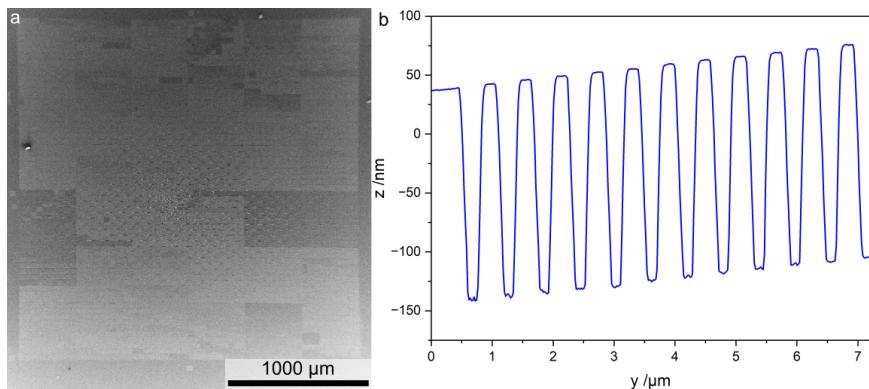


Abbildung 8.2.: Urpositiv Nanogratings in Epoxid-Harz. a) REM-Aufnahme der hergestellten Gratings: Deutlich erkennbar sind fehlerhaft strukturierte Bereiche. Die genaue Herkunft dieser Fehler ist unbekannt. Eine Verschmutzung der Spitze ist auszuschließen, da vollständig strukturierte nach fehlerhaften Feldern hergestellt wurden. b) Höhenprofil. Die hergestellte Oberfläche wurde mittels AFM vermessen. Es zeigte sich eine volle Ausprägung der Struktur mit einer gemessenen Strukturtiefe von 181 nm, bei einer abnehmenden Breite nach unten (oben 431 nm, unten 137 nm). Das mittlere Aspektverhältnis betrug 0,64.

8.2. Kontinuierliche Abformung mit nanostrukturiertem Sleeve

Für eine Verwendung im kontinuierlichen Verfahren wurde ein strukturierter Sleeve hergestellt, der jedoch aufgrund der geringen Größe der Masterstrukturen (2,4 mm × 2,4 mm) nicht vollflächig strukturiert werden konnte. Verglichen mit einer mittels DLW hergestellten Masterstruktur wäre eine 600-fach größere Anzahl an Replikaten nötig. Darüber hinaus käme es beim Verbinden der Replikate zu hohen Flächenverlusten der funktionellen Struktur, da selbst die besten erreichten Nahtbreiten (ca. 0,5 mm) zu einem proportional größeren Verlust (ca. 20 %) bei dieser Masterstrukturgröße (2,4 mm × 2,4 mm) führen. Die Herstellung von isolierten Masterstrukturen durch Zuschnitt würde zu weiteren Flächenverlusten führen, da sich ein Schnitt entlang der Struktur aktuell nicht verlässlich und reproduzierbar durchführen lässt.

Daher wurde entschieden, für den Machbarkeitsnachweis mehrere Replikate in einen vorhandenen Sleeve durch Ausschneiden und Einkleben einzusetzen. Bei der kontinu-

ierlichen Herstellung betrug die Walzenumdrehungszeit 200 s, die Extrusionsdrehzahl ω_{Ex} 40 min⁻¹ und die Düsentemperatur $T_{\text{Düse}}$ 210 °C. Die Replikation wurde jeweils mit Polyethylen (PE) und Ethylen-Vinylacetat (EVAC) durchgeführt. Die in der Masterstruktur vorhandenen Fehler wurden aufgrund der Abformtreue des Prozesses in beiden Materialien eins-zu-eins in die Replikate übertragen. Bei den folgenden REM-Untersuchungen zeigten beide Polymere Abrundungen der Kanten, die vermutlich von der Benetzung des Silikons auf der Masterstruktur stammten.

Bei der Untersuchung der PE-Abformungen zeigten sich Bereiche mit radial ausgerichteten Domänen, die Sphärolithen glichen und mehrere Stegstrukturen miteinander verbanden (Abbildung 8.3 links). Deshalb wurden zum Vergleich Abformungen in EVAC durchgeführt. Hier zeigte sich auf der Nanostruktur eine Art Partikelbelastung unbekannter Herkunft, möglicherweise handelt es sich um Reste oder Spuren von Additiven im verwendeten technischen Polymer (EVA 800 von *Albon Chemie*, Metzingen) (Abbildung 8.3). Deutlich zu erkennen waren in der Gesamtansicht die unterschiedlich strukturierten Berei-

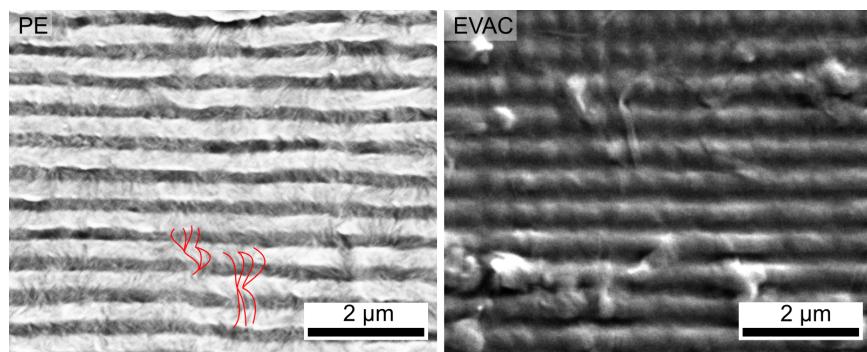


Abbildung 8.3.: REM-Aufnahme kontinuierlich hergestellter Nanogratings. PE: Die Qualität der Oberflächenstruktur ist bei der kontinuierlichen Herstellung im Vergleich zum Design reduziert. Die Kanten der Gratings sind deutlich abgerundet. Teilweise wirken einzelne Linien miteinander verbunden, möglicherweise kam es zur Sphärolithenbildung (rot markiert). EVAC: Auch hier kommt es zur Abrundung der Gratingkanten. Auf der funktionellen Nanostruktur liegen aufgelagerte Partikel. Herkunft und Zusammensetzung ist unbekannt, möglicherweise Reste eines Additivs.

che (Abbildung 8.4a). In der Vergrößerung zeigte sich sowohl die Abrundung der Kanten als auch die an Partikel erinnernden aufliegenden Strukturen (Abbildung 8.4b,c).

8.3. Lichtbeugung durch Nanogratings

Zur Überprüfung der Funktionalität der hergestellten Beugungsgitter wurden die optischen Eigenschaften untersucht. Die Nanogratings mussten quer zur Einfallsrichtung des Lichts ausgerichtet sein. Bei Variante 1 wurde bei unveränderter Position von Kamera und Lichtquelle die Ausrichtung der PE-Probe durch Drehung variiert. Bei einer orthogonalen Ausrichtung ($\alpha_0 = 0^\circ$) zeigte sich keine Reflexfarbe. Mit zunehmender Verkippung konnten nacheinander die Hauptreflexe der Wellenlängen von blauem ($\alpha = 5^\circ$), grünem

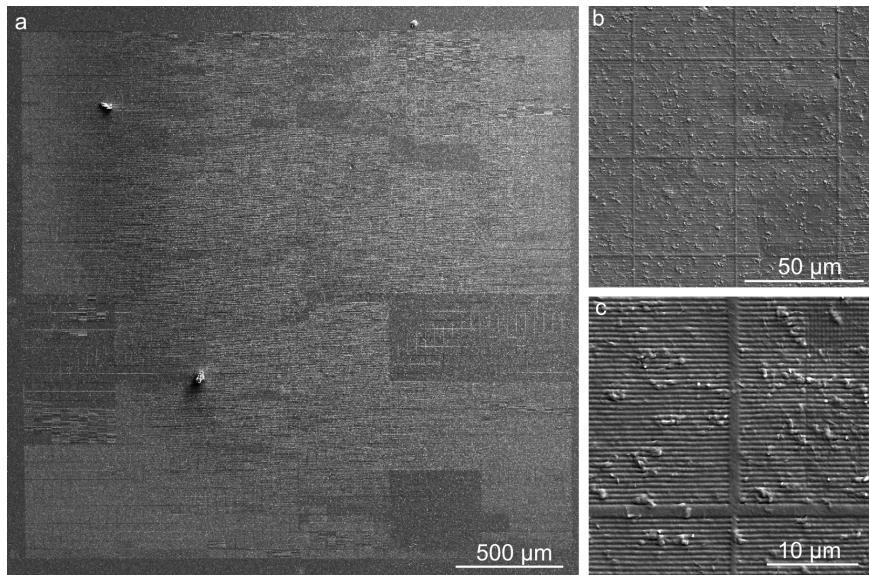


Abbildung 8.4.: Kontinuierlich abgeformte Gratings in EVAC: a) Gesamtansicht einer Masterstruktur mit $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$. Die unterschiedlich strukturierten Felder im Urpositiv wurden vollständig repliziert. b) und c) Die Abformungen der einzelnen Gratings besitzen abgerundete Kanten. Auf der funktionellen Struktur lagen partikelähnliche Strukturen unbekannter Herkunft.

($\alpha = 12^\circ$), gelbem ($\alpha = 18^\circ$), orangenem ($\alpha = 22^\circ$) und rotem Licht ($\alpha = 30^\circ$) dargestellt werden. Da langwelliges Licht stärker gebeugt wird als kurzwelliges, fing die Kamera bei großen Winkeln den Hauptreflex von roten Wellenlängen ein, bei kleinen Winkeln von blauen Wellenlängen ein. Bei Variante 2 mit EVAC-Proben lagen mehrere zugeschnittene Proben nebeneinander, welche von einer Lichtquelle mit definierter Richtung beleuchtet wurden. Durch die Wahl des Kamerawinkels im Verhältnis zur Lichtquelle zeigten die Proben die Zerlegung des Weißlichts in das gesamte Farbspektrum von blau bis rot. Bei direktem Vergleich zwischen einer Probe aus dem stationären Prozess und einer aus dem kontinuierlichen Prozess gab es keine offensichtlichen Unterschiede, beide Proben zeigten, bei gleichen optischen Bedingungen, eine ähnliche Beugungsfarbe, was für eine vergleichbare Strukturierung spricht (Abbildung 8.5).

8.4. Fazit Herstellung nanostrukturierter Oberflächen

Zur Erweiterung der herstellbaren Strukturgrößen erfolgte die Herstellung einer Masterstruktur im Nanometer-Bereich mittels t-SPL. Mit den hergestellten Masterstrukturen konnte als konzeptioneller Nachweis ein teilstrukturierter Sleeve hergestellt werden, da ein vollstrukturierter Sleeve aufgrund der notwendigen, großen Anzahl an Masterstrukturen und potenzieller Flächenverluste beim Verbinden nicht realisierbar war. Mit diesem Sleeve konnten im kontinuierlichen Prozess Beugungsgitter mit den Thermoplasten PE und EVAC hergestellt werden, die die erwarteten winkelabhängigen optischen Eigenschaften aufwiesen.

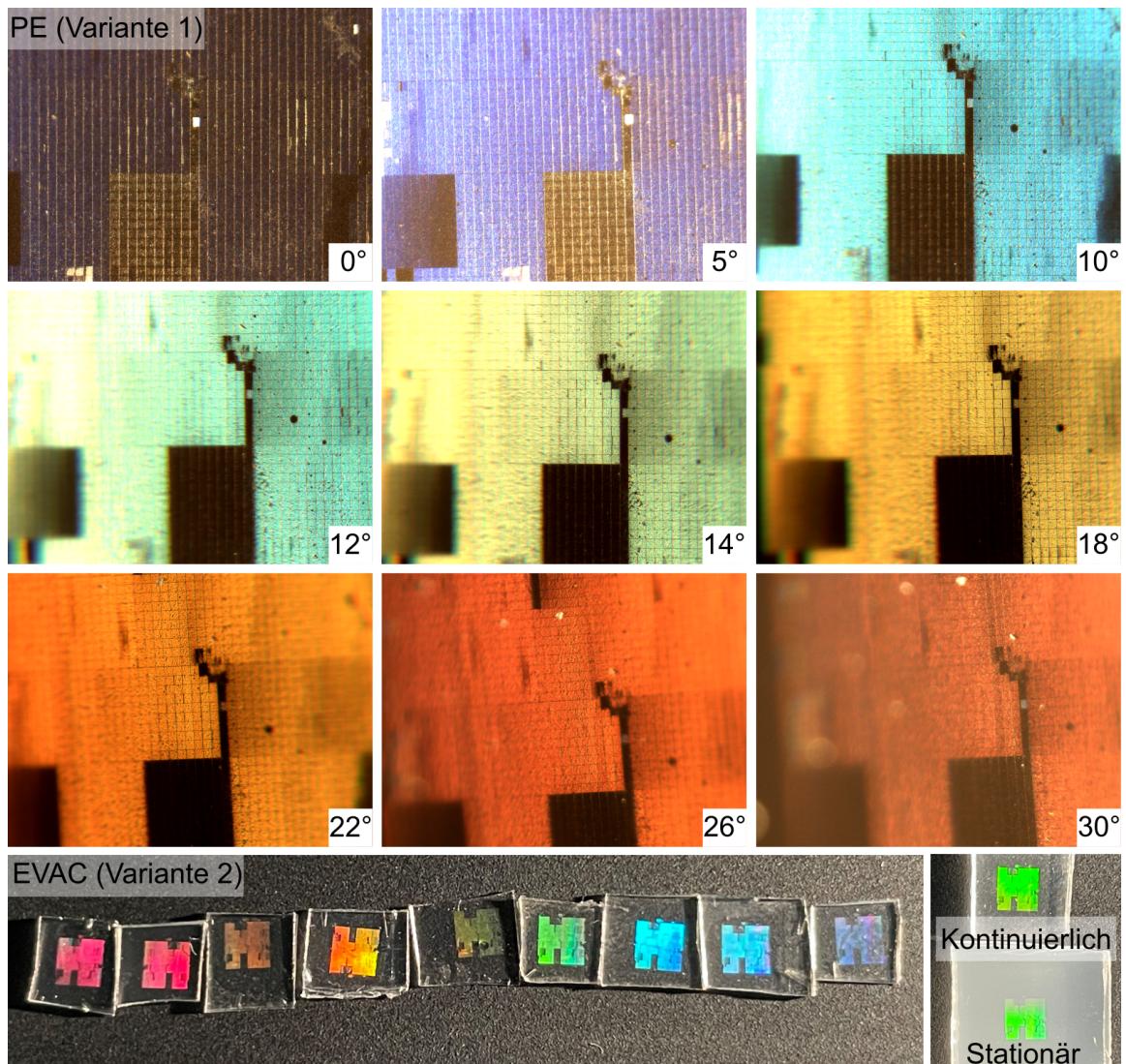


Abbildung 8.5.: Optische Untersuchung der Nanogratings. Es kommt zu winkelabhängigen Beugungseffekten im sichtbaren Licht. Variante 1) Stationärer Lichtquelle und Mikroskopkamera: Die PE-Proben zeigten vom Verkipungswinkel abhängige Hauptreflexfarben. Durch eine von den umliegenden Feldern sich unterscheidende Farbe wurden die Strukturbereiche sichtbar, bei denen die Strukturierung mittels t-SPL fehlschlug. (Oben angegebener Winkel: Verkipungswinkel zur optischen Achse der Kamera). Variante 2) Mehrere auf Strukturbereich zugeschnittene EVAC-Proben, Beleuchtung von rechts. Durch Veränderung des Winkels zur Lichtquelle Veränderung der Beugungsfarbe, Abbildung des gesamten Spektrums. Direkter Vergleich einer stationär und einer kontinuierlich hergestellten Probe: ohne wesentlichen Unterschiede in der Beugungsfarbe, Hinweis auf vergleichbare Strukturierung.

8. Nanostrukturierte Oberflächen für optische Anwendungen

Die grundsätzliche Herstellbarkeit nanostrukturierter Oberflächen im kontinuierlichen Verfahren konnte mit diesem Replikationsverfahren demonstriert werden. Eine großflächige Herstellung nanostrukturierter Oberflächen ist bei weiterer Entwicklung des Verfahrens, insbesondere nach Verbesserungen der Sleeveherstellung, realisierbar. Dabei würde eine großflächige Herstellung von Nanometeroberflächen neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnen.

9. Fazit und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Herstellung nanometer-/mikrometerstrukturierter funktioneller Oberflächen auf großen Flächen. Diese sollten im Besonderen im „EU HORIZON 2020“-Projekt AIRCOAT“ als lufthaltende Folien zur Beschichtung von Schiffen zur Reibungsreduktion eingesetzt und auf ihre Funktion geprüft werden. Die lufthaltende Struktur war eine bionische, vom Schwimmfarn *Salvinia molesta* inspirierte Entwicklung.

Zur Herstellung dieser lufthaltenden Beschichtung wurde ein kontinuierlicher Prozess für strukturierte, funktionelle Thermoplastfolien entwickelt, implementiert und optimiert. Dieser Prozess bestand aus einem Extrusionsprozess mit Breitschlitzdüse zur Folienherstellung, auf die mithilfe einer Strukturwalze eine Oberflächenstrukturierung aufgebracht wurde. Von zentraler Bedeutung war die Entwicklung einer Herstellungsmethode für strukturierte, austauschbare Walzenmäntel aus gaspermeablem Silikon („Sleeves“). Dabei wurden negativstrukturierte Silikonkacheln zu einem durchgängig strukturierten Band verbunden, das als Mantelfläche auf porösen Metallwalzen eingesetzt wurde. Diese neu entwickelte Kombination aus permeablem Walzenkörper und permeabler Mantelfläche erlaubte den Einsatz einer Differenzdruckunterstützung, die einen Druckunterschied zwischen Walzeninnerem und Atmosphäre erzeugt. Der dadurch entstandene Unterdruck ermöglichte eine bessere Füllung der Struktur, da von außen der Luftdruck auf die Schmelze wirkte. Die Verbesserung des Füllgrades war abhängig von der Strukturgröße: Bei der kleinvolumigen Struktur P2.5H5 (Säulendurchmesser 2,5 µm/-höhe 5 µm) konnte eine Verbesserung von 14 %, bei der größervolumigen P25H50 (Säulendurchmesser 25 µm/-höhe 50 µm) eine Steigerung um 62 % erreicht werden. Grundsätzlich erlaubte der Unterdruck die Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit: Wenn ein ausreichendes Prozesszeitfenster ermöglicht wird, kann eine drucklose Abformung ($\Delta p = 0$ mbar) erfolgen, da das vom Thermoplasten eingeschlossene Gas in die Form diffundieren kann. Durch Anlegen des Unterdrucks konnte die Diffusion beschleunigt werden, wodurch kürzere Verweilzeiten auf der Walze für die gleiche Füllhöhe möglich waren, und somit die Produktionsgeschwindigkeit gesteigert werden konnte.

Von entscheidender Bedeutung für die Replikation war das Prozesszeitfenster t_{Prozess} , die Zeit, in der die Viskosität ausreichend niedrig für eine Abformung der Struktur war. Sie ist von allen Prozess- und Stoffparametern abhängig und muss separat für jede Material- und Strukturkombination optimiert werden.

Für die Replikation wurde ein Modell der Abformmechanismus entwickelt: Beim Bedecken der Walze wird Luft eingeschlossen, die sich erwärmt. Wenn das Prozesszeitfenster t_{Prozess} zu kurz ist, kommt es zur Bildung von Dellen oder nur Säulenansätzen. Bei ausreichendem Prozesszeitfenster können sich die Säulen voll ausbilden. Dieser Vorgang wird durch den nach innen wirkenden Luftdruck beschleunigt. Bei der Abformung musste das Polymer die Silikonform vollständig füllen (Kontaktwinkel $\theta_{\text{PE,Silikon}} = 60,2^\circ$). Aufgrund

9. Fazit und Ausblick

des zehnfach höheren Kapillardrucks konnte bei den kleineren Strukturen auch ohne Differenzdruck-Unterstützung eine größere Füllhöhe als bei den größeren Strukturen erreicht werden. Bei diesen war eine vollständige Abformung nur mit Unterstützung durch ausreichend hohe Differenzdrücke möglich.

Die strukturelle Qualität des Silikonmantels war gleichbleibend hoch und zeigte auch nach mehreren Tausend Replikationszyklen keinen Qualitätsverlust. Die Fehlerrate, definiert über defekte Säulen, war sehr gering ($< 0,1\%$), mit einer ungleichmäßigen Verteilung über die Kompartimente (77 % aller Kompartimente waren defektfrei, 95 % hatten zwei oder weniger defekte Säulen). Eine Abformung der Säulenstrukturen konnte mit verschiedenen Thermoplasten erfolgreich durchgeführt werden.

Die hergestellte Folie wurde verschiedenen Funktionalitätsprüfungen unterzogen. Bei Strömungskanalversuchen zeigte sich in einsätzähnlichen Bedingungen mit hohen dynamischen Drücken von bis zu 0,3 bar eine stabile Lufthaltung über mehr als 4 Stunden. Im Vergleich zu einem empirischen Standard konnte mit lufthaltender Folie eine Reibungsreduktion von bis zu 8,3 % gemessen werden.

Die Verwendung als Innenbeschichtung von Rohren in eigenentwickelten Rohrströmungskanälen stellte eine grundsätzlich geeignete Methode zur Vermessung der erreichbaren Reibungsreduktion dar. Es konnte mit lufthaltenden Folien mit P2.5H5-Struktur eine Reduktion von bis zu 9 %, mit P25H50 eine Reduktion von bis zu 10,3 % gemessen werden.

Zur einsatznahen Erprobung der Folie wurden ein Motorboot mit 15 m^2 PE-Folie beschichtet, dabei wurde eine neue Methode zur Sicherstellung der Lufthaltung entwickelt und eingesetzt. Die Luftschicht zeigte im Meer bei 1 m Eintauchtiefe eine Haltedauer von bis zu sechs Tagen.

Zur Erprobung der PE-Folie als strukturierendes Material wurde durch einen Projektpartner aus einer PE-Negativfolie Silikon-Positivfolie hergestellt und als großflächige Beschichtung (20 m^2) erfolgreich in Testfeldern auf einem Containerschiff appliziert.

Aus dem Verfahren wurde eine Variante für die Herstellung von strukturiertem Band mit einer reibungsreduzierenden Ribletstruktur als funktionelle Oberfläche entwickelt. Aus diesem Band wurde durch einen Projektpartner durch Wicklung ein innenstrukturierter Schlauch hergestellt.

Zur Erweiterung der herstellbaren Strukturgrößen wurde die Herstellung der Masterstruktur mit t-SPL im Nanometerbereich unternommen. Als Nachweis der konzeptionellen Machbarkeit wurden mit einem teilstrukturierten Sleeve im kontinuierlichen Prozess Beugungsgitter aus zwei Thermoplasten (PE, EVAC) hergestellt. Diese zeigten die erwarteten winkelabhängigen optischen Eigenschaften.

Verschiedene Verbesserungen am Prozess und die Weiterentwicklung der vorhandenen und Erschließung neuer Anwendungen sind in Zukunft denkbar. Eine mögliche Verbesserung am Prozess ist eine Erhöhung der produzierbaren Fläche durch Verwendung leistungsstärkerer Extruder mit größeren Düsenbreiten. Die Anwendung innenbeheizter Walzen, mit gezieltem Wärmeeintrag nach der Extrusionszone, könnte das Prozesszeitfenster t_{Prozess} verlängern und ermöglichen Strukturen mit höheren Aspektverhältnissen und größeren Gesamtvolumina kontinuierlich abzuformen.

Im Bereich der funktionellen Oberflächen besteht großes Anwendungspotenzial für hierarchische Strukturen, mit Kombination mehrerer Längenskalen (nm - μ m - mm), wodurch neue Funktionalitäten erreicht werden können.

Literatur

- [1] G. E. Eperon u. a. "Neutral Color Semitransparent Microstructured Perovskite Solar Cells". In: *ACS Nano* 8.1 (28. Jan. 2014), S. 591–598. doi: [10.1021/nn4052309](https://doi.org/10.1021/nn4052309).
- [2] H. M. Wei u. a. "Photovoltaic Efficiency Enhancement of Cu₂O Solar Cells Achieved by Controlling Homojunction Orientation and Surface Microstructure". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116.19 (17. Mai 2012), S. 10510–10515. doi: [10.1021/jp301904s](https://doi.org/10.1021/jp301904s).
- [3] A. Jacobo-Martín u. a. "Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography of High Efficiency Fresnel Lenses for Micro-Concentrator Photovoltaics". In: *Optics Express* 29.21 (11. Okt. 2021), S. 34135. doi: [10.1364/OE.437803](https://doi.org/10.1364/OE.437803).
- [4] S. Walheim u. a. "Nanophase-Separated Polymer Films as High-Performance Anti-reflection Coatings". In: *Science* 283.5401 (22. Jan. 1999), S. 520–522. doi: [10.1126/science.283.5401.520](https://doi.org/10.1126/science.283.5401.520).
- [5] W. Zhou u. a. "Microstructured Surface Design for Omnidirectional Antireflection Coatings on Solar Cells". In: *Journal of Applied Physics* 102.10 (15. Nov. 2007), S. 103105. doi: [10.1063/1.2817470](https://doi.org/10.1063/1.2817470).
- [6] K. Koch u. a. "Fabrication of Artificial Lotus Leaves and Significance of Hierarchical Structure for Superhydrophobicity and Low Adhesion". In: *Soft Matter* 5.7 (2009), S. 1386. doi: [10.1039/b818940d](https://doi.org/10.1039/b818940d).
- [7] M. Amabili u. a. "Unraveling the *Salvinia* Paradox: Design Principles for Submerged Superhydrophobicity". In: *Advanced Materials Interfaces* 2.14 (Sep. 2015), S. 1500248. doi: [10.1002/admi.201500248](https://doi.org/10.1002/admi.201500248).
- [8] A. Marmur. "Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?" In: *Langmuir* 19.20 (1. Sep. 2003), S. 8343–8348. doi: [10.1021/la0344682](https://doi.org/10.1021/la0344682).
- [9] M. N. Kavalenka u. a. "Adaptable Bioinspired Special Wetting Surface for Multi-functional Oil/Water Separation". In: *Scientific Reports* 7.1 (4. Jan. 2017), S. 39970. doi: [10.1038/srep39970](https://doi.org/10.1038/srep39970).
- [10] P. Weiser u. a. "Roll-to-Roll Fabrication of Superhydrophobic Pads Covered with Nanofur for the Efficient Clean-up of Oil Spills". In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 13 (31. Okt. 2022), S. 1228–1239. doi: [10.3762/bjnano.13.102](https://doi.org/10.3762/bjnano.13.102).
- [11] N. Okulova u. a. "Aerodynamic Effect of Icing/Rain Impacts on Super-Hydrophobic Surfaces". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE METHODS OF AERO-PHYSICAL RESEARCH (ICMAR 2018). Novosibirsk, Russia, 2018, S. 030045. doi: [10.1063/1.5065139](https://doi.org/10.1063/1.5065139).

- [12] L. Cao u. a. "Anti-Icing Superhydrophobic Coatings". In: *Langmuir* 25.21 (3. Nov. 2009), S. 12444–12448. DOI: [10.1021/la902882b](https://doi.org/10.1021/la902882b).
- [13] J. B. Boreyko u. a. "Dynamic Defrosting on Nanostructured Superhydrophobic Surfaces". In: *Langmuir* 29.30 (30. Juli 2013), S. 9516–9524. DOI: [10.1021/la401282c](https://doi.org/10.1021/la401282c).
- [14] V. Okulov u. a. "Physical De-Icing Techniques for Wind Turbine Blades". In: *Energies* 14.20 (16. Okt. 2021), S. 6750. DOI: [10.3390/en14206750](https://doi.org/10.3390/en14206750).
- [15] I. K. Kabardin u. a. "Features of Using Nanostructured Plastic Polymer Coatings for Protection against Icing of Industrial Structures". In: *Journal of Engineering Thermophysics* 32.1 (März 2023), S. 54–61. DOI: [10.1134/S1810232823010058](https://doi.org/10.1134/S1810232823010058).
- [16] M. Mail u. a. "Air Retaining Grids—a Novel Technology to Maintain Stable Air Layers under Water for Drag Reduction". In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 377.2150 (29. Juli 2019), S. 20190126. DOI: [10.1098/rsta.2019.0126](https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0126).
- [17] O. Tricinci, F. Pignatelli und V. Mattoli. "3D Micropatterned Functional Surface Inspired by *Salvinia Molesta* via Direct Laser Lithography for Air Retention and Drag Reduction". In: *Advanced Functional Materials* 33.39 (Sep. 2023), S. 2206946. DOI: [10.1002/adfm.202206946](https://doi.org/10.1002/adfm.202206946).
- [18] J. Ou, B. Perot und J. P. Rothstein. "Laminar Drag Reduction in Microchannels Using Ultrahydrophobic Surfaces". In: *Physics of Fluids* 16.12 (1. Dez. 2004), S. 4635–4643. DOI: [10.1063/1.1812011](https://doi.org/10.1063/1.1812011).
- [19] G. McHale u. a. "Terminal Velocity and Drag Reduction Measurements on Superhydrophobic Spheres". In: *Applied Physics Letters* 94.6 (9. Feb. 2009), S. 064104. DOI: [10.1063/1.3081420](https://doi.org/10.1063/1.3081420).
- [20] N. J. Shirtcliffe u. a. "Superhydrophobic Copper Tubes with Possible Flow Enhancement and Drag Reduction". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 1.6 (24. Juni 2009), S. 1316–1323. DOI: [10.1021/am9001937](https://doi.org/10.1021/am9001937).
- [21] A. K. Balasubramanian, A. C. Miller und O. K. Rediniotis. "Microstructured Hydrophobic Skin for Hydrodynamic Drag Reduction". In: *AIAA Journal* 42.2 (Feb. 2004), S. 411–414. DOI: [10.2514/1.9104](https://doi.org/10.2514/1.9104).
- [22] G. McHale, M. I. Newton und N. J. Shirtcliffe. "Immersed Superhydrophobic Surfaces: Gas Exchange, Slip and Drag Reduction Properties". In: *Soft Matter* 6.4 (2010), S. 714–719. DOI: [10.1039/B917861A](https://doi.org/10.1039/B917861A).
- [23] H. Dong u. a. "Extraordinary Drag-Reducing Effect of a Superhydrophobic Coating on a Macroscopic Model Ship at High Speed". In: *Journal of Materials Chemistry A* 1.19 (2013), S. 5886. DOI: [10.1039/c3ta10225d](https://doi.org/10.1039/c3ta10225d).
- [24] G. D. Bixler und B. Bhushan. "Fluid Drag Reduction with Shark-Skin Riblet Inspired Microstructured Surfaces". In: *Advanced Functional Materials* 23.36 (25. Sep. 2013), S. 4507–4528. DOI: [10.1002/adfm.201203683](https://doi.org/10.1002/adfm.201203683).
- [25] D. Song, R. J. Daniello und J. P. Rothstein. "Drag Reduction Using Superhydrophobic Sanded Teflon Surfaces". In: *Experiments in Fluids* 55.8 (Aug. 2014), S. 1783. DOI: [10.1007/s00348-014-1783-8](https://doi.org/10.1007/s00348-014-1783-8).

-
- [26] J. P. Rothstein. "Slip on Superhydrophobic Surfaces". In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 42.1 (1. Jan. 2010), S. 89–109. doi: 10.1146/annurev-fluid-121108-145558.
- [27] J.-P. Jalkanen u. a. "L* EMISSION REPORT". In: *Technischer Bericht Europäische Kommission* (February 2022). doi: 10.3030/764553.
- [28] A. Marmur. "Super-Hydrophobicity Fundamentals: Implications to Biofouling Prevention". In: *Biofouling* 22.2 (Jan. 2006), S. 107–115. doi: 10.1080/08927010600562328.
- [29] M. Graham und N. Cady. "Nano and Microscale Topographies for the Prevention of Bacterial Surface Fouling". In: *Coatings* 4.1 (17. Jan. 2014), S. 37–59. doi: 10.3390/coatings4010037.
- [30] G. B. Hwang u. a. "The Anti-Biofouling Properties of Superhydrophobic Surfaces Are Short-Lived". In: *ACS Nano* 12.6 (26. Juni 2018), S. 6050–6058. doi: 10.1021/acsnano.8b02293.
- [31] J. Geils u. a. "S1 Test Report". In: *Technischer Bericht Europäische Kommission* (July 2019). doi: 10.3030/764553.
- [32] K. I. Matveev. "Effect of Drag-Reducing Air Lubrication on Underwater Noise Radiation From Ship Hulls". In: *Journal of Vibration and Acoustics* 127.4 (1. Aug. 2005), S. 420–422. doi: 10.1115/1.1924646.
- [33] Umweltbundesamt. *Seeschifffahrt*. 2023. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/gewaesser/meere/nutzung-belastungen/schifffahrt#fakten-zur-seeschifffahrt-und-zu-ihren-auswirkungen-auf-die-umwelt> (besucht am 24.08.2023).
- [34] J. Faber. "Fourth IMO GHG Study 2020 Executive-Summary". In: (2020).
- [35] J. Busch u. a. "Bionics and Green Technology in Maritime Shipping: An Assessment of the Effect of *Salvinia* Air-Layer Hull Coatings for Drag and Fuel Reduction". In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 377.2138 (11. Feb. 2019), S. 20180263. doi: 10.1098/rsta.2018.0263.
- [36] Climate Action. *Klimazielplan Für 2030*. 2020. URL: https://climate.ec.europa.eu/eu-action/european-green-deal/2030-climate-target-plan_de (besucht am 24.08.2023).
- [37] W. Barthlott u. a. "The *Salvinia* Paradox: Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air Retention Under Water". In: *Advanced Materials* 22.21 (4. Juni 2010), S. 2325–2328. doi: 10.1002/adma.200904411.
- [38] D. Gandyra u. a. "Air Retention under Water by the Floating Fern *Salvinia* : The Crucial Role of a Trapped Air Layer as a Pneumatic Spring". In: *Small* 16.42 (Okt. 2020), S. 2003425. doi: 10.1002/smll.202003425.
- [39] A. Kalweit u. a., Hrsg. *Handbuch für Technisches Produktdesign: Material und Fertigung, Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN: 978-3-642-02641-6. doi: 10.1007/978-3-642-02642-3.

- [40] G. Abts. *Kunststoff-Wissen für Einsteiger: Grundlagen, Eigenschaften und Recycling polymerer Werkstoffe*. 4., aktualisierte und erweiterte Auflage. München: Hanser, 2020. 289 S. ISBN: 978-3-446-46291-5.
- [41] A. Limper, Hrsg. *Verfahrenstechnik Der Thermoplastextrusion*. Hanser eLibrary. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2012. ISBN: 978-3-446-42866-9. DOI: 10.3139/9783446428669.
- [42] A. Kalweit u. a., Hrsg. *Handbuch Für Technisches Produktdesign: Material Und Fertigung, Entscheidungsgrundlagen Für Designer Und Ingenieure*. 2. Aufl. 2012. VDI-Buch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. ISBN: 978-3-642-02642-3. URL: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1541731>.
- [43] H. M. Laun. "Polymer Melt Rheology with a Slit Die". In: *Rheologica Acta* 22.2 (März 1983), S. 171–185. DOI: 10.1007/BF01332370.
- [44] C. Rauwendaal und P. J. Gramann. *Polymer Extrusion*. 5. ed. Munich: Hanser, 2014. 934 S. ISBN: 978-1-56990-539-5.
- [45] D. Yang u. a. "Experimental Study on the Surface Characteristics of Polymer Melts". In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 367.1-3 (Sep. 2010), S. 174–180. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.07.008.
- [46] S. Murthy u. a. "Fabrication of Nanostructures by Roll-to-Roll Extrusion Coating". In: *Advanced Engineering Materials* 18.4 (Apr. 2016), S. 484–489. DOI: 10.1002/adem.201500347.
- [47] S. Shiromoto u. a. "The Effect of Viscoelasticity on the Extrusion Drawing in Film-Casting Process". In: *Rheologica Acta* 49.7 (Juli 2010), S. 757–767. DOI: 10.1007/s00397-010-0454-9.
- [48] J. Vlachopoulos und N. Polychronopoulos. "Basic Concepts in Polymer Melt Rheology and Their Importance in Processing". In: *Applied Polymer Rheology: Polymeric Fluids with Industrial Applications* (January 2012 2011), S. 1–27. DOI: 10.1002/9781118140611.ch1.
- [49] T. Dobroth und L. Erwin. "Causes of Edge Beads in Cast Films". In: *Polymer Engineering & Science* 26.7 (Apr. 1986), S. 462–467. DOI: 10.1002/pen.760260704.
- [50] K. Aniunoh und G. M. Harrison. "The Processing of Polypropylene Cast Films. I. Impact of Material Properties and Processing Conditions on Film Formation". In: *Polymer Engineering & Science* 50.6 (Juni 2010), S. 1151–1160. DOI: 10.1002/pen.21637.
- [51] S. Shiromoto. "The Mechanism of Neck-in Phenomenon in Film Casting Process". In: *International Polymer Processing* 29.2 (29. Apr. 2014), S. 197–206. DOI: 10.3139/217.2784.
- [52] N. Kooy u. a. "A Review of Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography". In: *Nanoscale Research Letters* 9.1 (Dez. 2014), S. 320. DOI: 10.1186/1556-276X-9-320.

-
- [53] N. Koo u. a. "Improved Mold Fabrication for the Definition of High Quality Nanopatterns by Soft UV-Nanoimprint Lithography Using Diluted PDMS Material". In: *Microelectronic Engineering* 84.5-8 (Mai 2007), S. 904–908. doi: [10.1016/j.mee.2007.01.017](https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.01.017).
- [54] S.-W. Tsai u. a. "Fabrication of Seamless Roller Mold with 3D Micropatterns Using Inner Curved Surface Photolithography". In: *Microelectronic Engineering* 150 (Jan. 2016), S. 19–25. doi: [10.1016/j.mee.2015.10.008](https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.10.008).
- [55] J.-K. Kim u. a. "Enhanced Flexible Mold Lifetime for Roll-to-Roll Scaled-Up Manufacturing of Adhesive Complex Microstructures". In: *Advanced Materials* 35.2 (Jan. 2023), S. 2207257. doi: [10.1002/adma.202207257](https://doi.org/10.1002/adma.202207257).
- [56] S. H. Ahn und L. J. Guo. "Large-Area Roll-to-Roll and Roll-to-Plate Nanoimprint Lithography: A Step toward High-Throughput Application of Continuous Nanoimprinting". In: *ACS Nano* 3.8 (25. Aug. 2009), S. 2304–2310. doi: [10.1021/nn9003633](https://doi.org/10.1021/nn9003633).
- [57] J. John u. a. "Large-Area, Continuous Roll-to-Roll Nanoimprinting with PFPE Composite Molds". In: *Nanotechnology* 24.50 (20. Dez. 2013), S. 505307. doi: [10.1088/0957-4484/24/50/505307](https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/50/505307).
- [58] H. Lim u. a. "Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography for Patterning on a Large-Area Substrate Roll". In: *Microelectronic Engineering* 123 (Juli 2014), S. 18–22. doi: [10.1016/j.mee.2014.03.037](https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.03.037).
- [59] S.-W. Tsai und Y.-C. Lee. "Fabrication of Ball-Strip Convex Microlens Array Using Seamless Roller Mold Patterned by Curved Surface Lithography Technique". In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 24.1 (1. Jan. 2014), S. 015014. doi: [10.1088/0960-1317/24/1/015014](https://doi.org/10.1088/0960-1317/24/1/015014).
- [60] X. C. Shan, M. B. Mohahidin und A. C. W. Lu. "Roll-to-Roll (R2R) Hot Embossing for Structuring 3D Microstructures on Polymer Films". In: *2012 IEEE 14th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*. 2012 IEEE 14th Electronics Packaging Technology Conference - (EPTC 2012). Singapore: IEEE, Dez. 2012, S. 568–571. doi: [10.1109/EPTC.2012.6507146](https://doi.org/10.1109/EPTC.2012.6507146).
- [61] X. Shan u. a. "Micromachining of a Roller Mould and Roll-to-Roll Imprinting to Form Large Area Optical Films with Radial Fresnel Lens Arrays". In: *Japanese Journal of Applied Physics* 56 (5S2 1. Mai 2017), 05EA02. doi: [10.7567/JJAP.56.05EA02](https://doi.org/10.7567/JJAP.56.05EA02).
- [62] S.-Y. Hwang u. a. "Fabrication of Roll Imprint Stamp for Continuous UV Roll Imprinting Process". In: *Microelectronic Engineering* 86.4-6 (Apr. 2009), S. 642–645. doi: [10.1016/j.mee.2008.11.055](https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.11.055).
- [63] B. Godin u. a. "DUV Photolithography and Materials". In: *Encyclopedia of Nanotechnology*. Hrsg. von B. Bhushan. Dordrecht: Springer, 2012, S. 590–604. ISBN: 978-90-481-9750-7. doi: [10.1007/978-90-481-9751-4_370](https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4_370).
- [64] G. D. Bixler u. a. "Anti-Fouling Properties of Microstructured Surfaces Bio-Inspired by Rice Leaves and Butterfly Wings". In: *Journal of Colloid and Interface Science* 419 (Apr. 2014), S. 114–133. doi: [10.1016/j.jcis.2013.12.019](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.019).

- [65] T. Mäkelä u. a. "Continuous Double-Sided Roll-to-Roll Imprinting of Polymer Film". In: *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (6S 1. Juni 2008), S. 5142. doi: 10.1143/JJAP.47.5142.
- [66] T. Mäkelä u. a. "Fabrication of Micropillars on Nanocellulose Films Using a Roll-to-Roll Nanoimprinting Method". In: *Microelectronic Engineering* 163 (Sep. 2016), S. 1–6. doi: 10.1016/j.mee.2016.05.023.
- [67] M. Jiang u. a. "Hot Embossing Holographic Images in BOPP Shrink Films through Large-Area Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography". In: *Applied Surface Science* 311 (Aug. 2014), S. 101–106. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.011.
- [68] L. Peng u. a. "Roll-to-Roll Hot Embossing System with Shape Preserving Mechanism for the Large-Area Fabrication of Microstructures". In: *Review of Scientific Instruments* 87.10 (1. Okt. 2016), S. 105120. doi: 10.1063/1.4963907.
- [69] T. Mäkelä, T. Haatainen und J. Ahopelto. "Roll-to-Roll Printed Gratings in Cellulose Acetate Web Using Novel Nanoimprinting Device". In: *Microelectronic Engineering* 88.8 (Aug. 2011), S. 2045–2047. doi: 10.1016/j.mee.2011.02.016.
- [70] A. Striegel u. a. "Seamless Tool Fabrication for Roll-to-Roll Microreplication". In: *Microelectronic Engineering* 194 (Juli 2018), S. 8–14. doi: 10.1016/j.mee.2018.02.022.
- [71] S. Khandavalli, P. Rogers und J. P. Rothstein. "Roll-to-Roll Fabrication of Hierarchical Superhydrophobic Surfaces". In: *Applied Physics Letters* 113.4 (23. Juli 2018), S. 041601. doi: 10.1063/1.5037946.
- [72] N. Okulova u. a. "Replication of Micro-Sized Pillars in Polypropylene Using the Extrusion Coating Process". In: *Microelectronic Engineering* 176 (Mai 2017), S. 54–57. doi: 10.1016/j.mee.2017.01.027.
- [73] S.-H. Park u. a. "Bioinspired Superhydrophobic Surfaces, Fabricated through Simple and Scalable Roll-to-Roll Processing". In: *Scientific Reports* 5.1 (22. Okt. 2015), S. 15430. doi: 10.1038/srep15430.
- [74] A. Telecka u. a. "Superhydrophobic Properties of Nanotextured Polypropylene Foils Fabricated by Roll-to-Roll Extrusion Coating". In: *ACS Macro Letters* 5.9 (20. Sep. 2016), S. 1034–1038. doi: 10.1021/acsmacrolett.6b00550.
- [75] J. Li u. a. "Facile Spray-Coating Process for the Fabrication of Tunable Adhesive Superhydrophobic Surfaces with Heterogeneous Chemical Compositions Used for Selective Transportation of Microdroplets with Different Volumes". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 6.11 (11. Juni 2014), S. 8868–8877. doi: 10.1021/am5015937.
- [76] M. Leitgeb u. a. "Multilength Scale Patterning of Functional Layers by Roll-to-Roll Ultraviolet-Light-Assisted Nanoimprint Lithography". In: *ACS Nano* 10.5 (24. Mai 2016), S. 4926–4941. doi: 10.1021/acsnano.5b07411.
- [77] N. Valipour Motlagh u. a. "Durable, Superhydrophobic, Superoleophobic and Corrosion Resistant Coating on the Stainless Steel Surface Using a Scalable Method". In: *Applied Surface Science* 283 (Okt. 2013), S. 636–647. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.06.160.

-
- [78] B. J. Sparks u. a. "Superhydrophobic Hybrid Inorganic–Organic Thiol-ene Surfaces Fabricated via Spray-Deposition and Photopolymerization". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5.5 (13. März 2013), S. 1811–1817. doi: [10.1021/am303165e](https://doi.org/10.1021/am303165e).
- [79] S. H. Lee u. a. "Continuous Fabrication of Bio-Inspired Water Collecting Surface via Roll-Type Photolithography". In: *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* 1.2 (Apr. 2014), S. 119–124. doi: [10.1007/s40684-014-0016-1](https://doi.org/10.1007/s40684-014-0016-1).
- [80] S. Dong u. a. "Roll-to-Roll Manufacturing of Robust Superhydrophobic Coating on Metallic Engineering Materials". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.2 (17. Jan. 2018), S. 2174–2184. doi: [10.1021/acsam.i.7b16251](https://doi.org/10.1021/acsam.i.7b16251).
- [81] B. Black u. a. "Fabrication of Bioinspired Micro/Nano-Textured Surfaces Through Scalable Roll Coating Manufacturing". In: *Journal of Micro and Nano-Manufacturing* 10.2 (1. Juni 2022), S. 021006. doi: [10.1115/1.4056732](https://doi.org/10.1115/1.4056732).
- [82] N. Atthi u. a. "Fabrication of High Aspect Ratio Micro-Structures with Superhydrophobic and Oleophobic Properties by Using Large-Area Roll-to-Plate Nanoimprint Lithography". In: *Nanomaterials* 11.2 (29. Jan. 2021), S. 339. doi: [10.3390/nano11020339](https://doi.org/10.3390/nano11020339).
- [83] W. Konrad u. a. "Applying Methods from Differential Geometry to Devise Stable and Persistent Air Layers Attached to Objects Immersed in Water". In: *Journal of Bionic Engineering* 6.4 (Dez. 2009), S. 350–356. doi: [10.1016/S1672-6529\(08\)60133-X](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(08)60133-X).
- [84] A. A. Hemed, M. Gad-el-Hak und H. V. Tafreshi. "Effects of Hierarchical Features on Longevity of Submerged Superhydrophobic Surfaces with Parallel Grooves". In: *Physics of Fluids* 26.8 (1. Aug. 2014), S. 082103. doi: [10.1063/1.4891363](https://doi.org/10.1063/1.4891363).
- [85] A. A. Hemed und H. V. Tafreshi. "General Formulations for Predicting Longevity of Submerged Superhydrophobic Surfaces Composed of Pores or Posts". In: *Langmuir* 30.34 (2. Sep. 2014), S. 10317–10327. doi: [10.1021/la501894u](https://doi.org/10.1021/la501894u).
- [86] N. Kodihalli Shivaprakash u. a. "Continuous Manufacturing of Reentrant Structures via Roll-to-roll Process". In: *Journal of Applied Polymer Science* 136.1 (5. Jan. 2019), S. 46980. doi: [10.1002/app.46980](https://doi.org/10.1002/app.46980).
- [87] A. Marchand u. a. "Why Is Surface Tension a Force Parallel to the Interface?" In: *American Journal of Physics* 79.10 (1. Okt. 2011), S. 999–1008. doi: [10.1119/1.3619866](https://doi.org/10.1119/1.3619866).
- [88] T. Young. "III. An Essay on the Cohesion of Fluids". In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (31. Dez. 1805), S. 65–87. doi: [10.1098/rstl.1805.0005](https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005).
- [89] J. W. Drellich u. a. "Contact Angles: History of over 200 Years of Open Questions". In: *Surface Innovations* 8.1-2 (1. Feb. 2020), S. 3–27. doi: [10.1680/jsuin.19.00007](https://doi.org/10.1680/jsuin.19.00007).
- [90] H. Y. Erbil. "The Debate on the Dependence of Apparent Contact Angles on Drop Contact Area or Three-Phase Contact Line: A Review". In: *Surface Science Reports* 69.4 (Dez. 2014), S. 325–365. doi: [10.1016/j.surfrept.2014.09.001](https://doi.org/10.1016/j.surfrept.2014.09.001).

- [91] L. Speichermann-Jägel u. a. "Stable Air Retention under Water on Artificial *Salvinia* Surfaces Enabled by the Air Spring Effect: The Importance of Geometrical and Surface-Energy Barriers, and of the Air Spring Height". In: *Advanced Materials Interfaces* 11.36 (2024), S. 2400400. doi: [10.1002/admi.202400400](https://doi.org/10.1002/admi.202400400).
- [92] B. V. Hokmabad und S. Ghaemi. "Effect of Flow and Particle-Plastron Collision on the Longevity of Superhydrophobicity". In: *Scientific Reports* 7.1 (27. Jan. 2017), S. 41448. doi: [10.1038/srep41448](https://doi.org/10.1038/srep41448).
- [93] Y. Xiang u. a. "Ultimate Stable Underwater Superhydrophobic State". In: *Physical Review Letters* 119.13 (27. Sep. 2017), S. 134501. doi: [10.1103/PhysRevLett.119.134501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.134501).
- [94] N. Sghaier, M. Prat und S. Ben Nasrallah. "On the Influence of Sodium Chloride Concentration on Equilibrium Contact Angle". In: *Chemical Engineering Journal* 122.1-2 (Sep. 2006), S. 47–53. doi: [10.1016/j.cej.2006.02.017](https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.02.017).
- [95] S. I. Mamatkulov u. a. "Adsorption von hydrierten Protonen an der Luft-Wasser-Grenzfläche durch Orientierung". In: *Angewandte Chemie* 129.50 (11. Dez. 2017), S. 16058–16064. doi: [10.1002/ange.201707391](https://doi.org/10.1002/ange.201707391).
- [96] M. Mail u. a. "A New Bioinspired Method for Pressure and Flow Sensing Based on the Underwater Air-Retaining Surface of the Backswimmer *Notonecta*". In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 9 (14. Dez. 2018), S. 3039–3047. doi: [10.3762/bjnano.9.282](https://doi.org/10.3762/bjnano.9.282).
- [97] W. Barthlott, M. D. Rafiqpoor und W. R. Erdelen. "Bionics and Biodiversity – Bio-inspired Technical Innovation for a Sustainable Future". In: *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction*. Hrsg. von J. Knippers, K. G. Nickel und T. Speck. Bd. 8. Cham: Springer International Publishing, 2016, S. 11–55. ISBN: 978-3-319-46372-8. doi: [10.1007/978-3-319-46374-2_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-46374-2_3).
- [98] H. Oertel, Hrsg. *Prandtl - Führer Durch Die Strömungslehre: Grundlagen Und Phänomene*. 14. Auflage. Springer Reference Technik. Wiesbaden und Heidelberg: Springer Vieweg, 2017. ISBN: 978-3-658-08628-2. doi: [10.1007/978-3-658-08627-5](https://doi.org/10.1007/978-3-658-08627-5).
- [99] H. Schlichting und K. Gersten. *Boundary-Layer Theory*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. ISBN: 978-3-662-52917-1. doi: [10.1007/978-3-662-52919-5](https://doi.org/10.1007/978-3-662-52919-5).
- [100] ITTC. "ITTC Quality System Manual Recommended Procedures and Guidelines". In: 2021.
- [101] T. Jung, H. Choi und J. Kim. "Effects of the Air Layer of an Idealized Superhydrophobic Surface on the Slip Length and Skin-Friction Drag". In: *Journal of Fluid Mechanics* 790 (10. März 2016), R1. doi: [10.1017/jfm.2016.36](https://doi.org/10.1017/jfm.2016.36).
- [102] C. Ybert u. a. "Achieving Large Slip with Superhydrophobic Surfaces: Scaling Laws for Generic Geometries". In: *Physics of Fluids* 19.12 (1. Dez. 2007), S. 123601. doi: [10.1063/1.2815730](https://doi.org/10.1063/1.2815730).

-
- [103] A. M. J. Davis und E. Lauga. "Hydrodynamic Friction of Fakir-like Superhydrophobic Surfaces". In: *Journal of Fluid Mechanics* 661 (25. Okt. 2010), S. 402–411. DOI: [10.1017/S0022112010003460](https://doi.org/10.1017/S0022112010003460).
 - [104] E. Koury und P. S. Virk. "Drag Reduction by Polymer Solutions in a Riblet-Lined Pipe". In: *Applied Scientific Research* 54.4 (Juni 1995), S. 323–347. DOI: [10.1007/BF00863517](https://doi.org/10.1007/BF00863517).
 - [105] S. Raayai-Ardakani und G. H. McKinley. "Geometric Optimization of Riblet-Textured Surfaces for Drag Reduction in Laminar Boundary Layer Flows". In: *Physics of Fluids* 31.5 (1. Mai 2019), S. 053601. DOI: [10.1063/1.5090881](https://doi.org/10.1063/1.5090881).
 - [106] T. Wu u. a. "A Comprehensive Investigation on Micro-Structured Surfaces for Underwater Drag Reduction". In: *Ocean Engineering* 218 (Dez. 2020), S. 107902. DOI: [10.1016/j.oceaneng.2020.107902](https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2020.107902).
 - [107] T. Schaller. *KNMFi - Technologies - DLW*. 2023. URL: <https://www.knmf.kit.edu/DLW.php> (besucht am 09.08.2023).
 - [108] M. Fischer. "Herstellung Mikrostrukturierter, Lufthaltender Oberflächen Und Einfluss Kollektiver Effekte Auf Die Stabilität Der Lufthaltung". Diss. Karlsruher Institut für Technologie (KIT) / Karlsruher Instituts für Technologie, 2019. DOI: [10.5445/IR/1000098739](https://doi.org/10.5445/IR/1000098739).
 - [109] Heidelberg Instruments. *Thermal Scanning Probe Lithography Heidelberg Instruments*. 16. Feb. 2023. URL: <https://heidelberg-instruments.com/core-technologies/thermal-%5C-scanning-probe-lithography/> (besucht am 26.06.2023).
 - [110] F. Röthemeyer und F. Sommer. *Kautschuk Technologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*. 3., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Hanser eLibrary. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013. ISBN: 978-3-446-43760-9. DOI: [10.3139/9783446437609](https://doi.org/10.3139/9783446437609).
 - [111] Trollfactory. *Trennmittel*. trollfactory.de - Silikone - Zubehör - Service. 2024. URL: <https://trollfactory.de/produkte/trennmittel/> (besucht am 22.02.2024).
 - [112] I. Medebach. "Überströmungsverhalten von Lufthaltenden Oberflächen Unter Wasser Und Deren Diffusive Selbsterneuerung Durch Eine Membran". Diss. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019. DOI: [10.5445/IR/1000098490](https://doi.org/10.5445/IR/1000098490).
 - [113] F. Vüllers. *Bioinspired Superhydrophobic Nano- and Microstructured Surfaces for Drag Reduction and Optoelectronics*. 2018. ISBN: 978-3-7315-0816-8.
 - [114] D. Scholz. "Determination of Contact Angles by Different Methods of Dropshape Analysis". In: (2022).
 - [115] J. T. Korhonen u. a. "Reliable Measurement of the Receding Contact Angle". In: *Langmuir* 29.12 (26. März 2013), S. 3858–3863. DOI: [10.1021/la400009m](https://doi.org/10.1021/la400009m).
 - [116] Th. Schimmel u. a. "Verfahren Zur Kontinuierlichen Thermoabformung von Oberflächenstrukturen in Thermoplastische Materialien Und Vorrichtung Hierfür". Pat. 2024.

- [117] M. Fischer. "Entwicklung Eines Konzepts Zur Herstellung Lufthaltender Oberflächen Durch Stereolithographie". Diplomarbeit. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013.
- [118] J. Kirsten. "Herstellung von mikrostrukturierten Oberflächen mittels 3D-Druck und Untersuchung der Reibungsreduktion bedingt durch Lusthaltung unter Wasser". Bachelorarbeit. Karlsruher Institut für Technologie, 2021.
- [119] M. Barczewski und S. Walheim. "AIRCOAT SMALL-SCALE PROTOTYPE PRODUCTION PROCESS". In: *Technischer Bericht Europäische Kommission* (2021). doi: 10.3030/764553.
- [120] S. Walheim und M. Barczewski. "AIRCOAT Deliverable D2.1 - S1 Developed (CONFIDENTIAL)". In: *Technischer Bericht Europäische Kommission* (). doi: 10.3030/764553.
- [121] DGUV. "DGUV Regel 113-011 „Sicheres Arbeiten in der Kunststoffindustrie“". In: (2007).
- [122] S. Schäfer. "Superhydrophobe Lufthalteeigenschaften Einer Untergetauchten Mikrostrukturierten Folie in Abhängigkeit Der Im Wasser Gelösten Gase". Bachelorarbeit. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2021.
- [123] R. Droll. "Mikro- Und Nanoabformlithographie Zur Kontinuierlichen Herstellung Großflächiger, Funktionaler Oberflächen". Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2023.
- [124] Alupor. *Über ALUPOR - Poröses Aluminium*. 15. Jan. 2024. URL: <https://alupor.eu/technische-daten> (besucht am 15.01.2024).
- [125] S. Metz u. a. "Transport of Water Vapor and Inert Gas Mixtures through Highly Selective and Highly Permeable Polymer Membranes". In: *Journal of Membrane Science* 251.1-2 (1. Apr. 2005), S. 29–41. doi: 10.1016/j.memsci.2004.08.036.
- [126] J.-C. Minor und M. Barczewski. "AIRCOAT Deliverable D4.1 - L1 Developed (CONFIDENTIAL)". In: *Technischer Bericht Europäische Kommission* (2019). doi: 10.3030/764553.
- [127] S. Murthy u. a. "Replication of Nanopits and Nanopillars by Roll-to-Roll Extrusion Coating Using a Structured Cooling Roll". In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 34.6 (1. Nov. 2016), 06KM02. doi: 10.1116/1.4967217.
- [128] M. Beltri u. a. "Marina Beltri, Oriane Georges et al 2021 - S TEST REPORT.Pdf". In: *Technischer Bericht Europäische Kommission* (2021). doi: 10.3030/764553.
- [129] J.-C. Minor, M. Barczewski und L. Speichermann-Jägel. "L * DEVELOPED". In: *Technischer Bericht Europäische Kommission* (September 2021). doi: 10.3030/764553.
- [130] P.-A. Varelas u. a. "Operational Demonstrating Aircoat on Container Ship". In: *Technischer Bericht Europäische Kommission* (November 2021). doi: 10.3030/764553.
- [131] F. Hoppe u. a. "Hydrodynamic Tests". In: *Technischer Bericht Europäische Kommission* (October 2021). doi: 10.3030/764553.

-
- [132] Sulzer. *Energy Efficiency of Pumping Systems*. 23. Feb. 2023. URL: <https://www.sulzer.com/en/shared/campaign/energy-efficiency-of-pumping-systems> (besucht am 23.02.2024).
 - [133] D. Meschede. *Gerthsen Physik*. 25. Aufl. 2015. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. ISBN: 978-3-662-45977-5. URL: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1492631>.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Salvinia Pflanze	2
2.1. Neck-In Edge-Beading	6
2.2. Oberflächenspannung	9
2.3. Kontaktwinkel	9
2.4. Einteilung Kontaktwinkel θ_{WCA}	10
2.5. Kontaktwinkel	12
2.6. Zusammenhang θ_{WCA} Grenzflächenkrümmung	14
2.7. Herleitung Kritische Eintauchtiefe	16
2.8. Eintauchtiefen bis $d_S = 12,5 \mu\text{m}$	17
2.9. Strömungsprofil	21
2.10. Strömungsprofil und Luftsicht	24
3.1. DLW: Direct Laser Writing	28
3.2. Herstellung Nanogratings	30
3.3. Silikonreplikation	32
3.4. Optische Kontaktwinkelmessung	35
3.5. ARCA-Kurve Auswertung	36
4.1. Hakenband und Hakenbandform	38
4.2. Design künstliche Oberflächen	40
4.3. Kontinuierlich hergestellte Strukturen	41
4.4. Schema Flächenvergrößerung	43
4.5. Batch-Silikonplatten und Unterwassertest	44
4.6. Schema Produktionsanlage	47
4.7. Folien	49
4.8. Nahtstelle Sleeve Walzenkörper	50
4.9. Formvergleich Gasfluss	52
4.10. Schutzfolie	53
4.11. Rakel	54
4.12. Varianten Schutzfolie	55
5.1. Massenfluss Extrusion	58
5.2. Dicke und Breite der produzierten Folie	59
5.3. Einschnürung Schmelze unterhalb der Düse	60
5.4. Typische Fehler Produktion	61
5.5. Düsentemperatur Design-Abformung	64
5.6. Oberflächentemperatur Sleeve Düsentemperatur	65
5.7. Vorheizung Extrusionszone	67

5.8. Einfluss Vorheizungstemperatur	68
5.9. Einfluss Vorheizungstemperatur auf Sleevetemperatur und relative Füllhöhe	69
5.10. Kompartimente Vorheizungstemperatur 25 °C und 100 °C	70
5.11. Füllhöhenverhältnis Differenzdruck	73
5.12. Herstellung P500 kontinuierlich und stationär	74
5.13. Abformungsmechanismus der Folienproduktion	76
5.14. Replikationsrate Langzeitproduktion	79
5.15. Kontaktwinkel Großproduktion	80
5.16. Weitere geeignete Materialien	81
6.1. Folieren Malta	86
6.2. Unterspritzte Luft auf foliertem Boot	87
6.3. Lufthaltung Malta	88
6.4. PE-Negativ	90
6.5. Folierung Containerschiff	91
6.6. HYKAT Probenbefestigung	93
6.7. HYKAT Folie im Kanal	94
6.8. Ansicht Luftschicht Messläufe HYKAT	94
6.9. Messungen HYKAT	96
6.10. Reibungsreduktion offener Rohrkanal	99
6.11. Schema Rohrströmungskanal geschlossene Bauform	100
6.12. Druckdifferenz glatte Folie	102
6.13. Rohrreibungszahl P25H50	103
7.1. Design Ribletstruktur	108
7.2. Wege der Schlauchherstellung	109
7.3. Düsenanordnung	110
7.4. Schlauchwicklung	111
7.5. Hergestelltes Band vor Wicklung	112
7.6. REM-Bilder Schlauch nach Verschweißen	114
8.1. Aufbau Master Diffraktionsgitter	115
8.2. AFM Nanogratings	116
8.3. REM-Aufnahme Gratings in PE und EVAC	117
8.4. Gratings EVA Kontinuierlich	118
8.5. Beugungsfarben Gratings	119
A.1. Strukturformeln Chemikalien	144
A.2. Reaktionsmechanismus FDTs-SAM	145
A.3. Abrasion Kugelfall	145
A.4. Reibung Abrasion	146

Tabellenverzeichnis

3.1. Verwendete Materialien für die Silikonreplikation	31
4.1. Zusammengefasste Ergebnisse Materialscreening	46
5.1. Bewertung Parametersätze Folie	62
5.2. Standardparameter der Folienproduktion	62
6.1. Dauer der Messläufe 1–3	95

Abkürzungsverzeichnis

ABT *AquaBioTech Group*, Mosta, Malta.

AD *Avery Dennison Corporation*, Mentor, USA.

AFM Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskopie.

AIRCOAT AIR-induced friction reducing ship COATING.

BMBF *Bundesministerium für Bildung und Forschung*.

CML *Fraunhofer-Center für Maritime Logistik und Dienstleistungen*, Hamburg.

DLW Direct-Laser-Writing.

EU *Europäische Union*.

EVAC Ethylen-Vinylacetat.

FDTs Perfluorodecyltrichlorosilan.

HSVA *Hamburgische Schiffsversuchsanstalt*, Hamburg.

HYKAT Hydrodynamik- und Kavitationstunnel.

IMT *Institut für Mikrostrukturtechnik*, Karlsruhe.

KIT *Karlsruher Institut für Technologie*, Karlsruhe.

LD-PE Low density Polyethylen.

MA Methacrylat.

MVD Molecular Vapor Deposition.

PA Polyamid.

PE Polyethylen.

PMMA Polymethylmethacrylat.

PP Polypropylen.

Abkürzungsverzeichnis

PPG *PPG Industries*, Pittsburgh, USA.

SAM Self-assembleed monolayer, Selbstorganisierende Monoschicht.

TPU Thermoplastisches Polyurethan.

tSPL Thermal Scanning Probe Lithography, thermische Rastersondenlithographie.

A. Anhang

A.1. Strukturformeln verwendeter Materialien

Es werden verschiedene Thermoplasten zur Folienherstellung eingesetzt, der Großteil der Folien wird aus LD-PE hergestellt (Abbildung A.1).

A.2. Reaktionsmechanismus FDTs

A.3. Abrasionsschutz mittels Gussenschutzfolie

Um die Wirksamkeit der Gussenschutzfolie zu untersuchen, wurde die Folie verschiedenen Belastungsszenarien ausgesetzt. Hierbei sollten modellhaft mögliche Kräfte untersucht werden, die beim Transport und Anwendung wirken könnten. Es wurden zwei verschiedene Belastungstypen untersucht: kurze, starke Krafteinwirkung auf kleiner Fläche durch das Auftreffen einer fallenden Kugel und scherende Belastungen durch Reibung entlang einer Linie.

Beim Kugelfall kam es zum wiederholten Auftreffen einer Eisenkugel (Gewicht 21,7 g, Durchmesser 17,4 mm) aus einer Höhe von 1,2 m auf die Folienoberfläche.

Dabei zeigte die Gussfolie bei P2.5 ausreichenden Schutz, auch nach 10 Einschlägen war die Struktur der funktionellen Folie noch vollständig erhalten. Bei der ungeschützten Folie kam es bereits beim ersten Auftreffen zur Zerstörung der Oberflächenstrukturen. Bei der größeren Struktur P25H50 ist die Wirkung ähnlich, bei zehnfachem Auftreffen kam es zu einem leichten Verbiegen der Struktur (Abbildung A.3).

Zur qualitativen Untersuchung scherender Belastungen wurde mit einem stumpfen Metallbügel (Radius 3 cm) entlang der gleichen Strecke (5 cm) über die Folie gerieben. Auch hierbei zeigte die Gussfolie eine ausreichende Schutzwirkung. Nach zehnmaliger Belastung war die geschützte Folie immer noch voll strukturiert, während es bei der ungeschützten Folie zur vollen Zerstörung kam (Abbildung A.4).

Insgesamt stellte die Gussfolie eine geeignete Methode zum Schutz der Struktur und somit der Funktionalität der Folie dar. Für eine großtechnische Anwendung muss eine kostengünstigere Variante entwickelt werden, beispielsweise durch Verwendung eines kondensationsvernetzenden Silikons.

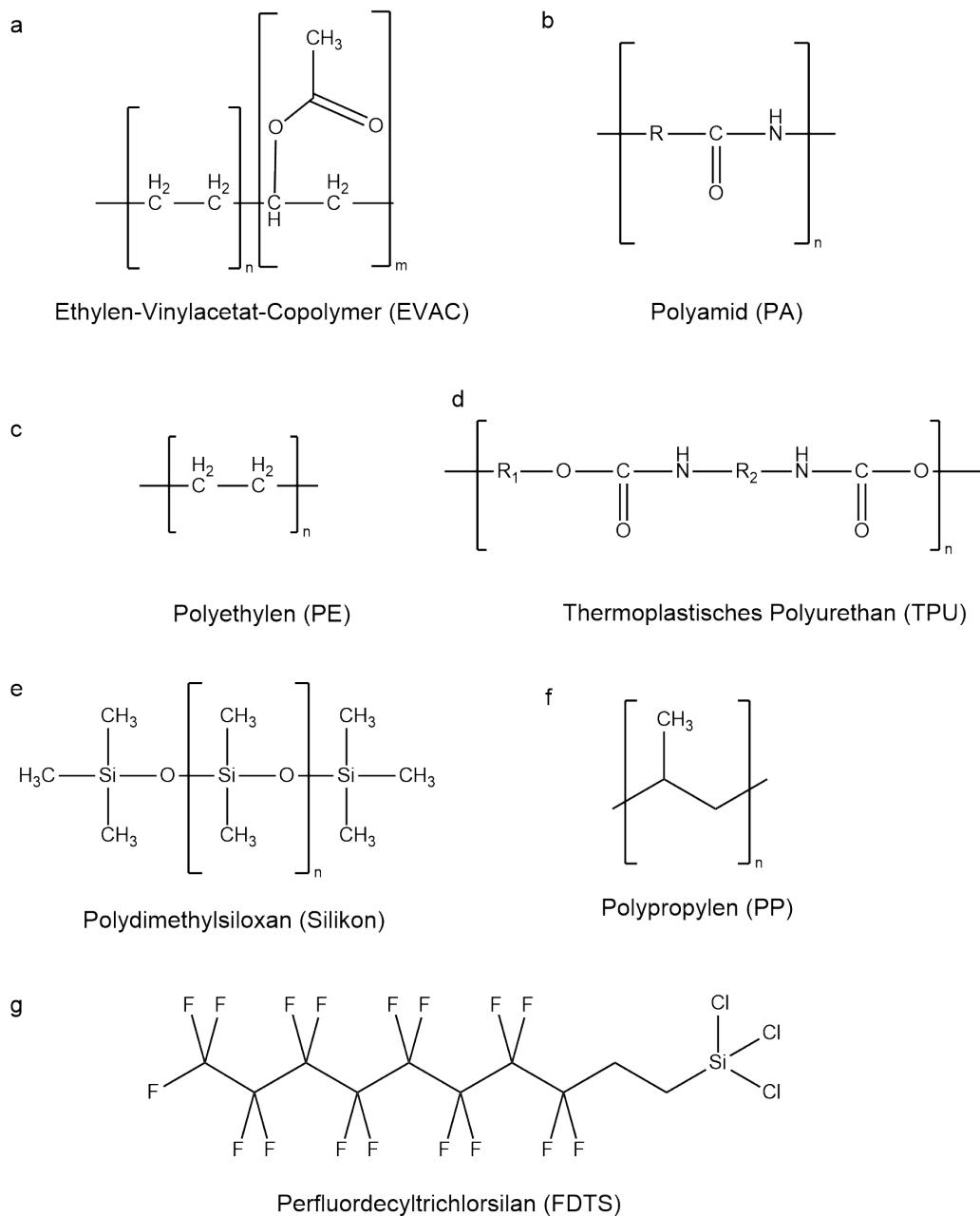


Abbildung A.1.: a-f: Wiederholungseinheit verwendete Polymere g: Strukturformel von Perfluorodecyltrichlorsilan (FDTs), Trennmittel bei Silikon-Silikon-Abformung

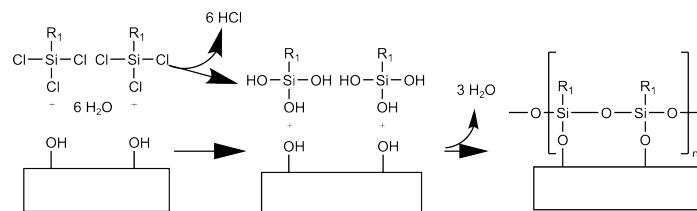


Abbildung A.2.: Herstellung Self-assembled monolayer (SAM) FDTs auf Silikonoberfläche. Erzeugung Hydroxylgruppen durch O₂-Plasmabehandlung. Polykondensation der Cl-Gruppen mit Wasser der Umgebung zu Salzsäure. Im nächsten Schritt Bildung SAM durch Vernetzung der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche und untereinander. R₁ = CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂

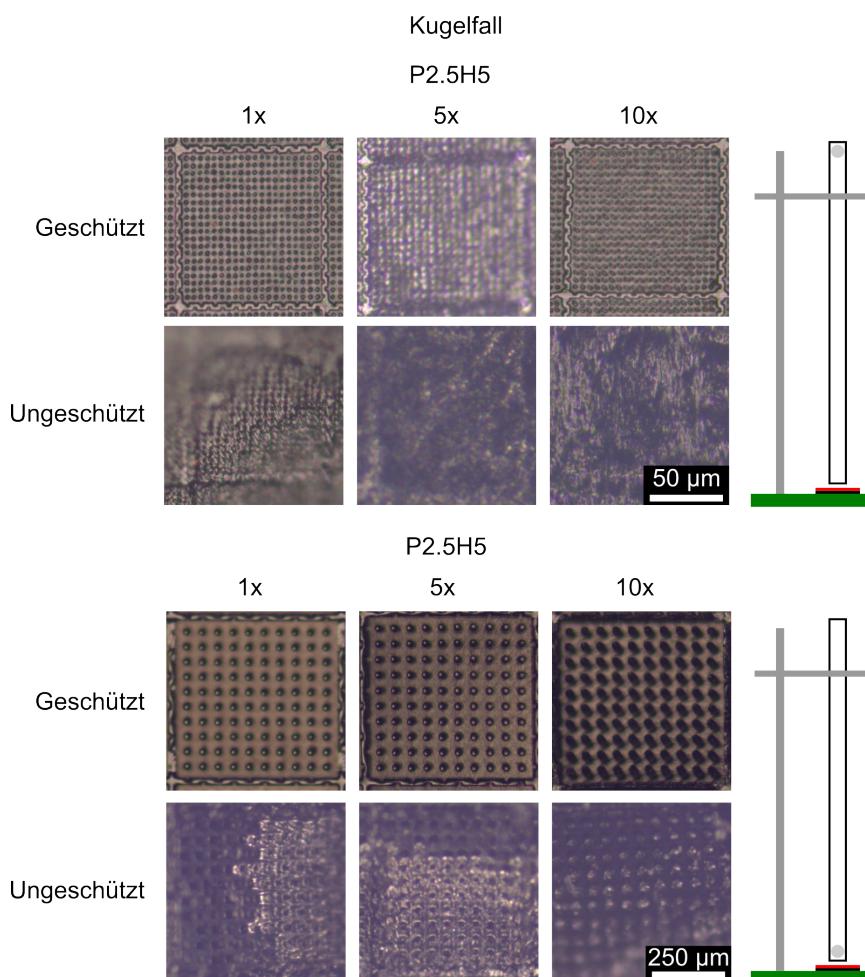


Abbildung A.3.: Kugelfall: LM Aufnahmen der Folie nach Krafteinwirkung durch Kugelfall (Fallhöhe: 1,23 m, Gewicht 21,7 g, Durchmesser 17,4 mm). Die geschützten P2.5H5-Folien zeigten auch nach zehnmaliger Belastung keine abnehmende Qualität, während es bei ungeschützter Folie bereits nach dem ersten Auftreffen zu größeren Zerstörungen der Folienoberfläche kam. Bei P25H50 zeigte sich ein ähnliches Verhalten, es zeigte sich eine leichte Verbiegung in der Struktur nach zehnmaligem Auftreffen der Kugel.

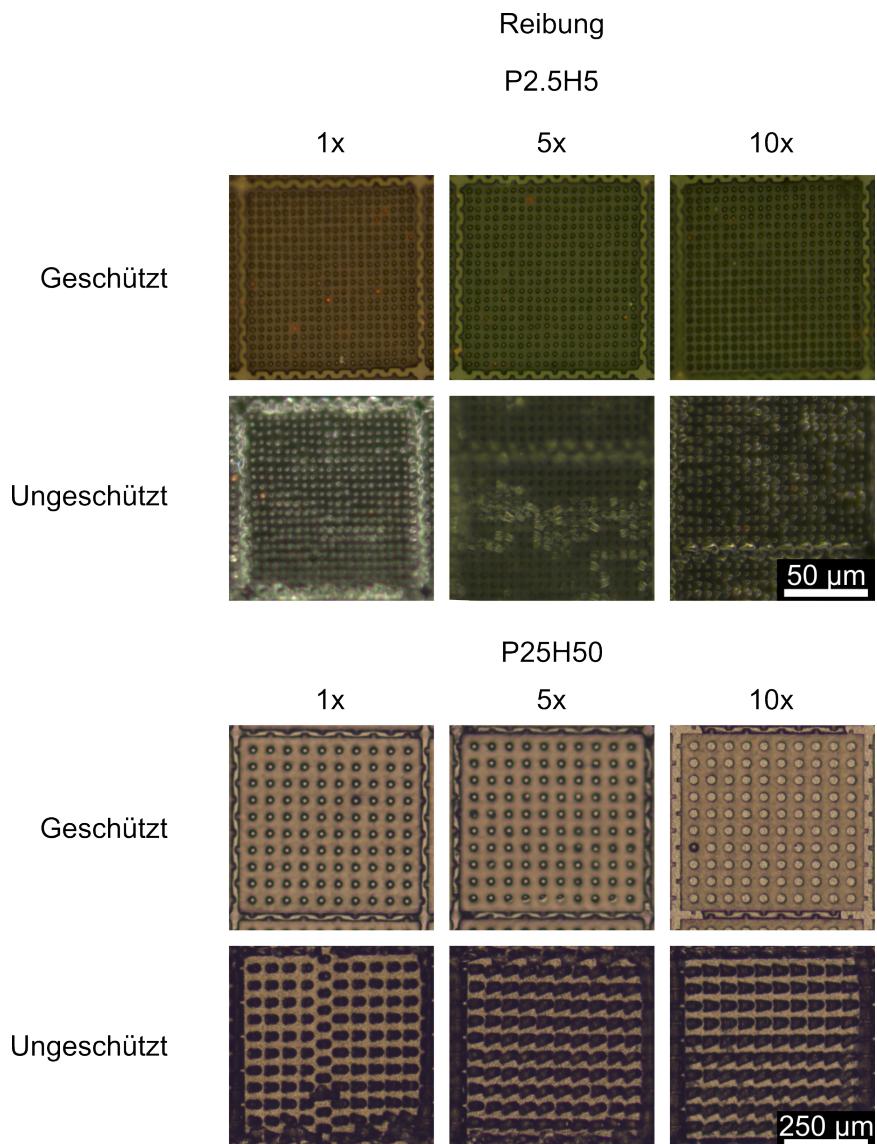


Abbildung A.4.: Abrasion durch Reibung: Lichtmikroskop-Aufnahmen der Folie nach Krafteinwirkung durch Reibung. Die geschützten Folien zeigten auch nach zehnmaliger Belastung keine abnehmende Qualität, während es bei ungeschützter Folie bereits nach dem ersten Reiben zu größeren Zerstörungen der Folienoberfläche kam.

B. Betreute studentische Arbeiten

- Felix Fliehmann: „Der *Salvinia*-Effekt im Strömungsrohr: Reibungsreduktion anhand biomimetischer Oberflächen“, Bachelorarbeit, 2021.
- Simone Schimmel: „Herstellung und Untersuchung polymerer lufthaltender Oberflächen unter Realbedingungen“, Bachelorarbeit, 2021.
- Markus Schnellbach: „Untersuchung der Langzeitlufthalteeigenschaften hydrophober, strukturierter Oberflächen unter Variation von Wasser- und Strukturparametern“, Bachelorarbeit, 2023.
- Philipp Thamm: „Untersuchung der Reibungsreduktion lufthaltender Mikrostrukturen mit einem Rohrströmungskanal“, Bachelorarbeit, 2023.