

Institut Dr. Flad



Projektarbeit

**Chemische Nanotechnologie: Superhydrophobe
und superhydrophile Oberflächen**

Johannes G. Wilhelm

- Lehrgang 61 -

Betreuung: Fr. Annegret Pfeiffer

Schuljahr 2011 / 12

	Deckblatt	1
	Inhaltsverzeichnis	2
1.0.	Vorwort	3
2.0.	Summary	4
3.0.	Zusammenfassung	4
4.0.	Superhydrophobe und superhydrophile Oberflächen	5
4.1.1.	Einleitung	5
4.1.2.	Die theoretische Grundlagen der Benetzung	5
4.2.0	Superhydrophobe und superhydrophile Oberflächen	9
4.2.1	Superhydrophobe Oberflächen in Natur und Technik	9
4.2.2.	Superhydrophile Oberflächen in Natur und Technik	14
4.3.0.	Die Herstellung superhydrophober und superhydrophiler Oberflächen	15
4.3.1.	Die Herstellung superhydrophober Oberflächen	15
4.3.2.	Die Herstellung superhydrophiler Oberflächen	17
5.0.	Experimentelle Sektion	18
5.1.0	Die Replikation superhydrophober Pflanzenblätter	18
5.1.1	Materialien und Durchführung	18
5.1.2.	Interpretation der Ergebnisse	19
5.2.0	Die Herstellung einer hydrophoben Oberfläche	20
5.2.1.	Materialien und Durchführung	20
5.2.2.	Interpretation der Ergebnisse	22
5.3.0.	Die Herstellung superhydrophiler Oberflächen	22
5.3.1.	Materialien und Durchführung	22
5.3.2.	Interpretation der Ergebnisse	23
5.4.0.	Die Herstellung einer superhydrophoben Oberfläche	23
5.4.1.	Materialien und Durchführung	24
5.4.2.	Interpretation der Ergebnisse	25

6.0.	Fazit	26
7.0.	Bibliographie	27
8.0.	Anhang	30
8.1.	Die Messung des Kontaktwinkels (Zusatztext)	30
8.2.	Erklärung über die eigenständige Erstellung der Arbeit und zum Urheberrecht	32
8.3.	Begleitblatt zur Projektarbeit	33
8.4.	Laborjournal	36

1.0. Vorwort

Diese Arbeit wurde im Rahmen meiner Ausbildung am Institut Dr. Flad verfasst.

Als ich das Thema „Superhydrophobe und superhydrophile Oberflächen“ zugewiesen bekam, hatte ich noch keine klare Idee, wie komplex und interessant diese Thematik ist.

Durch eine lange Literaturrecherche in der Universitätsbibliothek Vaihingen wurden die Konturen dieser Arbeit zunehmend schärfer.

Ich möchte allen danken, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützten.

Besonders möchte ich Frau A. Pfeiffer für die verständnisvolle Betreuung, dem gesamten Institut Dr. Flad für das Bereitstellen einiger Chemikalien und Geräte, sowie den Laborassistenten für eine kritische Betrachtung der Ergebnisse sowie deren Interesse danken.

Ausserdem möchte ich mich bei Frau D. Otto von der Dr. Tillwich GmbH für das Zusenden eines Musters Antispread E2/50 FE60 bedanken. Für konstruktive Kritik möchte ich auch I. Noha, M. Egerter, P. Bartz und Herrn B. Zinsmeister hier dankend erwähnen.

Ohne all diese Hilfen wäre die Durchführung der Arbeit nicht zu realisieren gewesen.

2.0. Summary

In this essay of theoretical and practical nature I discuss the theoretical physico-chemical basis of wetting, the wettability of sculptured plant surfaces, and the physical mechanisms involved with drag-reduction, self-cleaning and non-adhesive properties.

In the experimental section I focus on the development of simple student experiments for secondary and high school students as well as replicating superhydrophobic surface structures of plant leaves as described in recent literature. Another focus is the fabrication of a superhydrophobic surface by a method developed by Deng *et al.*. Since the technology needed to quantitatively assess the results of the experiments was not available for me I interpret them qualitatively in detail.

3.0. Zusammenfassung

In diesem Aufsatz theoretischer und praktischer Natur werden die theoretischen Grundlagen der Benetzung, die Benetzbarkeit von strukturierten pflanzlichen Oberflächen sowie die Mechanismen, welche zur Reibungsverminderung als auch selbstreinigender und nicht-adhäsiver Oberflächeneigenschaften beitragen, kurz erörtert.

In der experimentellen Sektion liegt ein besonderer Schwerpunkt auf der Entwicklung einfacher Schülerexperimente für Schüler der Realschule und des Gymnasiums, sowie der Replikation superhydrophober Oberflächenstrukturen von Pflanzenblättern, wie sie in jüngsten Publikationen beschrieben ist. Weiterhin konzentriere ich mich auf die Herstellung einer superhydrophoben Oberfläche, wie von Deng *et al.* beschrieben. Da mir die nötige Technologie zur quantitativen Bewertung der Ergebnisse nicht zur Verfügung stand, werden alle Experimente detailreich qualitativ interpretiert.

4.1.0. Superhydrophobe und superhydrophile Oberflächen

4.1.1. Einleitung

Das Potential superhydrophober Oberflächen ist bestechend und hat schon jetzt große Verwendung gefunden in selbstreinigenden Fenstern und Textilien, äußerem Wandanstrich, Reinigungsmitteln und vielen anderen Produkten. Sie haben selbstreinigende, reibungsreduzierende Eigenschaften. Solche Oberflächen kommen in der Natur auf den Körpern von Insekten, den Federn von Vögeln und den Blättern vieler Pflanzen vor.

In diesem Text wird eine Übersicht der theoretischen Grundlagen der Benetzung, pflanzlicher superhydrophober und superhydrophiler Oberflächen, deren Struktur und Übertragung in die Technik gegeben.

4.1.2. Die theoretischen Grundlagen der Benetzung

Die Benetzung ist das Verhalten einer Flüssigkeit beim Kontakt mit der Oberfläche eines Festkörpers. Die Benetzbarkeit von Oberflächen ist abhängig von der spezifischen Oberflächenspannung der aufgetragenen Flüssigkeit, der Sauberkeit, der Rauheit und des Profils der Oberfläche. Eine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung der Benetzbarkeit liefert der statische Kontaktwinkel der aufgetragenen Flüssigkeitstropfen.^[1,4] Der Kontaktwinkel ist der Winkel zwischen der an der Tropfenkontur angelegten Tangente und der Grenzfläche zum benetzten Stoff. Wenn eine Flüssigkeit eine hydrophile Oberfläche benetzt, beträgt der Kontaktwinkel $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$. Für eine hydrophobe Oberfläche beträgt

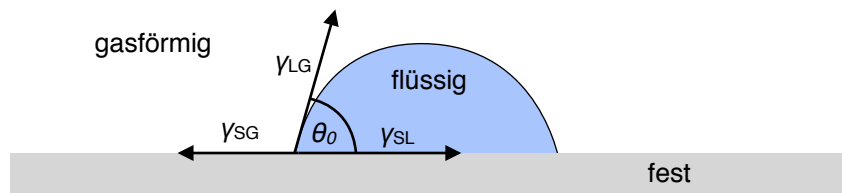


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfens auf einer glatten Oberfläche. γ_{LG} ist die spezifische Oberflächenarbeit der Flüssigkeit, γ_{SG} ist die Oberflächenarbeit des Festkörpers und γ_{SL} die Grenzflächenarbeit zwischen flüssiger und fester Phase, θ_0 steht für den Kontaktwinkel.

der Kontaktwinkel $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$. Als superhydrophob bezeichnet man allerdings nur Oberflächen mit Kontaktwinkeln zwischen 150° und 180° .^[2,3]

Zwischen dem Kontaktwinkel von Flüssigkeiten zu Festkörpern und der Oberflächenarbeit vom benetzten Festkörper besteht ein wichtiger Zusammenhang. Die Oberflächenarbeit kann auch als Energie bezeichnet werden, da eine Energie aufgewendet werden muss um die Oberfläche zu erzeugen. Die Oberflächenarbeit (γ) wird in J m^{-2} oder in N m^{-1} angegeben. Man kann sie also als Energie pro Oberflächeneinheit, oder als Anziehungskraft auf einer Linie auf der Oberfläche interpretieren. Dieser Zusammenhang wird mit der Youngschen Gleichung beschrieben:^[4]

$$\cos\theta_0 = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}$$

Hierbei ist θ_0 der Kontaktwinkel auf der glatten Oberfläche, auch als Youngscher Kontaktwinkel bezeichnet, γ_{LG} die Oberflächenarbeit des Flüssigkeitstropfens, γ_{SG} die Oberflächenarbeit der Oberfläche und γ_{SL} die Grenzflächenarbeit zwischen Oberfläche und Flüssigkeitstropfens. Damit sich ein Tropfen auf einer Oberfläche ausbreitet, muss die Oberflächenspannung der Flüssigkeit überwunden werden. Die dazu nötige Energie wird durch die Oberfläche geliefert und als „freie Oberflächenenergie“ bezeichnet. Ist die Energie hoch, breitet sich der Tropfen aus und ist sie niedrig, bilden sich Tropfen einer eher runden Form aus.^[4,35-36]

Die Youngsche Gleichung ist allerdings nur im Falle einer glatten Oberfläche gültig, da keine Unebenheiten berücksichtigt werden. Stattdessen wird für raue Oberflächen die Wenzel-Gleichung verwendet, welche den Rauheitsfaktor oder Rauheitskoeffizienten r mit einbezieht:

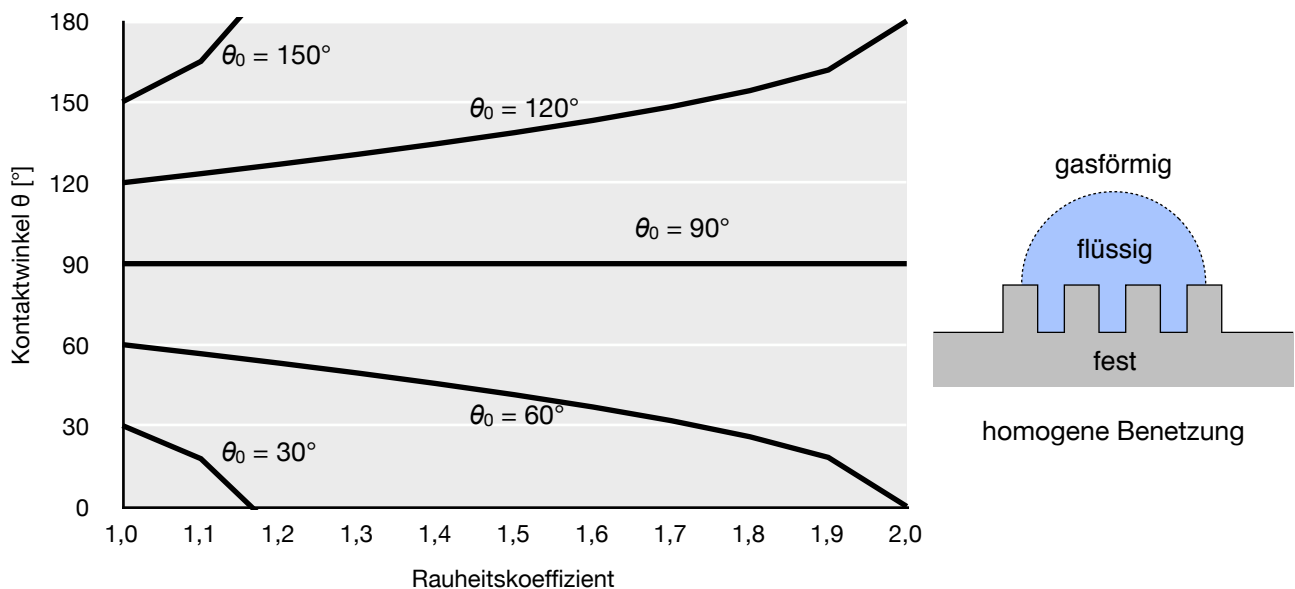


Abbildung 2: Der Kontaktwinkel der rauhen Oberfläche θ als Funktion des r -Wertes und verschiedenen Kontaktwinkeln glatter Oberflächen, sowie eine schematische Darstellung der homogenen Benetzung.

$$\cos\theta = r \cos\theta_0$$

$$r = A_{SL} / A_f$$

Hierbei ist θ der Kontaktwinkel für die raue Oberfläche, r der Rauheitsfaktor, A_{SL} ist die tatsächliche Kontaktfläche zwischen Tropfen und Festkörper, A_f ist eine geometrische Projektion der tatsächlichen Kontaktfläche auf eine glatte Oberfläche und θ_0 ist der Youngsche Kontaktwinkel auf einer glatten Oberfläche.^[4,5]

Mit der Wenzel-Gleichung lässt sich somit berechnen, welcher Rauheitsfaktor von Nöten ist, um einen gewissen Kontaktwinkel zu erreichen. (Abb. 2.) Wie man anhand Abbildung 2 sehr gut erkennen kann, werden hydrophobe Oberflächen durch eine Erhöhung des Rauheitskoeffizienten hydrophober und hydrophile Oberflächen werden noch hydrophiler. Die Gleichung ist jedoch ausschließlich bei relativ geringen r -Werten gültig, da die benetzende Flüssigkeit von den größeren Unebenheiten komplett absorbiert würde. Die Benetzung ohne Lufttaschen, welche durch die Wenzel-Gleichung beschrieben wird, wird meist als homogene Benetzung oder als Wenzel-Interface bezeichnet. (Abb. 2.) Bei sehr hydrophoben, rauhen Oberflächen treten Lufttaschen an der Oberfläche auf. Diese Art der Benetzung, die als Cassie-Baxter- oder Fakir-Benetzung bezeichnet wird, da die Tropfen wie ein Fakir auf dem Nagelbett liegen. Hierbei dringt die Flüssigkeit nicht in die Hohlräume zwischen den Unebenheiten ein, da sich zwischen den Unebenheiten beispielsweise lange Abschrägungen befinden. Somit befinden sich die Kontaktflächen

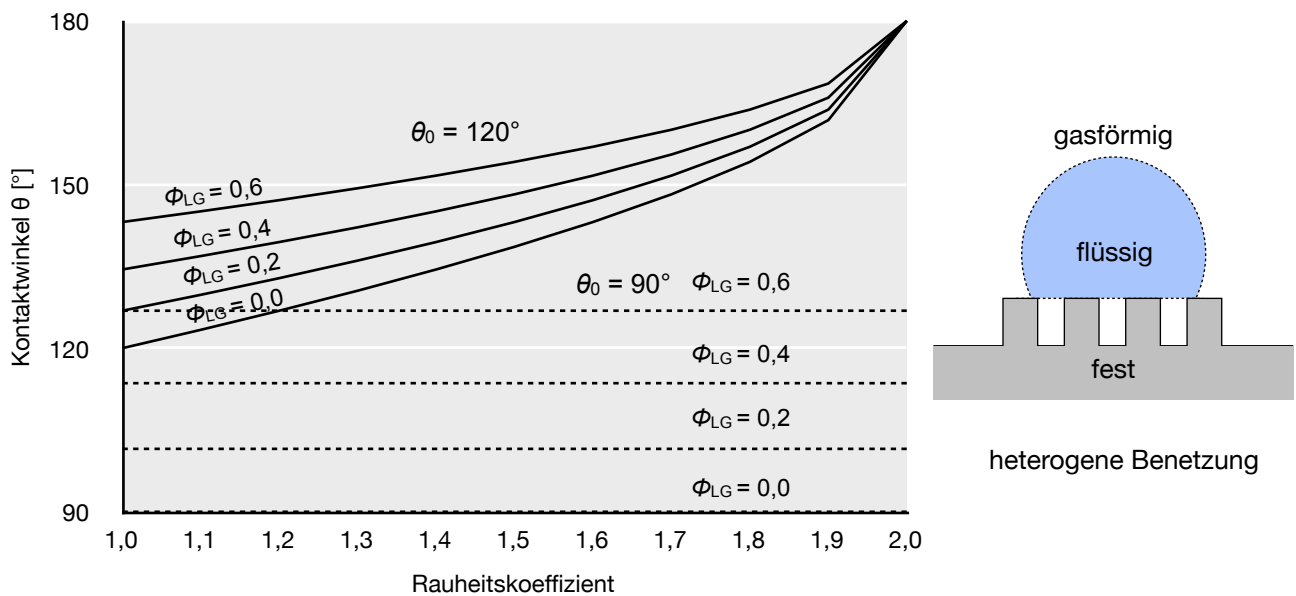


Abbildung 3: Der Kontaktwinkel der rauen, hydrophoben Oberfläche θ als Funktion des r -Wertes und des ϕ_{LG} -Wertes, sowie eine schematische Darstellung der heterogenen Benetzung. Die gestrichelten Linien beziehen sich auf den Youngschen Kontaktwinkel $\theta_0 = 90^\circ$ und durchgezogene Linien auf $\theta_0 = 120^\circ$.

zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper nur an den Spitzen der Unebenheiten, was dazu führt, dass sich in den Tälern zwischen den Erhebungen Taschen aus Luft bilden und die Adhäsion stark abnimmt.^[3-7] (Abb. 3.) Nach Cassie und Baxter lässt sich der Kontaktwinkel hier folgendermaßen berechnen:^[6]

$$\cos\theta = r \phi_{SL} \cos\theta_0 - \phi_{LG}$$

In dieser Gleichung sind ϕ_{SL} und ϕ_{LG} Verhältnisse der Kontaktflächen zwischen Festkörper und Flüssigkeit sowie für die Kontaktflächen zwischen Flüssigkeit und Luftblase. $\phi_{SL} = 1$ wäre demnach eine vollständige Benetzung der Zwischenräume der Unebenheiten und somit eine homogene Benetzung ohne Lufttaschen.^[3-5]

$$1 = \phi_{SL} + \phi_{LG} \quad \text{bzw.} \quad A_{ges} = \phi_{SL} A_{ges} + \phi_{LG} A_{ges}$$

In diesem Zusammenhang ist A_{ges} die gesamte Oberfläche der benetzten Fläche. Die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von Rauheitskoeffizient und ϕ_{LG} -Wert sind in Abbildung 3 dargestellt. Selbst hydrophile Oberflächen können bei einem entsprechenden ϕ_{LG} -Wert und Rauheitskoeffizienten hydrophob werden. Allerdings könnten die Luftblasen bei derart hohen ϕ_{LG} -Werten instabil werden und es ist noch nicht geklärt, ob Oberflächen mit diesen Charakteristika überhaupt im Rahmen des Möglichen liegen.^[5,7]

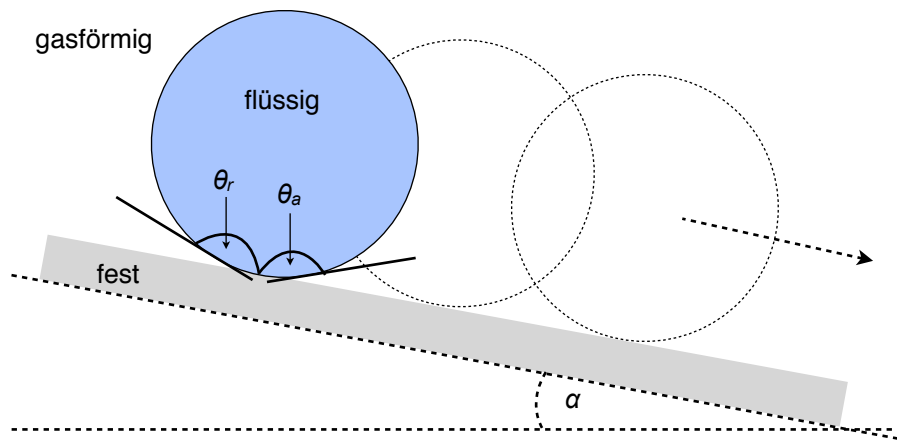


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Tropfens auf einer geneigten Oberfläche. Hier ist θ_r der Rückschreitwinkel, θ_a der Fortschreitwinkel und α ist der Neigungswinkel der Oberfläche. Der gestrichelte Pfeil beschreibt die Richtung, in welche der Tropfen abrollt. Anzumerken ist, dass die Hysterese des Kontaktwinkels in diesem Fall sehr gering ist, was an der runden Form des Tropfens zu erkennen ist.

Eine weitere wichtige Messgröße ist die Hysterese des Kontaktwinkels, welche ein Maß für die Energiedissipation ist, die auftritt, wenn sich ein Tropfen über eine Oberfläche bewegt. Für Tropfen, die sich über eine Oberfläche bewegen, ist der steigende Kontaktwinkel (Fortschreitwinkel) vor dem Tropfen größer als der Kontaktwinkel an der Rückseite des Tropfens (Rückschreitwinkel).^[3,5,7-8] (Abb. 4.) Die Hysterese ist in diesem Fall definiert als die Differenz aus dem Minimum des Rück- und dem Maximum des Fortschreitwinkels. Für den sinkenden Kontaktwinkel gilt auf einer glatten Oberfläche $\theta_r = \theta_0 - \alpha$, somit ist er kleiner als der Kontaktwinkel θ_0 . Für den steigenden Kontaktwinkel gilt $\theta_a = \theta_0 + \alpha$, womit er größer ist als θ_0 .^[3,5,8] Es ist nicht genau definiert, ab welchem Ausmaß der Hysterese eine Oberfläche als superhydrophob gilt in aktueller Literatur wird hierzu ein Wert von $<10^\circ$ vorgeschlagen.^[3,5]

Von essentieller Bedeutung ist ebenfalls der Abrollwinkel α . Neigt man eine hydrophobe Oberfläche, beginnen die aufgetragenen Flüssigkeitstropfen bei einem gewissen Neigungswinkel abzurollen. Dieser Winkel wird als Abrollwinkel bezeichnet. Geringe Abrollwinkel ($<10^\circ$) sind charakteristisch für superhydrophobe Oberflächen.^[3,5,8,25]

4.2.0. Superhydrophobe und superhydrophile Oberflächen in der Natur

4.2.1. Superhydrophobe Oberflächen in Natur und Technik

400 Millionen Jahre Evolutionsgeschichte der Pflanzen an Land haben zu einer enormen Artenvielfalt und einer entsprechenden Diversität an Oberflächenstrukturen geführt. Die

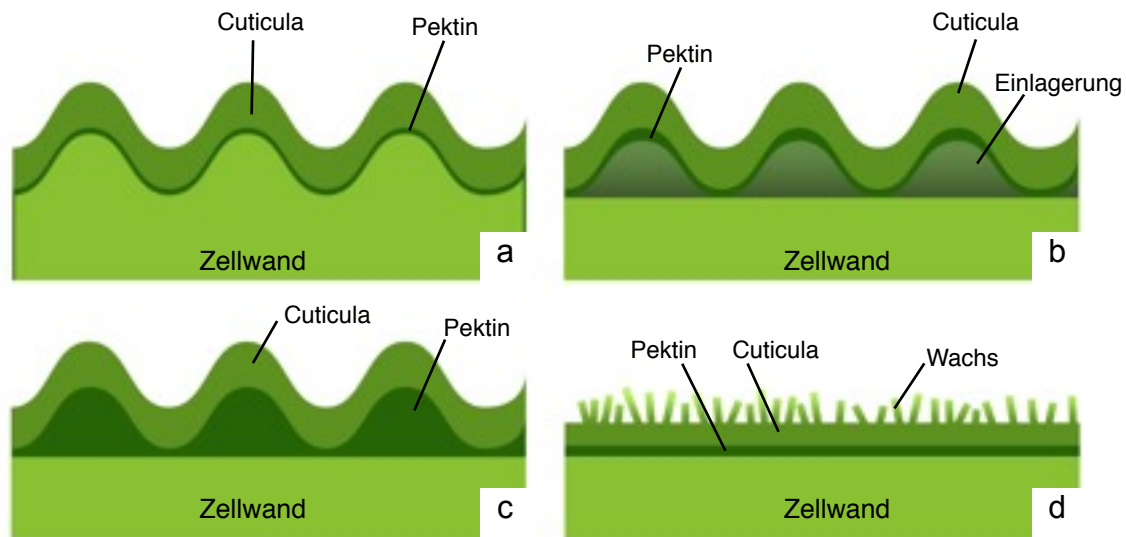


Abbildung 5: Schema des Ursprungs der Oberflächentopologie der Epidermis. **a)** Das gewellte Profil kommt durch die gebogene Zellwand zustande, **b)** durch die Einlagerung von Mineralkörpern (Silikate, Oxalate), **c)** durch Pektinansammlungen unterhalb der Cuticula. **d)** In diesem Fall wird die Struktur durch epicuticulare 3D-Wachse verursacht. Nach Lit. 32.

Grundlage dafür bildet die Aussenhaut (Epidermis) der Pflanzen, welche mit Ausnahme der Wurzeln alle Teile der Pflanze bedeckt. Sie besteht aus einer dünnen Schicht Zellen mit einer dicken Aussenwand. Diese wiederum ist mit der Cuticula überzogen, einer durchgehenden Schicht bestehend aus Cutin und Lipiden. Diese äußere Schutzschicht ist mittels einer Lage Pektin an der Zellwand der Epidermis befestigt. Die Anordnung der Cuticula wird durch die unterliegende Zellwand, Mineraleinlagerungen, Pektinansammlungen oder 3D-Wachskristalle auf der Oberfläche bestimmt.^[9-13,18,25,37] (Abb. 5.) Von besonderem technischen Interesse ist das Nachahmen dieser Strukturen zur Herstellung selbstreinigender, reibungsvermindernder Oberflächen in der Technik. Bei den meisten Pflanzenspezies sind hierarchische Oberflächen für diese Eigenschaften verantwortlich. In hierarchischen Oberflächen umfasst ein strukturelles Element eine weitere Unterstruktur.^[11,41] Die Anzahl an Hierarchien wird im Falle dieser Oberflächen über die Ausmaße der einzelnen Unterstrukturen bestimmt (bspw. Wachskristalle auf cuticularen Faltungen oder Härchen). Auf den hier behandelten, pflanzlichen Oberflächen beginnt die Hierarchie auf der Makroebene mit millimetergroßen Haaren (Trichome), setzt sich auf der Mikroebene mit cuticularen Faltungen fort und endet bei Wachskristallen auf der Nanoebene. Diese Strukturen spielen für die Pflanze eine überlebenswichtige Rolle, da sie die Kontaktfläche zu Kontaminationspartikeln (bspw. Pilzsporen) und Parasiten

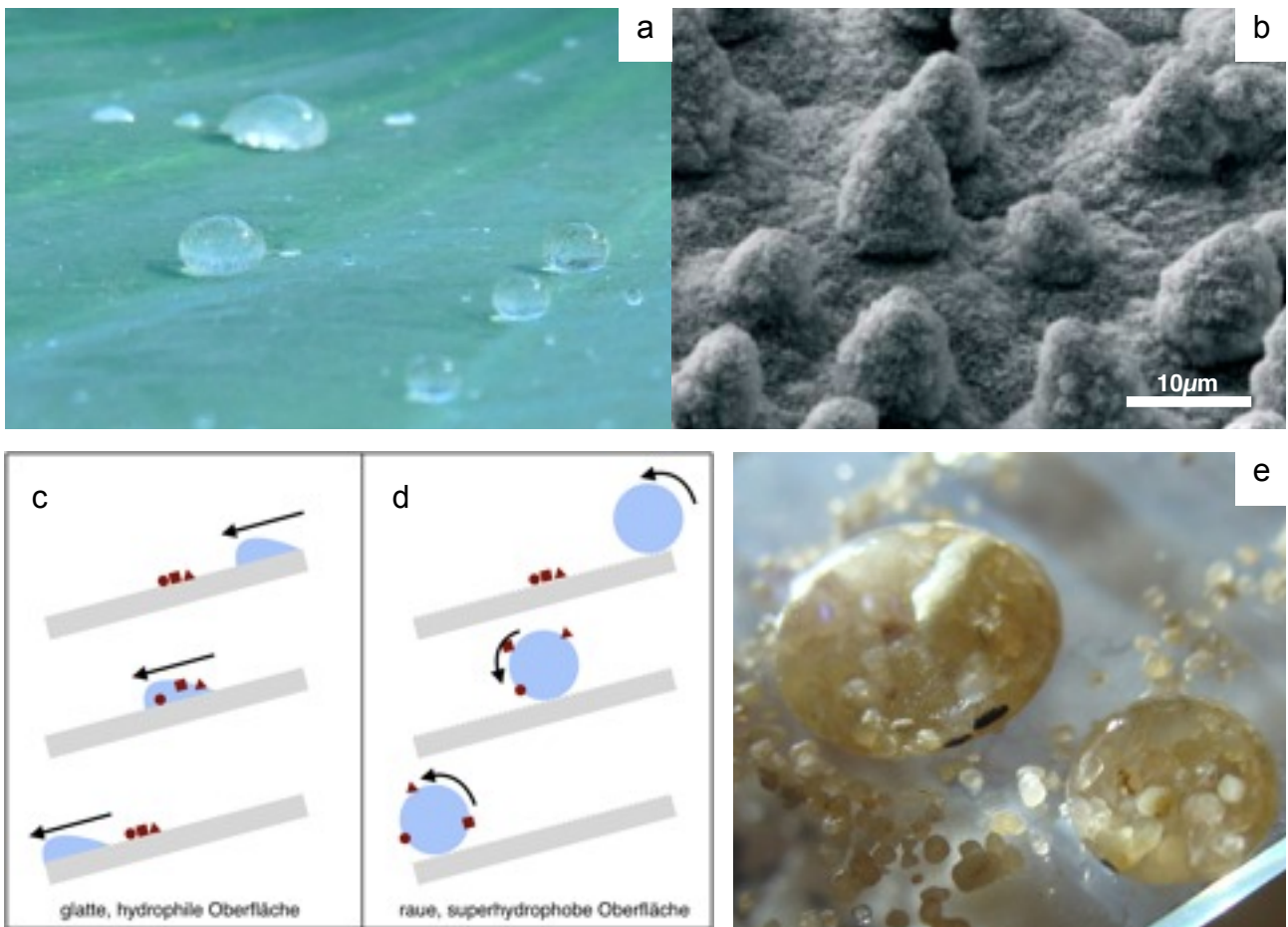


Abbildung 6: a) Wassertropfen mit hohen Kontaktwinkeln auf einem Blatt von *N. nucifera*. Abdruck mit freundlicher Genehmigung von Nadine Kufner. b) Eine Aufnahme der mikroskopischen Strukturen auf einem Blatt von *N. nucifera*, angefertigt mit einem Elektronenmikroskop. Abdruck mit freundlicher Genehmigung von Wilhelm Barthlott, Kerstin Koch und der Royal Society of London. (Lit. 18). c, d) Der Zusammenhang der Rauigkeit der Oberfläche und Selbstreinigungsfähigkeit. Auf der glatten, hydrophilen Oberfläche bleiben die Schmutzpartikel haften. Auf der rauhen, superhydrophoben Oberfläche bleiben die Partikel am Tropfen haften und rollen mit ihm ab. Nach Lit. 12. e) Zwei Tropfen nehmen Sandpartikel auf als Demonstration der Selbstreinigungsfähigkeit einer künstlichen superhydrophoben Oberfläche.

verringert.^[12-13] ¹ Auch die Reinigungsfähigkeit der Oberfläche spielt dabei eine wichtige Rolle. So können beispielsweise die Blätter der Lotuspflanze schon durch geringen Wassereinsatz effektiv von Schmutz und Mikroorganismen gereinigt werden. Die Schmutzpartikel befinden sich auf den Spitzen der Strukturen, somit können Adhäsionskräfte auch nur dort wirken.^[12-13,36-37,41] Die Adhäsionskräfte zwischen Wassertropfen und Schmutzpartikel sind größer als die zur Oberfläche, weshalb etwaige Schmutzpartikel an den Tropfen haften und mit ihnen abrollen. Die Lotuspflanze ist schon lange bekannt für ihre selbstreinigenden Fähigkeiten, deshalb werden diese Fähigkeiten auch als Lotus-Effekt bezeichnet.^[12-13,36] (Abb. 6.) Selbstreinigende Oberflächen sind

¹ Mit einer geringeren Oberfläche gehen auch schwächere van der Waals-Kräfte einher, was dazu führt, dass Parasiten weniger gut an solchen Oberflächen haften können. Die Füße vieler Insekten, sowie von Geckos, sind mit haarähnlichen Strukturen ausgestattet, die sehr große Oberflächen besitzen, was mit größeren van der Waals-Wechselwirkungen einhergeht.

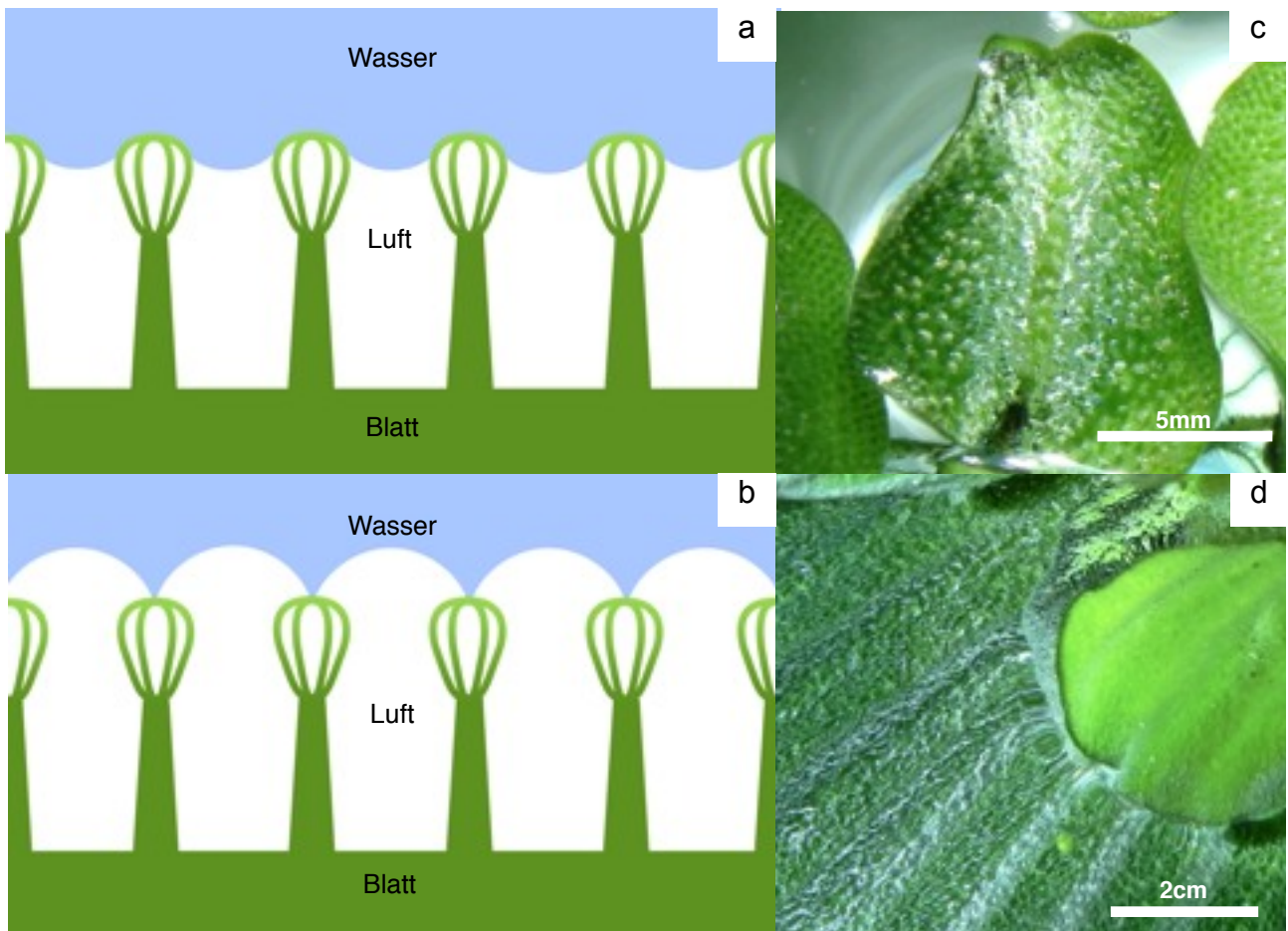


Abbildung 7: a, b) Die Schematik der Luftretention von *Salvinia*-Blättern unter Wasser. **(a)** ist die Abstoßung durch die superhydrophoben Strukturen und **(b)** die Adhäsion des Wassers zu den hydrophilen Enden der Trichome, welche die Luft-Wasser-Grenzfläche stabilisieren. Nach Lit. 15. **c)** Ein Blatt von *Salvinia auriculata* unter Wasser. Der silberne Schein entsteht durch die Luft-Wasser-Kontaktfläche. **d)** Ein Blatt von *Pistia stratiotes* unter Wasser.

besonders bei Wasserpflanzen häufig, die eine dünne Cuticula besitzen. Die meisten Pflanzen schützen sich jedoch durch chemische Abwehrstoffe oder eine dicke Cuticula. Auch viele Insekten und Spinnen besitzen selbstreinigende Oberflächen.^[14]

Durch die Verringerung der Kontaktfläche zum Wasser und dem Erhalten einer Luftschicht wird auch die Reibung stark reduziert. In den Schwimmpflanzen *Salvinia*, die zur Gattung der Schwimmpflanzengewächse (*Salviniaceae*) gehören, wurde erst vor kurzer Zeit ein Phänomen beobachtet, das inzwischen als *Salvinia*-Effekt bezeichnet wird.^[15] Die Blätter der *Salvinia auriculata* sind mit millimetergroßen Trichomen bedeckt, welche mit schneebesenförmigen, mehrzelligen Gebilden („Kronen“) an ihren Spitzen besetzt sind.^[38] An den Spitzen der Kronen befinden sich kleine, hydrophile Enden. Der Rest der Trichome ist mit mehrfach hierarchischen Strukturen überzogen, welche superhydrophob sind. Die Adhäsionskräfte des Wassers zu den hydrophilen Enden sind weit größer als die zu dem Rest des Trichoms, somit wird das Wasser regelrecht „festgenagelt“ und es bildet sich ein stabiler Meniscus aus.^[15-17,38]



Abbildung 8: a, b) Mit (a) Methylenblaulösung und (b) magenta Farbstoffgemisch (SwissInk & Paper AG, Therwil, Schweiz) eingefärbte Tropfen auf einem Blatt von (a) *Salvinia auriculata* und (b) *Pistia stratiotes*. c) Ein mit Methylenblaulösung eingefärbter Tropfen auf den Kronenhärchen von *S. auriculata*. Die hydrophilen Enden verformen sichtbar die Oberfläche des Tropfens, was durch weiße Pfeile gekennzeichnet wurde. d) Ein eingefärbter Tropfen auf einem Blatt von *P. stratiotes*. Besonders gut sichtbar ist, wie der Tropfen auf den Spitzen der Härchen sitzt und nicht in die Zwischenräume eindringt. e, f) Mikroskopische Aufnahmen der mehrzelligen Trichome von (e) *S. auriculata* und (f) *P. stratiotes*. Vergrößerung x10.

Die Blätter halten ihre Luftschicht, selbst wenn sie tief in das Wasser getaucht werden oder das Wasser mit einem hohen Druck darauf gespritzt wird. Die Kontaktfläche zwischen Wasser und Luft erscheint silbrig glänzend. (Abb. 7a, b, c) Tropfen jedoch, die sich auf den Blättern im Cassie-Baxter-Stadium befinden, rollen meist sofort durch die einzigartige Superhydrophobie der Oberfläche und die V-Form der Blätter in das Wasser, auf welchem die Blätter schwimmen.

Auch viele andere Schwimmpflanzen wie bspw. *Pistia stratiotes* zeigen das Erhalten eines Luftpolsters durch haarige Oberflächen. Die Trichome sind in diesem Fall aber nicht mit hydrophilen Enden versehen, was schon mit bloßem Auge erkennbar ist. Es wurden mit einer Pasteurpipette Tropfen auf Blättern v. *P. stratiotes* und *S. auriculata* platziert und versucht, sie hin und her zu bewegen. Es wird deutlich, dass sie auf Blättern von *Salvinia auriculata* zu haften scheinen und auf den Blättern von *Pistia stratiotes* widerstandslos gleiten.² Oberflächen, welche die Blätter von *Salviniaspezies* nachahmen, sind technisch schwer zu realisieren. Bisher ist nur ein Beispiel aus der Literatur bekannt.^[15-17,38]

4.2.2. Superhydrophile Oberflächen in Natur und Technik

Superhydrophile Oberflächen finden sich in verschiedenen Pflanzenarten und werden ebenfalls von verschiedenen Oberflächenstrukturen verursacht. In der Natur befinden sie sich besonders häufig auf Wasserpflanzen, Moosen und Flechten. Die biologische Vorteile sind für viele Pflanzen, die kein Wurzelwerk besitzen, wie Moose, Lebermosse und Flechten, die Aufnahme von Nährstoffen und Wasser.^[18] Diese Pflanzen haben schwammartige, poröse Oberflächen. Tropfen spreiten auf superhydrophilen Oberflächen, das heisst, sie breiten sich auf der Oberfläche aus. Dadurch wird die Kontaktfläche des Wassers zur Luft größer und es verdunstet schneller. Auch Kolonien von Mikroorganismen werden hier schneller abgewaschen. Bei Pflanzen aus trockenen Regionen, wie dem Kaktus *Turbinicarpus klinkerianus*, dienen die superhydrophilen Oberflächen (in diesem Fall die Dornen) zur Aufnahme von Wasser. In der Technik sind superhydrophile Substrate für anti-beschlagende Anwendungen interessant. Diese finden beispielsweise Gebrauch auf Brillengläsern oder in Klimaanlage.^[18]

² a) Tropfen haften an einem Blatt von *Salvinia auriculata*: <http://youtu.be/evXIt1mnTRM>. b) Tropfen rollen auf einem Blatt von *Pistia stratiotes* umher: <http://youtu.be/5J9h5UuCrVA>.

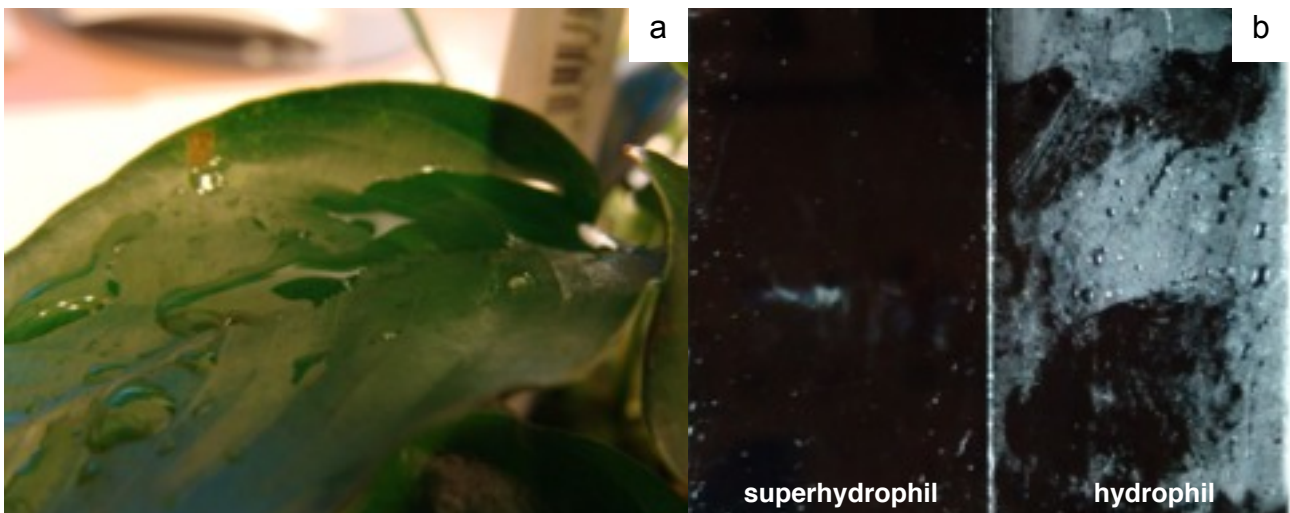


Abbildung 9: a) Wassertropfen auf einem superhydrophilen Blatt von *Anubias nana*. b) Zwei gläserne Objektträger, der eine (links) behandelt mit „Antibesschlag intensiv“ (Delu Ako Minky GmbH, Rheinbreitbach, Deutschland) und folglich superhydrophil, der andere unbehandelt (rechts, hydrophil). Die Objektträger wurden für ungefähr 20 Sekunden über einem Glas mit siedendem Wasser platziert und anschließend sofort fotografiert. Es ist deutlich erkennbar, dass die hydrophile Oberfläche sehr beschlagen ist, während bei der superhydrophilen Oberfläche kein Beschlag erkennbar ist.

4.3.0. Die Herstellung superhydrophober und superhydrophiler Oberflächen

4.3.1. Die Herstellung superhydrophober Oberflächen

Ogleich für viele neue kommerziell verfügbare Produkte mit der Aufschrift „nano“ und „selbstreinigend“ geworben wird, handelt es sich meistens nicht um Oberflächen mit Lotus-Effekt, sondern um sehr glatte, „easy-to-clean“-Oberflächen. Die günstige Herstellung selbstreinigender, hierarchischer Oberflächen ist immer noch ein Problem. Obwohl in der Literatur viele verschiedene Verfahren zur Herstellung einer solchen Oberfläche beschrieben sind, wie die galvanische Abscheidung, Anätzen und die Lithographie, werde ich mich in diesem Text lediglich auf das Replika-Verfahren und, aufgrund ihrer immensen Bedeutung, die Selbstorganisationsprozesse beschränken.^[13,19,23,31,33,39,42]

Bei dem Replika-Verfahren wird mit einem hochpräzisen Formstoff ein Negativ der strukturierten Oberfläche hergestellt. Durch das Einfüllen von geeigneten Mitteln wird ein Positiv hergestellt. Die Abformgenauigkeit hat in diesem Fall große Bedeutung, da es sich um Strukturen mit Dimensionen von nur wenigen hundert Nanometern handelt.

Als Formstoff eignet sich besonders Polyvinylsiloxan (PVS), welches auch in Zahnarztpraxen Anwendung findet, und von vielen verschiedenen Herstellern verfügbar ist. Bei meinen Experimenten wurde ausschließlich Provil® novo light regular set (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland) verwendet. Dieses wird mit einer Dispenser-Pistole aufgebracht.^[19,27,28]

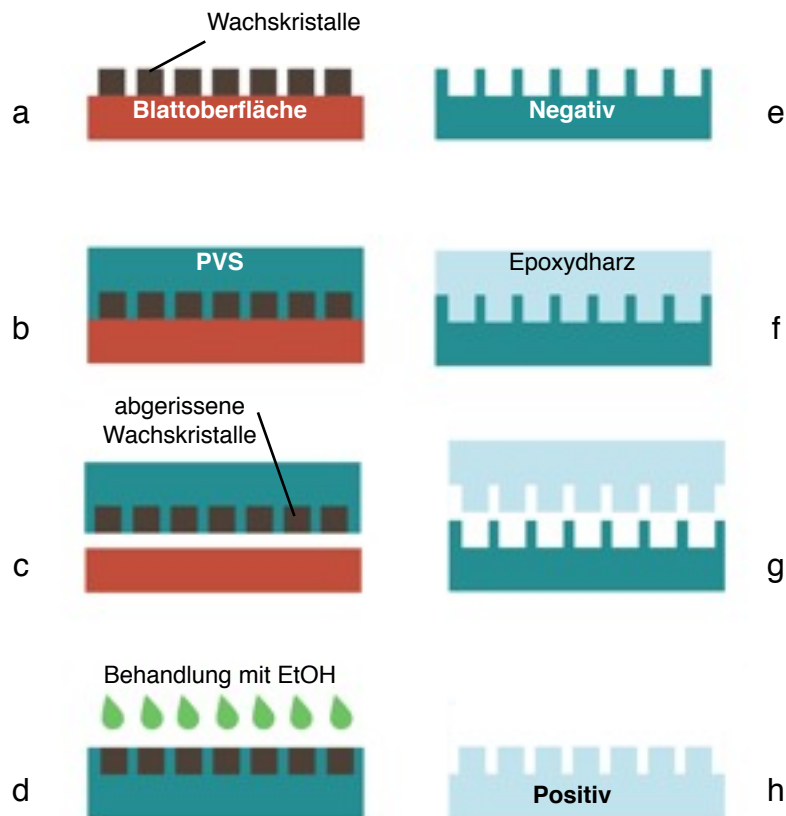


Abbildung 10: **a)** Die ursprüngliche Blattoberfläche mit den Wachsen. **b)** Das Auftragen des flüssigen PVS. **c)** Das gehärtete PVS wird von der Oberfläche vorsichtig entfernt. Dabei werden die Wachsen abgerissen. **d)** Die Wachsen werden aus den PVS-Abdrücken herausgelöst. **e)** Die negative Abformung aus PVS. **f)** Das Negativ wird mit Epoxydharz bedeckt. **g)** Das ausgehärtete Epoxydharz wird vorsichtig entfernt. **h)** Die positive Abformung. türkis: PVS, rot: Blattoberfläche, braun: Wachsen, hellblau: Epoxydharz, grün: Ethanol.

Ist nun der Formstoff vollständig ausgehärtet, kann das Blatt vorsichtig von dem Negativ abgezogen werden. Bei diesem Prozess werden die Wachsen, welche dem Blatt zuvor ihren hydrophoben Charakter verliehen haben, ebenfalls entfernt. Das lässt sich durch das Auftragen eines Wassertropfens auf dem verwendeten Blatt leicht experimentell überprüfen. Aus diesem Grund sollte man das Negativ mit einem geeigneten Lösungsmittel auswaschen, um die Kristalle zu entfernen.^[19,27,28] Als Lösungsmittel eignen sich organische Lösungsmittel wie Hexan, Chloroform oder Ethanol. Ob die Wachsen im entsprechenden Lösungsmittel löslich sind, kann ohne eine genaue Analyse einfach getestet werden. Dabei wird ein Tropfen Lösungsmittel auf ein Blatt gegeben und nach Verdunsten des Tropfens ein Wassertropfen aufgetragen. Rollt der Tropfen ab, ist das Blatt unverändert hydrophob und das Lösungsmittel untauglich. Verläuft der Tropfen auf dem Blatt, wurden die Wachsen aufgelöst und das Lösungsmittel kann verwendet werden. Nun wird die Form mit einem geeigneten Material ausgefüllt, welches später aushärtet und eine exakte Kopie der ursprünglichen Oberfläche darstellen sollte. Hierfür wurde dünnflüssiges Epoxydharz verwendet (Epoxydharz L, Härter L, Conrad Electronics SE,

Hirschau, Deutschland). Bei einem langsamen Härter ist eine Vakuumkammer nicht zwingend erforderlich, da die Luftblasen, die beim Anrühren des Harzes eingerührt werden, von selbst entweichen.

Nach Aushärten des Epoxydharzes kann das Positiv langsam aus der PVS-Form entfernt werden. Da Epoxydharze hydrophil sind, muss das Replikat des Pflanzenblattes noch mit einer hydrophoben Beschichtung überzogen werden. Dafür wird häufig Antispread E2/50 FE60 (Dr. Tillwich GmbH Werner Stehr, Horb-Ahldorf, Deutschland) verwendet. Durch das Antispread entsteht eine 0,04µm (E2/50) bzw. 0,01µm (E2/200) dicke, wasserabweisende Schicht (Herstellerangaben).^[17-19,23]³

Bei Selbstorganisationsverfahren, die sich untereinander stark unterscheiden können, werden Materialien aufgetragen, meist Wachse, die sich je nach ihrer chemischen Struktur unterschiedlich anordnen. Dafür werden meist pflanzliche Wachse, wie das Nonacosanol des Lotus verwendet, die auf eine Oberfläche aufgetragen werden. Inzwischen sind viele Beispiele für die Herstellung superhydrophober Oberflächen mittels Selbstorganisation von Wachsen aus der Literatur bekannt.^[1,26,39]

4.3.2. Die Herstellung superhydrophiler Oberflächen

Bei der Herstellung superhydrophiler Oberflächen wird die Oberfläche mit funktionellen Gruppen versehen, welche ihr eine hohe freie Oberflächenenergie verleihen. Dafür sind Substanzen wie beispielsweise Tenside, langkettige Carbonsäuren oder primäre Alkohole optimal.^[4,18] Bei der Herstellung dieser Oberflächen werden in der experimentellen Sektion dieses Aufsatzes Tenside benutzt, die kommerziell verfügbar sind. Sie werden bei vielen Optikern verwendet, um Brillen eine anti-beschlagende Beschichtung zu verleihen. Auch raue Oberflächen wie z.B. Taschentücher oder Filterpapier lassen sich beschichten.

³ Datenblätter für Antispread E2/50 FE60 und E2/200. Verfügbar unter www.epilamisierung.com/de/produkte/datenblaetter.html. (Abgerufen am 30. Januar 2012.)

5.0. Experimentelle Sektion

5.1.0. Die Replikation von superhydrophoben Pflanzenblättern

5.1.1. Materialien und Durchführung

Für die Durchführung dieses Experiments werden folgende Materialien benötigt:

- Antispread E2/50 FE60 und Antispread E2/200 FE60 (Dr. Tillwisch GmbH Werner Stehr, Horb-Ahldorf, Deutschland)
- Epoxydharz L und Härter L (Conrad Electronics SE, Hirschau, Deutschland)
- Provil® novo light regular set (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland)
- Dispenser-Pistole (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Deutschland)
- mehrere Kunststoffplatten
- doppelseitiges Klebeband (Tesa SE, Hamburg, Deutschland)

Die pflanzliche Oberfläche, welche repliziert werden sollte, wurde mittels doppelseitigem Klebeband auf einer Kunststoffplatte befestigt. Dann wurde das Polyvinylsiloxan (Provil® novo light regular set) möglichst luftblasenfrei aufgetragen. Nach rund 10 Minuten bei 21-22°C konnte die Form, sowie das Blatt von der Kunststoffplatte entfernt werden. Dann wurde das Blatt vorsichtig aus der PVS-Form abgezogen. Das somit entstandene Negativ wurde 3-5 Minuten mit Ethanol ausgewaschen und anschließend für 30 Minuten getrocknet. Anschließend wurde das Epoxydharz angerührt, dafür wurde das Epoxydharz L und der Härter L verwendet. Das angerührte Harz wurde langsam in die PVS-Formen gegossen und für 48 Stunden bei 21-22°C ausgehärtet. Ist das Harz ausgehärtet, wurde es vorsichtig aus der PVS-Form gezogen. Nach rund einer Stunde gab ich das oben genannte Antispread E2 auf. Nach 10 Minuten wurden die Experimente durchgeführt. Die Superhydrophobie des Replikats wurde festgestellt, indem Tropfen destillierten Wassers aufgetragen wurden. Die Abrollwinkel wurden abgeschätzt, indem das Replikat und ein Blatt von *E. pulcherrima* nebeneinander, schräg platziert wurden und dann Tropfen destillierten Wassers daraufgetropft wurden. Die Luftretention wurde getestet, indem ein Blatt von *E. pulcherrima* sowie das Replikat in ein Gefäß mit Wasser getaucht wurden.

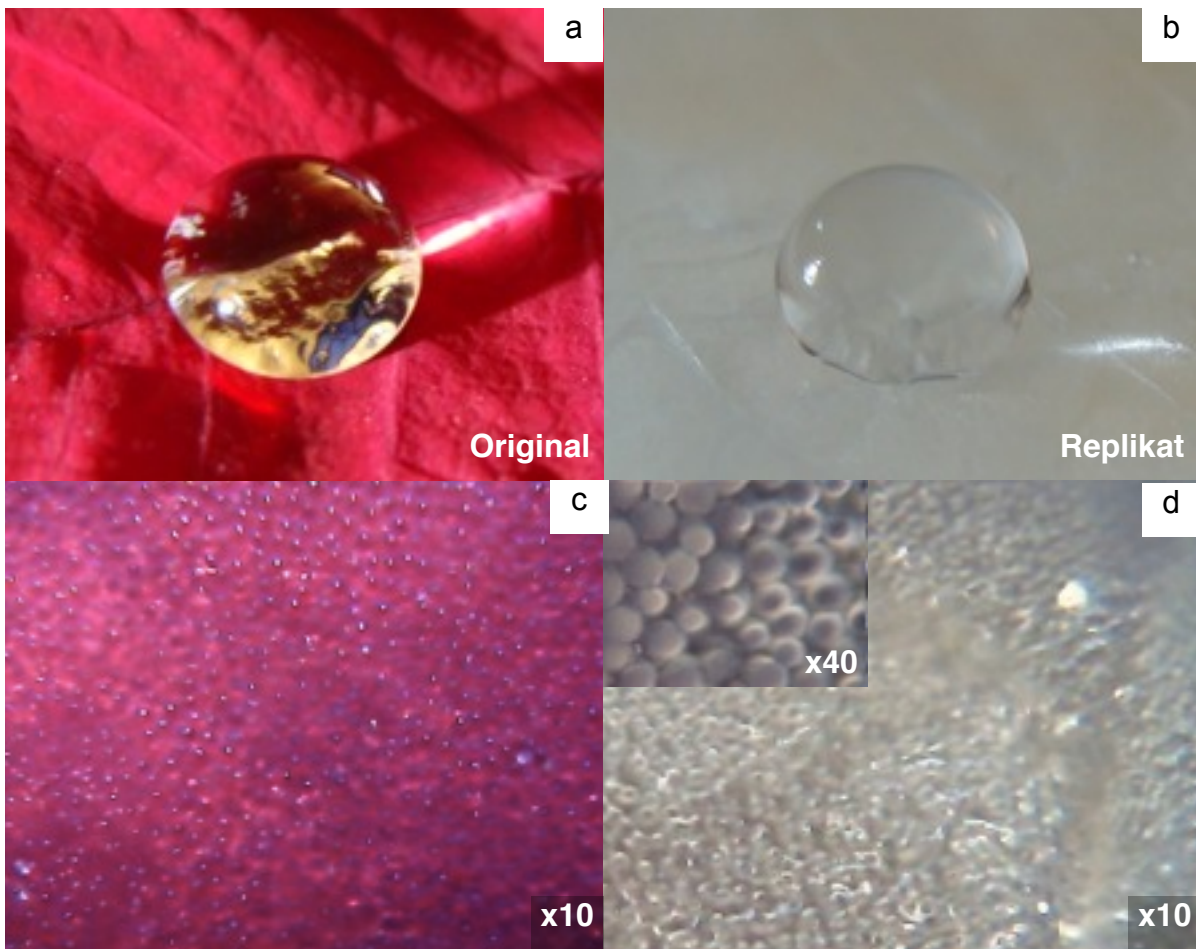


Abbildung 11: Ein Vergleich von Replikat und Original. a) Das Original (*Euphorbia pulcherrima*) mit einem Tropfen Wasser darauf. b) Das Replikat, beschichtet mit Antispreed E2/200 FE 60, mit einem Tropfen Wasser. Sowohl bei (a) als auch bei (b) ist die Erhaltung einer Luftschicht deutlich sichtbar. c) Eine mikroskopische Aufnahme der Topologie der Cuticula auf einem Blatt von *E. pulcherrima*. d) Eine mikroskopische Aufnahme der Topologie der Oberfläche des Replikats. Im oberen linken Rand findet sich eine nähere Aufnahme der Oberfläche.

Tabelle 1: Die verschiedenen Beschichtungen der Replikate im Vergleich mit dem Original, einem Blatt von *Euphorbia pulcherrima*.

	Antispreed E2/200 FE60	Antispreed E2/50 FE60	<i>Euphorbia pulcherrima</i>
Kontaktwinkel	hoch ^a	sehr hoch	sehr hoch
Abrollwinkel	niedrig ^a	sehr niedrig	sehr niedrig
Luftretention	gut sichtbar ^a	deutlich sichtbar ^a	deutlich sichtbar

^a Eigenschaften halten nur wenige Sekunden bis Minuten an.

5.1.2. Interpretation der Ergebnisse

Wie in Tabelle 1 und Abbildung X ersichtlich ist, ist das Replikat der *E. pulcherrima* Blätter, beschichtet mit Antispreed E2/200 FE60, gut gelungen. Die Tropfen rollen schnell und meist völlig rückstandslos ab. Platziert man Tropfen in einer Mulde auf dem Blatt, kann

Tabelle 2: Die Replikate der Arten *Salvinia auriculata*, *Pistia stratiotes* und *Euphorbia pulcherrima* im Vergleich. Die Spalte „Superhydrophobie“ bezieht sich auf die Fähigkeit Wasser abzuweisen nachdem das Replikat mit Antispread E2/50 FE60 beschichtet wurde.

	Superhydrophobie	Luftretention	Oberflächenstruktur
<i>Salvinia auriculata</i>	ja ^a	stark	teilweise abgeformt
<i>Pistia stratiotes</i>	ja ^a	stark	komplett abgeformt
<i>Euphorbia pulcherrima</i>	ja ^a	stark (s.Tab.1)	komplett abgeformt

^a Konnte nicht eindeutig festgestellt werden, da entsprechende Geräte fehlten.

man mit bloßem Auge beobachten, wie die Luftschicht langsam verschwindet und der Tropfen immer stärker an der Oberfläche haften bleibt. Auch wenn man das Replikat in Wasser eintaucht wird die Luftschicht nach einiger Zeit kleiner und verschwindet schließlich ganz. Besser funktioniert die Beschichtung mit Antispread E2/50 FE60. Die Tropfen hüpfen auf der Oberfläche und rollen sehr schnell ab. Auch die Luftretention im Wasser hält länger an.

Die Replikate der *S. auriculata* Blätter sind, wie erwartet, weniger gut gelungen. Die schneebesenförmigen Trichome sind nur teilweise repliziert worden. Es ist aber deutlich sichtbar, dass bei den meisten Härchen des Replikats an den Spitzen eine Aufspaltung in mehrere „Zweige“ erfolgt. Die Oberfläche ist vermutlich superhydrophob und erhält eine deutlich sichtbare Luftschicht.

Die Trichome von *P. stratiotes* wurden komplett abgeformt. Die „haarige“ Oberfläche ist deutlich sichtbar. Tropfen rollen von ihr schnell ab. Es ist deutlich sichtbar, dass die Trichome des Replikats eine Luftschicht aufrecht erhalten. Da es an den Geräten für die Messung des Kontaktwinkels mangelt, konnte dieser nicht quantitativ bestimmt werden.

5.2.0. Die Herstellung hydrophober Oberflächen

5.2.1. Materialien und Durchführung

Für die Durchführung dieser Experimente werden folgende Materialien benötigt:

- ein Uhrglas
- ein Becherglas

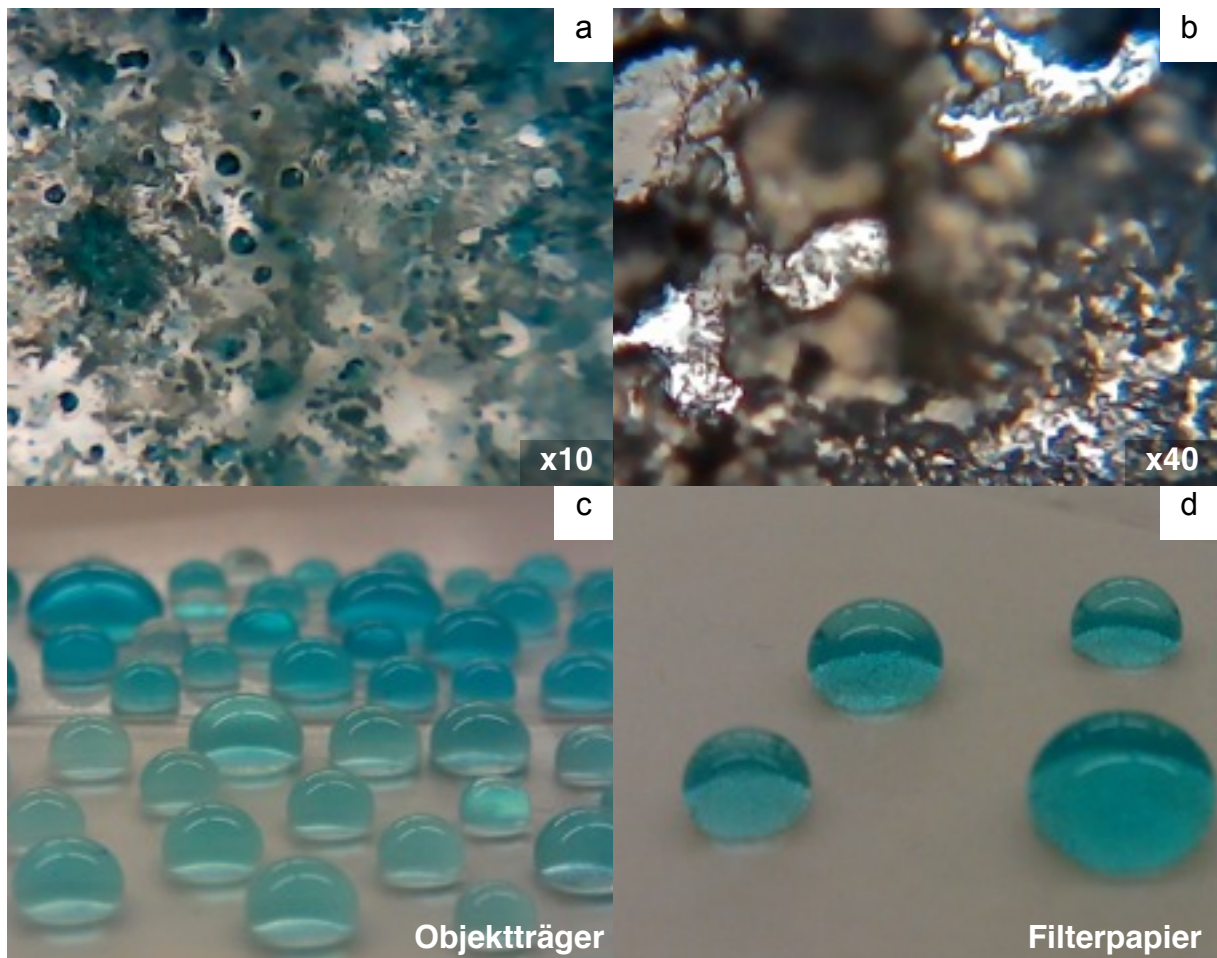


Abbildung 12: a, b) Mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines mit CDOS-Lösung beschichteten Objektträgers aus Glas. (a) bei 10-facher Vergrößerung und (b) bei 40-facher Vergrößerung. c, d) Tropfen einer Kupfersulfat-Pentahydrat-Lösung auf (c) Objektträgern und (d) einem Filterpapier beschichtet mit CDOS-Lösung.

- mehrere Objektträger
- 5cm • 3cm Filterpapier, evtl. auch Zewa wisch&weg-Tücher (SCA Hygiene Products Vertriebs GmbH, Mannheim, Deutschland)
- Chlorodimethyloctadecylsilan-Lösung, $w = 0,7$ (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland), wird im weiteren Text als CDOS-Lösung bezeichnet
- Toluol, 300mL (das Volumen hängt von der Größe der Oberflächen ab)
- Aceton, 300mL (das Volumen hängt von der Größe der Oberflächen ab)

Die toluolische CDOS-Lösung wird mit Toluol 1:2 verdünnt. Anschließend kann die Lösung auf das gewählte Substrat aufgetragen werden. In meinen Experimenten habe ich damit mehrere Objektträger, zwei Uhrgläser, ein Becherglas, Filterpapier und Zewa wisch&weg-Tücher (SCA Hygiene Products Vertriebs GmbH, Mannheim, Deutschland) behandelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 zu sehen.

Für die Experimente mit den Fe-Nanopartikeln wurde die raue, kristalline Oberfläche mit einem Tuch weggewischt, bis sie mit bloßem Auge nicht mehr sichtbar war.

Es wurde auch versucht, die Oberfläche von Platten aus Polycarbonaten (PC) und Polymethylmethacrylat (PMMA) mit Toluol und Aceton anzulösen und zu trocknen, um über eine dadurch entstehende Kristallstruktur eine superhydrophobe Oberfläche zu fabrizieren. Die Platten wurden jeweils in ein Bad aus Toluol und Aceton gegeben.

5.2.2. Interpretation der Ergebnisse

Die Oberflächen sind unter dem Mikroskop sichtbar als raue, blasenüberzogene Oberflächen mit vergleichsweise großen, einzelnen Kristallen darauf. (Abb. 12 a,b.) Sie sind stark wasserabweisend. Hält man einen Objektträger in ein mit Wasser gefülltes Gefäß und zieht ihn anschließend hinaus, scheint er nicht nass geworden zu sein. Obwohl die Oberfläche selbstreinigende Eigenschaften hat und stark wasserabweisend ist, sind die Kontaktwinkel keinesfalls größer als 140° . Somit sind die mit CDOS-Lösung bearbeiteten Substrate nicht superhydrophob. (Abb. 12 c,d.)

Mit T. Rippel wurde ein Versuch durchgeführt, um das Recycling einer wässrigen Fe-Nanopartikelsuspension zu verbessern. Dafür wurde die dünne, kristalline Schicht mit einem Tuch abgewischt. Die Oberfläche verlor an Hydrophobie, Tropfen rollten aber trotzdem rückstandslos ab. Auf dem Filterpapier rollten die Tropfen erst bei sehr großen Neigungswinkeln ab.

Durch das Anlösen der PC- und PMMA-Platten konnte keine superhydrophobe Oberfläche hergestellt werden. Wasser lief zwar bei sehr geringen Neigungswinkeln ab, doch auch kleine Tropfen hatten sehr geringe Kontaktwinkel.

5.3.0. Die Herstellung superhydrophiler Oberflächen

5.3.1. Materialien und Durchführung

Für die Durchführung dieser Experimente werden folgende Materialien benötigt:

- Antibeschlag intensiv, 20mL Fläschchen (Delu Ako Minky GmbH, Rheinbreitbach, Deutschland)

- mehrere Objektträger
- Mikrofasertuch

Auf die Objektträger wurden ein bis zwei Tropfen des Antibeschlag intensiv gegeben, diese wurden gleichmäßig verteilt und sie wurden für 2 Minuten getrocknet. Danach wurden sie mit einem nicht fasernden Tuch abgewischt. Für die Experimente wurden die beiden Objektträger für 20 Sekunden über einem Gefäß mit siedendem Wasser platziert. Dann wurde das Ausmaß des Beschlags festgestellt.

Bei den Experimenten mit dem superhydrophilen Papier und der Spreitung der Tropfen wurde ein Tropfen auf das Papier gegeben, gleichmäßig verteilt und dann für 30 Minuten getrocknet.

5.3.2. Interpretation der Ergebnisse

Es ist deutlich erkennbar, dass die superhydrophilen Objektträger wesentlich weniger beschlagen waren als die unbehandelten. Ließ man die behandelten Objektträger für längere Zeit in einem starken Strom aus Wasserdampf, bildeten sich breite Tropfen an der Unterseite. Entfernte man den Objektträger dann aus dem Wasserdampf, verdunsteten die Tropfen schnell, während die beschlagenen Objektträger weiterhin voller kleiner Wassertröpfchen blieben.

5.4.0. Die Herstellung einer superhydrophoben Oberfläche

5.4.1. Materialien und Durchführung

Für die Durchführung dieser Experimente werden folgende Materialien benötigt:

- eine Paraffinkerze
- mehrere Objektträger
- 3mL Tetraethylorthosilikat (98%ig), Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland
- 5mL wässrige Ammoniaklösung, $c = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- 20mL Organosilan FTS, $w = 0,2$; in Isopropanol (Leibniz Institut für Neue Materialien GmbH, Saarbrücken, Deutschland)

- Exsikkator, ø200mm
- zwei kleinere Gefäße, die ein Volumen von mindestens 10mL fassen

Die Objektträger werden einseitig mit einer Paraffinkerze berußt, bis man die Flamme durch die Schicht nicht mehr sehen kann. Anschließend werden die Objektträger für 72 Stunden mit 5mL wässriger Ammoniaklösung und 3mL Tetraethylorthosilikat, welche sich in zwei gegenüberstehenden Gefäßen befinden, in einem Exsikkator platziert.^[43] Durch Chemische Dampfabcheidung (CVD) scheiden sich über Hydrolyse des Tetraethylorthosilikats Silikate auf dem Ruß ab, ähnlich wie beim Stöber-Prozess.^[43,44] Je länger die Platten im Exsikkator platziert werden, desto dicker ist die abgeschiedene Schicht. Die Rußschicht wird anschließend entfernt, indem man die Objektträger für 2 Stunden bei 600°C an der Luft glüht. Das entstehende CO₂ entweicht durch die poröse Silikatschicht.^[43] Die Oberfläche besteht nun aus einer transparenten Schicht hydrophiler Silikate. Um ihr einen superhydrophoben Charakter zu verleihen, werden die Objektträger zusammen mit 10mL Organosilan FTS (w = 0,2; in Isopropanol) für 24-36 Stunden in einem Exsikkator platziert. Das Fluorosilan verdampft und funktionalisiert die Silikatstrukturen auf den Objektträgern. Anschließend werden Lösungsmittelüberreste und verbleibende Fluorosilanrückstände entfernt, indem die Objektträger mehrere Stunden in einem offenen Gefäß platziert werden. Um die Selbstreinigungsfähigkeit der Oberfläche zu demonstrieren, wurden Sandkörner aufgebracht und dann mit nur wenigen Wassertropfen rückstandslos abgewaschen. Die Oberflächen widerstehen mehreren tausend Wassertropfen ohne ihre Superhydrophobie zu verlieren.^[43]

5.4.2. Interpretation der Ergebnisse

Oberflächen, die mit dieser Methode hergestellt wurden erwiesen sich als sehr stabil und selbstreinigend. Eine Luftschicht wurde unter Wasser für mehrere Tage erhalten. Selbst nachdem die Oberflächen durch Sandabreibung beschädigt wurde verblieben sie superhydrophob. Die Selbstreinigungsfähigkeit wurde über das Auftragen von Sandkörnern auf der Oberfläche getestet.

Die Herstellung superhydrophober Oberflächen durch dieses Verfahren lässt sich leicht auf eine industrielle Produktion übertragen. Für Schülerversuche ist es aber denkbar unbrauchbar, da die Arbeit mit vielen teuren Geräten und Chemikalien erforderlich ist, lässt man einmal den zeitlichen Aspekt beiseite.

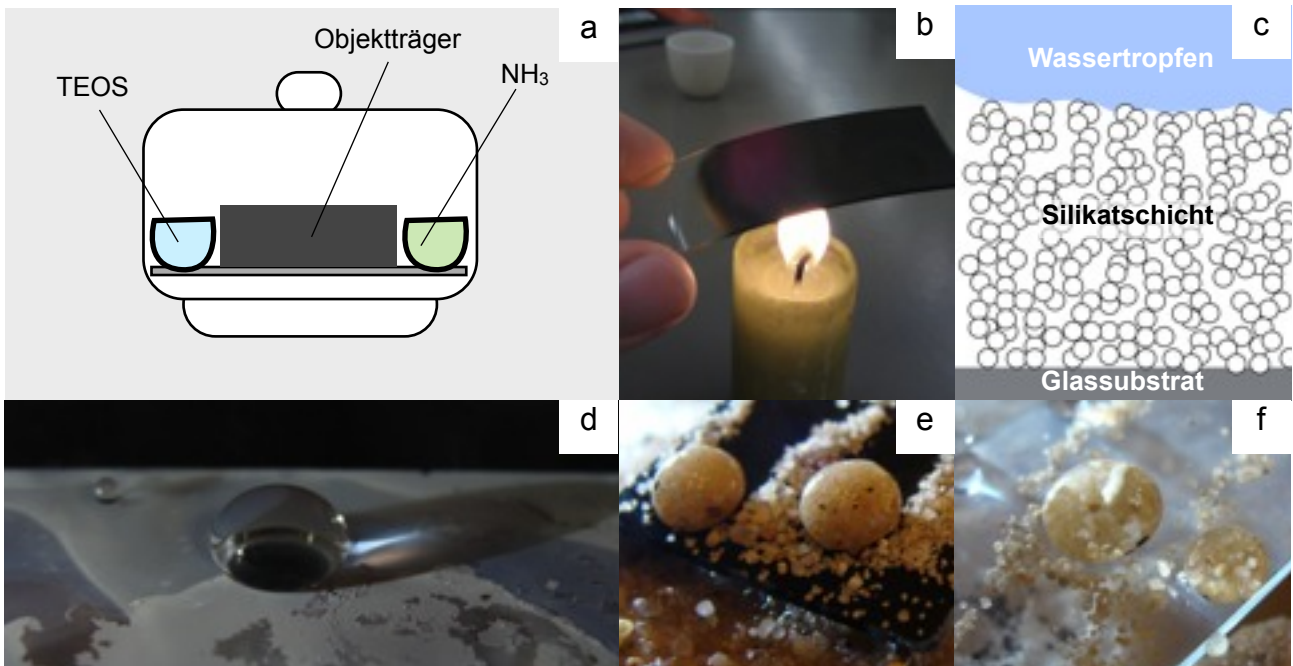


Abbildung 13: **a)** Eine Skizze des Versuchsaufbaus. Es ist ein Exsikkator mit zwei Gefäßen zu sehen, in denen sich im einen Fall Tetraethylorthosilikat (TEOS) und im anderen Fall eine wässrige Ammoniak-Lösung (NH_3) befindet. **b)** Das Beruhen eines Objektträgers mit einer Paraffinkerze. **c)** Das Schema der Benetzung nachdem die Silikatschicht mit Fluorosilanen behandelt wurde. Der Tropfen dringt nicht zwischen die nanoskaligen Sphären ein. **d)** Ein Wassertropfen ($\varnothing \sim 1\text{cm}$) auf einer superhydrophoben Oberfläche die nach dem Verfahren von Deng et al. hergestellt wurde. **e, f)** Wenige Wassertropfen reinigen superhydrophobe Oberflächen von Sandkörnern, **(e)** ist beruht und mit Antispread beschichtet, **(f)** siehe **(d)**.

Oberflächen aus Ruß sind ohne weitere Behandlung schon superhydrophob. Allerdings wird die Rußschicht durch nur wenige Tropfen schon abgewaschen, da die Kräfte, die zwischen den Rußpartikeln wirken, sehr schwach sind. Um ein einfaches, billiges Schülerexperiment zu entwickeln, beschichtete ich die beruhten Objektträger mit Antispread E2/200 FE60, was die Stabilität der Schicht bedeutend verbesserte. Mit diesem Überzug übersteht die Schicht durchschnittlich 20-50 Tropfen. Dafür wird die Rußschicht einfach waagrecht auf dem Tisch platziert und mit $\sim 1\text{mL}$ Antispread übergossen. Es sollte darauf geachtet werden, dass die ganze Oberfläche beschichtet wird. Nach 30-60 Sekunden sollte das Antispread verdampft sein. An der Oberfläche können selbstreinigende Eigenschaften und die Cassie-Baxter-Benetzung mühelos demonstriert werden. Diese Oberflächen sind auf mechanischer Einflüsse wie die Sandabreibung aber wenig stabiler als eine einfache Rußschicht. Streut man Sandkörner von 5cm Höhe auf die geneigte Oberfläche wird ein deutlicher Abrieb schon nach 10-20 Sekunden sichtbar.

6.0. Fazit

Während ich den Text meiner Arbeit verfasste, die Experimente durchführte und mich in der Fachliteratur mit meinem Thema beschäftigte, konnte ich viel dazu lernen. Die Benetzung ist ein alltägliches Phänomen, ob beim Händewaschen oder bei einem Regen, selten denkt man an die komplexe Physik, die das Verhalten der Flüssigkeitstropfen beherrscht. Ich denke, dass es uns zeigt, wie wichtig es ist auf seine Umgebung zu achten und wie wertvoll es sein kann, derart alltägliche Dinge zu erforschen und von der Natur zu lernen. Leider konnte ich nicht alle Experimente durchführen, die ich geplant hatte und die Kontaktwinkel nicht bestimmen. Ich würde mich sehr gerne in der Zukunft noch näher mit dieser Thematik auseinandersetzen.

7.0. Bibliographie

- [1] BHUSHAN, B. et al. (2008): Nanostructures for superhydrophobicity and low adhesion. In: *Soft Matter*, 4, 9, 1799-1804.
- [2] QUÉRE, D., REYSSAT, M. (2008): Non-adhesive lotus and other hydrophobic materials. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 366, 1539-1556.
- [3] BHUSHAN, B., NOSONOVSKY, M., Jung, Y.C. (2010): Lotus Effect: Roughness-Induced Superhydrophobic Surfaces. In: BHUSHAN, B. (Hrsg.): *Handbook of Nanotechnology*. 3. Auflage. Heidelberg: Springer Verlag, 995-1072.
- [4] ADAMSON, A.W., GAST, A.P. (1997): *Physical Chemistry of Surfaces*. 6. Auflage. London: John Wiley & Sons, Inc.
- [5] NOSONOVSKY, M., BHUSHAN, B. (2005): Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. In: *Microsystem Technology*, 11, 535-545.
- [6] CASSIE, A.B.D., BAXTER, S. (1944): Wettability of porous surfaces. In: *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-551.
- [7] NOSONOVSKY, M., BHUSHAN, B. (2008): Biologically Inspired Surfaces: Broadening the Scope of Roughness. In: *Advanced Functional Materials*, 18, 843-855.
- [8] GAO, L., MCCARTHY, T. J. (2006): Contact Angle Hysteresis Explained. In: *Langmuir*, 22, 14, 6234-6237.
- [9] XIA, F., JIANG, L. (2008): Bio-Inspired, Smart Multiscale Interfacial Materials. In: *Advanced Materials*, 20, 2842-2858.
- [10] BHUSHAN, B. (2009): Biomimetics: lessons from nature - an overview. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 367, 1445-1486.
- [11] LAKES, R. (1993): Materials with structural hierarchy. In: *Nature*, 361, 511-515.
- [12] BARTHLOTT, W., NEINHUIS, C. (1997): Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. In: *Planta*, 202, 1-8.
- [13] CERMAN, Z., STOSCH, A.K., BARTHLOTT, W. (2004): Der Lotus-Effekt: Selbstreinigende Oberflächen und ihre Übertragung in die Technik. In: *Biologie in unserer Zeit*, 34, 5, 290-296.
- [14] WAGNER, T., NEINHUIS, C., BARTHLOTT, W. (1996): Wettability and Contamination of Insect Wings as a Function of Their Surface Sculptures. In: *Acta Zoologica*, 77, 213-225.
- [15] BARTHLOTT, W. et al. (2010): The *Salvinia* Paradox: Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air Retention Under Water. In: *Advanced Materials*, 22, 2325-2328.

- [16] HUNT, J., BHUSHAN, B. (2011): Nanoscale biomimetic studies of *Salvinia molesta* for micropattern fabrication. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 187-192.
- [17] CERMAN, Z., STRIFFLER, B.F., BARTHLOTT, W. (2009): Dry in the Water: The Superhydrophobic Water Fern *Salvinia* - a Model for Biomimetic Surfaces. In: GORB, S. (Hrsg.): *Functional Surfaces in Biology: Little Structures with Big Effects*. 1. Auflage. Heidelberg: Springer Verlag, 97-111.
- [18] KOCH, K., BARTHLOTT, W. (2009): Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 367, 1487-1509.
- [19] SCHULTE, A.J. et al. (2009): Biomimetic replicas: Transfer of complex architectures with different optical properties from plant surfaces into technical materials. In: *Acta Biomaterialia*, 5, 1848-1854.
- [20] OTTEN, A., HERMINGHAUS, S. (2004): How Plants Keep Dry: A Physicist's Point of View. In: *Langmuir*, 20, 2405-4408.
- [21] BHUSHAN, B., JUNG, Y.C., KOCH, K. (2009): Self-Cleaning Efficiency of Artificial Superhydrophobic Surfaces. In: *Langmuir*, 25, 3240-3248.
- [22] KOCH, K., DOMMISSE, A., BARTHLOTT, W. (2006): Chemistry and Crystal Growth of Plant Wax Tubules of Lotus (*Nelumbo nucifera*) and Nasturtium (*Tropaeolum majus*) Leaves on Technical Substrates. In: *Crystal Growth & Design*, 6, 11, 2571-2578.
- [23] LEE, S.-M. et al. (2006): Fabrication of hydrophobic films replicated from plant leaves in nature. In: *Surface Coating & Technology*, 201, 553-559.
- [24] NEINHUIS, C., BARTHLOTT, W. (1997): Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. In: *Annals of Botany*, 79, 667-677.
- [25] KOCH, K., BHUSHAN, B., BARTHLOTT, W. (2008): Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. In: *Soft Matter*, 4, 1943-1963.
- [26] NOSONOVSKY, M., BHUSHAN, B. (2008): Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces. In: *Journal of Physics Condensed Matter*, 20, 225009, 1-30.
- [27] KOCH, K. et al. (2008): A fast, precise, and low-cost replication technique for nano- and high aspect-ratio structures of biological and artificial surfaces. In: *Bioinspiration & Biomimetics*, 2, 046002, 1-10.
- [28] LEE, S.-M., KWON, T.H. (2006): Mass producible replication of highly hydrophobic surfaces from plant leaves. In: *Nanotechnology*, 17, 3189-3196.
- [29] GUO, Z., LIU, W. (2007): Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure. In: *Plant Science*, 172, 1103-1112.

- [30] BURTON, Z., BHUSHAN, B. (2006): Surface characterization and adhesion and friction properties of hydrophobic leaf surfaces. In: *Ultramicroscopy*, 106, 709-719.
- [31] SOLGA, A. et al. (2007): The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces. In: *Bioinspiration & Biomimetics*, 2, 126-134.
- [32] KOCH, K., BOHN, H.F., BARTHLOTT, W. (2009): Hierarchically Sculptured Plant Surfaces and Superhydrophobicity. In: *Langmuir*, 25, 14116-14120.
- [33] SHIRTCLIFFE, N.J., McHALE, G., NEWTON, M.I. (2009): Learning from Superhydrophobic Plants: The Use of Hydrophilic Areas on Superhydrophobic Surfaces for Droplet Control. In: *Langmuir*, 25, 14121-14128.
- [34] MOCKENHAUPT, B. et al. (2008): Superhydrophobicity of Biological and Technical Surfaces under Moisture Condensation: Stability in Relation to Surface Structure. In: *Langmuir*, 24, 13591-13597.
- [35] QUERE, D. (2005): Non-sticking drops. In: *Reports on Progress in Physics*, 68, 2495-2532.
- [36] GAO, L., McCARTHY, T.J. (2006): The „Lotus Effect“ Explained: Two Resons Why Two Lenght Scales of Topography Are Important. In: *Langmuir*, 22, 2966-2967.
- [37] ZIEGENSPECK, H. (1942): Zur physikalischen Chemie unbenetzbarer besonders bewachster Blätter. In: *Kolloid-Zeitschrift*, 100, 3, 401-403.
- [38] KAUL, R.B. (1976): Anatomical Observations on Floating Leaves. In: *Aquatic Botany*, 2, 215-234.
- [39] BHUSHAN, B., JUNG, Y.C. (2011): Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. In: *Progress in Materials Science*, 56, 1-108.
- [40] HSU, S.-H., WOAN, K., SIGMUND, W. (2011): Biologically inspired hairy structures for superhydrophobicity. In: *Materials Science and Engineering R*, 72, 189-201.
- [41] KOCH, K., ENSIKAT, H.-J. (2008): The hydrophobic coatings of plant surfaces: Epicuticular wax crystals and their morphologies, crystallinity and molecular self-assembly. In: *Micron*, 39, 759-772.
- [42] LARMOUR, I.A. et al. (2007): Remarkably Simple Fabrication of Superhydrophobic Surfaces Using Electroless Galvanic Deposition. In: *Angewandte Chemie*, 119, 10, 1740-1742.
- [43] DENG, X. et al. (2012): Candle Soot as a Template for a Superamphiphobic Coating. In: *Science*, 335, 67-70.
- [44] STÖBER, W., FINK, A., BOHN, E. (1968): Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, 62-69.