

Abschlussbericht Teilprojekt Nr. 3

Selbstreinigende Oberflächen inspiriert durch die Kannenpflanze

Projektverbund BayBionik

Von der Natur zur Technik

Finanziert durch

Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz Rosenkavalierplatz 2 81925 München

Projektnehmer

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik Prof. Nicolas Vogel Haberstraße 9a 91058 Erlangen

Tel.: 09131 – 85 20357 Fax: 09131 – 85 29402

E-Mail: nicolas.vogel@fau.de Web: sams.forschung.fau.de

Berichtszeitraum:

1. Januar 2019 bis 15. Februar 2022



Inhaltsverzeichnis

Inha	altsverz	zeichnis		2
1	Kurzz	usamme	enfassung	4
2	Einfül	hrung		5
3	Zielse	etzung		8
	3.1	Arbeitsp Oberflä	paket 1: Skalierbares und nachhaltiges Aufbringen chenstrukturen auf Substrate	vor
	3.2	Arbeitsp	oaket 2: Maximierung der Retention der abweisenden Flüssigkeit	9
	3.3	Arbeitsp	paket 3: Selbstfunktionalisierende Flüssigkeitsfilme	10
	3.4	Arbeitsp	oaket 4: Verhinderung von Eisadhäsion an Gebäuden	10
	3.5	-	paket 5: Verhinderung von Muschelbewuchs in bayerischen Gewä	
	3.6	•	baket 6: Entwicklung einer einfachen und nicht-toxischen Beschicl Schneckenbefall	-
	3.7	Ursprür	nglicher Zeitplan und Meilensteinplanung	13
	3.8	Meilens	teine	14
4	Ergeb	nisse u	nd Diskussion	15
	4.1	Arbeitsp	oaket 1: Oberflächenstruktur	15
		4.1.1	Aufgabe 1 Großflächige, homogene Beschichtungen	15
		4.1.2	Aufgabe 2 Abriebfestigkeit	20
		4.1.3	Aufgabe 3 Verschiedene Materialien	22
	4.2	Arbeitsp	paket 2: Oberflächenchemie	22
		4.2.1	Polymersynthese	23
		4.2.2	Polymerfunktionalisierung	24
		4.2.3	Verwendung von Biopolymeren	26
	4.3	Arbeitsp	oaket 3: Selbstfunktionalisierende Flüssigkeitsfilme	26
		4.3.1	Dopamin-Molekülsynthese	26
		4.3.2	Dopamin-Polymerfunktionalisierung	28
		4.3.3	Direkte Funktionalisierung mittels Dopamingruppen	28
	4.4	Arbeitsp	oaket 4: Verhinderung von Eisbildung	29
	4.5	Arbeitsp	oaket 5: Verhinderung von Muscheladhäsion	31
	4.6	Arbeitsp	paket 6: Beschichtung gegen Schneckenbefall	31
	4.7	Aktualis	sierter Zeitplan	32
5	Veröf	fentlichu	ıngen im Rahmen des Projekts	34

6	Zusammenfassung	36
7	Auswirkungen der durch Sars-Covid-19 verursachten Pandemie 2020/2021	37
Abk	ürzungsverzeichnis	38
Lite	raturverzeichnis	39

1 Kurzzusammenfassung

Ziel des Projektes war die Entwicklung einer einfachen, skalierbaren und nachhaltigen Beschichtungsmethode für flüssigkeitsabweisende, selbstreinigende und nicht-foulende Oberflächen.

Das Projekt wurde in sechs Arbeitspakete aufgeteilt. Die ersten drei Arbeitspakete beschäftigten sich mit der Entwicklung einer großflächigen, skalierbaren Methode zum Aufbringen einer Oberflächenstruktur (AP1), der Verbesserung der Haftung einer Hilfsflüssigkeit an der Oberfläche (AP2) und einer effizienten Regenerationsstrategie bei Verlust der abweisenden Eigenschaften (AP3). Anschließend sollte die Effizienz der Beschichtung in drei relevanten Szenarien untersucht werden: Verhinderung von Eisbildung an Gebäuden (AP4), Verhinderung von Muschelbewuchs in bayerischen Süsswasservorkommen (AP5) und Verhinderung von Schneckenbefall in der Landwirtschaft (AP6).

Das Projekt unterstützt nachhaltig den Umwelt- und Verbraucherschutz in Bayern durch direkte Ressourceneinsparung mittels Verhinderung von aufwändigen Oberflächenreinigungen, Eindämmungen von Verschmutzungen in der Umwelt und dem Aufzeigen von nicht-toxischen Lösungen gegen biologische Schädlinge.

Aufgrund der durch Sars-Covid-19 verursachten Pandemie im Jahr 2020 kam es in dem Projekt zu einer erheblichen Zeitverzögerung. Die verschiedenen Aufgaben in den einzelnen Arbeitspaketen konnten demnach nicht wie geplant durchgeführt werden. Die Einschränkungen führten zu einer Minimierung der realen Anwendungsversuche auf eine Langzeit-Beobachtung von Schnecken im Bionicum Nürnberg sowie einer Feldstudie zu Biofouling in einem Weiher des Tiergartens Nürnberg. Die entwickelten Beschichtungen zeigten dabei einen vielversprechenden Lösungsansatz zur Verhinderung von Algenbewuchs. Anstelle der Studien zur Eisadhäsion, die pandemiebedingt nicht möglich waren, wurde die Haftung von Zement an den beschichteten Substraten untersucht. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit Ausnahme von M5 alle anvisierten Meilensteine des Projektes erreicht wurden.

2 Einführung

Die unkontrollierte Benetzung von Oberflächen mit Flüssigkeiten und darin gelösten Verschmutzungen hat weitreichende negative Konsequenzen für eine Vielzahl von Anwendungen in verschiedensten Bereichen. Beispielsweise genannt seien die Kontamination von Oberflächen mit pathogenen Bakterien, die Ausbildung von Eiszapfen an Gebäuden und Infrastruktur, der Beschlag von Kamerasystemen zur Überwachung von Infrastruktur oder geschützten Gebieten, oder der Muschelbewuchs in Staustufen und Wehren in bayerischen Gewässern.

Gemeinsame Ursache für alle beschriebenen Problemstellungen ist die Adhäsion von kontaminierenden Materialien durch den direkten Kontakt mit der Oberfläche. Hier setzte das vorgeschlagene Projekt an. Ausgehend vom Vorbild der Kannenpflanze (Nepenthes Familie) und aufbauend auf grundlegenden Vorarbeiten des Antragstellers wurden flüssigkeitsinfiltrierte Beschichtungen entwickelt. Solche Beschichtungen binden eine geeignete Hilfsflüssigkeit durch Kontrolle von Oberflächentopographie und –chemie stark an eine Oberfläche und verhindern so den direkten Kontakt mit kontaminierenden Medien. Es resultieren dadurch sehr effektive selbstreinigende Eigenschaften.

Traditionell werden selbstreinigende, abweisende Beschichtungen auf Basis des Lotuseffekts hergestellt (vgl. Abbildung 1). Die Funktion der Lotuspflanze basiert auf einem Benetzungsszenario, in dem ein Wassertropfen nur auf den Spitzen einer definierten Oberflächenstruktur sitzt, ohne die gesamte Oberfläche zu benetzen. Diese Minimierung der Kontaktfläche führt zu einem einfachen Abrollen des Tropfens - der Ursache für die selbstreinigende Wirkung der Lotuspflanze. Wichtig zu erwähnen ist hierbei, dass trotz der abweisenden Wirkung ein direkter Kontakt mit der kontaminierenden Flüssigkeit besteht. Sinkt die Oberflächenspannung des Tropfens (z.B. durch Zugabe von Tensiden oder Verwendung von Ölen) oder wird die Oberflächenchemie der Strukturen verändert (insbesondere durch Proteinadsorption), kann die partielle Benetzung nicht aufrechterhalten werden: Es kommt zu einer vollständigen Benetzung der Oberfläche durch den Flüssigkeitstropfen. In komplexen Umgebungen, beispielsweise in maritimen oder limnischen Gewässern und insbesondere innerhalb des menschlichen Körpers ist die langfristige Funktion einer Lotus-basierten Beschichtung schwer aufrechtzuerhalten, da die Adsorption von Proteinen oder Mikroorganismen und die Gegenwart natürlicher Tenside die Oberflächenchemie verändern und somit die Benetzungsbedingungen gefährden. Auch eine mechanische Abnutzung der mikroskopischen Oberflächenstrukturen führt direkt zum Zusammenbruch des Lotuseffekts.

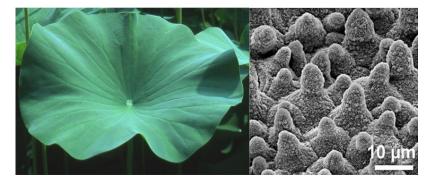


Abbildung 1: Darstellung zum Lotuseffekt. Links: Lotusblatt. Rechts: Rasterelektronenmikroskop-(REM) Aufnahme der Lotusblattoberfläche. Adaptiert aus Ensikat *et al.*¹

Eine interessante Alternative zum Lotuseffekt findet sich bei Kannenpflanzen der Nepenthes Familie (vgl. Abbildung 2). Diese fleischfressenden Pflanzen generieren eine sehr rutschige Oberfläche, indem sie – im Gegensatz zur Lotuspflanze – einen Wasserfilm stark an eine raue Oberflächenstruktur binden. Ameisen, die auf diese flüssig/feste Kompositoberfläche laufen, können den Wasserfilm nicht verdrängen, verlieren so durch den fehlenden Oberflächenkontakt auch die Haftung und fallen in die mit Verdauungsflüssigkeit gefüllte Kanne.

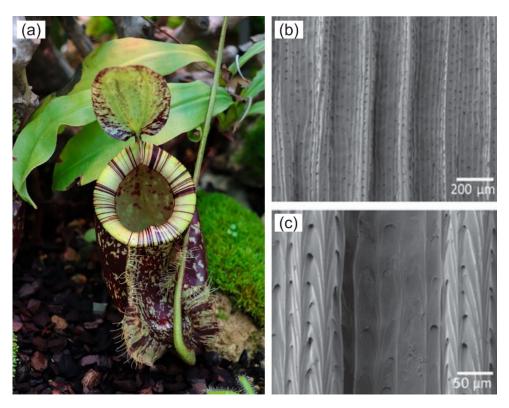


Abbildung 2: Kannenpflanze Nepenthes. (a) Ganze Pflanze sowie (b, c) REM-Aufnahmen des Randes in verschiedenen Auflösungen. Adaptiert aus Thornham *et al.*²

Vor wenigen Jahren gelang es der Gruppe um Prof. Aizenberg an der Harvard Universität, den "Kannenpflanzen"-Effekt auf ein synthetisches System zu übertragen. Hierzu gilt es, die Grenzflächenenergien mittels einer geeigneten Wahl des Materials oder der Oberflächenfunktionalität so einzustellen, dass eine gewünschte Flüssigkeit präferenziell an die Oberfläche gebunden wird. Diese Struktur verhindert die Adhäsion einer zweiten, kontaminierenden Flüssigkeit, die durch die infiltrierte erste Flüssigkeitsschicht nicht in direkten Kontakt mit dem Substrat kommt, sondern auf dem infiltrierten Film abrutscht. Die Beschichtung ermöglicht es somit, Wasser, organische Flüssigkeiten und komplexe Fluide wie Blut effektiv und rückstandslos von der Oberfläche abzuweisen.³ In gemeinsamen Arbeiten von Prof. Aizenberg und Prof. Vogel gelang es, das abweisende Prinzip auf eine einfache Oberflächenstruktur zu reduzieren, die mittels eines Beschichtungsprozesses auf einer Vielzahl von Oberflächen aufgebracht werden kann, um die gewünschte flüssigkeitsabweisende Wirkung zu erzielen.⁴ Besonders wichtig ist hierbei, dass die Struktur der Beschichtung auf sehr kleinen Längenskalen hergestellt werden kann, wodurch Wechselwirkungen mit sichtbarem Licht minimiert werden können und so eine transparente, flüssigkeitsabweisende Oberflächenbeschichtung erreicht werden kann.⁴ In einer ersten Machbarkeitsstudie mit der Harvard Medical School konnten wir aufzeigen, dass eine solche Beschichtung sich auf ein Endoskop übertragen lässt und zu einer erheblichen Reduzierung des Sichtverlustes durch Adhäsion von Körpersekreten führt.⁵ In einer weiteren Studie, die gemeinsam mit der Gruppe von Prof. Joanna Aizenberg (Harvard University, USA) und Prof. Ali Miserez (Nanyang Technical University, Singapur) durchgeführt wurde, zeigte sich außerdem, dass bestimmte Varianten der auf der Kannenpflanze basierenden Oberflächenstrukturen sehr effizient die Haftung von Miesmuscheln verringern.⁶ Eine solche Beschichtung könnte so entscheidend zur Treibstoffeinsparung in der maritimen Schifffahrt und der Verhinderung von ungewollter Migration von Muscheln in andere Ökosysteme beitragen. In Vorarbeiten der Aizenberg-Gruppe wurde außerdem bereits im Labormaßstab demonstriert, dass flüssigkeitsabweisende Oberflächen die Haftkraft von Eis erheblich reduzieren können.^{4,7} Eine geeignete Beschichtungsstrategie könnte so großflächig eisfreie Oberflächen in Infrastruktur und dem Transportsektor gewährleisten.

3 Zielsetzung

Das Projekt ist untergliedert in sechs Arbeitspakete (AP), die jeweils ein Zwischenziel im Detail bearbeiten. Drei Arbeitspakete zielen auf die Entwicklung einer einfachen Beschichtungsstragie ab, die in den folgenden Arbeitspaketen in drei verschiedenen Anwendungsszenarien auf die Effizienz der Selbstreinigung getestet wird.

3.1 Arbeitspaket 1: Skalierbares und nachhaltiges Aufbringen von Oberflächenstrukturen auf Substrate

Ziel des Arbeitspaketes ist die Identifizierung nachhaltiger Prozesse zur einfachen und großflächigen Herstellung einer definierten Oberflächenstruktur ausgehend von kommerziell erwerbbaren, kostengünstigen, wasserbasierten Dispersionen von Silikapartikeln (Ludox-Silika), um die Verwendung organischer Lösungsmittel in der Prozesskette zu vermeiden. Die raue Oberflächenstruktur ist für das Design von Kannenpflanzen-basierten Coatings wichtig, um durch Porosität auf sehr kleinen Größenskalen (Nanometerbereich) starke Kapillarkräfte zu generieren. Diese führen zu einem Anbinden der Hilfsflüssigkeit an die Oberflächenstruktur. Als Beschichtungsmethoden für einen einfachen Prozess kommen folgende Methoden in Frage, die systematisch in diesem Arbeitspaket getestet werden: Tauchbeschichtung, Sprühbeschichtung und das Aufbringen per Pinsel ("Anstreich-Farbe"). Die Charakterisierung der Oberflächen erfolgt mittels optischer Mikroskopie und Rasterelektronenmikrosopie (REM). Beide Methoden stehen an der FAU für das Projekt zur Verfügung. Der zu entwickelnde Prozess soll folgende Charakteristika aufweisen:

- i) Großflächige und schnelle Beschichtung. Zielvorgabe soll sein, innerhalb weniger Minuten Substrate von einer Größe bis zu 1m² beschichten zu können. Der Prozess soll weiterhin prinzipiell auch auf größere Substrate skalierbar sein.
- ii) Homogene Beschichtungseigenschaften. Der Prozess soll lokale Defekte und Fehlstellen vermeiden, um später lokale Kontamination der Oberfläche an solchen Defekten auszuschließen. Hierzu müssen Material (Haftkräfte zwischen Substrat und Partikeln durch Oberflächenmodifikation) und Prozesseigenschaften (Trocknungseigenschaften, Viskosität und Verdampfungsgeschwindigkeit) eingestellt werden. Die Homogenität der Beschichtung wird durch mikroskopische Analysen an verschiedenen Stellen auf dem beschichteten Substrat getestet.
- iii)Abriebfestigkeit. Die Beschichtung soll gegen mechanische Einflüsse stabil sein. Hierzu wird als gängiger Standardtest ein Klebeband mehrfach auf die Beschichtung aufgetragen und abgezogen, um zu testen, ob die Beschichtung auf der Oberfläche intakt bleibt.
- iv)Aufbringen auf verschiedene Materialien. Der Prozess soll flexibel gegenüber der zu behandelnden Oberfläche sein. Getestet werden sollen daher Beschichtungen auf oxidischen Oberflächen (Bsp. Glas), metallischen Oberflächen (Bsp. Stahl), polymeren Oberflächen (Bsp. Plexiglas) sowie natürlichen Materialien wie Stein und Holz.

3.2 Arbeitspaket 2: Maximierung der Retention der abweisenden Flüssigkeit

Die Wechselwirkung der Oberfläche mit der angebundenen Flüssigkeit ist von entscheidender Bedeutung für die Abweisung einer zweiten, kontaminierenden Phase. In diesem Arbeitspaket untersuchen wir die Verwendung von oberflächengebundenen Polymernetzwerken zur Erhöhung der chemischen Affinität mit der Hilfsflüssigkeit. Polymerketten, die an der Oberfläche angebunden werden, besitzen eine hohe Anzahl funktioneller Gruppen, durch die eine maximale Wechselwirkung mit der Hilfsflüssigkeit gewährleistet werden kann. Das Prinzip ist vergleichbar mit der Wirkweise einer Windel, in der wässriger Urin stark in ein polymeres Netzwerk eingebunden wird und so nicht aus der Windel herauslaufen kann. In Kombination mit der physikalischen Strukturierung (Topographie) aus AP1 wird somit ein nachhaltigeres Produkt mit verlängerter Lebenszeit und verbesserten abweisenden Eigenschaften erwartet. Polymere und Hilfsflüssigkeit können nach nachhaltigen Gesichtspunkten aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Für Polymere kommen dabei insbesondere polysaccharidbasierte Polymere wie Chitosan oder Zellulose in Frage, die mittels der OH-Gruppen funktionalisiert werden können. Als biologische Hilfsflüssigkeiten bieten sich verschiedene Öle, beispielsweise Rapsöl oder Sonnenblumenkernöl an. Die Charakterisierung erfolgt mit gängigen chemischen Methoden, insbesondere der Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance, NMR) und der Infrarotspektroskopie (IR). Beide Methoden stehen an der FAU zur Verfügung. Das Arbeitspaket beinhaltet die folgenden Teilschritte:

- i) Synthese von funktionalisierbaren Polymeren, beispielsweise durch Aktivesterchemie. Solche Polymere erlauben eine flexible Funktionalisierung der Polymerkette zum Einstellen der chemischen Affinität zur Oberfläche über Haftgruppen (siehe AP3) und zur verwendeten Hilfsflüssigkeit.
- ii) Die gezielte Funktionalisierung des Polymers zur Oberflächenanbindung und zur Erhöhung der chemischen Affinität der Hilfsflüssigkeit. Die Charakterisierung erfolgt hierbei über Kontaktwinkelmessungen (Änderung der Benetzungseigenschaften), X-Ray Photoemissionsspektroskopie (XPS, chemische Komposition der Oberfläche) sowie durch gravimetrische Messungen des Quellverhaltens mit der Hilfsflüssigkeit.
- iii) Transfer auf nachwachsende polymere Systeme. In diesem Schritt werden verschiedene Biopolymere auf Anwendbarkeit zur Oberflächenfunktionalisierung getestet. Wichtig dabei ist die Gegenwart von funktionalisierbaren Gruppen an der Polymerkette zur Einstellung der molekularen Wechselwirkungen mit Oberfläche und Hilfsflüssigkeit analog zu ii).
- iv) Kombination der Oberflächenfunktionalisierung mit Oberflächenrauhigkeit aus AP1 und Demonstration verbesserter, langanhaltender Haltbarkeit der abweisenden Wirkung durch Messung des Rutschwinkels eines Wassertropfens über längere Zeiträume (Zeitskala von Monaten) und bei erhöhten Scherkräften (simuliert durch ein spin-coating setup mit bis zu 10.000 rpm).

3.3 Arbeitspaket 3: Selbstfunktionalisierende Flüssigkeitsfilme

Die chemische Oberflächenfunktionalisierung ist zur Erhöhung der Affinität der angebundenen Flüssigkeit und damit zur abweisenden Funktion entscheidend. Ein Reinigungsschritt (z.B. durch Abwischen des Flüssigkeitsfilms, Autoklavieren) oder Degradation unter Umwelteinflüssen (Abrieb der Beschichtung, UV-Bestrahlung, etc.) kann die Oberflächenchemie degradieren und damit die Funktion irreparabel stören. Ziel dieses Arbeitspaketes ist die Entwicklung eines Additives, das die Oberfläche bei Aufbringen der Flüssigkeit selbstständig wieder funktionalisiert. Dadurch wird beim Aufbringen der Hilfsflüssigkeit direkt die Oberflächenchemie wieder passend eingestellt, so dass eine vollständige Wiederherstellung der abweisenden und selbstreinigenden Wirkung erwartet wird. Diese Strategie würde entscheidend zu einer Wiederverwendbarkeit und Langlebigkeit der bionischen Beschichtung beitragen. Als Motiv für dieses Vorgehen dient wiederum die Natur: In Muschelproteinen enthaltene Dopa-Gruppen sind extrem effiziente Haftgruppen, die als Ankergruppen zur direkten Einstellung einer gewünschten chemischen Oberflächenfunktionalität mit dem Aufbringen der Beschichtung verwendet werden sollen. Dopa-Gruppen sind bekannt für das Formen starker Bindungen an verschiedene Materialien mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften (hydrophil, hydrophob) und stellen daher eine ideale, universelle Funktionalisierungsstrategie dar. Das Arbeitspaket beinhaltet:

- i) Die Synthese von chemischen Molekülen mit Dopa-Endgruppen ausgehend von kommerziell erhältlichem Dopamin-Hydrochlorid und Nachweis einer Oberflächenfunktionalisierung (Kontaktwinkel, XPS, IR).
- ii) Die Anbindung der Dopa-Gruppen an die in AP2 entwickelten Polymersysteme zur direkten Funktionalisierung von Substraten.
- iii) Demonstration einer 1-Schritt-Funktionalisierung von Substraten durch in der Hilfsflüssigkeit gelöste Dopamin-funktionalisierte Oberflächenmodifikatoren. Die Hypothese hier ist, dass mit der Hilfsflüssigkeit auch direkt die passende Oberflächenchemie beim Aufbringen eingestellt wird und so ein abweisendes Verhalten der Oberfläche in einem Schritt erreicht wird; bisher wird dieser immer durch eine Oberflächenfunktionalisierung und anschließende Aufbringung der Hilfsflüssigkeit erreicht. Dies würde eine vereinfachte Beschichtung und Reparatur bzw. Wiederauffrischung der bionischen Oberflächen bewirken.

3.4 Arbeitspaket 4: Verhinderung von Eisadhäsion an Gebäuden

Ziel dieses Arbeitspakets ist die Untersuchung der Fähigkeit der in AP1-3 entwickelten Beschichtungen, Eisbildung an Oberflächen zu verhindern. Die Adhäsion von Eis an Oberflächen in der Strominfrastruktur (Bsp. Stromleitungen, Windräder) hat in der Vergangenheit mehrfach zum Kollaps von Leitungen geführt. Windräder können bei starker Eisanhaftung nicht mehr ordnungsgemäß arbeiten. Beides führt zu Ausfällen der Stromversorgung. Eine Verhinderung solcher Probleme ist ressourcenschonend, da weniger Instandhaltungen benötigt werden und nicht auf konventionelle Energieträger durch Ausfall von Windkraft zurückgegriffen werden muss. Im Transportsektor ist insbesondere der Flugverkehr anfällig durch Eisbildung an Tragflächen. Diese werden typischerweise durch Aufsprühen von chemischen Substanzen enteist. Eine Verhinderung der Eisbildung erwirkt eine nachhaltige Verbesserung des Umweltschutzes, da der Eintrag solcher Frostschutzmittel in die Umwelt verhindert werden kann.

Als einfache Anwendung sollen testweise Regenrinnen beschichtet werden und die Eiszapfenbildung mit und ohne Beschichtung verglichen werden. Diese Tests werden für die Wintermonate 2020/21 antizipiert und je nach Witterungslage für einen Freilandversuch an der FAU geplant. Sollte die Wetterlage dies nicht ermöglichen (zu warmes Klima), wird über das Bioniknetzwerk Kontakt zu höhergelegenen Gebieten (Bsp: schneesichere Gebiete im Allgäu oder

in der Zugspitzregion) gesucht, um Tests dort durchzuführen. Bereits vorher werden im Labor systematische Tests zur Eisbildung an beschichteten Substraten durchgeführt. Im Labor werden Metallplatten beschichtet und mittels eines Peltierelements gekühlt und Wasser tropfenweise von der Platte abtropfen lassen, um die Eiszapfenbildung zu simulieren. Die Größe und Wachstumsgeschwindigkeit der so geformten künstlichen Eiszapfen wird mit unterschiedlichen Beschichtungen getestet und verglichen, um optimale Beschichtungsparameter zu identifizieren. Parallel dazu wird ein fixes Volumen Wasser in einer zylindrischen Säule auf der Oberfläche gefrieren gelassen und die Haftkraft durch mechanisches Abbrechen der Eissäule von der Oberfläche bestimmt. Hierzu wird ein digitales Kraftmessgerät benötigt, das auf eine automatische Spritzenpumpe montiert wird, um einen Kraftmessprüfstand aufzubauen. Das Arbeitspaket beinhaltet:

- i) Beschichtung von Metallsubstraten und Regenrinnen für die Eisadhäsionstests
- ii) Tests unter Laborbedingungen: Aufbau des Prüfstands, Gefrierexperimente zur Eiszapfenbildung, Kraftmessungen zur Eishaftung
- iii) Tests unter realen Bedingungen: Zeitaufgelöste Messung der Eiszapfenbildung an beschichteten Substraten in Gebieten mit niedrigen Wintertemperaturen. Die Messung des Eiszapfenwachstums erfolgt wahlweise durch eine Webkamera, durch regelmäßige Besuche der Projektmitarbeiter oder durch Personen vor Ort. Eine genaue Absprache wird im Laufe des Projektes (nach absehbarer Fertigstellung von AP1-3) unter Einbeziehung des Bioniknetzwerks und seiner Partner geplant.

3.5 Arbeitspaket 5: Verhinderung von Muschelbewuchs in bayerischen Gewässern

Ziel dieses Arbeitspakets ist die Untersuchung von Muschelbewuchs auf beschichteten und unbeschichteten Substraten. Ziel dieses Arbeitspakets ist eine phänomenologische und anwendungsnahe Untersuchung des Muschelbewuchses direkt in bayerischen Gewässern. Bei positiver Performance der Beschichtung ist geplant, aufbauend auf den errungenen Erkenntnissen in Folgeprojekten sowohl die Wirkweise im Detail zu verstehen als auch die Beschichtungscharakteristika zu optimieren.

Zur Untersuchung des Muschelbewuchses werden Substrate mit den entwickelten Beschichtungen neben Referenzsubstraten ohne Beschichtung auf Tafeln aufgebracht, im Gewässer versenkt und in regelmäßigen Abständen (wöchentlich) der Muschelbewuchs photographisch dokumentiert. Das Arbeitspaket ist für die Sommermonate 2021 geplant, so dass der Muschelbewuchs über eine komplette Saison dokumentiert werden kann. Als Gewässer wurde in Kontakt mit dem Landesamt für Umwelt, Referat 62 der große Brombachsee identifiziert, in dem die Dreikantmuschel in der Vergangenheit zu massiven Fouling-Problemen geführt hat. Die genaue Position der Testtafeln wird ebenfalls in Kooperation mit dem Landesamt festgelegt. Das Arbeitspaket beinhaltet:

- i) Beschichtung von Substraten und Anbringen auf Testtafeln zusammen mit Referenzen. Jeweils drei Substrate pro zu testender Beschichtung plus unbeschichteten Referenzsubstraten werden an zwei verschiedenen Stellen im Gewässer ausgehängt.
- ii) Regelmäßige Dokumentation des Muschelbewuchses durch Photographien. Für die Bildauswertung wird darauf geachtet, dass der Bildausschnitt identisch ist (Stativ, gleicher Abstand, etc.) und ein Weißstandard mit im Bild aufgenommen ist. Dieser ermöglicht über eine Photobearbeitungssoftware (Corel Photopaint, vorhanden in der Gruppe) eine einheitliche Kontrasteinstellung und somit eine zuverlässige automatisierte Bildauswertung zur Evaluierung des Muschelbewuchses.
- iii) Statistische Auswertung der Photographien über Bildbearbeitungssoftware (ImageJ).

3.6 Arbeitspaket 6: Entwicklung einer einfachen und nicht-toxischen Beschichtung gegen Schneckenbefall

Im letzten Arbeitspaket wird die Wirksamkeit der entwickelten Beschichtungen gegen Schnecken getestet. Ziel ist es, eine einfach aufzubringende und nicht-toxische Beschichtung auf Umrandungen von Beeten aufbringen zu können, an der Schnecken abrutschen und so abgewiesen werden. Da Kannenpflanzen an sich eine extreme Verringerung der Haftung von Ameisen zeigen und synthetische Kannenpflanzen-basierte Beschichtungen die Haftung von Muscheln verringern können (siehe Stand der Technik), liegt es nahe, dass ähnliche Effekte auch gegen Schnecken wirksam sind. Daher ist die Aufgabe dieses Arbeitspakets, die Haftung von Schnecken auf den entwickelten Beschichtungen zu untersuchen. Dabei wird ein makroskopischer Ansatz (Schnecke muss beschichtete Barriere überwinden) mit einem mikroskopischen Ansatz (Beobachtung der Grenzfläche zwischen Schnecke und Substrat im Mikroskop) kombiniert. Die Quantifizierung der Haftung durch Messung der benötigten Kraft, um die Schnecke von der Oberfläche zu entfernen komplettiert die Untersuchungen. Die Schnecke wird hierzu von einer Oberfläche über einen am Schneckenhaus befestigten Kraftmesser abgezogen. Als Substrat wird ein transparentes, beschichtetes Glas verwendet, um die Kontaktfläche der Schnecke bestimmen zu können. Die Schnecken werden in der Umgebung der FAU gesammelt, in einem belüfteten, feuchten Terrarium gehalten und nach den Versuchen wieder ausaesetzt.

- i) Makroskopische Beobachtung: Die Schnecke wird durch die beschichtete Oberfläche von einem Ziel (Salatblatt) separiert. Per Video wird beobachtet, ob und wie die Schnecke das Hindernis überwinden kann, um an das Salatblatt zu kommen.
- ii) Mikroskopische Beobachtung der Grenzfläche zwischen Substrat und Schnecke: Die Beschichtung transparenter Glassubstrate ermöglicht eine direkte Untersuchung des Kontakts zwischen Schnecke und Oberfläche. Bei einer abweisenden Wirkung wird erwartet, dass die Schnecke durch eine dünne Schicht der Hilfsflüssigkeit vom Substrat getrennt ist. Diese Schicht kann durch die Beobachtung von Newton-Ringen gezeigt werden oder durch Einfärben der Flüssigkeit mit einem Farbstoff und Beobachtung in einem Konfokalmikroskop (vorhanden in der Gruppe).
- iii) Charakterisierung der Adhäsionsfähigkeit: Zum Verständnis des Verhaltens von Schnecken auf den Oberflächen wird deren Haftkraft auf beschichteten und unbeschichteten Oberflächen gemessen. Dazu wird die Schnecke am Haus mittels eines Kraftmessgeräts (Setup aus AP4) von der Oberfläche gezogen und die dazu benötigte Kraft ausgelesen.

3.7 Ursprünglicher Zeitplan und Meilensteinplanung

Tabelle 1: Im Projektantrag vorgeschlagener Zeitplan zur Verteilung der Arbeiten um die gesetzten Meilensteine (M1-M7) zu erreichen.

Projektjahr			19			20	20						
Quartal	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1
1): Arbeitspaket 1 Oberflächenstruktur	•												
Aufgabe 1 Großflächige, homogene Beschichtung			M 1										
Aufgabe 2 Abriebfestigkeit			M 1										
Aufgabe 3 Verschiedene Materialien			M 1										
2): Arbeitspaket 2 Oberflächenchemie					1	1	1	1	1	1	1	1	
Aufgabe 1 Polymersynthese				M 2									
Aufgabe 2 Polymerfunktionalisierung				M 2									
Aufgabe 3 Verwendung von Biopolymeren						M 3							
3): Arbeitspaket 3 Selbstfunktionalisierende l	Flüs	sigk	eitsf	filme	•		1	1	ı	1	ı	1	
Aufgabe 1 Dopamin-Molekülsynthese							M 4						
Aufgabe 2 Dopamin-Polymerfunktionalisierung							M 4						
Aufgabe 3 Direkte Funktionalisierung mittels Dopamingruppen							M 4						
4): Arbeitspaket 4 Verhinderung von Eisbildu	ng		1	1	ı	1			1	1	1	1	
Aufgabe 1 Beschichtung von Substraten											М 5		
Aufgabe 2 Test im Labor											M 5		
Aufgabe 3 Test unter realen Bedingungen											М 5		<u> </u>
5): Arbeitspaket 5 Verhinderung von Musche	ladh	äsio	n	1	1	1	ı	1		1	ı	ı	
Aufgabe 1 Beschichtung von Substraten												M 6	
Aufgabe 2 Test unter realen Bedingungen												М 6	
Aufgabe 3 Evaluierung der Feldstudie												M 6	<u> </u>
6): Arbeitspaket 6 Beschichtung gegen Schn	ecke	enbe	fall	1	ı	1	Г	ı	Г				
Aufgabe 1 Makroskopische Untersuchung												M 7	l

Aufgabe 2 Mikroskopische Untersuchung						M 7	
Aufgabe 3 Haftkraftmessung						M 7	

3.8 Meilensteine

M1: Einfacher Beschichtungsprozess für Rauhigkeit

M2: Oberflächenanbindung der polymeren Funktionalisierung

M3: Nachweis der abweisenden Funktionalität mit Rauhigkeit und oberflächengebundenen Polymeren

M4: Nachweis der 1-Schritt Modifikation von Oberflächen zur Erzeugung von selbstreinigenden Eigenschaften

M5: Nachweis der Verringerung von Eisbildung durch Beschichtung

M6: Nachweis der Verringerung von Muscheladhäsion durch Beschichtung

M7: Nachweis der Verringerung von Schneckenadhäsion durch Beschichtung

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Arbeitspaket 1: Oberflächenstruktur

Innerhalb des Arbeitspakets 1 wurden verschiedene Konzepte zur Herstellung einer definierten Oberflächenstruktur erarbeitet und Versuche zur Identifizierung der optimalen Lösung durchgeführt. Es wurden insbesondere nachhaltige Konzepte entwickelt, an einer optimalen Scale-Up Lösung, sowie an ersten Ansätzen zur Verbesserung der Abriebfestigkeit gearbeitet. Insbesondere der letzte Punkt ist von der Anwendungsseite betrachtet sehr wichtig, aber bedingt durch die kleinen Dimensionen der Oberflächenstruktur sehr schwer zu erreichen. Hierzu werden weitere Arbeiten notwendig sein.

4.1.1 Aufgabe 1 Großflächige, homogene Beschichtungen

Für die Herstellung eines Stoffgemischs zur Generierung einer porösen hydrophoben Oberflächenstruktur in einem Ein-Schritt-Prozess werden ein Bindemittel zur Stabilitätsgarantie sowie hydrophobe Nanopartikel für die Strukturierung benötigt. Um einen möglichst nachhaltigen und umweltfreundlichen Beschichtungsprozess zu gewährleisten, soll das Stoffgemisch wasserbasiert sein und nur einen geringen bis keinen Lösemittelanteil haben.

Die zwei vielversprechendsten Konzepte zur Herstellung großflächiger, homogener Beschichtungen mittels eines nachhaltigen Prozesses sind in Abbildung 3 dargestellt.

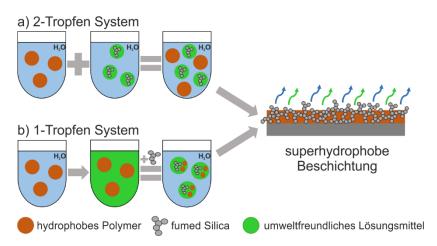


Abbildung 3: Konzept zur Herstellung großflächiger, homogener, hochporöser Beschichtungen mit superhydrophoben Eigenschaften. Adaptiert aus Walter *et al.*⁸

Im 2-Tropfen System werden zunächst hydrophobe Polymernanopartikel als Bindemittel in Wasser stabilisiert und anschließend mit einer ebenfalls stabilisierten Dispersion von hydrophoben Silikapartikeln (dispergiert in geeignetem Lösemittel) als Strukturierung in Wasser gemischt (vgl. Abbildung 3a).⁸

Die hydrophoben Polymernanopartikel wurden mittels Miniemulsionspolymerisation hergestellt.⁹ Dabei wird eine Miniemulsion aus Monomer und Ultrahydrophob in Wasser durch Behandlung mit Ultraschall erzeugt und mittels eines Tensids stabilisiert. Anschließend erfolgt die Polymerisation innerhalb der Emulsionstropfen. Aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften sowie der Glasübergangstemperaturen wurden monodisperse Miniemulsionen von verschiedenen Polymethacrylaten hergestellt. Eine exemplarische Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 4 dargestellt.

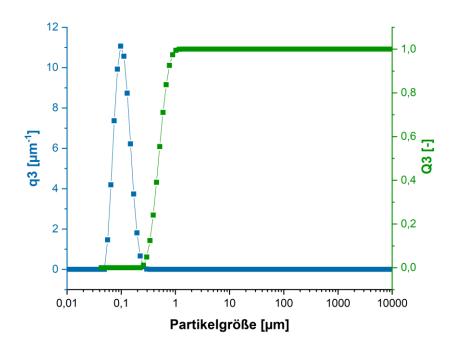


Abbildung 4: Exemplarische Partikelgrößenverteilung eines Polymethacrylats, hergestellt mittels Miniemulsionspolymerisation.

Der zweite Bestandteil des Stoffgemisches zur Beschichtungsherstellung sind hydrophobe Silikapartikel, die durch Dispergierung in einem geeigneten Lösemittel und anschließender Emulgierung der Dispersion in Wasser im Endprodukt fein verteilt sind. Die Silica-Lösemittel-Tropfen werden mit Ultraschall erzeugt und mit dem gleichen Tensid wie die Polymerpartikel stabilisiert. Als Feststoff wurden zwei unterschiedliche Arten kommerziell erwerblicher Silica-Partikel untersucht. Zum einen wurden hydrophile Silikapartikel (Ludox TMA) mittels eines Octadecyltrimethoxysilan funktionalisiert und somit hydrophobisiert und zum anderen wurden bereits hydrophobisierte fumed Silikapartikel verwendet.

Um den hydrophoben Feststoff in Wasser zu stabilisieren, wurde eine hydrophobe Phase zur Dispergierung verwendet. Diese benötigt einen Siedepunkt unterhalb von Wasser und einen geeigneten Dampfdruck, um eine homogene Schichtbildung bei Raumtemperatur zu gewährleisten. Zudem darf sie sich nicht bzw. sehr schlecht mit Wasser mischen, damit sich die Beschichtungssysteme vor der Anwendung nicht destabilisieren.⁸

Im Fall des fumed Silica konnte durch Tests verschiedener geeigneter, umweltfreundlicher Lösemittel für Tert-Butylacetat sowie Diisopropylether die höchste Dispergierbarkeit von hydrophoben Silikapartikeln mit bis zu 10 Gew.-% identifiziert werden.

Zusätzlich wurde anschließend das 1-Tropfen System entwickelt (vgl. Abbildung 3b). Hierbei werden hydrophobe Polymethacrylat-Nanopartikel über Miniemulsionspolymerisation in Wasser hergestellt und anschließend getrocknet. Das Polymer wird daraufhin in einem umweltfreundlichen Lösungsmittel gelöst und hydrophobisierte fumed Silikapartikel werden in der Lösung dispergiert. Durch Emulgierung der Mischung in einer Tensid-Wasser-Lösung mittels hohem Energieeintrag (Verwendung von Ultraschall) wird das 1-Tropfen System fein verteilt stabilisiert.⁸

Für beide Systeme wurden Stoffgemische mit unterschiedlichen Feststoffanteilen des Polymers und der Silikapartikel produziert.

In ersten Versuchen wurden Drop-Casting und Dip-Coating als mögliche Beschichtungsmethoden der Systeme identifiziert. Es wurde gezeigt, dass sich mittels dieser Techniken hochporöse ultrahydrophobe Schichten herstellen lassen, wodurch effiziente synthetische Nachahmungen der Lotuspflanze entstehen. Dennoch scheinen die Schichten durch die gewählten Techniken teilweise inhomogen und weisen anhaftende Wassertropfen ("Pinning") sowie hohe Kontaktwinkelhysteresen auf.

Aus diesem Grund wurde Spray-Coating als zusätzliche Beschichtungsmethode untersucht. Diese Technik hat im Vergleich zu Drop-Casting und Dip-Coating größeres Potential für ein Scale Up auf industriellen Maßstab. In Abbildung 5 sind exemplarische Aufnahmen der via Spray-Coating hergestellten Strukturen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und Rasterkraftmikroskop (AFM) dargestellt.

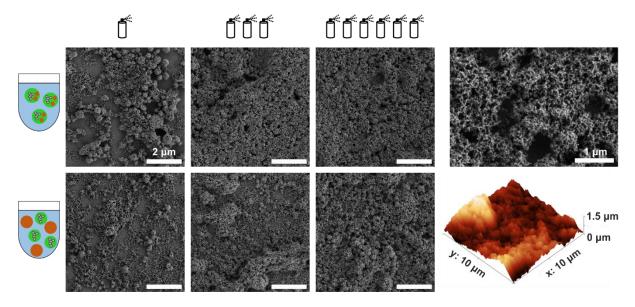


Abbildung 5: Exemplarische Aufnahmen poröser, hydrophober Schichten mittels Spray-Coating. Oben links: 1-Tropfen System (1:2 Polymer zu Silika) nach 1, 3 und 6 Sprühzyklen. Unten links: 2-Tropfen System (1:2 Polymer zu Silika) 1, 3 und 6 Sprühzyklen. Oben rechts: hohe Auflösung 1-Tropfen System (1:2 Polymer zu Silika) nach 6 Sprühzyklen. Unten rechts: AFM-Aufnahme 2-Tropfen System (1:2 Polymer zu Silika) nach 6 Sprühzyklen. Reproduziert aus Walter *et al.*⁸

Mittels Spray-Coating können ebenfalls ultrahydrophobe, hochporöse Beschichtungen hergestellt werden. Sie erscheinen homogen und flächendeckend. Die produzierten Schichten zeigen ultrahydrophobe Eigenschaften mit Kontaktwinkeln über 150° (vgl. Abbildung 6). Zudem

kann das Pinning von Wassertropfen durch mehrere Sprühzyklen vermieden werden. In Vorversuchen wurde ein Polymer zu Silika Verhältnis von 1:2 als Optimum identifiziert.

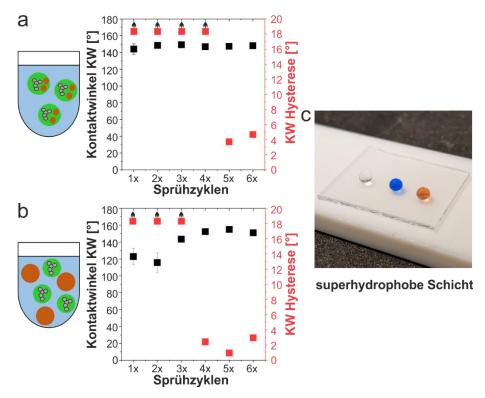


Abbildung 6: Exemplarische Kontaktwinkel- und Kontaktwinkelhysteresemessung von mittels Spray-Coating produzierten Schichten. a) 1-Tropfen System (1:2 Polymer zu Silika). b) 2-Tropfen System (1:2 Polymer zu Silika). c) Eingefärbte Wassertropfen auf ultrahydrophober Schicht zur Demonstration des superhydrophoben Charakters. Adaptiert aus Walter *et al.*⁸

Für das 1-Tropfen-System werden bereits nach einem Sprühzyklus Kontaktwinkel von bis zu 150° erreicht. Beim 2-Tropfen-System ist dies nach drei Sprühzyklen der Fall. Das Ausbleiben von Pinning bzw. eine Kontaktwinkelhysterese von unter 10° ergibt sich nach fünf (1-Tropfen-System) bzw. vier (2-Tropfen-System) Sprühzyklen.⁸

Fazit:

Spray-Coating wurde somit als die effizienteste Beschichtungsmethode zur Herstellung von synthetischen Nachahmungen der Lotuspflanze mittels eines nachhaltigen, wasserbasierten Prozesses identifiziert.

Im nächsten Schritt wurde ein automatisierter Spray-Coating Prozess (vgl. Abbildung 7) entwickelt, der die Möglichkeit bietet, die optimalen Parameter für die Systeme zu identifizieren und menschliche Einflüsse weitestgehend zu vermeiden. Mit dem Aufbau ist außerdem ein Scale Up auf größere Substrate von bis zu 20 x 20 cm möglich.

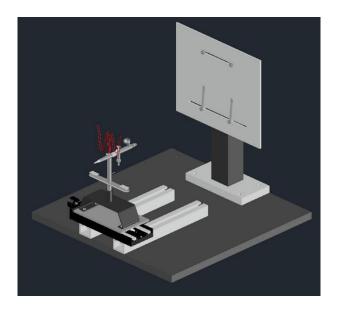


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des automatisierten Spray-Coating Prozesses.

Mittels des automatisierten SetUps werden bereits nach dem ersten Sprühzyklus sehr hohe Kontaktwinkel von 150° und geringe Kontaktwinkelhysteresen unter 10° erreicht. Im Vergleich dazu wurden diese Eigenschaften bisher erst nach 4 bzw. 5 Sprühzyklen erzielt (vgl. Abbildung 8).

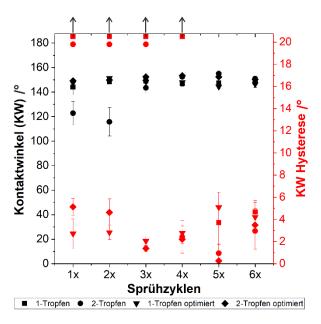


Abbildung 8: Vergleich Kontaktwinkel und Kontaktwinkelhysteresen von Schichten gesprüht mit provisorischem SetUp (-) und automatisiertem SetUp (optimiert). Exemplarische Darstellung eines 1-Tropfen und 2-Tropfen Systems mit einem Polymer zu Silika Verhältnis von 1 zu 2.

Fazit:

Das optimierte Spray-Coating Setup ermöglicht zuverlässig den Auftrag superhydrophober Beschichtungen mit hoher Homogenität in einem einzelnen Sprühvorgang. Zudem gewährleistet die Applikationsmethode ein mögliches Scale Up.

Die anschließende Infiltration der Schichten mit einem Lubricant (z.B. Silikonöl) zur Nachahmung der Kannenpflanze wurde im Jahr 2020 und 2021 getestet. Es konnte gezeigt werden, dass sich Flüssigkeits-infiltrierte Schichten nach Vorbild der Kannenpflanze mittels Spray-Coating einer tensid-stabilisierten Silikonöl-Emulsion in Wasser bzw. mittels Drop-Casting von reinem Silikonöl herstellen lassen (vgl. Abbildung 9).

Durch die Infiltration der Schichten mit Silikonöl entstehen rutschige Oberflächen mit Kontaktwinkeln zwischen 60 und 100° sowie Kontaktwinkelhysteresen unter 10° (vgl. Abbildung 7). Für das 1-Tropfen System generiert der 2-Schritt Prozess bereits ab 2 Sprühzyklen und für das 2-Tropfen System ab 4 Sprühzyklen eine rutschige Oberfläche nach dem Prinzip der Kannenpflanze.

Die Infiltration hat außerdem einen positiven Einfluss auf die Transmission der Schichten. Nach der Zugabe des Silikonöls erreichen die Schichten in allen Fällen Transmissionen bis zu 80 % (reines Glas ~90%).⁸ In der Praxis erscheinen solche Beschichtungen daher transparent.

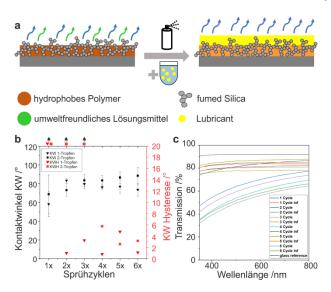


Abbildung 9: Infiltration der superhydrophoben, porösen Schichten mittels Spray-Coating von Silikonöl-Emulsionen oder reinem Silikonöl a) Schema des Infiltrationsprozesses. b) Kontaktwinkel und Kontaktwinkelhysterese der infiltrierten Schichten. c) Vergleich der Transmission von infiltrierten und nicht infiltrierten Schichten. Adaptiert aus Walter *et al.*8

Fazit:

Innerhalb des Projektverbundes BayBionik konnte ein nachhaltiger, skalierbarer Zwei-Schritt Prozess zur synthetischen Nachahmung der Kannenpflanze entwickelt werden, der vollständig auf wässrigen Dispersionen basiert und so die Verwendung schädlicher, organischer Lösungsmittel im Beschichtungsprozess minimiert.

4.1.2 Aufgabe 2 Abriebfestigkeit

Die hergestellten Beschichtungen zeigen sich weitestgehend stabil. Während der Experimente wurden unterschiedliche Verhältnisse von Bindemittel zu Strukturgeber getestet und die Schichten scheinen bis zu einem Verhältnis von 1:3 weitestgehend stabil gegenüber Klebebandtests. Bei Abriebversuchen in Zusammenarbeit mit der Firma Uvex wurde allerdings eine

niedrige Haftung der Schichten zum Substrat festgestellt, was zu Problemen in Anwendungen führen kann.

Zur Verbesserung der Haftung und Stabilität wurden im Jahr 2020 drei unterschiedliche Lösungsansätze entwickelt. Diese Ansätze wurden im Jahr 2021 weiter vorangetrieben und mittels Stabilitätstests untersucht.

Zum einen wurden kommerziell erhältliche UV-härtende Lackformulierungen in die Systeme eingearbeitet und der Einfluss auf die Hydrophobizität getestet. Eine Formulierung der Firma Alberdingk Boley (U9000) zeigte dabei die besten Ergebnisse mit hohen Kontaktwinkeln (>150°) und niedrigen Kontaktwinkelhysteresen (<10°). Die erhoffte Erhöhung der Stabilität konnte durch diesen Ansatz leider nicht erzielt werden.

Ebenfalls wurden CO₂-responsive Polymere getestet, welche in mit CO₂ versetztem Wasser löslich werden. Diese Systeme basieren auf in der Literatur bekannten Arbeiten¹⁰ und sollen in den im Projekt verfolgten Ansatz eingearbeitet werden. Somit können die Vorteile in der Schichtbildung eines auf organischem Lösungsmittel basierenden Lackes auf ein wasserbasiertes System übertragen werden. Durch eine verbesserte Schichtbildung soll eine höhere Stabilität und Haftung zum Substrat erreicht werden. Die Polymere wurden erfolgreich hergestellt. Außerdem war es möglich die synthetisierten Bausteine in Wasser zu lösen und durch Austausch des verwendeten Tensids in das Beschichtungssystem einzuarbeiten (vgl. Abbildung 10a).

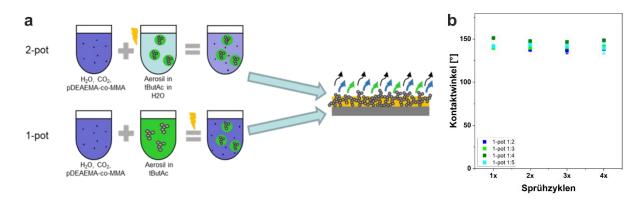


Abbildung 10: Herstellung von Beschichtungssystemen basierend auf CO₂-responsiven Polymeren sowie die resultierenden Kontaktwinkel der Beschichtungen.

Durch den Austausch des Bindemittels sowie die erhoffte verbesserte Schichtbildung konnten leider keine superhydrophoben Beschichtungen erzielt werden. Die Kontaktwinkel lagen für alle getesteten Mischungsverhältnisse von Bindemittel zu Strukturgeber sowie verschiedene Anzahlen an Sprühzyklen im Bereich zwischen 140 und 150° (vgl. Abbildung 10b). Allerdings wurde für alle untersuchten Schichten Pinning sowie hohe Kontaktwinkelhysteresen über 20° gemessen. Rutschige, infiltrierte Schichten nach dem Prinzip der Kannenpflanze konnten dennoch mittels dieses Konzeptes produziert werden und für Anwendungen getestet werden.

Den dritten Ansatz zur Stabilitätserhöhung stellt die Einarbeitung trocknender Öle wie Leinöl oder Tungöl dar. Durch die oxidative Polymerisation der trocknenden Öle sollen höhere Härten und eine bessere Anbindung an das Substrat durch Naturprodukte erzielt werden. Zudem bie-

tet der Einsatz natürlicher Öle den Vorteil der zusätzlichen Nachhaltigkeitserhöhung und Energieeinsparung. Die natürlichen Öle können ohne Vorbehandlung in das Beschichtungssystem eingearbeitet werden und bieten eine weitere Variante des 1-Tropfensystems zur Herstellung Lotusbasierter superhydrophober Schichten sowie rutschiger künstlicher Kannenpflanzen-oberflächen. Durch die Verwendung von natürlichen Primer-Schichten kann außerdem die Stabilität erhöht werden.

4.1.3 Aufgabe 3 Verschiedene Materialien

Die Schichten wurden hauptsächlich auf Glassubstraten getestet. Um eine breite Anwendbarkeit der Beschichtungstechnologie zu gewährleisten, dienten außerdem Materialien wie Polycarbonat, Textilien und Leder als potenzieller Untergrund (vgl. Abbildung 11). Alle nicht saugfähigen Materialien zeigen vielversprechende Ergebnisse und sprechen für eine breite Anwendbarkeit und Übertragbarkeit auf weitere Materialien wie beispielsweise Metalle. Auf diesen konnte das System problemlos aufgetragen und superhydrophobe sowie rutschige Schichten erzielt werden. Auf saugfähigen Materialien wie Mikrofaser oder feinem Leder konnte sich keine durchgängige bzw. versiegelnde Schicht ausbilden, da das System während der Beschichtung vom Material aufgenommen wurde. Anders zeigte sich das Textil "Schaft hell", zur Verfügung gestellt von unserem Kooperationspartner UVEX (vgl. Abbildung 11). Der hohe Kontaktwinkel vor dem ersten Beschichtungszyklus spricht für eine vorherige Versiegelung des Materials, sodass das wässrige Beschichtungssystem nicht in das Material eingesaugt werden konnte. Durch das 1-Tropfen-System wurde auch dieses Material superhydrophob und konnte demnach erfolgreich beschichtet werden.

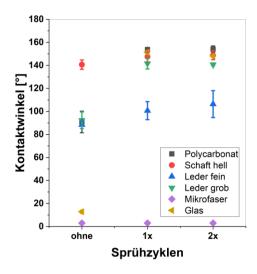


Abbildung 11: Test des Beschichtungssystems auf verschiedenen Materialien. Überprüfung der erfolgreichen Beschichtung durch Kontaktwinkelmessungen.

4.2 Arbeitspaket 2: Oberflächenchemie

Für dieses Arbeitspaket wurden Polymere hergestellt, die bestimmte funktionelle Gruppen aufweisen. Es sind grundsätzlich zwei Gruppen erforderlich: Eine Dopamingruppe und eine Gruppe, die die Hilfsflüssigkeit anbindet und so auf der Oberfläche hält. Die Catechol-Gruppe, die in Muschelhaftproteinen enthalten ist, soll an jeder Oberfläche anbinden. Währenddessen soll die zweite Gruppe dafür sorgen, dass die zur Abweisung benötigte Hilfsflüssigkeit an der Oberfläche hält.

Zur Herstellung des Polymers wurde zunächst ein Monomer synthetisiert, das aus Aktivester-Gruppen entsteht. Die Aktivester-Gruppen des Polymers lassen sich mit anderen Gruppen austauschen, die so die Funktionalität bestimmen. Dieser letzte Prozess wird als Polymer-Funktionalisierung bezeichnet. Zusätzlich erlaubt die Untersuchung von verschiedenen Konzentrationen die flexible Einstellung der Polymereigenschaften.

4.2.1 Polymersynthese

Das Monomer Pentafluorophenylacrylat PFPA wurde nach der Literatur aus den Edukten Pentafluorophenol, 2.6-Lutidin und Acryloylchloride hergestellt.¹¹ Darauf folgten einige Aufreinigungsschritte durch Waschen, Trocknen und Destillation. Um die erfolgreiche Synthese zu bestätigen, wurde das Monomer mittels Kernresonanz-Spektroskopie charakterisiert (vgl. Abbildung 12).

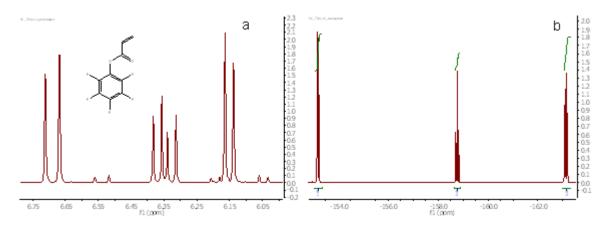


Abbildung 12: (a) ¹H-NMR, (b) ¹⁹F-NMR Ergebnisse des Monomers Pentafluorophenylacrylat PFPA.

Azobisisobutyronitril AIBN diente als Radikalstarter für die Lösungs-Polymerisation von PPFPA in Toluol. Nach der Reaktion wurde das Produkt ausgefällt und getrocknet sowie anschließend mittels NMR charakterisiert (vgl. Abbildung 13).

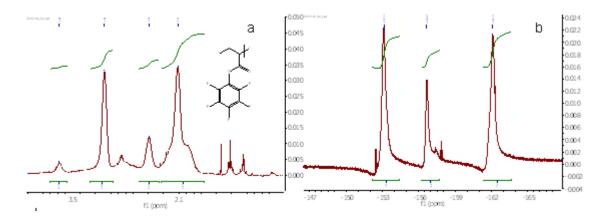


Abbildung 13: (a) ¹H-NMR, (b) ¹⁹F-NMR Ergebnisse des Polymers Poly(pentafluorophenylacrylat) PPFPA.

4.2.2 Polymerfunktionalisierung

Die Aktivester-Gruppe des obengenannten Polymers lässt sich mit anderen Gruppen wie beispielsweise Aminen austauschen. Für eine erfolgreiche Oberflächenanbindung wurden Catechol-Gruppen als Ankergruppen in das Polymer eingebaut. Das Aktivester-Polymer reagiert mit Dopamin und Triethylamin als Katalysator in Dimethylformamid. Um Hilfsflüssigkeiten in das Polymer schwellen zu lassen, fiel die Wahl auf eine Dodecylgruppe als funktionelle Gruppe. Auch hier wurde eine Reaktion des Aktivester-Polymers mit Triethylamin als Katalysator durchgeführt. Anstelle des Dopamins wurde Dodecylamin angebunden und Toluol diente als Lösungsmittel. Der Einbau beider Funktionalisierungen in dasselbe Polymer ist ebenfalls mit Hilfe der Aktivester-Chemie möglich und es kann eine verbesserte Oberflächenbindung mit der Anbindung der Hilfsflüssigkeit kombiniert werden. Die verschiedenen Polymere bzw. die erfolgreichen Einfach- und Zweifach-Funktionalisierungen wurden mit Hilfe von NMR und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) charakterisiert und sind exemplarisch für die Zweifach-Funktionalisierung mit Catechol- und Dodecylgruppen in Abbildung 14 dargestellt.

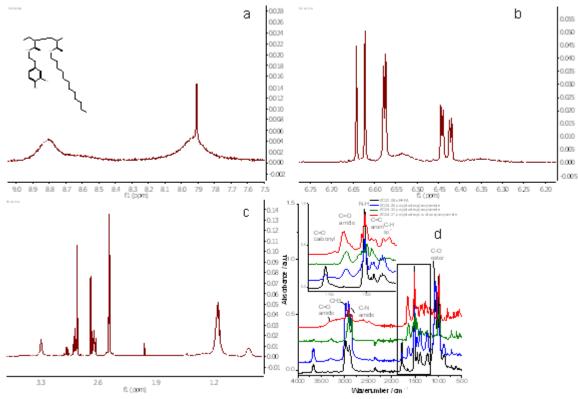


Abbildung 14: (a, b, c) ¹H-NMR, (d) Infrarotspektroskopie-(FTIR)-Ergebnisse des Polymers Poly(3,4-dihydroxyphenethyl-co-dodecylacrylamid).

Die Anbindung der Catechol-Ankergruppen an die Oberfläche wurde mittels eines Eintauchversuchs in die Polymerlösung (Poly(3,4-dihydroxyphenethylacrylamid)) bei Raumtemperatur ermöglicht. Die Bindung des Polymers wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert (vgl. Abbildung 15). Das Auftreten von Stickstoff-Gruppen auf der Oberfläche bestätigt die erfolgreiche Reaktion.

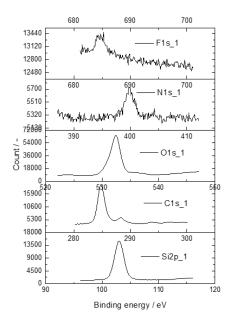


Abbildung 15: XPS Ergebnisse der Oberflächenmodifizierung mittels des Polymers Poly(3,4-dihydro-xyphenethylacrylamide).

Es besteht außerdem die Möglichkeit das Polymer zuerst auf den Oberflächen zu binden und anschließend die restlichen Aktivester-Gruppen zu funktionalisieren, um die Affinität zur gewählten Hilfsflüssigkeit flexibel direkt vor der Anwendung einzustellen. Hierfür wurde eine Glasoberfläche zunächst mittels Aminopropyltriethoxysilan modifiziert. Das Polymer kann daraufhin auf die Oberfläche binden und die restlichen Aktivester-Gruppen wurden anschließend durch Dodecylamin oder Monoaminopropyl-Polydimethylsiloxan (MAP-PDMS) ausgetauscht. Die Oberflächen wurden mittels Kontaktwinkel- und XPS-Messungen charakterisiert (vgl. Abbildung 16).

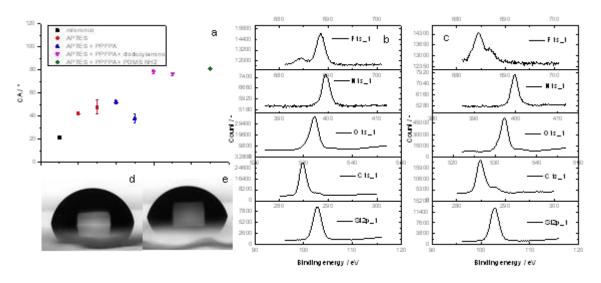


Abbildung 16: Ergebnisse der Oberflächenmodifizierung. (a) Kontaktwinkelmessungen, XPS-Resultate der Dodecyl- (b) und MAP-PDMS- (c) modifizierten Oberflächen und Kontaktwinkelbilder der Dodecyl- (d) und MAP-PDMS- (e) modifizierten Oberflächen.

4.2.3 Verwendung von Biopolymeren

Der Transfer auf nachwachsende polymere Systeme konnte aufgrund der Einschränkungen und Vorgaben der durch Sars-Covid-19 verursachten Pandemie in den Jahren 2020 und 2021 nicht zielführend vorangetrieben werden. Die Projektmitarbeiter einigten sich aufgrund der begrenzten Laborzeiten auf eine Fokussierung auf die Anwendungsversuche, die vorwiegend im Freien stattfinden können.

In zukünftigen Arbeiten bieten Biopolymere mit funktionalisierbaren Gruppen an der Polymerkette eine Möglichkeit die Nachhaltigkeit der Systeme zu erhöhen. Wichtig hierbei ist die potenzielle Einstellung der Wechselwirkungen mit Oberfläche und Hilfsflüssigkeit.

4.3 Arbeitspaket 3: Selbstfunktionalisierende Flüssigkeitsfilme

Die Bausteine aus Arbeitspaket 3 ermöglichen die Oberflächenmodifizierung durch Eintauchen bzw. durch Besprühen von Substraten. Hier werden die vielseitigen Adhäsions- und Funktionalisierungsmöglichkeiten, die die von der Muschel inspirierte Catechol-Chemie bietet, genutzt, um eine experimentell einfache, substratunabhängige Ein-Schritt-Beschichtungsmethode von selbstfunktionalisierenden Flüssigkeitsfilmen zu entwickeln. Es wird Dopamin mit kommerziell verfügbarem, aminofunktionalisiertem PDMS und Silikonöl kombiniert. Nach dem Trocknen formt die PDMS/Polydopamin-Beschichtung in einem einzigen Prozessschritt eine rutschige Oberfläche.¹²

4.3.1 Dopamin-Molekülsynthese

Zur Entwicklung eines Ein-Schritt-Prozesses wurde zunächst ein Mehrschrittprozess zur Beschichtung verwendet, um die einzelnen Prozessschritte getrennt und unabhängig voneinander untersuchen zu können. Abbildung 17 veranschaulicht schematisch den entwickelten Doppel-Bioinspirations-Ansatz zur Erzeugung von substratunabhängigen abweisenden Oberflächenbeschichtungen (inspiriert durch die Kannenpflanze) mittels chemischer Moleküle mit Dopa-Endgruppen (inspiriert durch Muschelproteine).

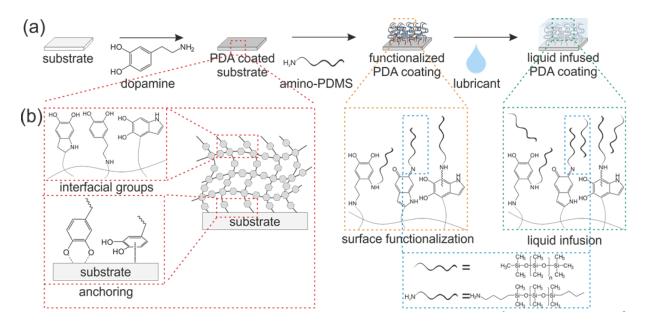


Abbildung 17: Doppel-Bioinspirationsstrategie zur Bildung abweisender Oberflächenbeschichtungen. (a) Schematische Darstellung der Herstellung über eine dreistufige muschelinspirierte PDA-Beschichtung. (b) Vereinfachte Darstellung der verschiedenen Reaktionswege der Catecholgruppe in der vernetzten PDA-Beschichtung: Verankerung am Substrat, Darstellung reaktiver Gruppen, Funktionalisierung über Schiff-Base-Reaktion oder Michael-Typ-Addition und Schmierstoffimprägnierung. Adaptiert aus Chiera et al.¹²

In diesem mehrstufigen Prozess wird zunächst ein Substrat mit einer Polydopamin (PDA)-Schicht beschichtet, wobei das Catechol gleichzeitig als vielseitiger Anker an das Substrat bindet und als Vernetzer der Beschichtung sowie als Quelle für reaktive funktionelle Gruppen an der Oberfläche der gebildeten Schicht dient (Abbildung 17 b, links). Anschließend werden die verbleibenden reaktiven Catechol-Gruppen mit MAP-PDMS funktionalisiert. In einem dritten Schritt wird durch Zugabe von Silikonöl als Lubricant auf die funktionalisierte PDA-Oberfläche ein "lubricant-infused surface" (LIS) gebildet, das aufgrund der hohen chemischen Affinität zwischen dem Silikonöl und den MAP-PDMS-Funktionalitäten auf PDA die Oberfläche benetzt (Abbildung 17 a und b).

Der direkte Einbau von funktionellen Gruppen in die PDA-Beschichtung ist aufgrund der geringen Löslichkeit von Dopamin in unpolaren Lösungsmitteln und der reduzierten Reaktivität in aprotischen Lösungsmitteln nur für methanol- und ethanollösliche Gruppen möglich.

Um einen geeigneten Ein-Schritt-Prozess zu entwickeln, wurden die verschiedenen Prozessschritte zunächst einzeln charakterisiert. Glassubstrate wurden für 24 h bei Raumtemperatur
in eine Lösung aus Dopamin-HCl und Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) getaucht und
die Bildung der PDA-Schicht durch eine Änderung des Kontaktwinkels überwacht (vgl. Abbildung 18 a). Zusätzlich wurde das System in MetOH als organisches Lösungsmittel überführt
und Triethylamin (TEA), 2,6-Lutidin und Piperidin als organische Basen zur Initiierung der Reaktion getestet (vgl. Abbildung 18 b). Hierbei wurde TEA als geeignete Wahl identifiziert. Als
nächstes wurde die PDA-Schicht für 10 Tage in eine Lösung von MAP-PDMS (20 mM) in THF
getaucht. Die PDA/MAP-PDMS-Beschichtung bildete sich als homogene Schicht mit einer nanoskaligen Rauheit aus (vgl. Abbildung 18 d). In einem letzten Schritt wurde die gebildete
Beschichtung mit Silikonöl infiltriert, um ein LIS-System zu bilden (vgl. Abbildung 18 c).

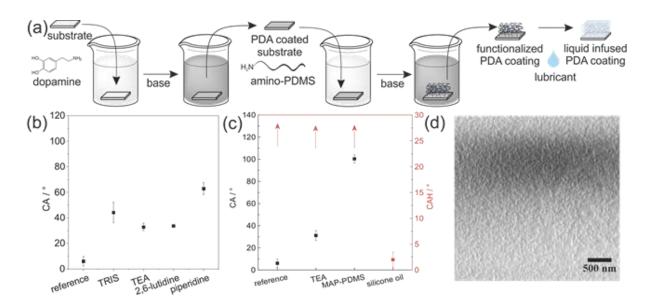


Abbildung 18: Polydopamin-basierte Bildung von flüssigkeitsinfiltrierten Beschichtungen. (a) Schematische Darstellung der dreistufigen Herstellung von LIS mittels muschelinspirierter PDA-Chemie. (b) Kontaktwinkel der PDA-beschichteten Substrate sowohl in wässrigen als auch in organischen Lösungsmitteln mit verschiedenen organischen Basen. (c) Kontaktwinkel- und Kontaktwinkelhysterese-Veränderung nach der Funktionalisierung von PDA mit MAP-PDMS und der Silikonöl-Infiltration. (d) Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme der beschichteten PDA-Oberfläche. Adaptiert aus Chiera et al. ¹²

4.3.2 Dopamin-Polymerfunktionalisierung

Die Polymerfunktionalisierung mit Dopamingruppen erfolgte nach der Syntheseroute aus AP2 und ist in Abbildung 14 dargestellt.

4.3.3 Direkte Funktionalisierung mittels Dopamingruppen

Für eine 1-Schritt-Funktionalisierung, die alle Prozessschritte kombiniert, besteht die Herausforderung in der Identifizierung einer geeigneten Lösungsmittelmischung, die alle beteiligten Spezies, d. h. das polare Dopamin und das unpolare MAP-PDMS als funktionelle Gruppe und das Silikonöl als Schmiermittel, löst. Hierfür wurde ein 1:1 v/v-Gemisch aus Methanol, das das Dopamin löst, und Tetrahydrofuran, das die Alkylsiloxan-Anteile löst, identifiziert. Dieses Gemisch reagiert in Lösung und kann anschließend per Sprüh- oder Tauchbeschichtung auf ein Substrat aufgetragen werden, um in einem einzigen Schritt eine substratunabhängige Beschichtung zu bilden (vgl. Abbildung 19).¹²

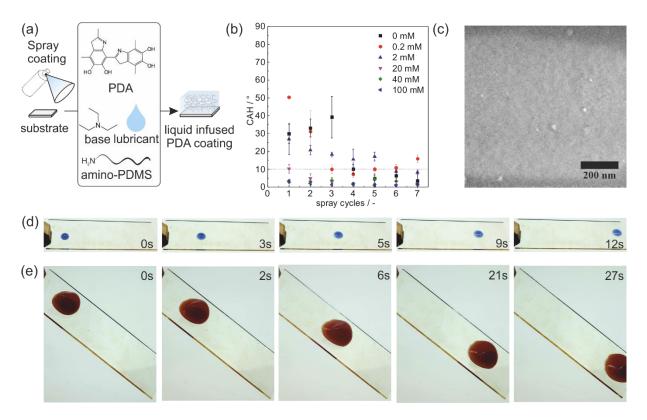


Abbildung 19: Muschelinspiriertes Ein-Schritt-Beschichtungs-Verfahren. (a) Schematische Darstellung des oberflächenunabhängigen Ein-Schritt-LIS-Herstellungsprozesses mit umgesetzten muschelinspirierten PDA-Dispersionen. (b) CAH-Messungen von unterschiedlichen Lubricantkonzentrationen (c) REM-Aufnahme der Oberfläche nach 7 Sprühzyklen und nach Entfernung des Silikonöls. (d) Zeitrafferaufnahmen eines gefärbten Wassertropfens, der an einem mit PDA beschichteten Glasobjektträger mit 100 mM Silikonöl und 7 Sprühzyklen bei einem Kippwinkel <5 ° heruntergleitet. (e) Zeitrafferaufnahmen des rückstandslosen Heruntergleiten von Ketchup auf derselben Probe. Reproduziert aus Chiera et al.¹²

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass mindestens zwei Sprühzyklen und 20 mM Silikonöl erforderlich sind, um eine Beschichtung mit einer Kontaktwinkelhysterese unter 10° zu bilden. Das Vorhandensein von nanoskaligen Oberflächenmerkmalen in REM-Bildern weist auf die erfolgreiche Bildung einer Oberflächenbeschichtung hin (vgl. Abbildung 19 c). Das bei einem Gleitwinkel von 5° spurenlose Abrutschen eines gefärbten Wassertropfens auf einem Glasobjektträger (7 Sprühzyklen mit 100mM Silikonöl), zeigt die effizienten flüssigkeitsabweisenden Eigenschaften der Beschichtung (vgl. Abbildung 19 d). Die gleiche Beschichtung war in der Lage Ketchup, als Beispiel für eine klebrige, nicht-newtonsche Flüssigkeit, abzustoßen. Die wasserabweisenden Eigenschaften der Beschichtung blieben auch erhalten, wenn die aufgetragene Dispersion bis zum 100-fachen verdünnt wurde.

4.4 Arbeitspaket 4: Verhinderung von Eisbildung

Die geplanten Versuche zur Eisadhäsion konnten aufgrund der durch Sars-Covid-19 verursachten Pandemie nicht stattfinden. Die Experimente sahen Reisen in geeignete kalte bayerische Gebiete (z.B. Zugspitze) vor, um die Schichten bei realen Bedingungen zu testen. Aufgrund der derzeitigen Kontakteinschränkungen waren solche Reisen nicht planbar bzw. durch-

führbar. Die ursprünglich geplanten Anwendungstests wurden durch Versuche zur Zementadhäsion in Kooperation mit der Firma Uvex Winter Holding GmbH & Co. KG ersetzt. Die Verschmutzung von Zement und die aufwendige Entfernung mit umweltschädlichen Reinigungsmitteln stellt ein großes Problem auf Baustellen dar. Die Nachfrage aus diesem Sektor ist groß und es wurde bisher noch keine zufriedenstellende Lösung gefunden (Aussage Uvex Winter Holding GmbH & Co. KG).

Innerhalb der Anwendungsversuche zur Zementadhäsion wurde die benötigte Kraft, um getrockneten Zement von verschiedenen Beschichtungen zu entfernen, gemessen. Zusätzlich wurden durch Uvex bereitgestellte Schuhsohlen beschichtet und die Abweisung von Zement getestet, indem die Sohlen gegeneinander geklopft wurden (vgl. Abbildung 20). Alle Versuche konnten vor Ort in den Laboren des Lehrstuhls durchgeführt werden.

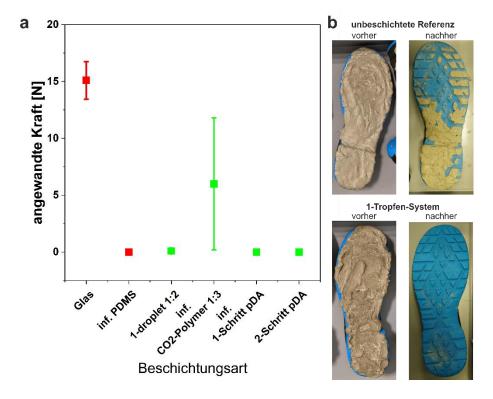


Abbildung 20: Anwendungsstudie Zementabweisung. (a) benötigte Kraft zur Entfernung von ausgetrocknetem Zement von verschiedenen Oberflächenbeschichtungen im Vergleich zu unbeschichteter Referenz. (b) Zementabweisung auf Schuhsohlen. Oben: unbeschichtete Referenz. Unten: 1-droplet System als exemplarisches Beispiel für beschichtete Sohle. Links: vor Abklopfen. Rechts: Nach Abklopfen, nach > 20 mal bei unbeschichteter Referenz und nach 2 mal bei beschichteter Sohle.

Alle beschichteten Proben zeigten eine sehr gute Abweisung von Zement. Im Vergleich zu einer unbeschichteten Glasprobe (~15 N) musste keine bzw. eine vernachlässigbare Kraft aufgewandt werden, um den Zement von der Oberfläche zu entfernen (vgl. Abbildung 20a). Der Test auf beschichteten Schuhsohlen bildet ein reales Szenario ab. Auch hier zeigten alle Beschichtungen große abweisende Wirkung. Der Zement fiel in jedem Fall nach höchstens 5 mal Abklopfen vollständig von der Schuhsohle ab. Im Vergleich dazu haftet auch noch nach 20 mal Abklopfen ein Großteil des Zements auf der unbeschichteten Referenz (vgl. Abbildung 20b).

4.5 Arbeitspaket 5: Verhinderung von Muscheladhäsion

Auch in Bezug auf die Untersuchungen zur Verhinderung von Muscheladhäsion mussten die geplanten Versuche abgewandelt werden. Eine Feldstudie in Gewässern mit Muschelbefall wie beispielsweise dem Brombachsee konnte aufgrund der Kontaktbeschränkungen nicht durchgeführt werden. Da exzessiver Algenbewuchs ebenfalls ein gravierendes Biofoulingproblem darstellt, wurde stattdessen eine Feldstudie im großen Weiher des Nürnberger Tiergartens durchgeführt (vgl. Abbildung 21, Links und Mitte). Hierfür war während der Durchführung keine externe Unterstützung notwendig und die Kontaktbeschränkungen konnten eingehalten werden.





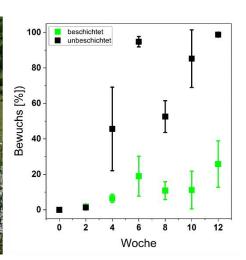


Abbildung 21: Feldstudie zur Untersuchung von Biofouling auf entwickelten Beschichtungen. Links und Mitte: Aufnahmen während des Aufbaus der Studie im großen Weiher des Tiergarten Nürnberg. Rechts: Exemplarische Analyse des Bewuchses über 12 Wochen. Vergleich von beschichteten und unbeschichteten Proben.

Die entwickelten Beschichtungen wurden in Panels zufällig verteilt angeordnet und für 12 Wochen an geeigneter Stelle im Weiher versenkt. Alle zwei Wochen wurden die Proben für kurze Zeit aus dem Wasser geholt und das Biofouling dokumentiert. Die Auswertung erfolgte mit ImageJ und ergab die Entwicklung des Bewuchses auf beschichteten Substraten im Vergleich zu einer unbeschichteten und einer kommerziellen Referenz.

Innerhalb der ersten 2 Wochen konnte noch kein klarer Trend festgestellt werden. Ab Woche 4 war ein deutlich geringerer Bewuchs auf den meisten beschichteten Proben zu sehen. Eine beispielhafte Analyse des zeitlichen Verlaufs ist in Abbildung 21 (rechts) zu sehen.

4.6 Arbeitspaket 6: Beschichtung gegen Schneckenbefall

Eine Untersuchung der Beschichtungen gegen Schneckenbefall konnte aufgrund der durch die von Sars-Covid-19 verursachten Pandemie bedingte reduzierte Auslastung der Labore sowie der Einschränkungen aufgrund der zweiten und dritten Infektionswelle nicht stattfinden. Dennoch kann aus makroskopischen Beobachtungen während einer Langzeitstudie im Bionicum in Nürnberg auf eine Abwehrwirkung der Beschichtungen gegen Schneckenbefall ge-

schlossen werden. Hier wurden über mehrere Monate ein unbeschichteter und ein beschichteter Kasten innerhalb eines Schneckenterrariums platziert. Innerhalb der Kästen lag dauerhaft Nahrung für die Schnecken, um diese anzulocken. Die Schnecken machten dabei einen gefühlten Unterschied, ob sie über die beschichteten oder unbeschichteten Wände kriechen mussten. Dennoch kann keine klare Tendenz ausgemacht werden. Eine genaue und reproduzierbare Analyse ist nötig, um die Vermutung zu bestätigen. Hierbei können Messungen der Haftkräfte und Färbungen der Proteine in der Schleimspur Aufschluss darüber geben, ob es den Schnecken dennoch erschwert wird an den Beschichtungen zu haften.

4.7 Aktualisierter Zeitplan

Tabelle 2: Aktualisierter Zeitplan zur Verteilung der Arbeiten um die gesetzten Meilensteine (M1-M7) zu erreichen.

Projektjahr			19		2020								
Quartal	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1
1): Arbeitspaket 1 Oberflächenstruktur		ı	ı	ı		ı		ı	ı	ı			
Aufgabe 1 Großflächige, homogene Beschichtung					M 1				M 1				
Aufgabe 2 Abriebfestigkeit										M 1			
Aufgabe 3 Verschiedene Materialien											M 1		
2): Arbeitspaket 2 Oberflächenchemie													
Aufgabe 1 Polymersynthese				M 2									
Aufgabe 2 Polymerfunktionalisierung				M 2									
Aufgabe 3 Verwendung von Biopolymeren										M 3			
3): Arbeitspaket 3 Selbstfunktionalisierende	Flüs	sigk	eits	filme)								
Aufgabe 1 Dopamin-Molekülsynthese								M 4					
Aufgabe 2 Dopamin-Polymerfunktionalisierung					M 4								
Aufgabe 3 Direkte Funktionalisierung mittels Dopamingruppen								M 4					
4): Arbeitspaket 4 Verhinderung von Eisbildu	ng												
Aufgabe 1 Beschichtung von Substraten													
Aufgabe 2 Test im Labor													
Aufgabe 3 Test unter realen Bedingungen													
5): Arbeitspaket 5 Verhinderung von Musche	ladh	äsio	n										

Aufgabe 1 Beschichtung von Substraten												M 6
Aufgabe 2 Test unter realen Bedingungen												M 6
Aufgabe 3 Evaluierung der Feldstudie												M 6
6): Arbeitspaket 6 Beschichtung gegen Schneckenbefall												
Aufgabe 1 Makroskopische Untersuchung												
Aufgabe 2 Mikroskopische Untersuchung												
Aufgabe 3 Haftkraftmessung												

Die durch SARS-Covid-19 bedingten Einschränkungen sorgten für starke Verzögerungen im Projekt (vgl. Kapitel 7). Die synthetischen Schichten aus Arbeitspaket 1-3, die nach ursprünglichem Zeitplan bereits 2020 abgeschlossen sein sollten, konnten erst bis Mitte 2021 optimiert werden. Die Optimierung der mechanischen Eigenschaften benötigte ebenfalls noch weitere Monate. Die eigentlichen Anwendungen (Arbeitspakete 4-6) konnten erst im Herbst 2021 angegangen werden. Insbesondere die Verhinderung von Eisadhäsion und Akkumulation auf Gebäuden und Infrastruktur, die eine besondere Stärke der Beschichtungen aufzeigen soll, konnte pandemiebedingt nicht gestartet werden. Stattdessen wurde auf eine Studie zur Zementadhäsion zurückgegriffen. Tests von Muscheladhäsion im Brombachsee, geplant für Frühjahr 2021, waren durch die Einschränkungen im Labor und Kontakteinschränkungen nicht planbar. Die Feldstudie fand stattdessen im Tiergarten Nürnberg anhand durch Algen bedingtes Biofouling statt. Auf die Untersuchung zur Verhinderung von Schneckenbefall musste komplett verzichtet werden, da die reduzierte Laborzeit sowie die zweite bzw. dritte Infektionswelle eine Durchführung verhinderte.

5 Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts

Fachvorträge:

10/2019 Vortrag Teresa Walter, Fachtagung BayBionik, BionicumTiergarten Nürnberg. "Selbstreinigende Oberflächen inspiriert durch die Kannenpflanze"

11/2019 Vortrag Teresa Walter, Lehrstuhlseminar LFG, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. "Self-cleaning repellent surface coatings – for environmental and consumer protection"

11/2019 Vortrag Nicolas Vogel, Kyushu Colloid Symposium, Naha, Japan. "Bioinspired design: Emergent functional materials from colloidal self-assembly"

03/2020 Kurzpräsentation und Poster Salvatore Chiera, ProcessNet 2020, Jahrestreffen der Fachgruppen Lebensmittelverfahrenstechnik, Mischvorgänge, Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse, Online. "Facile Fabrication Method for Liquid-Infused Coatings"

10/2020 Vortrag Nicolas Vogel, Nature Inspires Creativity Engineers – 5th International Bioinspiration Conference, Nizza, Frankreich. Online "Functional nanostructures from colloidal templating"

02/2021 Vortrag Teresa Walter, Lehrstuhlseminar LFG, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. "Bio-inspired repellent surface coatings – for environmental and consumer protection"

03/2021 Kurzpräsentation und Poster Teresa Walter, ProcessNet 2021, Jahrestreffen der Fachgruppen Lebensmittelverfahrenstechnik, Mischvorgänge, Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse, Online. "Umweltfreundliche, wasserbasierte One-Pot Beschichtungsmethode zur Herstellung von superhydrophoben Oberflächen"

03/2021 Kurzpräsentation und Poster Salvatore Chiera, ProcessNet 2021, Jahrestreffen der Fachgruppen Lebensmittelverfahrenstechnik, Mischvorgänge, Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse, Online. "Herstellung von flüssigkeitsimprägnierten Oberflächen mittels Kontrolle über die Oberflächenmodifizierung"

07/2021 Vortrag Nicolas Vogel, Eröffnung Sonderausstellung BayBionik, Bionicum Tiergarten Nürnberg. "Bionik aus der Vogelperspektive"

11/2021 Vortrag Nicolas Vogel, Bionik Vortragsreihe, Cauchy-Forum Planetarium Nürnberg. "Auf Rutschpartie mit der Kannenpflanze"

11/2021 Vortrag Teresa Walter, 1st PhD Student Symposium on Materials for Energy, Environment and Health, AUGM – BAYLAT (Kooperation Bayern – Lateinamerika), Online. "Self-cleaning and repellent surface coatings for environmental and consumer protection"

Öffentlichkeitsarbeit:

10/2019 Vortrag Teresa Walter und Salvatore Chiera "Lange Nacht der Wissenschaften" Erlangen-Fürth-Nürnberg. "Auf Rutschpartie mit der Kannenpflanze"

12/2019 Pressetermin Nicolas Vogel zu BayBionik mit Nürnberger Zeitung

12/2019 Infostand Teresa Walter und Salvatore Chiera BayBionik Kick-off, Bionicum, Tiergarten Nürnberg

03/2021 Vortrag Teresa Walter und Salvatore Chiera im Pecha-Kucha Format, Ideenforum Bionicum, Online, Tiergarten Nürnberg. "Auf Rutschpartie mit der Kannenpflanze"

04/2021 Vortrag Teresa Walter im Pecha-Kucha Format, Girls-Day, Bionicum, Online, Tiergarten Nürnberg. "Auf Rutschpartie mit der Kannenpflanze"

Wissenschaftliche Publikationen:

Chiera, S.; Bittner, C.; Vogel, N. Substrate-Independent Design of Liquid-Infused Slippery Surfaces via Mussel-Inspired Chemistry. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8* (12), 2100156

Walter, T.; Hein, T.; Weichselgartner, M.; Wommer, K.; Aust, M.; Vogel, N. Water-Based One and Two-Step Fabrication of Repellent Superhydrophobic and Slippery Coatings at Ambient Conditions. Green Chemistry **2022**, *under revision*

Zeitschriften-Cover:



Substrate-Independent Design of Liquid-Infused Slippery Surfaces via Mussel-Inspired Chemistry. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**

6 Zusammenfassung

Das Projekt beschäftigt sich mit der Verhinderung von Oberflächenkontaminationen durch die Entwicklung von selbstreinigenden Beschichtungen. Die unkontrollierte Benetzung und Kontamination von Oberflächen haben weitreichende negative Folgen für eine Vielzahl von Anwendungen. Die Kontamination von Oberflächen mit pathogenen Bakterien ist eine große Gefahr im Gesundheitswesen. Eisbildung an Gebäuden und Infrastruktur kann zur Sicherheitsgefahr werden. Autonome Kamerasysteme zur Überwachung von Infrastruktur oder geschützten Gebieten verlieren durch Linsenbeschlag ihre Funktionsfähigkeit. Biologisches Fouling, insbesondere durch Muschelbewuchs setzt Staustufen und Wehren in bayerischen Gewässern zu und verhindert so effektives Wassermanagement.

Die Entwicklung von selbstreinigenden, nicht-foulenden Oberflächen ist durch die Vielzahl an Anwendungsgebieten ein stark beforschtes Themengebiet. Vor wenigen Jahren wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Aizenberg unter Mitarbeit von Prof. Vogel an der Harvard Universität (USA) eine alternative Strategie für selbstreinigende Oberflächen entwickelt, die die Probleme der Lotus-Oberflächen umgeht und auch in anspruchsvollen Foulingszenarios wirkungsvolle Abweisungseigenschaften zeigt. Diese Oberflächen beruhen auf dem Vorbild der Kannenpflanze und verhindern Anhaftung und Kontamination durch das gezielte Einschließen einer Hilfsflüssigkeit auf der Oberfläche. Die abweisende Wirkung basiert ähnlich wie der Aquaplaningeffekt auf den rutschigen Eigenschaften dieses Flüssigkeitsfilms.

Trotz intensiver Forschung verhindern einige Aspekte die weitverbreitete Nutzung solcher flüssigkeitsinfiltrierten Oberflächen. Zum einen Bedarf es skalierbarer und einfacher Methoden zur Beschichtung existierender Oberflächen, zum anderen muss eine lange Haltbarkeit oder einfache Erneuerung der abweisenden Beschichtung bei Verlust der Hilfsflüssigkeit gewährleistet werden. Das Projekt hat Lösungswege für diese Herausforderungen aufgezeigt und bietet so die Möglichkeit, durch die anwendungsbezogene und nachhaltige Entwicklung neuer Materialien den Umweltschutz in Bayern langfristig zu stärken.

Im Laufe des Projektes ist es gelungen die ersten drei Arbeitspakete, die sich mit Oberflächenstrukturierung, Oberflächenchemie und selbstfunktionalisierenden Flüssigkeitsfilmen beschäftigen, weit voranzubringen. Es können poröse, superhydrophobe Beschichtungen in einem nachhaltigen, wasserbasierten Ein-Schritt-Prozess erzeugt werden. Die Herstellung wurde mit einem automatisierten Spray-Coating-Prozess optimiert, um ein Scale Up auf größere Substrate zu ermöglichen. Außerdem wurde angestrebt die Beschichtungen noch nachhaltiger zu machen sowie an der Stabilität und Haftung der Schichten gearbeitet. Zudem ist es gelungen funktionalisierbare Polymere zu synthetisieren und diese im Anschluss zur Oberflächenanbindung und Erhöhung der chemischen Affinität der Hilfsflüssigkeit gezielt zu modifizieren. Es wurde außerdem eine Syntheseroute entwickelt, um chemische Moleküle mit Dopa-Endgruppen herzustellen und diese im Anschluss in die bereits synthetisierten Polymersysteme zu integrieren. Zusätzlich ist es gelungen eine 1-Schritt-Funktionalisierung von Substraten durch gelöste Dopamin-funktionalisierte Oberflächenmodifikatoren zu entwickeln.

Die entwickelten Beschichtungen wurden ausgiebig in zwei Anwendungsszenarien untersucht. Sowohl zur Verhinderung von Zementanhaftung und der Ermöglichung einer einfacheren und

umweltfreundlicheren Reinigung von betroffenem Equipment als auch als wirkungsvolle Lösung gegen Biofouling zeigten sich die Beschichtungen vielversprechend.

7 Auswirkungen der durch Sars-Covid-19 verursachten Pandemie 2020/2021

Aufgrund der durch Sars-Covid-19 verursachten Pandemie im Jahr 2020 und 2021 kam es in dem Projekt zu einer erheblichen Zeitverzögerung. Die verschiedenen Aufgaben in den einzelnen Arbeitspaketen konnten demnach nicht wie geplant durchgeführt werden.

Ab Anfang März 2020 kam es zu einer Schließung aller Labore und einer Verlagerung der Arbeiten ins Homeoffice, wodurch bis Anfang Mai 2020 keine Versuche durchgeführt werden konnten. In den Monaten Mai bis Juni durften die Labore wieder zum Teil besetzt werden. In diesem Zeitraum war eine Arbeitskapazität von 30% möglich. Nach der Entwicklung eines Hygienekonzeptes war es ab Juli 2020 möglich die Labore wieder zu 50% auszulasten. Seit diesem Zeitpunkt und andauernd ist eine Arbeitskapazität von nur 50% Laborarbeit möglich. Insgesamt ergab sich ein Arbeitszeitverlust durch die eingeschränkte Laborbenutzung von etwa 12 Monaten. Zusätzlich brachten die zweite und dritte Infektionswelle im Winter 2020/2021 bzw. Herbst/Winter 2021 ausgeweitete Kontaktbeschränkungen mit sich, wodurch die Durchführung der Anwendungsstudien stark eingeschränkt wurde. Die Projektziele konnten trotz der stark erschwerenden Umstände dennoch größtenteils erreicht werden.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AIBN	Azobisisobutyronitril
AFM	Rasterkraftmikroskop
AP	Arbeitspaket
APTES	Aminopropyltriethoxysilan
FAU	Friedrich-Alexander-Universität Erlangen- Nürnberg
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektro- skopie
IR	Infrarotspektroskopie
LFG	Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächen- verfahrenstechnik
LIS	Lubricant-Infused Surface
M1-7	Meilenstein 1-7
MAP-PDMS	Monoaminopropyl-Polydimethylsiloxan
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
MPS	3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
¹ H-NMR	Proton-Kernspinresonanzspektroskopie
¹⁹ F-NMR	Fluor-Kernspinresonanzspektroskopie
ODTMS	Octadecyltrimethoxysilan
PALDA	N-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl]-dode- canamid
PBMA	Polybutylmethacrylat
PDA	Polydopamin
PDMS	Polydimethylsiloxan
PFPA	Pentafluorophenylacrylat
PPACA	Propanphosphonsäureanhydrid
PPFPA	Poly(pentafluorophenylacrylat)
PLMA	Polylaurylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEA	Triethylamin
TRIS	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Literaturverzeichnis

- (1) Ensikat, H. J.; Ditsche-Kuru, P.; Neinhuis, C.; Barthlott, W.; Editors, G.; Barthlott, W.; Koch, K. Superhydrophobicity in Perfection: The Outstanding Properties of the Lotus Leaf. *Beilstein J. Nanotechnol* **2011**, *2*, 152–161.
- (2) Thornham, D. G.; Smith, J. M.; Ulmar Grafe, T.; Federle, W. Setting the Trap: Cleaning Behaviour of Camponotus Schmitzi Ants Increases Long-Term Capture Efficiency of Their Pitcher Plant Host, Nepenthes Bicalcarata. *Funct. Ecol.* **2012**, *26* (1), 11–19.
- (3) Wong, T.-S.; Kang, S. H.; Tang, S. K. Y.; Smythe, E. J.; Hatton, B. D.; Grinthal, A.; Aizenberg, J. Bioinspired Self-Repairing Slippery Surfaces with Pressure-Stable Omniphobicity. *Nature* **2011**, *477*, 443–447.
- (4) Vogel, N.; Belisle, R. A.; Hatton, B.; Wong, T.-S.; Aizenberg, J. Transparency and Damage Tolerance of Patternable Omniphobic Lubricated Surfaces Based on Inverse Colloidal Monolayers. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2176.
- (5) Sunny, S.; Cheng, G.; Daniel, D.; Lo, P.; Ochoa, S.; Howell, C.; Vogel, N.; Majid, A.; Aizenberg, J. Transparent Antifouling Material for Improved Operative Field Visibility in Endoscopy. *PNAS* **2016**, *113*, 11676.
- (6) Amini, S.; Kolle, S.; Petrone, L.; Ahanotu, O.; Sunny, S.; Sutanto, C. N.; Hoon, S.; Cohen, L.; Weaver, J. C.; Aizenberg, J.; et al. Preventing Mussel Adhesion Using Lubricant-Infused Materials. *Science*. **2017**, *357* (6352), 668–673.
- (7) Kim, P.; Wong, T.-S.; Alvarenga, J.; Kreder, M. J.; Adorno-Martinez, W. E.; Aizenberg, J. Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance. *ACS Nano* **2012**, *6* (8), 6569–6577.
- (8) Walter, T.; Hein, T.; Weichselgartner, M.; Wommer, K.; Aust, M.; Vogel, N. Water-Based One and Two-Step Fabrication of Repellent Superhydrophobic and Slippery Coatings at Ambient Conditions. *Green Chem.* **2022**, *in submiss*.
- (9) Landfester, K. Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (25), 4488–4507.
- (10) Ho, J.; Mudraboyina, B.; Spence-Elder, C.; Resendes, R.; Cunningham, M. F.; Jessop, P. G. Water-Borne Coatings That Share the Mechanism of Action of Oil-Based Coatings. *Green Chem.* **2018**, *20* (8), 1899–1905.
- (11) Eberhardt, M.; Mruk, R.; Zentel, R.; Théato, P. Synthesis of Pentafluorophenyl(Meth)Acrylate Polymers: New Precursor Polymers for the Synthesis of Multifunctional Materials. *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 1569–1575.
- (12) Chiera, S.; Bittner, C.; Vogel, N. Substrate-Independent Design of Liquid-Infused Slippery Surfaces via Mussel-Inspired Chemistry. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8* (12), 2100156.