

Hydrophobisierung von Oberflächen durch Replikation einer biologischen Mikrostruktur

Michael Bennemann^{1,2}, Phil Martens², Moses-Gereon Wullweber², Tobias Seidl²

1 Hochschule Ruhr West, HRW-Fablab

2 Westfälische Hochschule, Westfälisches Institut für Bionik, Campus Bocholt

Zusammenfassung

Mikrostrukturen auf Oberflächen bestimmen häufig deren physikalische Eigenschaften. Die üblichen Methoden zur Herstellung von mikrostrukturierten Oberflächen wie Fotolithografie sind aber teuer und aufwändig. Daher wird schon lange die schnelle und günstige Methode der Abformung genutzt, um Gegenstände mit Mikrostrukturen herzustellen [1,2]. Zur Nutzung als Positiv für die Abformung können Oberflächen zum Beispiel mit Fotolithografie hergestellt werden, oder es können mikrostrukturierte Objekte aus der Natur verwendet werden. Mittels Fotolithografie können aber keine gewölbten Oberflächen mit Mikrostrukturen versehen werden und mikrostrukturierte Oberflächen aus der Natur sind meist eher klein. In dieser Arbeit wurde daher nach sehr kleinen mikrostrukturierten Objekten gesucht, die nebeneinander auf eine (auch gewölbte) Oberfläche aufgebracht werden können, um diese anschließend abzuformen. Die besten Resultate ergaben mit Bärlappsporen beschichtete Oberflächen als Positive. Replikate dieser Oberflächen zeigen einen um 30° höheren Kontaktwinkel als das unstrukturierte Material.

Summary

Microstructures on surfaces often determine their physical properties. However, the usual methods such as photolithography for producing microstructured surfaces are expensive and time-consuming. Therefore, the fast and inexpensive method of moulding has long been used to produce objects with microstructures [1,2]. For use as a positive for the moulding, surfaces can be produced with photolithography, for example, or microstructured objects from nature can be used. However, curved surfaces with microstructures cannot be produced by photolithography and microstructured surfaces from nature are usually rather small. In this

work, we therefore looked for very small microstructured objects that could be applied next to each other on a (also curved) surface in order to mould them afterwards. The best results were achieved with surfaces coated with lycopod spores as positives. Replicas of these surfaces show a 30° higher contact angle than the unstructured material.

Material und Methoden

Unter anderem wurden die Mikrostrukturen verschiedener Blütenpollen, Radiolarien, Diatomeen und Bärlappsporen auf ihre Eignung untersucht. Zur Befestigung der Proben zur späteren Abformung wurden diese auf ein doppelseitiges Klebeband gestreut, welches auf den flachen Boden eines Urinbeckers befestigt wurde. Von den Proben wurde eine etwa 0,3 mm dicke Schicht auf das Doppelklebeband aufgebracht. Die Proben wurden mit einer flachen Metalloberfläche auf das Doppelklebeband angepresst. Es wurde 5 Minuten gewartet, um den Proben Zeit zu geben an dem Doppelklebeband zu haften. Darauf wurden die nicht am Klebeband fixierten Proben abgeschüttet.

Zur Abformung wurde das Silikon sowie der Vernetzer (MM720FG, 2K Additionsvernetzendes Silikon, ACC Silicones Ltd, Amber House, Showground Road, Bridgwater, Somerset, UK; temperaturstabil bis 200°C) im Mischverhältnis 10:1 nach Masse abgewogen und in einem Urinbecher mit ebenem Boden vermischt. Hierzu wurde ein Mundspatel verwendet, welcher an einem Ende gerade abgeschnitten wurde. Die Komponenten wurden so lange vermengt, bis keine Schlieren mehr sichtbar waren. Der Becher wurde mehrfach mit dem Boden auf einen Tisch gestoßen, um die gebildeten Bläschen an die Oberfläche zu befördern. Diese wurden mit einem Zahnstocher zum Platzen gebracht. Die vermischten Silikonkomponenten wurden in den Becher mit der fixierten Probe gegeben. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Silikon nicht direkt auf das Versuchsobjekt gefüllt wurde, sondern in einen Bereich daneben. Es wurde so lange Silikon in den Becher gefüllt, bis das Versuchsobjekt vollständig mit Silikon bedeckt war. Es wurde mindestens 24 Stunden gewartet, bis das Silikonnegativ entformt wurde. Hierzu wurde es vorsichtig mit einer Pinzette an einer Seite gefasst und vom Boden des Bechers gezogen.[3]

Die Negative wurden mit PLA, TPU, Carnaubawachs (härtestes pflanzliches Wachs), Laminatwachs und Heißkleber ausgegossen. PLA & TPU wurden mit Hilfe eines 3D-Druck-Stiftes geschmolzen und in die Negative appliziert. Das PLA wurde bei 171°C verarbeitet und das TPU bei 160 °C. Das Carnaubawachs sowie das Laminatwachs wurden in einem Wasserbad 15

Minuten erhitzt und auf die entsprechenden Negative gegossen. Der Heißkleber (Pattex, Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf; Ethylen-Vinylacetat-Copolymer-Basis) wurde in einer Heißklebepistole verarbeitet und in die Negative appliziert. Es wurde 10 Minuten gewartet bevor der Heißkleber aus der Form genommen wurde. Bei der Abformung der Bärlappsporen verblieben Sporen im Negativ, die durch das Ausgießen mit Heißkleber entfernt wurden. Um alle Sporen aus den Negativen zu entfernen, wurden diese 10-mal mit Heißkleber ausgegossen und diese Positive verworfen. Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit der 11. Replik durchgeführt.

Zur quantitativen Bestimmung des hydrophoben Verhaltens wurden Kontaktwinkel mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA15 (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt) gemessen. Für die Messungen wurden 10 μ l destilliertes Wasser aufgebracht und automatisiert mit Hilfe der Software SCA20 (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt) ausgewertet. Pro Wassertropfen wurden zwei Messungen (links, rechts) durchgeführt. Pro Probe wurden 10 Messungen durchgeführt.

Ergebnisse

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Bärlappsporen brachten deren typische Mikrostruktur zu Tage (Abb. 1).

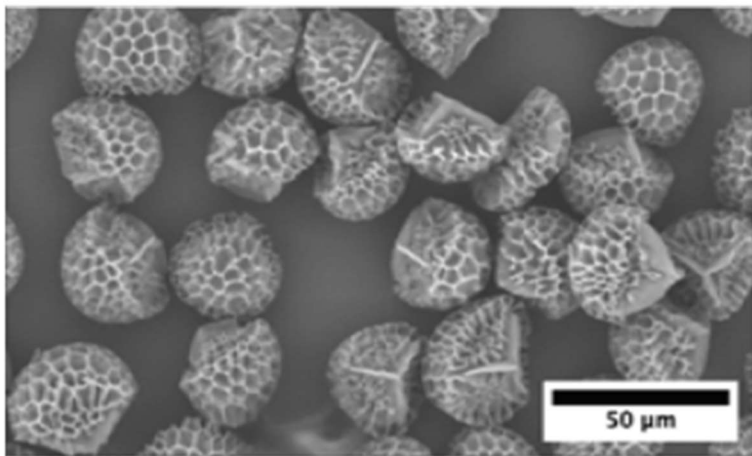


Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Bärlappsporen.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des Bärlappsporenreplikats aus Heißkleber zeigte, dass die typische Struktur der Bärlappsporen zum Teil auf das Replikat übertragen werden konnte (Abb. 2).

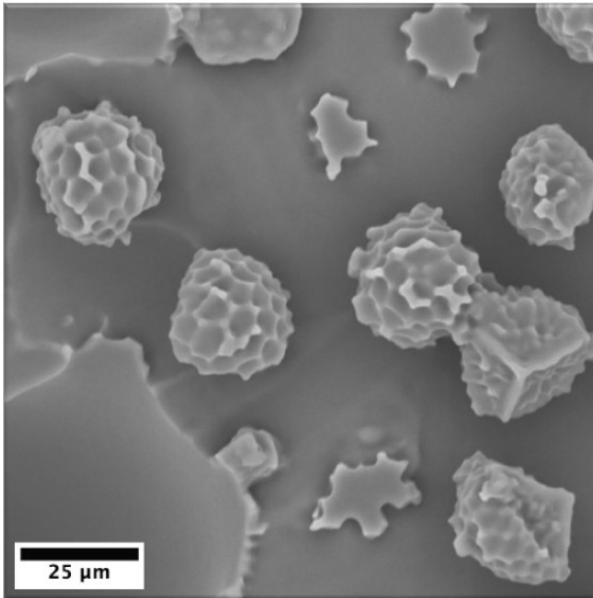


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Bärlappsporenreplikats.

Die Kontaktwinkeluntersuchung des Bärlappsporenreplikats ergab einen um 30° höheren Kontaktwinkel als die unstrukturierte Probe. Ein Replikat eines Schleifpapiers mit Mikrostrukturen in ähnlicher Größenordnung wie die Bärlappsporenmikrostrukturen zeigte einen um 17° höheren Kontaktwinkel (Abb. 3). Die Bärlappsporenreplik zeigte einen mittleren Kontaktwinkel von $129,9 \pm 7,7^\circ$. Die Abformung des Schleifpapiers einen Kontaktwinkel von $117,3 \pm 4,8^\circ$ und die Abformung vom glatten Silikon einen Winkel von $100,4 \pm 4,2^\circ$ (siehe Tabelle 1).

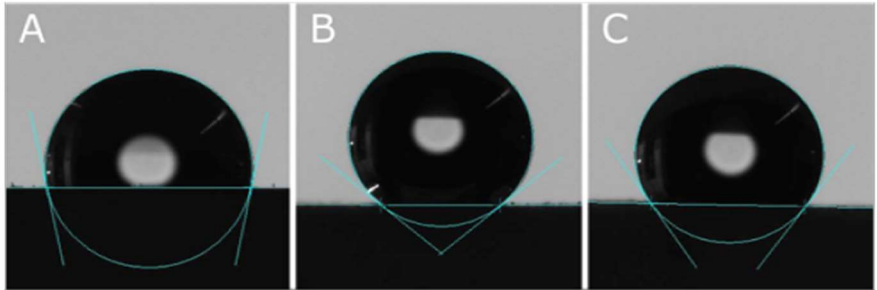


Abb. 3: Kontaktwinkelmessung von der glatten Referenzoberfläche (A), vom Bärblappsporenreplikat (B) sowie einem durch die gleiche Methode hergestelltem Replikat von Schleifpapier der Körnung P500 (C).

Tabelle 1: Kontaktwinkelmessungen einer glatten Probe (Referenz), einer Bärblappsporenreplik und einer Schleifpapierreplik. CA=Kontaktwinkel (contact angle).

Nummer Kontaktwinkel links und rechts	Referenz		Bärblappsporen		Schleifpapier	
	CA left [°]	CA right [°]	CA left [°]	CA right [°]	CA left [°]	CA right [°]
1	105,6	105,8	128,1	128,5	119,4	119,5
2	103,2	102,5	125,2	124,6	122,5	122,4
3	92,0	91,8	129,6	129,7	109,4	108,7
4	101,1	101,6	140,6	140,4	114,2	113,9
5	94,7	94,4	126,2	126,1	126,8	127,0
6	102,3	101,9	121,0	121,3	113,6	112,2
7	97,4	97,9	120,0	120,0	118,5	118,9
8	105,0	104,2	125,5	125,9	115,7	116,0
9	103,4	103,1	141,8	141,8	117,5	116,4
10	98,9	100,4	140,6	140,4	116,8	116,6
Mittelwert	100,4		129,9		117,3	
Standardabweichung	4,2		7,7		4,8	

Diskussion

Die Kontaktwinkel der Bärblappsporenreplik und der Schleifpapierreplik sind deutlich höher als die der glatten Referenz. Dies lässt darauf schließen, dass die reine Mikrostruktur der Oberfläche die Hydrophobien dieser Proben erhöht. Die hierarchische Mikrostruktur der Bärblappsporen sorgt für einen noch höheren Kontaktwinkel als die Mikrostruktur des Schleifpapiers.

Zusammenfassung

Mit der vorgestellten Methode ist es kostengünstig möglich mikrostrukturierte Repliken von großflächigen und gewölbten Oberflächen zu erstellen. Unter allen untersuchten mikrostrukturierten Proben und unter allen Materialien zum Ausfüllen der Negative waren Bärlappsporen und Heißkleber am vielversprechendsten. Die Qualität der Abformung kann vermutlich noch verbessert und damit vielleicht auch ein noch höherer Kontaktwinkel erreicht werden. Mit anderen Thermoplasten mit wachsähnlichen Eigenschaften wie Polyethylen und Polypropylen können vielleicht superhydrophobe Oberflächen hergestellt werden.

Literatur

- [1] Koch K, Schulte AJ, Fischer A, Gorb SN, Barthlott W. A fast, precise and low-cost replication technique for nano- and high-aspect-ratio structures of biological and artificial surfaces. *Bioinspir Biomim*. 2008 Dec;3(4):046002. doi: 10.1088/1748-3182/3/4/046002. Epub 2008 Sep 8. PMID: 18779630.
- [2] C. Kumar et al. „Replicating the complexity of natural surfaces: technique validation and applications for biomimetics, ecology and evolution “. The Royal Society (2018).
- [3] A. Folkenstal. „Wie aus einem Guss - Das Buch zum leichten Einstieg in Silikon und Kunstgießharz “. Folkenstal GmbH (2016).



Dr. Michael Bennemann

Hochschule Ruhr West, HRW-Fablab & Universität des Saarlandes, Experimentalphysik - Quanten-Photonik

webmaster@michael-bennemann.de

2003 - 2009

Studium der Biologie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

2009 - 2014

Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand am Institut für Biologie II, Abteilung Zelluläre Neurobionik, RWTH Aachen University.

2014 - 2022

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Westfälischen Institut für Bionik, Westfälische Hochschule Bocholt

2016 - 2019

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Interreg Projekt „Bionik in KMU“ am Westfälischen Institut für Bionik, Westfälische Hochschule Bocholt.

2020 - 2022

Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Lehrkraft für besondere Aufgaben im NRW-Landesprogramm „Karrierewege FH-Professur“ zu 50% an der Westfälischen Hochschule in Bocholt und zu 50% bei der Haake Technik GmbH in Vreden.

aktuell

Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität des Saarlandes im Projekt „Quantum Technology FabLabs - Make, Learn, Share - offene Bildungs- und Kollaborationsumgebungen für Unternehmen, Forscher:Innen und den wissenschaftlichen Nachwuchs“ tätig an der Hochschule Ruhr West in Bottrop am HRW-Fablab.