



# Report 2016

Das Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien  
Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies



REPORT

2016

FIT

FREIBURGER ZENTRUM FÜR  
INTERAKTIVE WERKSTOFFE UND  
BIOINSPIRIERTE TECHNOLOGIEN



**FIT**  
**FREIBURGER ZENTRUM FÜR INTERAKTIVE WERKSTOFFE**  
**UND BIOINSPIRIERTE TECHNOLOGIEN**  
**FREIBURG CENTER FOR INTERACTIVE MATERIALS AND**  
**BIOINSPIRED TECHNOLOGIES**

Georges-Köhler-Allee 105

79110 Freiburg

Germany

T: (+49) 761 203 67879

F: (+49) 761 203 4709

E: [mail@fit.uni-freiburg.de](mailto:mail@fit.uni-freiburg.de)

I: <http://www.fit.uni-freiburg.de>

Sekretariat: Jessica Hielscher

Geschäftsführender Direktor: Prof. Dr. Rolf Mülhaupt

Verwaltungsleiterin: Dr. Stefanie Meisen

Wissenschaftliche Koordinatorin: Dr. Olga Speck

Titelbild: Atrium des FIT, © Olga Speck, FIT, 2016

ISBN: 987-3-946018-02-5

# Inhaltsverzeichnis

FIT.....	2
Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien .....	2
Inhaltsverzeichnis.....	3
FIT – Das Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien.....	6
FIT – Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies .....	7
Die Eröffnung des FIT .....	9
Official Opening.....	9
Zukunftsfelder am FIT / Future Fields at FIT.....	10
Struktur .....	10
Forschungsfelder.....	10
Research Areas.....	10
Technologieplattformen .....	11
Technology Platforms.....	11
Leitung / Management .....	11
Direktorium / Directorate .....	12
Mitglieder / Members.....	12
Wissenschaftlicher Beirat / Scientific Board.....	13
Internes Beratungsgremium / Integrative Board .....	13
Zahlen und Finanzen .....	14
Figures and Finances.....	15
Highlights .....	16
Aggregation Membran-assoziiertes Moleküle .....	16
Aggregation of membrane-associated molecules.....	18
Minimale Kraft zum Aufbruch von Spiropyran.....	20
Minimum Force for Breaking Spiropyran .....	24
Adhäsion und Reibung auf mikrostrukturierten Oberflächen: Inspiration von Insekt-Pflanze-Interaktionen - 2.....	27
Adhesion and Friction on Textured Surfaces: Inspiration from Insect-Plant Interactions- 2 .....	31
Aufgedampfte Perowskitabsorber für Perowskit-Silizium Tandemsolarzellen .....	33
Evaporated Perovskite Absorbers for Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells .....	36
Polymere ionische Flüssigkeiten mit mizellähnlichen Architekturen und Funktionen .....	38
Polymeric Ionic Liquids with Micelle-like Architectures and Functions .....	41

Bionische Lignocellulose-basierte Komposite mit innovativem Verarbeitungskonzept (LIGNOSIT).....	44
Bionische Lignocellulose-basierte Komposite mit innovativem Verarbeitungskonzept (LIGNOSIT).....	46
Anordnung und Kristallisation von Polymeren in quasi-2 dimensionalen Filmen ....	47
Ordering and crystallization of polymers in quasi-2 dimensions .....	50
Langmuir Polymer Filme zum Aufbau mikroskopisch strukturierter funktioneller Oberflächen .....	52
Langmuir polymer films as building units for microscopically structured functional surfaces .....	56
Energetische Untersuchungen zur induzierten Aufnahme von Partikeln in funktionalisierte, synthetische Membransysteme .....	59
Energetic investigations of induced particle uptake into functionalized synthetic membrane systems .....	63
Entwicklung eines neuartigen Reaktivlaminierprozesses zur Herstellung von funktionalisierten und strukturierten Folien-verbunden für polymeroptische Anwendungen.....	66
Development of a new reactive lamination process to create functionalized and structured laminates for polymeroptic applications .....	69
Ein neues hybrid Material aus reduziertem Graphenoxid dekoriert mit [Mo <sub>3</sub> S <sub>13</sub> ] <sup>2-</sup> Nanoclustern als edelmetallfreier Katalysator für die Wasserstoffelektrolyse.....	70
A novel hybrid material of [Mo <sub>3</sub> S <sub>13</sub> ] <sup>2-</sup> nanoclusters decorated reduced graphene oxide as noble metal-free catalyst for hydrogen evolution reaction in PEM electrolyzers .....	72
Adaptive Steifigkeit und gelenkfreie Bewegung bei stabförmigen Pflanzenorganen als Ideengeber für adaptive Baukonstruktionen .....	74
Adaptive stiffness and joint-free kinematics of rod-shaped plant organs as concept generators for adaptive building constructions.....	76
Pflanzen und Tiere als Ideengeber für Energiedissipation in lasttragenden Systemen und Fassaden III – Skalierungseigenschaften von hochporösen biologischen und biomimetischen Konstruktionen III .....	78
Plants and animals as source of inspiration for energy dissipation in load bearing systems and facades III – Scaling of properties of Highly Porous Biological and Biomimetic Constructions III .....	82
„Fingerförmige“ Verzweigungen bei Araliaceae als Vorbild für die biomimetische Optimierung faserverstärkter Kunststoffverzweigungen: Funktionsmorphologie, Biomechanik und Finite-Elemente (FE) Modell .....	85
‘Finger-like’ ramifications in Araliaceae as concept generators for the biomimetic optimisation of fibre-reinforced polymer branchings: Functional morphology, Biomechanics and Finite-Element (FE) model.....	88
Die fleischfressende Pflanze <i>Aldrovanda vesiculosa</i> als Ideengeber für die Entwicklung eines biomimetischen Fassaden-Verschattungssystems .....	90
The carnivorous plant <i>Aldrovanda vesiculosa</i> as concept generator for the development of a biomimetic façade shading system .....	92

Projekte .....	94
SFB-TRR 141 .....	94
„SFB-Transregio 141:Biologisches Design und integrative Strukturen - Analyse, Simulation und Übertragung in die Architektur“ – ein zweites erfolgreiches Jahr .....	94
„SFB-Transregio 141: Biological Design and Integrative Structures - Analysis, Simulation and Implementation in Architecture” – a second successful year .....	97
IRTG 1642 .....	100
International Research Training Group (IRTG) “Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials” .....	100
ERC Starting Grant “REGENERATE“ .....	102
Fortschritte bei der Entwicklung von selbst regenerierenden antimikrobiellen Oberflächen .....	102
Progress in Self-regenerating Antimicrobial Surfaces .....	103
FIT-Kolloquium 2016.....	105
Publikationen / Publications .....	106
Impressum .....	111

## FIT – DAS FREIBURGER ZENTRUM FÜR INTERAKTIVE WERKSTOFFE UND BIOINSPIRIERTE TECHNOLOGIEN

Inspiziert durch das Vorbild der Natur eröffnet die interdisziplinäre FIT-Forschung den Zugang zu neuartigen Funktionsmaterialien und unkonventionellen lebensähnlichen Materialsystemen. Während heute Werkstoffe in der Regel noch passiv sind und ihre Eigenschaften über ihre gesamte Produktlebenszeit unverändert beibehalten, sind bioinspirierte Materialsysteme interaktiv, intelligent und anpassungsfähig. Sie können wechselnde Bedürfnisse der Menschen sowie Veränderungen ihrer Umwelt erkennen und darauf mit Eigenschafts- und Strukturveränderungen reagieren. Wie ihre biologischen Vorbilder sind lebensähnliche Materialsysteme energieautark. Die Energieversorgung und Energiespeicherung wird direkt in die Materialsysteme integriert und erfordert keine Energiezufuhr von außen durch Kabelverbindungen. In Zukunft werden lebensähnliche Materialsysteme die Menschen im täglichen Leben wirkungsvoll unterstützen und ihnen hohe Lebensqualität, Sicherheit und Gesundheit bringen. Durch ihre hohe Ressourcen-, Kosten-, Öko- und Energieeffizienz gepaart mit Vielseitigkeit und Anpassungsfähigkeit leisten lebensähnliche Materialsysteme wichtige Beiträge zur nachhaltigen Entwicklung.

Das FIT-Team stellt sich diesen Herausforderungen und betreibt im FIT fakultäts-, institutions- und länderübergreifende interdisziplinäre Grundlagenforschung an den Schnittstellen von Material-, Le-

bens- und Ingenieurwissenschaften. Getragen von sechs Fakultäten (Biologie, Chemie & Pharmazie, Mathematik & Physik, Medizin, Technik, Umwelt & Natürliche Ressourcen) ist das FIT eine zentrale wissenschaftliche Einrichtung der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg. Bewilligt 2009 im Rahmen der „Zukunftsoffensive IV Innovation und Exzellenz des Landes Baden-Württemberg“ und aufbauend auf den Freiburger Forschungsverbund "Bioinspirierte Technologien und Systeme (BITS)", wurde das FIT 2013 durch Senatsbeschluss an der Universität Freiburg eingerichtet. Das FIT bezog 2016 den Neubau, dessen Planung auf die Bedürfnisse der FIT-Forschung abgestimmt wurde.

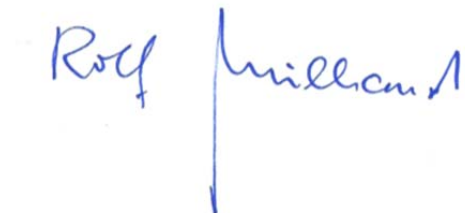
Unter dem Dach des FIT werden die Freiburger Kernkompetenzen in Biologie, Chemie, Materialforschung, Physik, Mikrosystemtechnik, Energietechnik, Polymerwissenschaften, Medizin und Bionik zusammengeführt. Zentrale FIT-Forschungsschwerpunkte sind Funktionsmaterialien und lebensähnliche Materialsysteme, die sich am Vorbild der Natur orientieren wie z.B. adaptive Polymersysteme und intelligente Oberflächen, biobasierte und biofunktionale Systeme sowie energieautarke Mikrosysteme. Zentrales Element der FIT-Forschung ist der Brückenschlag zwischen Bionik, Materialforschung, Mikrosystem- und Energietechnik. Die FIT-Forschung wird durch drei Technologieplattformen unterstützt, die gleichzeitig als Drehscheibe für die Interaktionen verschiedener Disziplinen wirken. Im Speziallabor für moderne Mikroskopie und Tomographie, verbunden mit dem Aufbau eines Kompetenznetzes für 3D-Visualisierung von Materialsystemen, werden Architekturen und skalenübergreifende Wirkprinzipien biologischer und



synthetischer Materialsysteme aufgeklärt. In der Technologieplattform Fertigungstechnik mit Schwerpunkten auf Folien-Druck-Technologien werden neue Wege erforscht, komplexe multifunktionale Materialsysteme nach dem Vorbild der Natur ohne die bisher übliche große Zahl von Prozessschritten zu fertigen. Unterstützt wird die FIT-Forschung durch die Technologieplattform für Konzeptentwicklung, Modellierung und Simulation interaktiver Materialien.

Heute hat sich das FIT fest in der Freiburger Forschungslandschaft etabliert und verankert die bioinspirierte Materialforschung in der Universität. Im Einklang mit den Auflagen des Gemeinnützigkeitsrechts betreibt das FIT erfolgreich Grundlagenforschung über Funktionsmaterialien und unkonventionelle lebensähnliche Materialsysteme. Wissenschaftliche Mitglieder des Zentrums können Professorinnen und Professoren sowie Nachwuchsgruppenleiterinnen und Nachwuchsgruppenleiter werden, die Drittmittel einwerben und deren Forschung im Einklang mit dem FIT-Leitbild steht.

Ich danke allen Mitgliedern des FIT, den Mitarbeitern sowie Frau Dr. Meisen und ihrem Team, dass Sie mit Elan und Begeisterung die FIT-Idee mit Leben füllen.



Prof. Dr. Rolf Mülhaupt

(Geschäftsführender Direktor)

## FIT – FREIBURG CENTER FOR INTERACTIVE MATERIALS AND BIOINSPIRED TECHNOLOGIES

Inspired by Nature, FIT research creates unique multifunctional materials and unconventional life-like materials systems. Whereas most state-of-the-art materials are passive and retain their property profiles during their entire product life time, bioinspired materials systems are interactive, smart and adaptive. They respond to variable needs of humans and changes of their environment by changing their structures and properties. Similar to living biosystems synthetic life-like materials systems are energy autonomous. Both, energy harvesting and energy storage, are integral parts of such materials systems and do not require external power supply by power cables. In future life-like materials systems will assist humans in daily life and bring them high quality of life, security and health. Owing to their high resource- cost-, eco- and energy efficiency teamed up with their extraordinary versatility and adaptation life-like materials will play a prominent role in sustainable development.

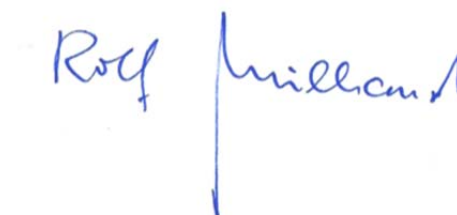
The FIT team meets these challenges by performing research crossing frontiers of faculties, institutions and countries at the interfaces of materials research, life sciences and engineering. Supported by six faculties (biology, chemistry & pharmacy, engineering, environment & natural resources, mathematics & physics, medicine) FIT is a central research institute of the University of Freiburg. Approved by the State of Baden-Württemberg within the frame of “Future Initiative IV Innovation and Excellence” and building on the foundation of the Freiburg joint research

program “Bio-inspired Technologies and Systems (BITS)”, the Senate of the University inaugurated FIT in 2013. In 2016 FIT received a new building which was built taking into account the specific requirements of FIT research already in the early stages of planning.

Under the FIT roof the University of Freiburg is joining together their core competences in biology, chemistry, materials research, micro system engineering, energy technology, physics, polymer sciences, medicine, and biomimetics. The FIT research focus is being placed upon exploring functional materials and life-like materials systems drawing inspiration from Nature, e.g., adaptive polymer systems and smart surfaces, biobased and biofunctional systems, as well as energy-autonomous micro systems. The FIT research is building a strong bridge between biomimetics, materials research, micro system engineering and energy technology. Moreover, the FIT research is supported by three technology platforms which serve as angle points for bringing together the members of different disciplines. The lab of advanced microscopy and tomography builds a center of competence for 3D visualization of materials systems, aiming at better understanding hierarchical architectures and multi-scale functions of biological and man-made materials systems. The technology platform for processing with special emphasis on film and printing technologies explores new ways to simplify fabrication of complex multifunctional materials systems by significantly reducing the number of processing steps. The technology platform for concept development, modeling and simulations provides guidance for the exploiting the prospects of interactive materials and materials systems.

Today FIT is well established in the Freiburg research environment, anchoring bioinspired research within the University of Freiburg. In accordance with legal constraints of a non-profit research center, the FIT research focus is exclusively being placed on basic sciences and engineering relating to functional materials and unconventional life-like materials systems. Professors as well as junior research group leaders are welcome to apply for FIT membership if they are willing to acquire third party funding doing research in compliance with the FIT research mission.

I would like to express my sincere gratefulness to all FIT members, coworkers, as well as Dr. Stefanie Meisen and her team for their efforts and enthusiasm bringing life to the FIT idea.



Prof. Dr. Rolf Mülhaupt

(Managing director)

## DIE ERÖFFNUNG DES FIT

Die feierliche Übergabe des FIT-Neubaus fand am Freitag, den 15. Juli 2016 statt.



Abb. 1: Offizielle Eröffnung des FIT (v.l.n.r. M. Haag, R. Mülhaupt, H.-J. Schiewer, E. Sitzmann, K.-H. Bühler). © IF Lehmann

Begrüßt wurden die Festgäste von Frau Anette Ipach-Öhman (Direktorin des Landesbetriebs Vermögen und Bau Baden-Württemberg).



Abb. 2: Frau Ministerin Sitzmann im Gespräch mit Rektor Prof. Schiewer während des Rundgangs im FIT. © IF Lehmann

In Anwesenheit von Frau Edith Sitzmann MdL (Ministerin für Finanzen Baden-Württemberg) sprachen Prof. Dr. Dr. h.c. Hans-Jochen Schiewer (Rektor der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg), Prof. Dr. Martin Haag (Baubürgermeister der Stadt Freiburg) und Prof. Dr. Rolf Mülhaupt (Geschäftsführender Direktor des FIT) Grußworte. Unter den geladenen Gästen war auch der Architekt Daniel

Widrig, der das Kunstwerk „Transform“ im Atrium des FIT gestaltet hat.



Abb. 3: Der Architekt und Designer Daniel Widrig und die wissenschaftliche Koordinatorin O. Speck im Gespräch über sein Kunstwerk „Transform“. © IF Lehmann

## OFFICIAL OPENING

The official opening of FIT took place on Friday 15th July 2017. Anette Ipach-Öhman (Director of Landesbetriebs Vermögen und Bau Baden-Württemberg) welcomed the guests. In the presence of Frau Edith Sitzmann MdL (Finance minister Baden-Württemberg), Prof. Dr. Dr. h.c. Hans-Jochen Schiewer (Rector of University of Freiburg), Prof. Dr. Martin Haag (Mayor responsible for the building authority) and Prof. Dr. Rolf Mülhaupt (Managing director of FIT) held opening speeches. Among the invited guest was the architect and designer Daniel Widrig, who created the work of art “Transform” in the atrium of FIT.

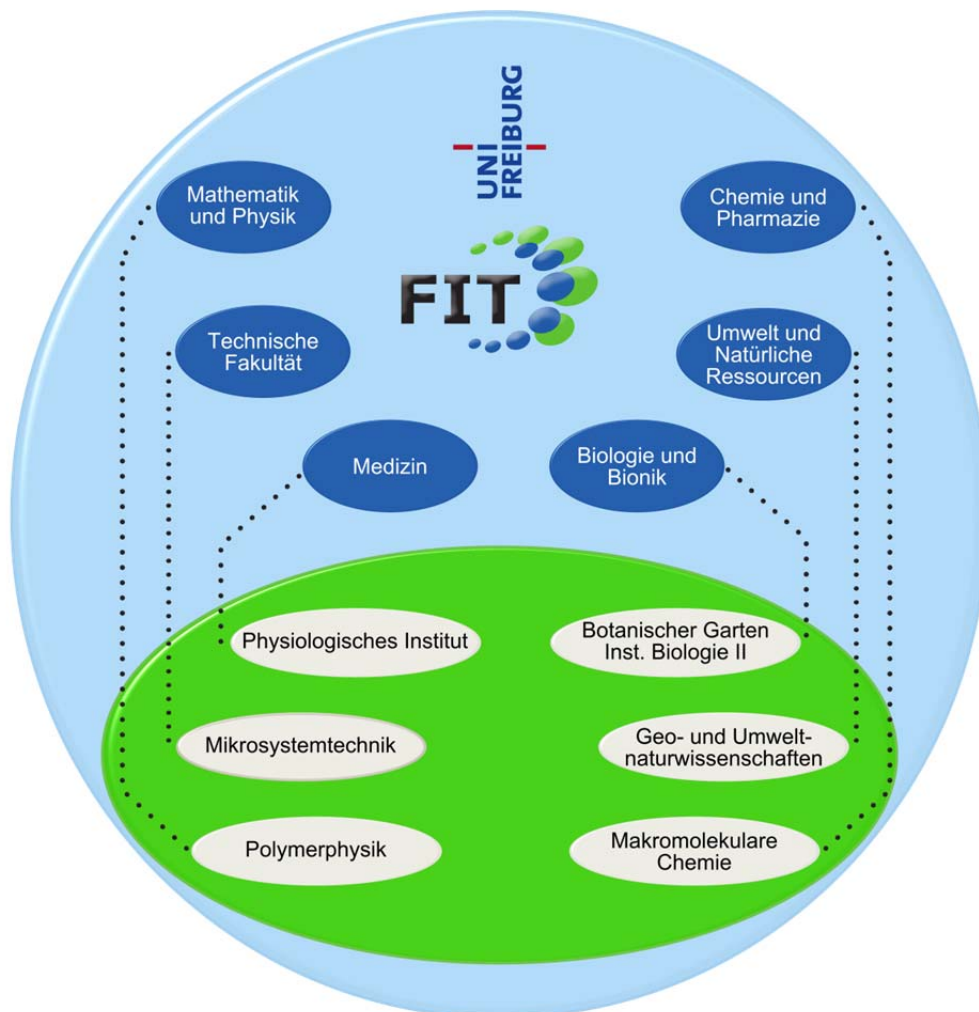
Fig. 1: Official opening of FIT (from left: M. Haag, R. Mülhaupt, H.-J. Schiewer, E. Sitzmann, K.-H. Bühler). © IF Lehmann

Fig. 2: Minister Sitzmann in a conversation with rector Prof. Schiewer during the guided tour. © IF Lehmann

Fig. 3: The architect Daniel Widrig in a conversation with the scientific coordinator O. Speck about the work of art „Transform“. © IF Lehmann

## ZUKUNFTSFELDER AM FIT / FUTURE FIELDS AT FIT

### STRUKTUR



### FORSCHUNGSFELDER

- Interaktive Materialien und intelligente Oberflächen für adaptive polymere Werkstoffe
- Biopolymer-Hybridmaterialien, biofunktionale Makromolekulare Chemie, biobasierte Materialien und biohybride Mikrosysteme
- Integrierte energetische Materialien für die Energietechnik und bioinspirierte energieautarke (Mikro)System

### RESEARCH AREAS

- Interactive functional materials and smart surfaces for adaptive plastics
- New hybrids and biomimetic functionalization by joining together synthetic and biological components in order to render synthetic materials and (micro) systems capable of interacting with proteins, cells, and tissue
- Integrated energetic materials for power engineering and bioinspired energy autonomous micro systems

## TECHNOLOGIEPLATTFORMEN

- **Technologieplattform 1**
  - 3D-Visualisierung mit Speziallabor für Mikroskopie und Tomografie, Aufbau eines Kompetenznetzwerkes
  - Wissenschaftlicher Leiter der TP 1: Prof. Dr. Rolf Mülhaupt
  - Verantwortliche Managerin der TP 1: Dr. Yi Thomann
- **Technologieplattform 2**
  - Fertigungstechnik für bioinspirierte Materialien mit Schwerpunkten auf Nanolithografie-, Folien- und 3D-Druck-Technologien
  - Wissenschaftlicher Leiter der TP 2: Prof. Dr. Claas Müller
  - Verantwortliche Managerin der TP 2: Dr. Jing Becker
- **Technologieplattform 3**
  - Konzeptentwicklung, Modellierung und Simulation interaktiver Materialien
  - Wissenschaftlicher Leiter der TP 3: Prof. Dr. Michael Moseler
  - Verantwortlicher Manager der TP 3: PD Dr. Michael Walter

## TECHNOLOGY PLATFORMS

- **Technology Platform 1**
  - Network of competence 3D visualization with specialized laboratory for microscopy and tomography
  - Scientific head of TP 1: Prof. Dr. Rolf Mülhaupt
  - Responsible manager of TP 1: Dr. Yi Thomann

- **Technology Platform 2**
  - Manufacturing technique for bioinspired materials with focus on nanolithography, film technology, and generative processes
  - Scientific head of TP 2: Prof. Dr. Claas Müller
  - Responsible manager of TP 2: Dr. Jing Becker
- **Technology Platform 3**
  - Concept development, modelling and simulation of interactive materials
  - Scientific head of TP 3: Prof. Dr. Michael Moseler
  - Responsible manager of TP 3: PD Dr. Michael Walter

## LEITUNG / MANAGEMENT

Prof. Dr. Rolf Mülhaupt  
(Geschäftsführender Direktor)  
Fakultät für Chemie, Pharmazie u. Geowissenschaften  
Leiter des Instituts für Makromolekulare Chemie

Prof. Dr. Thomas Speck  
(Stellvertretender Geschäftsführender Direktor)  
Fakultät für Biologie  
Direktor des Botanischen Gartens

Dr. Stefanie Meisen  
(Verwaltungsleiterin)  
FIT

Dr. Olga Speck  
(Wissenschaftliche Koordinatorin)  
FIT

## DIREKTORIUM / DIRECTORATE

Das Direktorium des Zentrums besteht aus fünf hauptberuflich tätigen Professor/inn/en aus den beteiligten Fakultäten der Albert-Ludwigs-Universität, die Mitglieder des Zentrums sein müssen. Diese werden auf Vorschlag der Mitgliederversammlung vom Rektorat auf drei Jahre bestellt. Das Direktorium wählt den/ die Geschäftsführende/n Direktor/in. Das Rektorat bestellt den/die Geschäftsführende/n Direktor/in ebenfalls auf drei Jahre. Das Direktorium ist für die Führung der Geschäfte verantwortlich und entscheidet in allen Angelegenheiten, die nicht einem anderen Organ der Universität zugewiesen sind. Es koordiniert die im Rahmen des Zentrums durchzuführenden Aufgaben und erstellt einen jährlichen Forschungs- und Finanzierungsplan. Mitglieder des am 01.08.2012 bestellten Gründungsdirektoriums sind:

Prof. Dr. Rolf Mülhaupt  
(Geschäftsführender Direktor)  
Fakultät für Chemie und Pharmazie  
Leiter des Instituts für Makromolekulare Chemie

Prof. Dr. Thomas Speck  
(Stellvertretender Geschäftsführender Direktor)  
Fakultät für Biologie  
Direktor des Botanischen Gartens

Prof. Dr. Günter Reiter  
Fakultät für Mathematik und Physik

Prof. Marie-Pierre Laborie, Ph.D.  
Fakultät für Umwelt und Natürliche Ressourcen

Prof. Dr. Peter Woias  
Technische Fakultät

## MITGLIEDER / MEMBERS

Für die Mitglieder werden zeitlich befristet Projektlabore mit der entsprechenden Infrastruktur zur Verfügung gestellt. Gleichzeitig werden drei Technologieplattformen dauerhaft installiert. Im Jahr 2016 waren 18 wissenschaftliche Mitglieder der Albert-Ludwigs-Universität und des Universitätsklinikums im FIT aktiv.

Prof. Dr. Jan C. Behrends (Medizinische Fakultät)

Prof. Dr. Stefan Glunz (Technische Fakultät)

Dr. Volker Knecht (Fakultät für Mathematik und Physik)

Prof. Marie-Pierre Laborie, Ph.D. (Fakultät für Umwelt und Natürliche Ressourcen)

Dr. Karen Lienkamp (Technische Fakultät)

Dr. Tom Masselter (Fakultät für Biologie)

Prof. Dr. Michael Moseler (Fakultät für Mathematik und Physik)

Prof. Dr. Rolf Mülhaupt (Fakultät für Chemie und Pharmazie)

Prof. Dr. Günter Reiter (Fakultät für Mathematik und Physik)

Prof. Dr. Ralf Reski (Fakultät für Biologie)

Jun.-Prof. Dr. Winfried Römer (Fakultät für Biologie)

Prof. Dr. Jürgen Rühle (Technische Fakultät)

Dr. Michael Sommer (Fakultät für Chemie und Pharmazie)

Dr. Olga Speck (Fakultät für Biologie)

Prof. Dr. Thomas Speck (Fakultät für Biologie)

Dr. Simon Thiele (Technische Fakultät)

Prof. Dr. Peter Woias (Technische Fakultät)

Prof. Dr. Roland Zengerle (Technische Fakultät)

## WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT / SCIENTIFIC BOARD

Der Beirat begleitet die wissenschaftlichen Arbeiten des Zentrums. Er soll dem Direktorium Anregungen für die weitere Entwicklung des Zentrums geben. Beiräte können externe Hochschullehrer/innen werden, deren Forschungsschwerpunkte im Tätigkeitsgebiet des Zentrums liegen. Diese werden vom Direktorium für fünf Jahre bestellt.

Sprecher / Spokesperson: Prof. Dr. Ingo Burgert (ETH Zürich, Schweiz)

Stellvertretende Sprecherin / Deputy spokesperson: Dr. Karine Anselme (Institut de Science des Materiaux de Mulhouse (IS2M), Frankreich)

Prof. Dr. Eduard Arzt (Universität des Saarlandes und Leibniz Institut für Neue Materialien)

Prof. Dr. Clothilde Boulanger (Université de Lorraine, Frankreich)

Prof. Dr. Christoph Neinhuis (TU Dresden)

Prof. Dr. Oskar Paris (Montanuniversität Leoben, Österreich)

Prof. Dr. Thomas Scheibel (Universität Bayreuth)

## INTERNES BERATUNGS- GREMIUM / INTEGRATIVE BOARD

Das Integrative Board wird als universitätsinternes Beratungsgremium eingerichtet und begleitet die Entwicklung des FIT. Es wirkt auf den Interessenausgleich der am FIT inhaltlich beteiligten Fakultäten und Einrichtungen hin.

Sprecher / Spokesperson: Prof. Dr. Wolfgang Driever (Dekan der Fakultät für Biologie)

Prof. Dr. Rolf Mülhaupt (Geschäftsführender Direktor des FIT)

Prof. Dr. Thomas Speck (Stellvertretender Geschäftsführender Direktor des FIT)

Prof. Dr. Tim Freytag (Dekan der Fakultät für Umwelt und Natürliche Ressourcen)

Prof. Dr. Kerstin Krieglstein (Dekanin der Medizinischen Fakultät)

Prof. Dr. Dietmar Kröner (Dekan der Fakultät für Mathematik und Physik)

Prof. Dr. Manfred Jung (Dekan der Fakultät für Chemie und Pharmazie)

Prof. Dr. Georg Lausen (Dekan der Technischen Fakultät)

Prof. Dr. Eberhard Schockenhoff (Geschäftsführender Direktor des Interdisziplinären Ethikzentrums)

Dr. Bruno Ehmman (Leiter Freiburger Research Services)

Dr. Stefanie Meisen (Verwaltungsleiterin des FIT)

## ZAHLEN UND FINANZEN

2016 wurden am FIT 22 Projekte mit einem Ausgabevolumen von 3.56 Mio. € durchgeführt. Der Anteil der Drittmittel lag bei 50 %, auf Grund der starken Finanzierung aus den Erstausrüstungsmitteln. Der Anteil der Personalausgaben am Gesamthaushalt lag aus dem gleichen Grund nur bei 37 %.

Das FIT verfügt lediglich über drei etatisierte Stellen: die Verwaltungsleitung mit 25 %, die Assistenz der Verwaltungsleitung mit 100 % und eine 50 %-Stelle für die wissenschaftliche Koordination. Die Betreuung der Großgeräte in den Technologieplattformen erfolgt über das Landestiftungsprojekt BITS, mit drei Leitungsstellen und momentan einer Technikstelle. Ein Großteil der Stellen wird nachhaltig durch die Universität für drei weitere Jahre sichergestellt.

Das FIT betreute im Berichtsjahr 99 Mitarbeiter davon 42 DoktorandInnen, 12 Master- und 4 BachelorstudentInnen, sowie 13 Postdocs.

Während ihrer Zeit im FIT lernen die StudentInnen und NachwuchswissenschaftlerInnen in allen Bereichen den Umgang mit "artfremden", benachbarten Naturwissenschaften kennen, entwickeln spezielle, ressourcenschonende und bioinspirierte Materialien und können somit einen enormen Wissensschatz in der Materialwissenschaft erwerben. Dabei über den Tellerrand des eigenen Bereichs zu sehen, führt zu Innovationen, die für Alle eine Bereicherung darstellen.

Die Bereitschaft aller Gruppen und aller Mitglieder Ressourcen gemeinsam zu nutzen, sie miteinander zu teilen und gewinnbringend für das FIT einzusetzen ist groß. So stehen neben den Geräten in

den Technologieplattformen auch im Gemeinschaftslabor Geräte zur Verfügung, wie z. B. 3D-Drucker, UV-VIS und FTIR, die von allen genutzt werden können. Bei gemeinsamen Meetings und Tagungen lernen die Gruppen sich gegenseitig kennen, teilen ihr Wissen und entwickeln gemeinsam Ideen.

### Statistik

Drittmittel	2015	2016
Personal	863.742	1.305.114
Sachmittel	31.882	184.677
Investitionen	1.728.351	2.069.362
Gesamt	2.623.974	3.559.153

Tab. 1: Entwicklung der Drittmittel für die Jahre ab 2015 nach Personal- und Sachmitteln gegliedert.

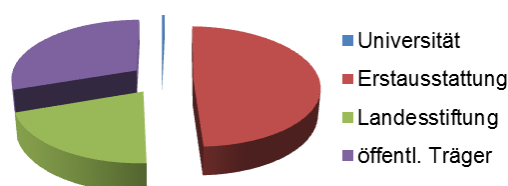


Abb. 1: FIT-Haushalt 2016: 3,56 Mio €



Projekt-leiter	Projekt	Gesamt eingeworbene Summe	Verausgabt 2016
Behrends	IRTG SoMaS	131.100	20.548
Knecht	IRTG SoMaS	131.100	44.636
Laborie	LignoSit	234.100	59.868
Lienkamp	ERC-Grant Regenerate	1.498.987	202.420
Masselter	SFB TRR 141 A06	239.300	67.780
Mülhaupt	BITS	5.740.000	665.538
Mülhaupt	IRTG SoMaS	233.700	79.479
Reiter	IRTG SoMaS	311.700	136.307
Römer	Energetische Untersuchungen	201.755	30.681
Römer	IRTG SoMaS	131.100	42.178
Rühe	IRTG SoMaS	228.000	86.075
Sommer	IRTG SoMaS	131.100	34.196
Sommer	Kraftbereich	173.027	39.397
Speck, O.	SFB TRR 141 A03	158.900	50.993
Speck, T.	SFB TRR 141 A02, A04, B01	524.000	158.848
Thiele	Innovationsfond	24.800	18.457
Walter	Kraftbereich	129.300	38.158

Tab. 2: Überblick über die Projekte am FIT

## FIGURES AND FINANCES

In 2016 22 projects with an issuing volume of 3.56 million € were carried out at FIT. The proportion of third-party funds was 50 % due to the strong financing of the initial start-up funding. The proportion of staff expenditure of only 37 % of the total budget was as low for the same reason.

FIT has only three budgeted positions: the administration management (25 %), the assistance of the administration management (100 %), and one for scientific coordination (50 %). The supervision

of the large equipment of the Technology Platforms is done by three executive positions and one technical position under the administration of the project BITS. Most positions are lastingly secured by the university for the upcoming three years.

In the reporting year FIT supervised 99 employees, thereof 42 doctoral candidates, 12 Master- and Bachelor students, and 13 postdocs.

During their time at FIT the students and junior scientists learn how to deal with “dissimilar” neighboring natural sciences, develop specific, resource-saving and bioinspired materials and can thus acquire a great knowledge in the material sciences. To think beyond one’s own nose leads to innovations that are beneficial to all. The willingness to corporately share and gainful use the resources at FIT is very high by all groups and all members. Besides the equipment of the Technology Platforms, there is also equipment in the common laboratory such as 3D-printers, UV-VIS and FTIR that can be used by everyone. In meetings and conferences the groups get to know each other, share their knowledge and develop new ideas together.

### Statistics

Tab. 1: Development of third-party funds since 2015, divided into staff appropriation and material expenses

Fig. 1: FIT-budget 2016: 3.56 million €

Tab. 2: Overview of the projects at FIT

## HIGHLIGHTS

### Aggregation Membran-assoziierter Moleküle

R. Kociurzynski<sup>1,2</sup>, F. Thalmann<sup>3</sup>, M. Reth<sup>4</sup>, W. Römer<sup>2,5</sup>, V. Knecht<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT),

<sup>2</sup>Institut für Biologie II, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, <sup>3</sup>Institut Charles Sadron (ICS), CNRS UPR022, Université de Strasbourg, Strasbourg, France, <sup>4</sup>Max-Planck Institut für Immunobiologie/Universität Freiburg, Institut für Biologie III, Freiburg, <sup>5</sup>BIOSS Zentrum für Biologische Signalstudien, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) – International Research Training Group (IRTG) „Weiche Materialien (GRK-1642): Von molekularen Kräften zu neuen Materialien“ – Projekt C5

Wir untersuchen das Aggregationsverhalten von Lipiden und Proteinen unter Verwendung von Molekulardynamik-Simulationen in Verbindung mit einem vergrößerten Modell. Die Aggregation von Lipiden steht im Zusammenhang mit dem Phasenverhalten von Lipiden und der Bildung sogenannter „Lipid-Flöße“ (*lipid rafts*), welche mit hoher Wahrscheinlichkeit eine tragende Rolle in wichtigen physiologischen Prozessen, wie etwa der Signalübertragung oder der Endozytose, spielen. Wir modellieren die Lipidaggregation in binären Lipidgemischen (Abb. 1a) unter der Herleitung effektiver Paarpotential-Funktionen anhand der Ornstein-Zernike-Gleichung.

Die Oligomerisierung von Proteinen ein wesentlicher Schritt bei der Signalübertragung. Zum Beispiel wurde lange Zeit angenommen, dass die Aktivierung von B-Zell-Rezeptoren (B-cell receptors, BCRs) durch Antigene zu der Oligomeri-

sierung der Rezeptoren führt. Diese Theorie wurde angefochten durch Reth *et al.*, welche zeigen konnten, dass BCR-Oligomere bereits im nicht-aktivierten Zustand existieren und sich nach Bindung der Antigene auflösen [2].

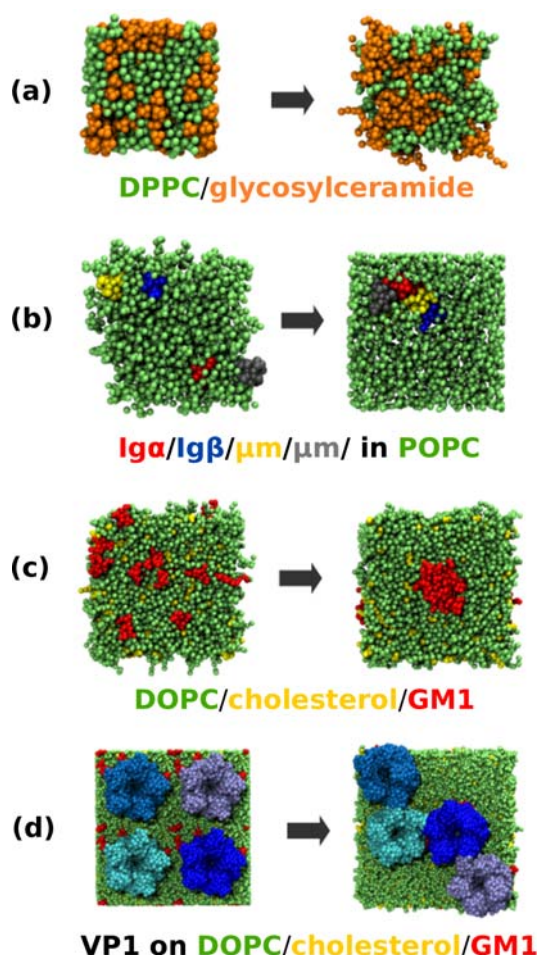


Abb. 1: Aggregation Membran-assoziierter Moleküle in MD-Simulationen. (a) 25 % Glycosylceramid in einer DPPC-Lipiddoppelschicht nach 0 und 500 ns. (b) Oligomerisierung von vier Transmembrandomänen des B-Zell-Rezeptors (Igα, Igβ, und zwei μm-Ketten) in einer POPC-Lipiddoppelschicht. (c) Clusterbildung von GM1 in einer DOPC/Cholesterin-Membran zu Beginn und nach 4 μs. (d) Oligomerisierung des pentamerischen SV40-Capsid-Proteins VP1 auf einer DOPC/Cholesterin/GM1-Membran. © Raisa Kociurzynski

Hierdurch werden die Rezeptoren zugänglich für Proteine, die wiederum Signalkaskaden auslösen können. Wir untersuchen die Oligomerisierung der Transmembrandomänen der einzelnen Proteinkomponenten der BCRs mittels Hochdurchsatzsimulationen (Abb. 1b) [3].

Das Glykosphingolipid Monosialotetrahexosylgangliosid (GM1) ist ein Rezeptor für bakterielle und virale Proteine, wie etwa das Cholera Toxin oder das Capsid Protein VP1 des SV40 Virus. Zum Beispiel konnte gezeigt werden, dass, im Unterschied zur klassischen Endozytose, die VP1-induzierten Membraneinstülpungen Clathrin-unabhängig auftreten und nur der Anwesenheit mehrerer GM1-Moleküle bedürfen [1]. Im Folgenden werden Ergebnisse zur Bindung von VP1 an eine DOPC/Cholesterin/GM1 Membran diskutiert.

Durch Studien an unilamellaren Vesikeln mittels Fluoreszenzmikroskopie zeigten Römer *et al.*, dass keine externen Faktoren, wie etwa Clathrin oder Caveolin, für eine Bindung von VP1 an GM1 benötigt werden. Es wurde auch beobachtet, dass die Bindung von VP1 röhrenförmige Invaginationen induziert, welche als Vorstufen abgeschnürter Vesikel interpretiert werden können. Wir haben den Krümmungsradius dieser Invaginationen aus der Änderung der Fläche pro Lipid bei Bindung von VP1 in Simulationen bestimmt. Die intrinsische Fläche pro Lipid wurde über 3D-Delaunay-Triangulation berechnet.

Unsere Simulationensysteme enthielten eine Lipiddoppelschicht bestehend aus DOPC, Cholesterin und GM1 im molaren Verhältnis von 67:29:5, entsprechend experimenteller Bedingungen. Zur Modellierung der Moleküle wurde das MARTINI-Kraftfeld [3] herangezogen. Ein Sys-

tem mit einem oder vier VP1 Pentameren und eine proteinfreie Membran wurden simuliert.

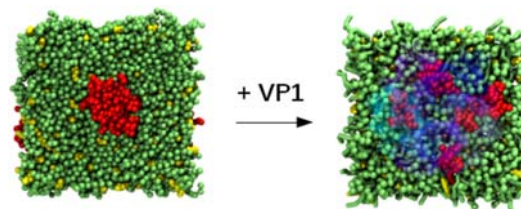


Abb. 2: Clustering von GM1 in einer proteinfreien DOPC/Cholesterin/GM1-Membran und nach der Bindung von VP1. GM1 ist in Rot und die fünf Monomere von VP1 in verschiedenen Blautönen dargestellt. © Raisa Kociurzynski

Um den Effekt von Cholesterin auf das GM1-Clustering zu untersuchen, wurde zusätzlich ein cholesterinfreies System betrachtet. Wir konnten beobachten, dass im proteinfreien System alle GM1-Moleküle einer Schicht nach  $\sim 4 \mu\text{s}$  ein einziges Cluster bildeten. Dieses Cluster dissoziierte nach Hinzugabe von VP1, sodass Cluster bestehend aus durchschnittlich  $2.6 (\pm 3.7)$  GM1-Molekülen entstanden (Abb. 2). Aus der Änderung der intrinsischen Fläche pro Lipid lässt sich eine spontane Krümmung mit einem Krümmungsradius von  $140 (\pm 30)$  nm ableiten. Es wird angenommen, dass in den Invaginationen im Experiment VP1 die ganze Fläche der Membran bedeckt und eine hexagonale Anordnung aufweist. Extrapolation zu diesen experimentellen Bedingungen ergibt einen Krümmungsradius von  $70 (\pm 20)$  nm, was in Übereinstimmung mit vorherigen experimentellen Ergebnissen ist [1]. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die Hinzugabe von Cholesterin die Phasentrennung zwischen DOPC und GM1 verlangsamt, was auf eine Konkurrenz zwischen GM1-GM1- und GM1-Cholesterin-

Wechselwirkungen hindeutet. Da auch in Anwesenheit von Cholesterin alle 10 GM1-Moleküle ein Cluster bilden, ist die Größe dieses Clusters durch die Systemgröße begrenzt.

Diese Ergebnisse können auch bei der Beschreibung binärer Lipiddoppelschichten über die Ornstein-Zernike-Gleichung hilfreich sein. Inkonsistenzen der Paarpotentiale, welche über die Ornstein-Zernike-Gleichung hergeleitet wurden, könnten durch solche *finite size*-Effekte erklärt werden. Durch Simulationen größerer Systeme könnten diese Effekte reduziert oder gar überwunden werden.

Literatur:

[1] H. Ewers, W. Römer, A. E. Smith, K. Bacia, S. Dmitrieff, W. Chai, R. Mancini, J. Kartenbeck, V. Chambon, L. Berland, *Nat. Cell Biol.* 12, 11-18, (2010)

[2] J. Yang, M. Reth, *Nature*, 467, 465-469, (2010)

[3] T. A. Wassenaar, K. Pluhackova, A. Moussatova, D. Sengupta, S. J. Marrink, P. D. Tieleman, R. A. Böckmann, *J. Chem. Theory Comput.*, 11, 2278-2291, (2015)

[4] S. J. Marrink, H. J. Risselada, S. Yefimov, D.P. Tieleman, A. H. de Vries, *J. Phys. Chem. B* 111, 7812-7824, (2007)

### **Aggregation of membrane-associated molecules**

R. Kociurzynski<sup>1,2</sup>, F. Thalmann<sup>3</sup>, M. Reth<sup>4</sup>, W. Römer<sup>2,5</sup>, V. Knecht<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT)

<sup>2</sup>Institute of Biology II, Albert Ludwigs University, Freiburg, Germany, <sup>3</sup>Institut Charles Sadron (ICS), CNRS UPR022, Université de Strasbourg, Strasbourg, France, <sup>4</sup>Max-Planck Institute for Immunobiology, Freiburg, Germany, <sup>5</sup>BIOSS Centre for Biological Signaling Studies, Albert Ludwigs University, Freiburg, Germany

Project funding: German Research Foundation (DFG) – International Research Training Group (IRTG) “Soft Matter Science (GRK-

1642): Concepts for the Design of Functional Materials” – Project C5

We investigate the aggregation behavior of lipids and proteins by means of molecular dynamics (MD) simulations using a coarse-grained approach. The aggregation of lipids is related to lipid phase separation and the formation of so called “lipid rafts” which likely play a crucial role in important processes such as signal transduction or endocytosis. We model the aggregation of lipids in binary lipid mixtures (Fig. 1a) by deriving an improved pair potential function by means of the Ornstein-Zernike equation.

The oligomerization of *proteins* is a crucial step in signal transduction. For example, for a long time it was assumed that the activation of the B-cell antigen receptor (BCR) by an antigen leads to the oligomerization of these receptors. This theory was challenged by Reth *et al.* who showed that BCR oligomers exist already in the non-activated state and dissolve upon antigen binding, making them accessible for other proteins initializing a signal cascade [2]. We study the oligomerization of the transmembrane domains of individual protein components of the BCR using high throughput simulation techniques (Fig. 1b) [3].

The glycosphingolipid monosialotetrahexosylganglioside (GM1) acts as a receptor for bacterial and viral proteins, such as cholera toxin or the capsid protein VP1 of the virus SV40, respectively. For example, it was shown that, unlike in classical endocytosis, the endocytosis of VP1 is clathrin-independent and is initiated only by the presence of multiple GM1 molecules [1]. In the following our results on the binding of VP1 to a DOPC/cholesterol/GM1 membrane will be discussed in detail.

Studying unilamellar giant vesicles using fluorescence microscopy Römer et al. showed that neither clathrin nor caveolin is needed for the endocytosis of VP1. It was observed that the binding of VP1 to GM1 induces tubular invaginations which can be interpreted as pre-stages of scissored vesicles. We have estimated the curvature radius of these tubular invaginations from the change in the area per lipid upon VP1 binding. The intrinsic area per lipid was calculated using 3D Delaunay triangulation.

Simulations of a bilayer composed of DOPC, cholesterol, and GM1 in a molar ratio of 67:29:5, mimicking experimental conditions, were conducted. The molecules were modeled using the MARTINI coarse-grained force-field [3]. A system containing a single or four VP1 pentamers as well as a protein-free membrane were simulated. To investigate the effect of cholesterol on GM1 clustering and VP1 binding also a cholesterol-free system was considered. We observed that in the protein-free system all GM1 molecules in a given leaflet form a single cluster after  $\sim 4 \mu\text{s}$ . This cluster dissolves upon VP1 binding, leading to smaller clusters which contain only 2.6 ( $\pm 3.7$ ) GM1 molecules on average (Fig. 2). From the change in the intrinsic area upon protein binding a spontaneous curvature with a curvature radius of 140 ( $\pm 30$ ) nm was inferred. It is assumed that in the invaginations in experiment the VP1 proteins cover the whole membrane and are arranged in a hexagonal packing. Extrapolations to these experimental conditions yield a curvature radius of 70 ( $\pm 20$ ) nm which is in agreement with previous experimental results [1]. Furthermore, we observed that addition of cholesterol slows the phase separation between DOPC and GM1, suggesting a

competition between GM1-GM1 and GM1-cholesterol interactions. As also in the presence of cholesterol all 10 GM1 molecules are forming a single cluster, the size of this cluster is limited by the number of GM1 molecules in the system and the system size.

These findings may also help to understand binary bilayer systems, such as the DPPC/glycoceramide mixture (Fig. 1a), by means of the Ornstein-Zernike equation. Inconsistencies of the pair potentials derived from the Ornstein-Zernike equation might be explained by finite size effects. These effects shall be reduced or overcome by simulating larger systems.

Fig. 1: Aggregation of membrane-associated molecules. (a) 25 % of glycoceramide in a DPPC bilayer after 0 and 500 ns, respectively. (b) Oligomerization of the four transmembrane domains of the B-cell antigen receptor  $\text{Ig}\alpha$ ,  $\text{Ig}\beta$ , and two  $\mu\text{m}$  chains in a POPC bilayer. (c) Clustering of GM1 in a POPC/cholesterol bilayer after 4  $\mu\text{s}$ . (d) Oligomerization of the pentameric SV40 capsid protein VP1 on a POPC/cholesterol/GM1 membrane. © Raisa Kociurzynski

Fig. 2: Clustering of GM1 in a pure DOPC/cholesterol/GM1 membrane and upon binding of VP1. GM1 is shown in red and the 5 monomers of VP1 in different transparent shades of blue. © Raisa Kociurzynski

## Minimale Kraft zum Aufbruch von Spiropyran

Oliver Brüchner<sup>1</sup>, Michael Walter<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT),

<sup>2</sup>Fraunhofer IWM, Wöhlerstraße 11, D-79108 Freiburg

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) WA1687/9-1.

Spiropyrane sind farbneutrale Moleküle, die sich unter anderem durch Krafteinwirkung verfärben können. Sie eignen sich daher für die Visualisierung von Kräften. Eingebettet in Polymere könnten sie in naher Zukunft die Grundlage für polymere Kraftsensoren sein. Um dies zu erreichen, haben wir Spiropyran unter Einwirkung äußerer Kräfte mittels Berechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie untersucht. Diese Studien werden in enger Zusammenarbeit mit der experimentellen Gruppe von Michael Sommer durchgeführt [1].

Die Struktur von Spiropyran ist in Abb. 1 dargestellt. Für den Übergang von der farbneutralen Spiropyranform (a) in die farbige Form, die Merocyanin genannt wird, muss zunächst die CO-Bindung (grüner Pfeil) gebrochen werden (b) und schließlich das Molekül planar werden (c). Im Experiment werden die äußeren Kräfte über Polymerketten auf Spiropyran übertragen, welche in der Simulation durch Methylsubstituenten vereinfacht wurden. Die Kohlenstoffatome dieser Substituenten werden bei einem gegebenen Abstand  $d$  fixiert (blauer Pfeil in Abb. 1). Konstante Kräfte können mit der sogenannten COGEF-Methode (constrained geometries simulate external force) [2] simuliert werden. Dabei wird der Abstand  $d$  schrittweise vergrößert und in jedem Schritt die Molekülstruktur mit festem  $d$  energetisch optimiert. Der

sich ergebende Energieverlauf bis kurz nach der Brechung der CO-Bindung ist in Abbildung 2 als blaue Linie dargestellt.

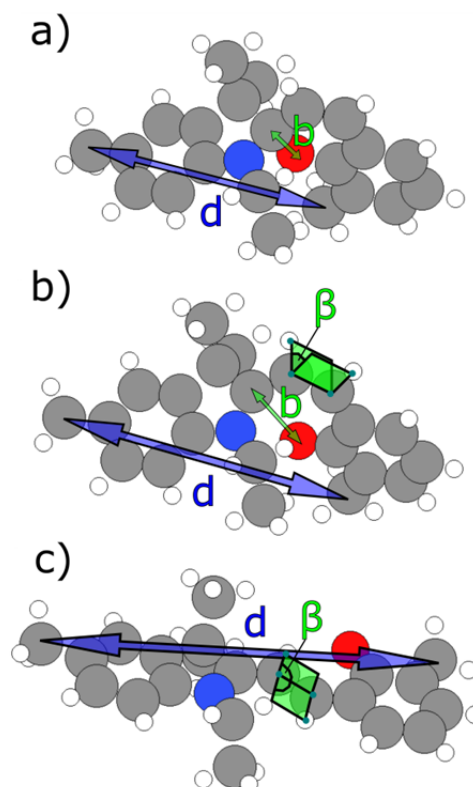


Abb. 1: Molekülstruktur von Spiropyran und Definition der Abstände  $d$  und  $b$  sowie des Diederwinkels  $\beta$ . Wasserstoff (weiß), Kohlenstoff (grau), Sauerstoff (rot) und Stickstoff (blau). (a) In der energetisch optimierten Struktur von Spiropyran ist die CO-Bindung mit Abstand  $b$  intakt, (b) durch Anlegen einer Kraft an die Kohlenstoffatome der äußeren Methylsubstituenten mit Abstand  $d$  wird zunächst die CO-Bindung gebrochen und (c) schließlich ein Großteil der Molekülstruktur planar, indem sich der dargestellte Diederwinkel  $\beta$  auf  $180^\circ$  vergrößert. © Functional Nanosystems Group, Freiburg.

Das Ergebnis der COGEF-Methode zeigt zunächst eine sehr große Energiebarriere von etwa 3 eV, um von der farblosen Struktur a) in die farbige Struktur b) aus Abb. 1 wechseln zu können. Die zur Brechung benötigte Kraft kann aus der ma-

ximalen Steigung der Energiekurve ermittelt werden.

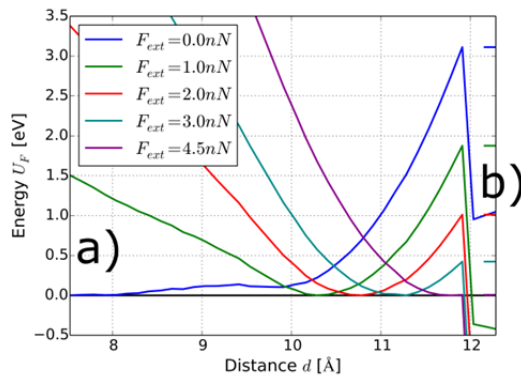


Abb. 2: Der Energieverlauf von Spiropyran bei Vergrößerung des Abstands  $d$  für verschiedene externe Kräfte. Bei etwa 12 Å bricht die CO-Bindung (Übergang a) nach b) aus Abb. 1). Dadurch kommt es zu einem starken Energieabfall von etwa 2 eV. Die Energiebarriere, die für das Brechen dieser Bindung überwunden werden muss, sinkt mit zunehmender Kraft und verschwindet bei etwa  $F_{ext} = 4,5$  nN. © Functional Nanosystems Group, Freiburg.

In einem äquivalenten Bild, dem TPEP-Modell (TPEP: tilted potential energy profile) [3], wird der Einfluss einer konstanten externen Kraft  $F_{ext}$  auf die Energiebarriere im Potential berücksichtigt und

$$U_F = U_{el} - F_{ext}d.$$

betrachtet. Der resultierende kraftabhängige Energieverlauf ist für Kräfte bis 4,5 nN auch in Abbildung 2 dargestellt. Während der Übergangszustand immer die Spitze der Kurven vor dem Energieabfall ist und immer bei gleichem  $d \approx 12$  Å bleibt, wandert der Eduktzustand (Energieminimum vor der Brechung) mit zunehmendem  $F_{ext}$  zu immer größeren  $d$ . Gleichzeitig nimmt die Energiebarriere ab und verschwindet bei etwa 4,5 nN. Bei einer Temperatur von null Kelvin wird

daher eine Kraft von 4,5 nN benötigt, um die CO-Bindung zu brechen und das Molekül zu verfärben.

Die zum Bindungsbruch benötigte Kraft nimmt jedoch mit zunehmender Temperatur ab, da durch thermodynamische Bewegungen Energiebarrieren überwunden werden können. Die Rate ist proportional zur Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , welche mit Hilfe der Eyring-Gleichung [3] bestimmt werden kann, daher

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_F}{k_B T}\right),$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\Delta G_F$  die kraftabhängige Gibbsche Energiebarriere ist. Die Gibbsenergien lassen sich aus  $U_F$  mit Hilfe einer zusätzlichen Vibrationsanalyse der Molekülstruktur bestimmen.

In Anlehnung an die Verhältnisse in Experimenten mit Rasterkraftmikroskopen wurde angenommen, dass die externe Kraft von null mit einer konstanten Kraftzunahme  $\alpha$  ansteigt [4, 5]. Dadurch lässt sich zu einem gegebenen  $\alpha$  zu jedem Zeitpunkt die Reaktionsrate des Übergangs als Produkt von  $k$  und der Wahrscheinlichkeit  $(1 - P)$  berechnen, wobei  $P$  die Wahrscheinlichkeit für eine schon gebrochene CO-Bindung zu diesem Zeitpunkt ist.  $P$  ist anfänglich null und geht für große Zeit gegen 1. Die Ableitung von  $P$  nach der Kraft steht für die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass die Bindung bei einer bestimmten Kraft bricht. Wegen den stochastischen Eigenschaften von Temperatureffekten können also nur noch Wahrscheinlichkeitsaussagen über die im Experiment gemessene Kraft getroffen werden. Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung ist in Abb. 3 für  $T = 25^\circ\text{C}$  und ein typisches  $\alpha = 10$  nN/s dargestellt.

Die mittlere Kraft ist mit etwa 2,3 nN nur noch halb so groß wie die 4,5 nN bei null Kelvin, jedoch sind die experimentell beobachteten Kräfte in Spiropyran immer noch eine Größenordnung kleiner [6]. Es zeigt sich, dass der Unterschied vor allem in der Eindimensionalität der gewählten Methoden seinen Ursprung hat.

Dabei wurde angenommen, dass thermodynamische Anregungen nur den Abstand  $d$  ändern, während alle anderen Freiheitsgrade energetisch im Minimum bleiben müssen.

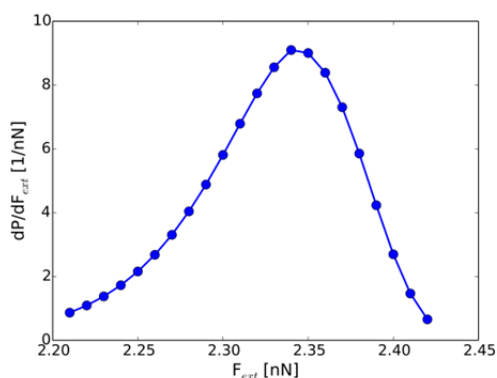


Abb. 3: Die Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte der Kräfte zur Brechung der CO-Bindung in Spiropyran bei einer Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  und einer Kraftzunahme von  $\alpha = 10$  nN/s. Zur Bestimmung wurden die Energiebarrieren aus der 1-dimensionalen COGEF-Methode verwendet. © Functional Nanosystems Group, Freiburg.

Um diese Einflüsse zu berücksichtigen, haben wir die 1-dimensionale COGEF-Methode um eine Dimension erweitert, indem wir zusätzlich zum Abstand  $d$  auch den CO Bindungsabstand  $b$  (siehe Abb. 1) unabhängig von  $d$  variierten. Während  $d$  direkt an die externe Kraft gekoppelt ist, berücksichtigt  $b$  die thermodynamischen Anregungen des Bindungsabstands. Die 2-dimensionale Variation ergibt die im oberen Diagramm

von Abb. 4 dargestellte komplexe Energielandschaft bei gegebenem  $F_{ext}$ . Die niedrigste Barriere dieser Energielandschaft [von a) nach b)] bestimmt die Rate der Vorwärtsreaktion und die Tiefe des Minimums im Endzustand die Rate der Rückwärtsreaktion. Deshalb gilt es diese Konfigurationen und die entsprechenden Energien in Abhängigkeit von  $F_{ext}$  zu finden. Ausgehend vom energetischen Minimum bei gegebenem  $d$  (grüne Kurve), wird die COGEF-Methode dazu auch auf den Abstand  $b$  angewandt. Dabei wird  $b$  schrittweise vergrößert und die Molekülstruktur bei festem  $d$  und  $b$  optimiert (blaue Punkte). Durch vergrößern von  $b$  mit festem  $d$  steigt die Energie zunächst an, kann kurzzeitig durch den Bindungsbruch wieder abfallen, bis sie schließlich für große  $b$  wieder ansteigt. Aufgrund des kurzzeitigen Abfalls der Energie lässt sich ein Energiemaximum (Energiewert vor dem Abfall) und ein Energieminimum (Energiewert vor dem endgültigen Energieanstieg) bestimmen. Durch verbinden dieser Maxima für verschiedene  $d$  ergibt sich die rote Kurve in Abb. 4 (Maximumskurve).

Verbinden der Minima ergibt die magentafarbene Kurve (Minimumskurve). Mit Hilfe dieser beiden Kurven lassen sich sowohl der Übergangs- als auch der Produktzustand bestimmen. Der Eduktzustand kann genau wie bisher aus dem Minimum der 1-dimensionalen COGEF-Trajektorie bestimmt werden (türkisfarbener Punkt). Entsprechend ist der Produktzustand das Minimum der Minimumskurve (magentafarbener Punkt). Des Weiteren kann näherungsweise davon ausgegangen werden, dass der Übergang über das Minimum der Maximumskurve verläuft.



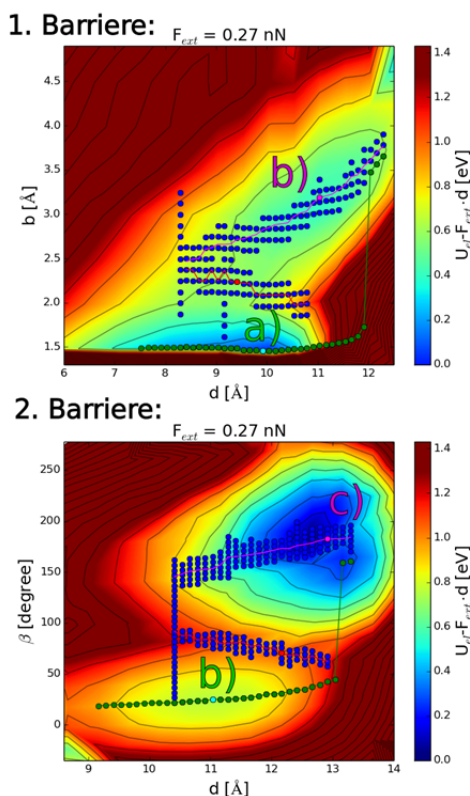


Abb. 4: Die 2-dimensionale Energielandschaft um die beiden Energiebarrieren, die für die Übergänge a) nach b) (1. Barriere) und b) nach c) aus Abb.1 (2. Barriere) überwinden werden müssen. Die grünen Kurven entsprechen jeweils der 1-dimensionalen COGEF-Trajektorie, die in der 2-dimensionalen Methode nur noch zur Bestimmung des kraftabhängigen Eduktzustands verwendet wird. Die blauen Punkte stellen den Bereich dar, indem die Energielandschaften genauer vermessen wurden, um in Abhängigkeit der Kraft die Übergangszustände (rote Kurven) und die Produktzustände (magenta-farbene Kurven) zu bestimmen. Die Energien sind jeweils für eine Kraft von  $F_{ext} = 0,27$  nN dargestellt. Es ergeben sich bei dieser Kraft die gezeigten Eduktzustände (türkisfarbene Punkte), Übergangszustände (rote Punkte) und Produktzustände (magenta-farbene Punkte). © Functional Nanosystems Group, Freiburg.

Dies ist meistens auch der Übergangszustand (roter Punkt). Nur bei sehr kleinen Kräften kann auf dem Weg zum Produktzustand entlang der Minimumkurve

noch eine größere Barriere liegen, die dann dem Übergangszustand entspricht.

Das obere Diagramm von Abb. 4 zeigt, dass sich aus der 2-dimensionalen Methode eine viel kleinere Energiebarriere als ohne Variation von  $b$  ergibt, da der Übergangszustand energetisch erheblich niedriger liegt als die Energiespitze vor dem schlagartigen Anstieg von  $b$  auf der grünen Kurve. Durch den jetzt niedriger liegenden Übergangszustand wird auch die Berücksichtigung der Rückreaktion [b) nach a)] wichtig. Die Energiebarriere der Rückreaktion ergibt sich aus dem Energieunterschied zwischen Übergangszustand und Produktzustand. Im Unterschied zur Hinreaktion wird diese Barriere mit zunehmender Kraft größer.

Als letztes zeigt sich, dass die Berücksichtigung der zweiten Energiebarriere, also der Übergang in die planare Molekülstruktur einen großen Einfluss auf die Stabilisierung des Endzustandes hat. Dieser Übergang wurde wieder mit der 2-dimensionalen Methode untersucht. Dabei ist der Diederwinkel  $\beta$  (siehe Abb. 1) die Variable welche die Umstrukturierung in die planare Form kontrolliert. Analog zur ersten Barriere ist dies im unteren Diagramm von Abb. 4 dargestellt. Durch Berücksichtigung aller Hin- und Rückreaktionen zwischen den drei Zuständen aus Abb. 1 ergibt sich schließlich bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $\alpha = 10$  nN/s, dass für das Verfärben von Spiropyran nur eine Kraft von  $F_{rup} = (0,27 \pm 0,07)$  nN nötig ist. Dieser Wert stimmt schon viel besser mit experimentellen Ergebnissen überein ( $F_{exp} \approx 0,3$  nN) [6].

Literatur:

[1] L. Metzler, T. Reichenbach, O. Brüchner, H. Komber, F. Lombeck, S. Müllers, R. Hanselmann, H. Hillebrecht, M. Walter, M. Sommer, *Polym. Chem.* 6 (2015) 3694–3707

- [2] M. Beyer, Journal of Chemical Physics 12 (2000) 7307–7312  
[3] J. Ribas-Arino, D. Marx, Chem. Rev. 112 (2012) 5412–5487  
[4] M. Grandbois et al., SCIENCE 283 (1999) 1727–1730  
[5] M. F. Iozzi, T. Helgaker, E. Uggerud, Molecular Physics 107 (2009) 2537–2546  
[6] G. R. Gossweiler, T. B. Kouznetsova, S. L. Craig, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 6148–6151

### Minimum Force for Breaking Spiropyran

Oliver Brügger<sup>1</sup>, Michael Walter<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT), <sup>2</sup>Fraunhofer IWM, Wöhlerstraße 11, D-79108 Freiburg

Project funding: German research foundation (DFG) WA1687/9-1.

Spiropyran is a colourless molecule but they can show a colour induced by mechanical forces. Thus, they can be used to visualize forces. In the near future, spiropyran incorporated in polymers could be the basis for polymeric force sensors. In order to achieve this goal, we have investigated the influence of forces on spiropyran using density functional theory. These studies are performed in close collaboration with the experimental group of Michael Sommer [1].

The structure of spiropyran is shown in fig. 1. During the transition from the colourless spiropyran form (a) to the coloured form (merocyanine) the CO bond (green arrow) breaks (b) and, finally, the molecule becomes planar (c). In the experiment the external forces are transmitted to spiropyran via polymer chains which have been simplified by methyl substituents in the simulation. The carbon atoms of these substituents are fixed at a given distance  $d$  (blue arrow in fig. 1). Constant forces can be simulated

with the so-called COGEF method (constrained geometries simulate external force) [2]. Within this method the distance  $d$  is gradually increased and, for each step, the structure of the molecule is energetically optimized with fixed  $d$ . The resulting energy curve is shown in fig. 2 (blue line) up to the breaking of the CO bond.

For now, the result of the COGEF method shows a very large energy barrier of about 3 eV which must be overcome to go from the colourless structure a) to the coloured structure b) from fig. 1. The force needed to break the bond can be determined from the maximum slope of the energy curve.

Within an equivalent picture, the TPEP model (TPEP: tilted potential energy profile) [3], the influence of a constant external force  $F_{ext}$  on the energy barrier is taken into account in the potential and

$$U_F = U_{el} - F_{ext}d.$$

is considered. The resulting force-dependent energy progress for forces up to 4.5 nN is also shown in fig. 2. While the transition state is always the peak of the curve before the energy decrease and stays always at the same  $d \approx 12 \text{ \AA}$ , the reactant state (energy minimum before the energy decrease) moves to larger  $d$  with increasing  $F_{ext}$ . The energy barrier decreases and gets zero for about 4.5 nN. Thus, at a temperature of zero Kelvin, a force of 4.5 nN is needed to break the CO bond and to induce the colouration of the molecule.

However, the rupture force decreases with increasing temperature because the molecule can overcome the energy barriers by thermodynamic movements. The rate is proportional to the rate constant  $k$

which can be determined with the Eyring equation [3], hence

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_F}{k_B T}\right),$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the temperature,  $h$  is the Planck constant and  $\Delta G_F$  is the force-dependent Gibbs energy barrier. The Gibbs energies can be determined from  $U_F$  with the help of an additional vibrational analyses of the molecule structure.

In conformity with the conditions in experiments with atomic force microscopes, it was assumed that the external force is initially zero and increases with a constant loading rate  $\alpha$  [4, 5]. Then, the reaction rate for a given  $\alpha$  can be calculated for each point of time as the product of  $k$  and the probability  $(1 - P)$ , where  $P$  is the probability for a broken bond at this point of time. Initially  $P$  is zero and converges to 1 for large time values. The derivative of  $P$  with respect to the force yields the probability density for breaking the bond at a certain force. Due to the stochastic properties of temperature effects, only statements of probability can be made about the force measured in the experiment. The distribution of the probability density is shown for  $T = 25^\circ\text{C}$  and for a typical  $\alpha = 10$  nN/s in fig. 3. The average force is 2.3 nN which is only half as large as 4.5 nN at zero Kelvin. However the experimental measured forces in spiropyran are still one magnitude smaller [6]. The origin of the difference is mainly the one-dimensionality of the chosen methods.

It was assumed that the thermodynamic excitations only change the distance  $d$ , while all other degrees of freedom stay energetically in the minimum.

We have extended the one-dimensional COGEF method by one dimension to consider these influences. In addition to distance  $d$ , the CO bond distance  $b$  (see fig. 1) was varied independently. While  $d$  is directly coupled with the external force,  $b$  includes the thermodynamic excitations of the bond distance. The two-dimensional variation yields the complex energy landscape shown in the upper diagram of fig. 4 for a given  $F_{\text{ext}}$ . The lowest barrier of this landscape [from a) to b)] defines the rate in forward direction and the depth of the minimum in the final state defines the rate in backward direction. It is therefore necessary to find these configurations and the associated energies in dependence of  $F_{\text{ext}}$ . Starting from the energetic minimum for a given  $d$  (green curve), the COGEF method is applied to the distance  $b$ .  $b$  is gradually increased and the molecule structure is optimized in each step with fixed  $d$  and  $b$  (blue points). When  $b$  is increased with fixed  $d$ , the energy initially increases and can decrease later due to the bond rupture but it will increase again for large  $b$ . Due to the temporary decrease of energy, one can find an energy maximum (energy value before the decrease) and an energy minimum (energy value before the ultimate increase). The connecting line of these maxima for various  $d$  is shown in fig. 4 in red (maximum curve). The connecting line of the minima is plotted in magenta (minimum curve). With the help of these two curves the transition state and the product state can be determined. The reactant state is still the minimum of the one-dimensional COGEF trajectory (cyan point). Accordingly, the product state is the minimum of the minimum curve (magenta point). Furthermore, it can be approximately assumed that the molecule passes the minimum of the maximum curve during the transition.

## Highlights

Mostly this is the transition state (red point). Only for very small forces, there could be a larger barrier on the way to the product state along the minimum curve which is the transition state in this case.

The upper diagram of fig. 4 shows that the energy barrier from the two-dimensional method is much smaller compared to the barrier without variation of  $b$  because the transition state has a significant smaller energy than the energy peak before the sudden increase of  $b$  on the green curve. Through the now lower lying transition state, the consideration of the back reaction [b) to a)] gets important. The energy barrier of the back reaction is the energy difference between the transition state and the product state. In contrast to the forward direction, this barrier increases with increasing force.

Finally, we have shown that the second energy barrier, the transition to the planar molecule structure, has a large influence on the stability of the product state. This transition was investigated again with the two-dimensional method. The dihedral angle  $\beta$  (see fig. 1) is the variable which controls the reaction to the planar form. The result is shown in the lower diagram of fig. 4 similar to the first barrier. By considering all forward- and backward reactions between the three states from fig. 1, we found that the colouration of spiropyran occurs at a force of only  $F_{rup} = (0.27 \pm 0.07)$  nN for  $T = 25^\circ\text{C}$  and  $\alpha = 10$  nN/s. This value agrees much better with experimental results ( $F_{exp} \approx 0.3$  nN) [6].

Fig. 1: Molecule structure of spiropyran and definition of the distance  $d$  and  $b$ , as well as, the dihedral angle  $\beta$ . Hydrogen (white), carbon (grey), oxygen (red) and nitrogen (blue). (a) The CO bond with distance  $b$  in the energetically optimized structure of spiropyran is intact, (b) the applied force on the carbon

atoms of the exterior methyl substituents with distance  $d$  breaks the CO bond and (c) finally a large part of the molecule structure gets planar by increasing the shown dihedral angle  $\beta$  to  $180^\circ$ . © Functional Nanosystems Group, Freiburg.

Fig. 2: The energy progress of spiropyran when distance  $d$  is increased, for different external forces. The CO bond breaks at a distance of  $12 \text{ \AA}$  (transition a) to b) from fig. 1). As a consequence the energy drops sharply by about 2 eV. The energy barrier, which must be overcome for breaking the bond, decreases with increasing force and gets zero for roundly  $F_{ext} = 4.5$  nN. © Functional Nanosystems Group, Freiburg.

Fig. 3: The distribution of the probability density of the forces to break the CO bond in spiropyran at a temperature of  $T = 25^\circ\text{C}$  and a loading rate of  $\alpha = 10$  nN/s. The energy barriers from the one-dimensional COGEF method was used here. © Functional Nanosystems Group, Freiburg.

Fig. 4: The two-dimensional energy landscape around both energy barriers which must be overcome for the transitions a) to b) (first barrier) and b) to c) from fig. 1 (second barrier). The green curves correspond to the one-dimensional COGEF trajectory, respectively. In the two-dimensional method this curve is only needed to determine the force-dependent reactant state. The blue points illustrate the area in which the energy landscape was measured with higher accuracy to determine the transition states (red curves) and the product states (magenta curves) in dependence of the force. The energies are shown for a force of  $F_{ext} = 0.27$  nN. The shown reactant states (cyan points), transition states (red points) and product states (magenta points) are obtained for this force. © Functional Nanosystems Group, Freiburg.

## Adhäsion und Reibung auf mikrostrukturierten Oberflächen: Inspiration von Insekt-Pflanze- Interaktionen - 2

C. Kumar<sup>1,2,3</sup>, T. Speck<sup>1,3</sup>, H. F. Bohn<sup>4</sup>,  
and V. Le Houérou<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group (PBG) Freiburg, Botanischer Garten der Universität Freiburg,

<sup>2</sup>Institut Charles Sadron (ICS), CNRS UPR022, Université de Strasbourg, Strasbourg, Frankreich, <sup>3</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT), <sup>4</sup>Plant Biomechanics Group (PBG) Freiburg, Botanic Garden of the University of Freiburg (bis März 2016)

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) – International Research Training Group (IRTG) „Weiche Materialien (GRK-1642): Von molekularen Kräften zu neuen Materialien“ – Projekt A5

Die Studie ist ein interdisziplinäres Forschungsprojekt basierend auf der Kooperation von Biologen/Biomechanikern der Plant Biomechanics Group der Universität Freiburg (PI: Prof. Thomas Speck) mit Polymer-Tribologen der Physics-Mechanics and Tribology of Polymers Group des Institut Charles Sadron der Universität Strasbourg, Frankreich (PI: Dr. Vincent Le Houérou).

Bei den meisten technischen und biologischen Systemen sind die Haft- und Reibungseigenschaften der interagierenden Oberflächen von großer Bedeutung und stellen wichtige Eigenschaften dar, die Qualität und Dauerhaftigkeit der Systeme beeinflussen. Eine möglicher Ansatz, um Haftung und Reibung – zusätzlich zur Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften – in präziser Weise anzupassen, ist die Mikro- und/oder Nanostrukturierung der interagierenden Oberflächen, wobei eine oder beide Oberfläche(n) strukturiert werden können.

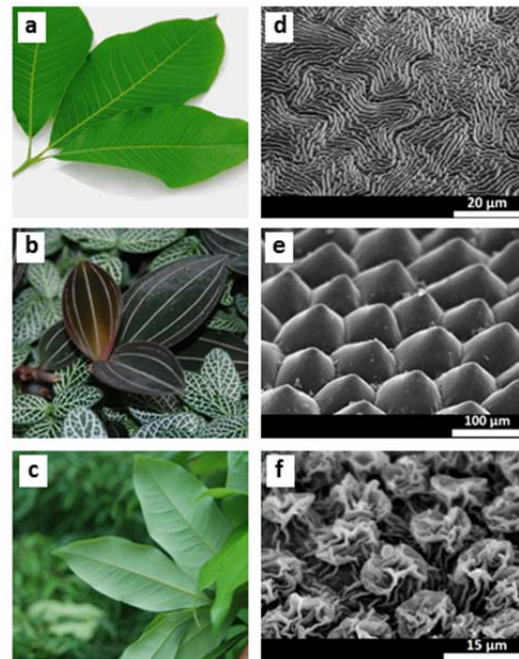


Abb. 1: Blätter der in den vorgestellten Untersuchungen verwendeten Modell-Pflanzenarten (a-c) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) der jeweiligen Blattoberflächen (d-f). (a, d) *Hevea brasiliensis* (adaxiale Oberfläche); (b, e) *Ludisia discolor* (adaxiale Oberfläche); (c, f) *Litchi chinensis* (abaxial Oberfläche). © Plant Biomechanics Group, Freiburg.

Oberflächenstrukturierung kann die reale Kontaktfläche stark verändern und somit die Haft- und Reibungskräfte deutlich beeinflussen [1, 2]. Bei Lebewesen besitzen fast alle Oberflächen unterschiedliche und für die jeweilige Funktion spezifisch ausgestaltete Strukturierungen, die einen weiten Größenbereich von der Nano- bis zur Makroskala umfassen, sehr unterschiedliche Formen zeigen können und häufig hierarchisch aufgebaut sind [3]. Diese hochspezifische Oberflächenstrukturierung führt – zusammen mit der Oberflächenchemie, die ebenfalls eine wichtige Rolle bei biologischen Oberflächen spielt – zu vielen bemerkenswerten Funktionalitäten, die als Inspiration für

biomimetische Umsetzungen in die Technik dienen können. Beispiele sind die lufthaltenden Haare auf den Blättern des Schwimmpfarns *Salvinia molesta* (Salvinia-Effekt), die selbstreinigenden Blattoberflächen des heiligen Lotus (*Nelumbo nucifera*) (Lotus-Effekt) und die Anhaftung von Insekten stark vermin-dernden Blattoberflächen des Parakautschukbaums (*Hevea brasiliensis*) [4, 5].

Das zentrale Ziel dieses Projekts ist es, Haft- und Reibungseigenschaften von mikrostrukturierten Oberflächen, die von Blattoberflächen inspiriert sind, zu untersuchen, und ihre mechanische Interaktion mit künstlichen Haftsyste- men, die den Haftpads von Insekten nachempfunden sind, zu analysieren. Bei unseren Untersuchungen fokussieren wir auf drei verschiedene Blattoberflächen: *H. brasiliensis* (Abb. 1a), *Ludisia discolor* (Abb. 1b) und *Litchi chinensis* (Abb. 1c). Diese Pflanzenarten wurden aufgrund der unterschiedlichen Form, Größe und Komplexität der Mikrostrukturen auf ihren Blattoberflächen ausgewählt: sehr feine Mikrostrukturen ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) bei *H. brasiliensis* (Abb. 1d), eher grobe, konischgeformte Mikrostrukturierung (50- 80  $\mu\text{m}$ ) bei *L. discolor* (Abb. 1e) sowie komplexe hierarchische Mikrostrukturen mit Hinterschneidungen und überhängenden Bereichen bei *L. chinensis* (Abb. 1f).

Nach Auswahl der Modellpflanzen war das nächste Ziel im Rahmen des Projekts eine Methode für die möglichst genaue Übertragung der Mikro- und/oder Nanostrukturen der Blattoberflächen auf weiche Polymeroberflächen zu etablieren.

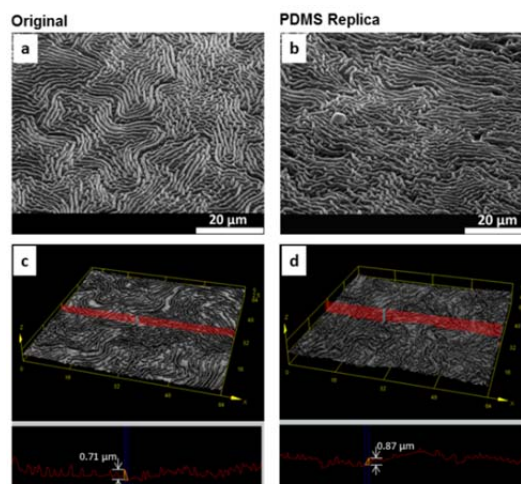


Abb. 2: Aufnahmen von Blattoberflächen und Polymerreplikas mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) (a, b) und konfokalem Laserscanningmikroskop (CLSM) (c, d). Blätter von *H. brasiliensis*, adaxiale Blattoberfläche mit feiner Mikrostrukturierung (a, c), und Polymerreplikate der Blattoberfläche (b, d). © Plant Biomechanics Group, Freiburg.

Um dieses zu erreichen wurden zweistufige Abguss-Mikro-Replikationsmethoden verwendet. Die verschiedenen Replikationsmethoden mit jeweils unterschiedlichem Material für die Formen und für die Antihaft-Behandlungen der Oberflächen wurden vergleichend untersucht und hinsichtlich ihrer Eignung für unsere Fragestellungen bewertet. Schließlich fiel die Wahl auf eine hochgenaue bezüglich des Abgussverfahrens relativ einfache hartweiche Technik. Sie wurde im Labor etabliert und erlaubt es, die Mikrostrukturen von pflanzlichen Blattoberflächen mit hoher Genauigkeit auf transparente Silikon-Elastomere (Polydimethylsiloxan) zu übertragen. Mit Hilfe von rasterelektronischen Untersuchungen (REM) und Untersuchungen mittel konfokaler Laserscanning-Mikroskopie (CLSM) wurde die Qualität der Replikate analysiert. Abbildung 2 zeigt REM-Bilder (Abb. 2a & b) und CLSM-Bilder (Abb. 2c & d) der originalen Blattoberflächen und der Polymer-

Replikat (sie sind zur besseren Vergleichbarkeit jeweils nebeneinander angeordnet). Ein qualitativer Vergleich der Oberflächenstrukturen belegt, dass auch sehr feine Mikrostrukturen, wie Kutikularfalten im Sub-Mikrometerbereich (*H. brasiliensis*), mit hoher Genauigkeit auf die Polymeroberfläche übertragbar sind. Außerdem werden mit der verwendeten Replikationstechnik auch gröbere Oberflächenstrukturen (*L. discolor*) und hochkomplexe hierarchische Mikrostrukturen (*L. chinensis*) mit großer Genauigkeit übertragen.

Nach Herstellung der Polymerreplikat wurden Versuche zur Kontaktmechanik auf den Oberflächen der Replikat durchgeführt. Hierzu wurde ein modifizierter Ultra-Nanoindenter (CSM Instruments) verwendet, der es erlaubt, dynamische Haftversuche (mit dem Abzugskraft-Messkopf) durchzuführen und mit einem anderen Messkopf Reibungskräfte zu bestimmen (Abb. 3). Sowohl Haftkraft- als auch Reibungsmessungen wurden mit in Realzeit statt findenden in-situ Kontaktvisualisierung durchgeführt. Für die Visualisierung, die aufgrund der hohen Transparenz des PDMS möglich war, wurde eine spezielle optische Messapparatur basierend auf einem umgebauten Lichtmikroskop verwendet. Die Haftkräfte wurden bei den Versuchen mit den verschiedenen Polymerreplikaten und den glatten Polymeroberflächen kontinuierlich aufgezeichnet, indem der Probekörper allmählich von der Oberfläche vertikal abgezogen wurde. Als Probekörper diente ein kugelförmiges Gebilde, welches in Form und Struktur den glatten Haftpolstern von Insekten nachempfunden war.

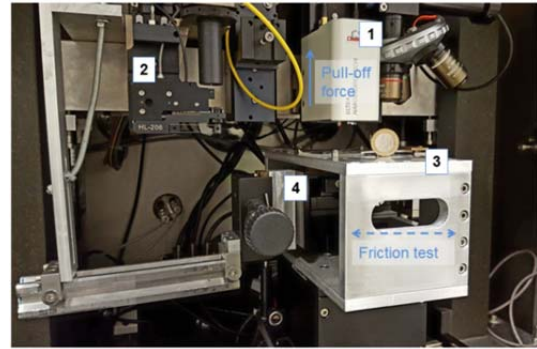


Abb. 3: Photographie des modifizierten Ultra-Nanoindenter-Messgeräts, das für Untersuchungen zur Haftung und Reibung verwendet wird. (1) Der Abzugskraft-Messkopf besitzt zusätzlich einen Sensor zur Bestimmung der senkrechten Bewegung. (2) Messkopf zur Bestimmung seitlicher Reibungskräfte bei Reibungsuntersuchungen mit seitlich gleitendem Messkopf. (3) Halter zur Fixierung der Testobjekte, er ermöglicht eine fein regulierbare seitliche Gleitbewegung. (4) Optische Messapparatur mit Objektivlinse, Mikroskoptubus und hochauflösender Farbkamera. © Institut Charles Sadron, Strasbourg.

Eine repräsentative Kraft-Weg-Kurve eines typischen Abzugsversuchs (Haftkraftmessung) ist in Abb. 4a dargestellt. Zunächst wird hierbei der Probekörper in Kontakt mit der zu testenden Oberfläche gebracht bis eine vorher festgelegte Normalkraft erreicht ist. Nach 30 sec Belastung wird begonnen, den Probekörper vertikal abzuziehen. Alle Experimente wurden unter normalen Laborbedingungen bzgl. Temperatur und Luftfeuchte in einem klimatisierten Raum durchgeführt. Die Haftkraftversuche zeigen, dass die Oberflächenstrukturierung einen signifikanten Einfluss auf die Haftkraft bei verschieden strukturierten Oberflächen hat (Abb. 4b). Oberflächen mit grober Mikrostrukturierung (repliziert von *L. discolor*) und mit komplexen, hierarchisch strukturierten Oberflächen (repliziert von *L. chinensis*) zeigen geringere Haftkräfte als Oberflächen mit feiner Mikrostrukturierung.

nung (repliziert von *H. brasiliensis*). Echtzeit in-situ Videoaufzeichnungen belegen, dass Größe und Anordnung der realen Kontaktbereiche und der Haft-Enthaft-Mechanismus stark von Art und Größe der Mikrostrukturierung abhängen. Die in-situ Videoaufnahmen werden aktuell quantitativ ausgewertet, mit dem Ziel die realen Kontaktflächen und die Spannungsverteilung in der Kontaktzone mit Hilfe von ImageJ image-Programmen quantitativ auszuwerten.

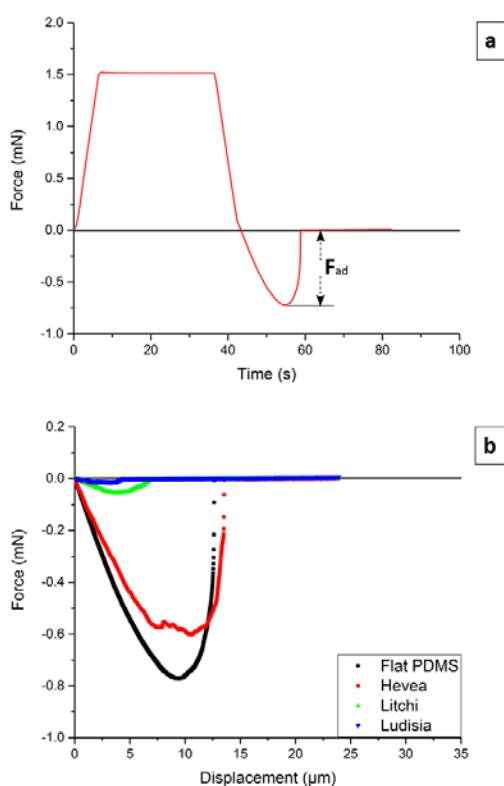


Abb. 4: Typische Kraft-Weg-Kurve bei konstanter Belastungs- und Entlastungsrate. (a). Vergleich typischer Haftkraftkurven für alle getesteten Oberflächentypen (PDMS-Replikas von *Hevea*, *Litchi* und *Ludisia* sowie PDMS\_Probe mit glatter ebener Oberfläche) bei einer Normalkraft von 1.5 mN, wobei alle anderen Parameter konstant gehalten wurden (b).  $F_{ad}$ : Haftkraft. © Institut Charles Sadron, Strasbourg.

Für die Untersuchung der Reibungskräfte werden lineare Gleitexperimente auf den replizierten Oberflächen durchgeführt, wobei verschiedene Testparameter, wie z.B. Normalkraft und Gleitgeschwindigkeit, variiert werden können. Nach Abschluss dieser Untersuchungen soll unter Nutzung der FE-Analyse Software (MSC-Marc Software) eine numerische Modellierung stattfinden. Mit Hilfe der numerischen Modellierung soll versucht werden die Einflüsse von Form und Größe der Oberflächenstrukturierungen zu quantifizieren. Außerdem sollen diese Modellierungen helfen die generellen zugrunde liegenden physikalischen Prinzipien besser zu verstehen.

#### Literatur:

- [1] J. Yu, S. Chary, S. Das, J. Tamelier, K. L., Turner & J. N. Israelachvili, *Langmuir* 28, 11527-11534, (2012)
- [2] Z. Burton & B. Bhushan, *Nano lett.* 5, 1607- 1613, (2005)
- [3] K. Koch, B. Bhushan & W. Barthlott, *Soft Matter* 4, 1943–1963, (2008)
- [4] W. Barthlott, M. Mail, B. Bhushan & K. Koch, *Nano-Micro Lett.* 9:23, 1-40, (2017)
- [5] B. Prüm, R. Seidel, H. F. Bohn & T. Speck, *J. R. Soc. Interface.* 9, 127–135, (2012)



## Adhesion and Friction on Textured Surfaces: Inspiration from Insect-Plant Interactions- 2

C. Kumar<sup>1,2,3</sup>, T. Speck<sup>1,3</sup>, H. F. Bohn<sup>4</sup>, and V. Le Houérou<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group (PBG) Freiburg, Botanic Garden of the University of Freiburg,

<sup>2</sup>Institut Charles Sadron (ICS), CNRS UPR022, Universit   de Strasbourg, Strasbourg, France, <sup>3</sup>Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT), <sup>4</sup>Plant Biomechanics Group (PBG) Freiburg, Botanic Garden of the University of Freiburg (until March 2016)

Project funding: German Research Foundation (DFG) – International Research Training Group (IRTG) “Soft Matter Science (GRK-1642): Concepts for the Design of Functional Materials” – Project A5

The study represents an interdisciplinary research project based on the collaboration of biologists/biomechanics of the Plant Biomechanics Group from the University of Freiburg (PI: Prof. Thomas Speck) with polymer tribologists of the Physics-Mechanics and Tribology of Polymers Group from the Institut Charles Sadron, University of Strasbourg, France (PI: Dr. Vincent Le Houérou).

In most artificial as well as natural systems, the frictional and adhesive properties of interacting surfaces are of prior importance, and represent key characteristics influencing performance and endurance. A potential approach to precisely modulate friction and adhesion – besides altering the physicochemical properties – is the micro- and/or nano-structuring of the interacting surfaces (which can be done on one or both surfaces). Surface structuring can greatly alter the real (true) contact area and therefore influence frictional and adhesive forces [1, 2]. If we look into biological systems, almost all surfaces are organised with diverse and specific surface

structuring over a wide size range (from the nano-scale to the macro-scale) with distinct shapes of the structures, and including different levels of pattern’s hierarchy [3]. These specific surface structuring (additionally surface chemistry also plays a significant role in biological systems) leads to many inspiring and remarkable functionalities, like air retention by the hairs on the leaves of the floating fern *Salvinia molesta* (the Salvinia effect), the self-cleaning ability of the leaves of the sacred lotus (*Nelumbo nucifera*), and the insect attachment reducing surface of the rubber tree (*Hevea brasiliensis*) leaves [4, 5].

The central aim of this project is to study adhesion and friction properties of micro-structured surfaces directly inspired from plant leaves and to investigate their interaction with an artificial adhesive system inspired by the adhesive pads of insects. In this work, we focus on three different plant leaves: *H. brasiliensis* (Fig. 1a), *Ludisia discolor* (Fig. 1b), and *Litchi chinensis* (Fig. 1c). The selection of these leaves was carried out on the basis of the architecture and complexity of their surface micro-structures: very fine micro-structures ( $\simeq 1 \mu\text{m}$ ) in *H. brasiliensis* (Fig. 1d), coarse size conical shape patterns (50- 80  $\mu\text{m}$ ) in *L. discolor* (Fig. 1e), and complex hierarchical structures comprise undercuts and overhanging patterns in *L. chinensis* (Fig. 1f).

After selection of the model plants leaves, the foremost objective of this project was to precisely transfer the micro- and/or nano-structures from plant leaves onto soft polymeric surfaces. In order to achieve this objective, two-step double casting micro-replication methods were used. Three different replication approaches (with different materials for

## Highlights

mould and intermediate anti-stiction surface treatments) were comprehensively investigated and compared. Lastly, a precise and simple technique (hard-soft) was finalised and established to transfer plant leaf micro-structures into the highly transparent silicon elastomeric polymer material (Polydimethylsiloxane). Scanning electron microscopy (SEM) and confocal laser scanning microscopy (CLSM) were used to evaluate the quality of the replication technique (Fig. 2). SEM images (Fig. 2a & b) and CLSM images (Fig. 2c & d) of the original leaf surface, as well as its polymeric replica are presented below (for comparison side by side). Surface analysis comparison (qualitative) clearly shows that also very fine micro-structures (where an individual cuticular fold is sub-micrometric as in *H. brasiliensis*) are replicated precisely. Furthermore, our replication technique also replicated coarse size structures (*L. discolor*) and highly complex hierarchical micro-structures (*L. chinensis*) with high fidelity.

After the development and production of polymeric replicas, we conducted contact mechanics investigations on replicated surfaces. A modified ultra-nanoindenter (CSM Instruments) was used to perform adhesion (dynamic pull-off tester) and friction force measurements (Fig. 3). Both adhesion and friction investigations were coupled with real-time in-situ contact visualisation, which becomes possible due to the high optical transparency of PDMS and the use of a specific microscope-like device. Adhesion force characteristics were consistently recorded for each polymeric replica and for a smooth polymer surface by detaching the contact with a model adhesive system (a soft spherical probe which was inspired by the insect's smooth adhesive pad).

A representative graph of a typical pull-off force measurement is plotted in Fig. 4a. At first the model adhesive tip was brought in contact with sample surface until the pre-set normal loading force is reached. Then the tip was retracted after loaded for a specific time (30 sec). All experiments were performed under *ambient conditions* in a *climate-controlled room*. Adhesion investigation results prove that the surface structuring has a significant influence on adhesion force characteristics of the tested polymer surfaces (Fig. 4b). Surfaces with coarse sized micro-structures (replicated from *L. discolor*) and complex hierarchical micro-structures (replicated from *L. chinensis*) show a lower adhesion as the fine micro-structured surface (replicated from *H. brasiliensis*). Real-time in-situ contact videos reveal that the distribution of real contact zones and attachment-detachment mechanisms markedly depend on the type and size of surface micro-structuring. In-situ videos are currently under analysis in order to quantify the real contact areas and localised stresses in contact by using the ImageJ image processing tool.

For the friction investigation, linear sliding tests will be performed on the replicated surfaces with variation in test parameters such as: normal force and sliding velocity. In the next phase, numerical modelling will be performed by using finite element analysis (MSC-Marc software). Numerical modelling will enable us to study the influence of pattern's shape and scale. Additionally it will help for the generalisation of the underlying physical principles.

Fig. 1: Model plants leaves (a-c) used in this investigation and their scanning electron microscopy (SEM) images (d-f). (a, d) *Hevea brasiliensis* (adaxial surface); (b, e) *Ludisia discolor* (adaxial surface); (c, f) *Litchi chinensis* (abaxial surface) © Plant Biomechanics Group, Freiburg.

Fig. 2: SEM images (a, b) and confocal laser scanning microscopy (CLSM) images (c, d) of an original leaves of *H. brasiliensis* (adaxial leaf surface; fine micro-structures), and of polymer replicas of the leaves (b, d). © Plant Biomechanics Group, Freiburg.

Fig. 3: Photograph of the modified ultrananoindenter setup used for adhesion and friction investigations. (1) The pull-off force measurement head which is equipped additionally with a vertical displacement sensor. (2) Tip head to measure tangential (friction) force during sliding tests. (3) Load frame to mount test samples and also to provide fine controlled sliding movement. (4) The optical device (oriented inward) comprises an objective lens, a microscope tube, and a high-resolution colour camera. © Institut Charles Sadron, Strasbourg.

Fig. 4: Typical force-time (displacement) curve with constant loading and unloading rate (a). Overall comparison of characteristic adhesion force curves for all surfaces (PDMS replicas and smooth flat PDMS) at a normal load of 1.5 mN, *keeping all other parameters constant* (b).  $F_{ad}$ : Adhesion force. © Institut Charles Sadron, Strasbourg.

## Aufgedampfte Perowskitabsorber für Perowskit-Silizium Tandemsolarzellen

S. W. Glunz<sup>1,2</sup>, K. Wienands<sup>1,2</sup>,  
N. Tucher<sup>1,2</sup>, J. C. Goldschmidt<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratory for Photovoltaic Energy Conversion, Institut für Nachhaltige Technische Systeme (INATECH), Universität Freiburg,

<sup>2</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT),

<sup>3</sup>Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE)

Projektförderung: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) – Verbundvorhaben: „Perowskit-Silizium Tandemsolarzellen“ (PersiST), FKZ 0324037A

Auf Basis der dominierenden Silizium-Technologie ist die Photovoltaik zu einem Massenmarkt geworden. Dabei wurden in vielen Ländern bereits Stromgestehungskosten auf dem Niveau von konventionellen Stromerzeugungsarten erreicht. Da die meisten der verbliebenen Kosten mit der Fläche skalieren, ist eine Erhöhung des Wirkungsgrades der wirksamste Hebel, um die Stromgestehungskosten weiter auf ein Niveau von 2-6 ct/kWh zu senken. Allerdings hat die reine Silizium-Photovoltaik nur noch wenig Potenzial für weitere Wirkungsgradsteigerungen. Die theoretische Obergrenze für den Wirkungsgrad einer Siliziumsolarzelle ist 29,4% [1]. Der aktuelle Weltrekord von 26,6% ist schon sehr nahe an dieser Grenze [2]. In der Vergangenheit wurden viele Ideen entwickelt (Hot-Carrier Solarzellen, Hochkonversion usw.), um die fundamentale Limitierung einer Si-Solarzelle mit einem einzigen pn-Übergang zu überwinden. Leider waren die meisten Ansätze nicht erfolgreich, weil fundamentale Probleme noch nicht gelöst werden konnten und hohe Anfangskosten eine Markteinführung verhinderten. Das Ziel des Vorhabens Per-

## Highlights

siST ist es deshalb, eine neue Generation von Solarzellen auf Basis von kristallinem Silizium (Si) zu entwickeln, welche die fundamentalen Grenzen der herkömmlichen reinen Silizium-Photovoltaik überwindet, gleichzeitig aber auf den dort gemachten Erfahrungen und etablierten Technologien aufbaut.

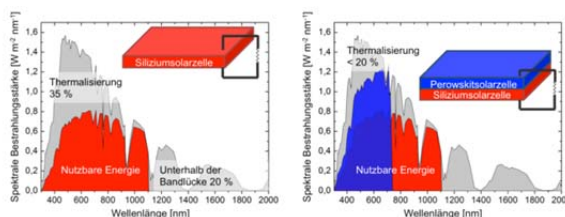


Abb. 1: Links: Alle Solarzellen mit nur einer effektiven Bandlücke weisen hohe spektrale Verluste auf. Langwellige Photonen mit einer Energie unterhalb der Bandlücke werden nicht genutzt. Gleichzeitig wird ein Teil der Energie der kurzwelligeren höherenergetischen Photonen in Wärme umgewandelt (Thermalisierung). Für Siliziumsolarzellen gehen durch diese fundamentalen Verluste ca. 50% der im Sonnenspektrum enthaltenen Energie verloren. Rechts: In Tandemsolarzellen werden Solarzellen mit unterschiedlichen Bandlücken übereinander gestapelt und so das Spektrum deutlich besser ausgenutzt. Mit Perowskit-Silizium-Tandemsolarzellen sollen auf diese Weise Wirkungsgrade von über 30% erreicht werden. © Fraunhofer ISE

Zur Erzielung deutlich höhere Wirkungsgrade müssen die spektralen Verluste verringert werden (Abbildung 1 links). In solchen Solarzellen wandelt eine obere Solarzelle mit einer höheren Bandlücke Photonen mit hoher Energie effizient in Elektrizität um, während eine untere Solarzelle mit einer niedrigeren Bandlücke niederenergetische Photonen nutzt (Abbildung 1 rechts). Das Ziel unserer Arbeiten ist es, die Solarzelle mit höherer Bandlücke durch eine Perowskitsolarzelle zu realisieren.

In weniger als zehn Jahren haben Perowskitsolarzellen zertifizierte Wirkungsgrade über 22% erreicht [2]. Zudem ist ihre Herstellung bei niedrigen Temperaturen durch Vakuumprozesse bzw. durch Abscheidung aus Lösungen kompatibel mit der Herstellung von Si-Solarzellen und verspricht eine kostengünstige Realisierung von Perowskit-Si-Tandemsolarzellen. Obwohl das Forschungsfeld noch relativ jung ist, wurden bereits Wirkungsgrade von 25,4% mit Perowskit-Silizium Tandemsolarzellen erreicht [3].

Ein Nachteil von Metall-Halid-Perowskitsolarzellen ist, dass ihre Langzeitstabilität, speziell gegenüber feuchter Luft, deutlich schlechter als bei kristallinen Siliziumsolarzellen ist. Allerdings können durch Veränderungen der Solarzellenstruktur, sowie durch eine veränderte Zusammensetzung des Perowskitabsorbers die Stabilität verbessert werden.



Abb. 2: Gloveboxsystem mit integrierter Vakuumkammer am FIT zum Koverdampfen von Perowskit-Absorbern. © Laboratory for Photovoltaic Energy Conversion, University Freiburg.

Ein Ziel unserer Arbeiten am FIT ist deshalb, stabile Perowskitabsorber durch Koverdampfen der einzelnen Bestandteile herzustellen. Das Verdampfen im Vakuum ist eine sehr gut zu kontrollierende Beschichtungsmethode, die grundsätzlich auch leicht für eine industrielle Produktion aufzuskalieren ist. Darüber hinaus sollten sich mittels Verdampfen auch Schichten auf texturierten Substraten herstellen lassen. Dies ist günstig, weil dadurch der Lichteinfall in den Solarzellen vergrößert und unerwünschte Reflexionen verringert werden können. Die Optimierung der optischen Eigenschaften der Perowskit-Silizium-Tandemsolarzellen ist der zweite Schwerpunkt unserer Arbeiten.

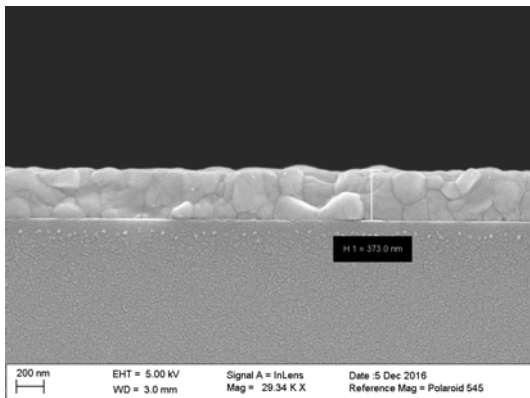


Abb. 3: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Perowskit-Absorberschicht auf einem Glassubstrat, die durch Verdampfen im Vakuum hergestellt wurde. Gut zu erkennen sind die einzelnen Perowskitkristalle. © Laboratory for Photovoltaic Energy Conversion, University Freiburg

Um die Absorberschichten herzustellen, wurde am FIT eine neue Anlage aufgebaut (Abbildung 2). Diese besteht aus einer Vakuumkammer, in der die Bestandteile des Perowskitabsorbers verdampft werden können, sowie aus zwei Handschuhboxen, in denen die Weiter-

prozessierung unter Schutzgasatmosphäre stattfinden kann.

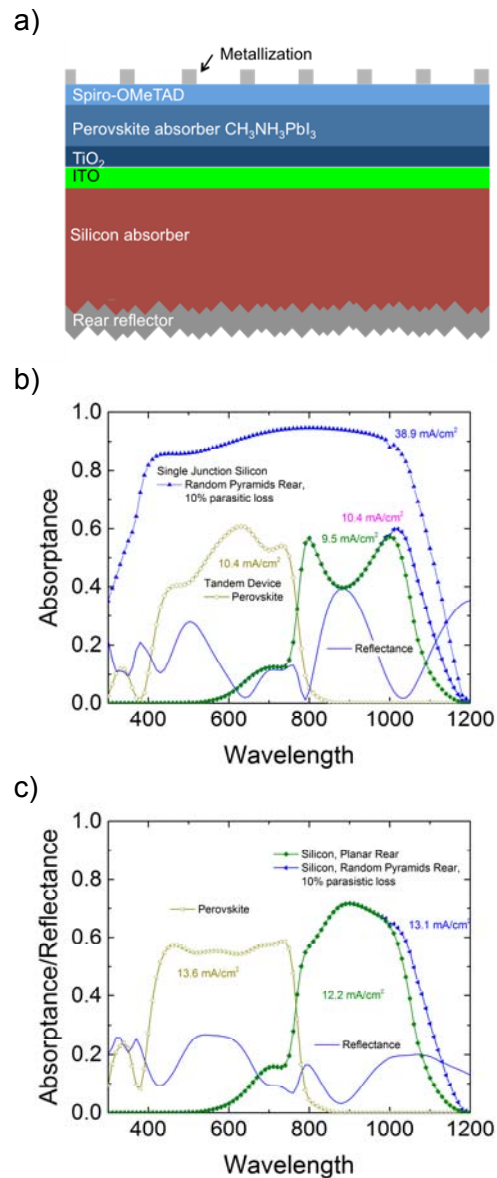


Abb. 4: a) Simulierte Solarzellenstruktur. b) Simulierte Absorption in den einzelnen Teilsolarzellen, sowie in einer einzelnen Siliziumsolarzelle. c) Eine Anpassung der Schichtdicken erhöht den Strom in den einzelnen Teilsolarzellen deutlich, die Reflexionsverluste werden reduziert. Eine Lichtfallenstruktur an der Rückseite der Siliziumsolarzelle erhöht den Strom und verbessert so die Stromanpassung zwischen den beiden Teilsolarzellen. © Laboratory for Photovoltaic Energy Conversion, University Freiburg.

Mit diesem Aufbau wurden bereits Schichten hergestellt (Abbildung 3), die anschließend erfolgreich zu Solarzellen weiter verarbeitet wurden. Dabei wurden bereits im ersten Anlauf funktionierende Solarzellen hergestellt. Die weiteren Arbeiten konzentrieren sich nun darauf, durch eine Verbesserung der Kristallqualität den Wirkungsgrad weiter zu steigern.

Eine Herausforderung für die optische Simulation einer Perowskit-Silizium Tandemsolarzelle ist, dass hier Elemente mit unterschiedlichen Größenskalen in einem System zusammenwirken. Während die eigentliche Perowskitsolarzelle als Dünnschichtsystem beschrieben werden kann, ist die Siliziumsolarzelle mit ca. 200  $\mu\text{m}$  makroskopisch dick. Solche Systeme können mit dem OPTOS-Formalismus [4] simuliert werden. Abbildung 4 a) zeigt das simulierte System, b) die bestimmte Absorption in den Teilzellen und die damit möglichen Photoströme. Zum Teil treten noch erhebliche Reflexionsverluste auf. Durch eine simulationsgestützte Anpassung der Schichtdicken lassen sich diese verringern und so insgesamt der Strom erhöhen (Abbildung 4 c).

### Literatur:

- [1] A. Richter, M. Hermle, and S. W. Glunz, *IEEE Journal of Photovoltaics* **3**, 1184 (2013).
- [2] NREL, *Best Research-Cell Efficiencies*, [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg), accessed Jan 27, 2017.
- [3] J. Werner *et al.*, *ACS Energy Lett.*, 474 (2016).
- [4] N. Tucher *et al.*, *Opt. Express* **24**, A1083 (2016).

## Evaporated Perovskite Absorbers for Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells

S. W. Glunz<sup>1,2</sup>, K. Wienands<sup>1,2</sup>,  
N. Tucher<sup>1,2</sup>, J. C. Goldschmidt<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratory for Photovoltaic Energy Conversion, Institute for Sustainable Systems Engineering (INATECH), University Freiburg, <sup>2</sup>Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT), <sup>3</sup>Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (ISE)

Project funding: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) – Project: „Perowskit-Silizium Tandemsolarzellen“ (Per-siST), FKZ 0324037A

Based on the current crystalline silicon technology, photovoltaic energy conversion (PV) has become a mass market achieving very low levelized costs of electricity (LCOE). As the cost of PV modules is no longer a big fraction of the total cost of a PV system, the conversion efficiency is one of the most relevant key figures to further reduce the LCOE for solar electricity since most of the remaining system costs are area-related. For crystalline silicon PV there is still room for incremental improvements but it is already approaching its theoretical limit. A theoretical upper limit of 29.4% (Shockley-Queisser limit taking into account Auger recombination) has been determined for single junction silicon solar cells, while record solar cells have been able to reach 26.6% at the lab or pilot line level. Therefore, continuing the success story of crystalline silicon PV requires a new generation of solar cells that can surpass the 29.4% limit. This is the main motivation of this project.

However, the fundamental losses for all single-junction cells, such as thermalization and transmission losses (see Figure 1 left) cannot be easily avoided. Thus, to reach efficiency ranges beyond the theo-

retical limit of the state-of-the-art single junction solar cell, alternative approaches have to be used. Stacking of sub cells with different bandgaps is one option to reduce the fundamental thermalization losses. In this approach, a “top” cell with a higher electronic bandgap is used to convert the higher energy (blue and ultraviolet) portion of the light into electronic carriers with high energy, and a “bottom” cell is used to convert the lower energy, longer wavelength part of the spectrum. If the top cell can effectively work at a higher voltage, more of the energy of the short-wavelength photons is converted into electrical energy, whereas it would otherwise be lost in thermalization (see Figure 1 b). The main goal of this project is to develop a high band gap solar cell based on a perovskite absorber.

In less than ten years perovskite solar cells have achieved certified conversion efficiencies greater than 22%. They have a higher bandgap than silicon and can be fabricated at low temperatures using evaporation or solution processing. That makes them interesting tandem partners for silicon bottom cells. A disadvantage of metal-halide perovskite solar cells is that they are not as stable as silicon solar cells. However, long-term stability can be increased by changing the composition of the absorber or by changing the cell structure.

One goal of our work at FIT is to develop stable perovskite absorbers for tandem applications using a co-evaporation process. Evaporation can be scaled up in mass production and is expected to be compatible with textured silicon solar cells. Silicon solar cells with textured surfaces have an improved optical performance which is the second focus of our project.

To deposit such perovskite layers, we have installed a new evaporation system at FIT which is integrated in a glovebox system (see Fig. 2). Using this system we have already fabricated effective perovskite absorber layers (Fig. 3). These layers have been successfully integrated in operating solar cells. In the next step our focus is to further improve the crystal quality in order to achieve higher conversion efficiencies.

A challenge for the optical simulation of tandem cells is the combination of optical elements on different scales. While the perovskite solar cell has to be described as a thin-film system, the silicon solar cell exhibits a macroscopic thickness of 200  $\mu\text{m}$ . Such complex systems can be described with the OPTOS formalism. Fig. 4 shows such a simulation which allows to analyze the optical losses systematically.

Fig. 1: Left) Solar cells with only one effective bandgap exhibit high spectral losses. In the case of silicon 50% of energy of the sun spectrum gets lost thermalization and non-absorption. Right) Tandem solar cells based on solar cells with different bandgaps can help to utilize the sun spectrum more efficiently. © Fraunhofer ISE

Fig. 2: Glovebox system with integrated evaporation system at FIT. © Laboratory for Photovoltaic Energy Conversion, University Freiburg.

Fig. 3: SEM image of a perovskite layer deposited in the evaporation system shown in Fig. 2. © Laboratory for Photovoltaic Energy Conversion, University Freiburg.

Fig. 4: a) Simulated cell structure. b) Simulated absorption in the individual subcells and in an individual silicon cell. c) An adaption of layer thickness leads to an improved optical performance. A light trapping structure at the rear side of the cell improves the photogenerated current and thus the current adaption of the subcells. © Laboratory for Photovoltaic Energy Conversion, University Freiburg.

## Polymere ionische Flüssigkeiten mit mizellähnlichen Architekturen und Funktionen

B. Kerscher<sup>1</sup>, F. Schüler<sup>1</sup>, A.-K. Evers<sup>1</sup>  
und R. Mülhaupt<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) und Institut für Makromolekulare Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg,  
<sup>2</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT), Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), SFB 428; Freiburger Materialforschungszentrum (FMF); Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Grant Nummer: 03X0111A.

Mizellen erfüllen fundamentale Funktionen in biologischen Abläufen. Durch Selbstorganisation von Lipiden beispielsweise entstehen mizellare Strukturen, die zum Transport und zur Speicherung von Biomolekülen dienen sowie Kompartimente für biochemische Reaktionen bereitstellen [1,2]. In Hinblick auf Anwendungen als Nanoreaktoren, Transportsysteme, Emulgatoren und Dispergiermittel besteht ein Ziel bioinspirierter Forschung in der Nachbildung derartiger kompartimentierter Strukturen. Ein Ansatz basiert auf dem Design von Tensidmolekülen oder linearen amphiphilen Polymeren, die sich zu Mizellen zusammenschließen. Solche multimolekularen Gebilde sind allerdings empfindlich gegenüber den Umgebungsbedingungen, und Änderungen von pH-Wert, Konzentration, Temperatur oder Scherrate können zum Auseinanderfallen der Mizellen unter Verlust ihrer Funktion führen. Eine zweite Strategie beruht daher auf kaskadenartig folgeverzweigten Makromolekülen. Mittels geeigneter Modifizierung der peripheren Endgruppen werden amphiphile Kern/Schale-Polymere („unimolekulare Mizellen“) erhalten, die deutlich ro-

buster gegenüber den äußeren Bedingungen sind als konventionelle multimolekulare Mizellen (Abb. 1).

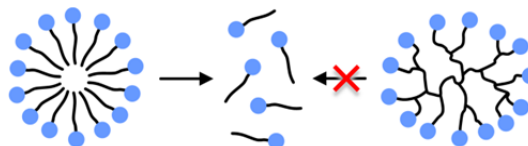


Abb. 1: Multimolekulare Mizelle aus linearen amphiphilen Molekülen (links) und unimolekulare Mizelle auf Basis eines hochverzweigten Polymers (rechts). © FMF, Universität Freiburg.

Polymere ionische Flüssigkeiten (PILs) kombinieren die Eigenschaften niedermolekularer ionischer Flüssigkeiten (ILs) wie hohe Ionenleitfähigkeit mit typischen Merkmalen polymerer Materialien wie einfache Verarbeitbarkeit und Formstabilität. Mittlerweile wurde eine Vielzahl an linearen PILs und PIL Blockcopolymeren hergestellt und hinsichtlich ihrer potentiellen Anwendungen in Festelektrolyten, Katalyse, Sorbentien, Gasmembranen etc. untersucht [3-5]. Über hochverzweigte PILs mit kompartimentierter Kern/Schale-Architektur, die IL-Gruppen und Polymereigenschaften mit den Funktionen und der Robustheit unimolekularer Mizellen kombinieren, ist hingegen nur wenig bekannt [6].

In jüngerer Vergangenheit wurde eine neue Familie amphiphiler PILs mit mizell- und zwiebelartiger Architektur entwickelt [7]. Diese bestehen aus einem hypervverzweigten Poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan) (PEHO) Kern, einer polaren inneren Schale aus kovalent angeordneten Imidazolium-Kationen und niedermolekularen Gegenionen, sowie einer unpolaren äußeren Schale aus *n*-Alkylketten (Abb. 2); diese PILs werden hier als PEHO-C<sub>n</sub>ImX abgekürzt, wobei



„n“ und „X“ die Alkylrestlänge bzw. das Anion kennzeichnen).

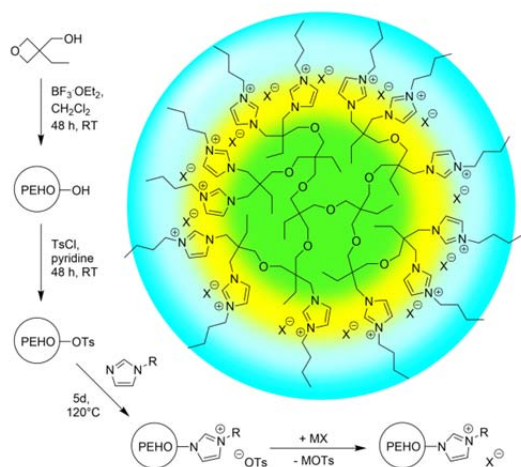


Abb. 2: Synthese mizellartiger PILs auf Basis von hypervverzweigtem PEHO und schematische Abbildung der kompartimentierten zwiebelartigen Topologie am Beispiel einer PIL mit *n*-Butylsubstituenten. Reproduziert aus Ref. 7 mit Erlaubnis von John Wiley and Sons. © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Im Rahmen der Synthese lässt sich der Alkylsubstituent vom winzigen Methyl bis hin zum langkettigen *n*-Octadecyl variieren. Mittels Anionenaustauschreaktionen sind außer den PILs mit Tosylat-Gegenionen (PEHO-C<sub>n</sub>ImOTs) auch PILs mit diversen anderen Anionen auf einfache Weise zugänglich. Sowohl Alkylrest als auch Anion haben maßgeblichen Einfluss auf die PIL-Eigenschaften, so dass diese gezielt eingestellt werden können. Beim methylsubstituierten PEHO-C1ImOTs beispielsweise handelt es sich um einen wasserlöslichen Polyelektrolyten, wohingegen die ausgeprägte Alkylschale des PEHO-C18ImOTs eine Löslichkeit in äußerst unpolaren Lösungsmitteln bewirkt. Da sich die hypervverzweigten PILs – zusätzlich zu ihrer mizellähnlichen Topologie mit einfachem Polaritätsdesign – durch eine exzellente

chemische und thermische Stabilität auszeichnen, qualifizieren sie sich für eine Vielzahl an potentiellen Anwendungen [6-8].

Die dodecyl- und octadecyl-substituierten PEHO-Imidazolium-Tosylate fungieren als hocheffektive Nanotransporter zum Transfer hydrophiler Moleküle aus wässriger Umgebung in unpolare Lösungsmittel. In Phasentransferexperimenten mit wasserlöslichen Farbstoffen bewirken die PILs einen augenblicklichen Farbstofftransport, wobei das stark amphiphile PEHO-C18ImOTs die besten Transporteigenschaften aufweist (Abb. 3a). Dieser Transport ist allerdings nicht auf Moleküle beschränkt. Mithilfe von PEHO-C18ImOTs lassen sich auch diverse Nanomaterialien, beispielsweise Magnet-Nanopartikel oder funktionalisierte Graphene, aus wässriger Phase in unpolare Medien wie Toluol transportieren und effektiv im organischen Lösungsmittel dispergieren [6-8].

Darüber hinaus eignen sich die hypervverzweigten PILs hervorragend als Stabilisatoren bei Partikelsynthesen. Durch Reduktion von Palladiumacetat bzw. Thermolyse der entsprechenden Metallcarbonyle in Gegenwart von PEHO-C18ImOTs werden hochstabile Dispersionen von Palladium-, Cobalt-, Eisen- und Rhodium-Nanopartikeln in unpolaren Lösungsmitteln erhalten (Abb. 3b). Besonders die PIL-stabilisierten Palladium-Kolloide zeigten beeindruckende katalytische Aktivitäten in der Hydrierung verschiedener Olefine. Die PEHO-PILs lassen sich aber auch zur Herstellung organischer Polymerpartikel einsetzen. So liefert die Miniemulsionspolymerisation von Styrol unter Verwendung des wasserlöslichen PEHO-C1ImOTs als Emulgator stabile Polystyrol (PS) Latices mit einstellbaren Partikelgrößen von 40-

110 nm, während der Einsatz des organophilen PEHO-C18ImOTs unter Dispersionspolymerisationsbedingungen die Herstellung einheitlicher PS-Mikropartikel ermöglicht (Abb. 3c,d) [6].

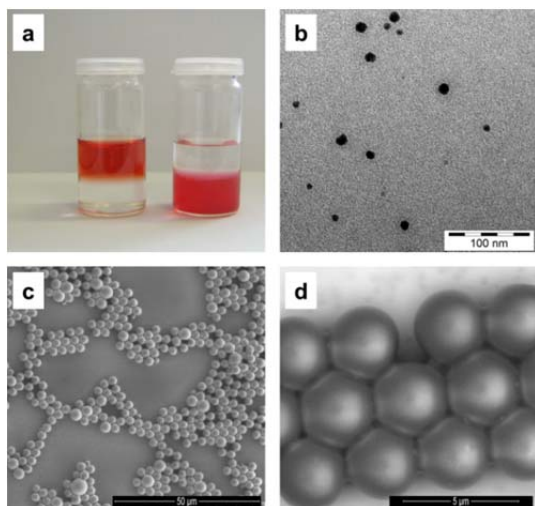


Abb. 3: (a) Kongorot in Wasser/Chloroform ohne (links) und mit (rechts) PEHO-C18ImOTs; (b) TEM-Aufnahme von Cobalt-Nanopartikeln, hergestellt durch Thermolyse von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Octanol in Gegenwart von PEHO-C18ImOTs; (c,d) SEM-Aufnahmen von PS-Mikropartikeln, erhalten mittels Dispersionspolymerisation von Styrol in Ethanol unter Verwendung von PEHO-C18ImOTs als Stabilisator. Reproduziert aus Ref. 6 mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry. © 2016 The Royal Society of Chemistry.

Die mizellähnlichen PILs stellen außerdem hochkompatible Polymeradditive dar, deren Polarität sich über die Variation der Alkylkettenlänge an diverse Kunststoffe anpassen lässt. Bei Einarbeitung von PEHO-C11ImOTs oder PEHO-C4ImOTs in Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN) mittels Schmelzextrusion bilden die PILs phasenseparierte, gleichmäßig in der SAN-Matrix verteilte Nanotröpfchen mit äußerst kleinen Durchmessern von unter 200 nm. Werden bei der Schmelzverarbeitung  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$  Nanopartikel zugegeben, so werden Na-

nokomposite erhalten, in denen die anorganischen Partikel in den PIL-Phasen angereichert sind. Das organophile PEHO-C18ImOTs wiederum eignet sich hervorragend als Additiv für unpolare Polyolefine wie Polypropylen (PP). Die im PP gebildeten PEHO-C18ImOTs Nanophasen ermöglichen eine Solubilisierung hydrophiler Farbstoffe, wodurch ein intensiver und leuchtender Farbeindruck entsteht (Abb. 4). Desweiteren lässt sich PEHO-C18ImOTs zur Dispergierung von funktionalisiertem Graphen in Polystyrol (PS) einsetzen. Mittels Lösungsblendverfahren werden PS/Graphen-Nanokomposite erhalten, in denen die Graphen-Nanoplättchen gleichmäßig verteilt vorliegen und dabei leitfähige Netzwerke ausbilden. Im Vergleich zu den entsprechenden ohne PIL hergestellten PS/Graphen-Kompositen bewirkt die stark verbesserte Dispergierung eine bis zu 20-fache Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit [6-8].

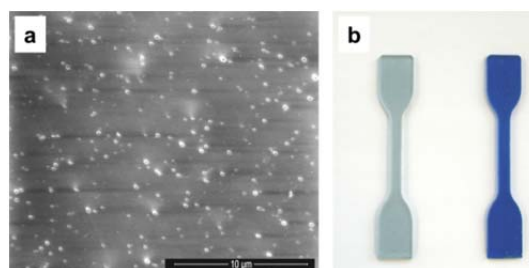


Abb. 4: (a) SEM-Aufnahme eines PP/PIL-Blends mit 2.0 Gew.-% PEHO-C18ImOTs; (b) PP mit 0.11 Gew.-% Brilliantblau FCF ohne PIL (links) sowie mit 0.50 Gew.-% PEHO-C18ImOTs (rechts). Reproduziert aus Ref. 7 mit Erlaubnis von John Wiley and Sons. © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die PEHO-basierten Polyelektrolyte und ihre vielfältigen Einsatzmöglichkeiten unterstreichen das enorme Potential hyperverzweigter amphiphiler PILs mit mi-

zellartigen Topologien für diverse Anwendungen. Sie fungieren als effektive Nanotransporter, Emulgatoren und Dispergiermittel und eignen sich hervorragend als hochkompatible Polymeradditive zur Herstellung von Nanokompositen. Die aktuelle Forschung an FIT und FMF konzentriert sich auf die Weiterentwicklung dieser zwiebelartigen PILs zu responsiven Makromolekülen zum Design neuartiger intelligenter Materialien und schaltbarer Systeme.

## Literatur:

- [1] D. Segré, D. Ben-Eli, D. W. Deamer, D. Lancet, *Origins Life Evol. Biospheres*, 31, 119-145 (2001)
- [2] A. R. Thiam, R. V. Farese Jr., T. C. Walther, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, 14, 775-786 (2013)
- [3] O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M. A. Firestone, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, 49, 339-360 (2009)
- [4] D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.*, 36, 1629-1648 (2011)
- [5] J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer*, 52, 1469-1482 (2011)
- [6] B. Kerscher, F. Schüler, A.-K. Evers, R. Mülhaupt, in *Bio-inspired Polymers*, RSC Polym. Chem. Ser., ed. N. Bruns and A. F. M. Kilbinger, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, no. 22, pp. 259-285 (2016)
- [7] F. Schüler, B. Kerscher, F. Beckert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 455-458 (2013)
- [8] B. Kerscher, F. Schüler, A.-K. Appel, K. Schadt, R. Mülhaupt, in *Hierarchical Macromolecular Structures: 60 Years after the Staudinger Nobel Prize II*, *Adv. Polym. Sci.*, ed. V. Percec, Springer International Publishing, Switzerland, vol. 262, pp. 431-446 (2013)

## Polymeric Ionic Liquids with Micelle-like Architectures and Functions

B. Kerscher<sup>1</sup>, F. Schüler<sup>1</sup>, A.-K. Evers<sup>1</sup> and R. Mülhaupt<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Freiburg Materials Research Center (FMF) and Institute for Macromolecular Chemistry, University of Freiburg, <sup>2</sup>Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT), University of Freiburg

Project funding: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), SFB 428; Freiburg Materials Research Center (FMF); Federal Ministry of Education and Research (BMBF), Grant Number: 03X0111A.

Micelles fulfil fundamental functions in biological processes. For instance, self-assembly of lipids creates micellar structures which serve for transport and storage of biomolecules and provide compartments for biochemical reactions [1,2]. In view of applications as nanoreactors, transport systems, emulsifiers, and dispersing agents, one objective of bio-inspired research consists in mimicking suchlike compartmentalized structures. One approach is based on the design of surfactants or linear amphiphilic polymers, which assemble into micelles. However, such multimolecular assemblies are sensitive to the environmental conditions, and changes in pH, concentration, temperature, or shear rate can result in disintegration of the micelles accompanied by loss of their function. Therefore, another strategy is based on highly branched cascade macromolecules. By means of appropriate modification of the peripheral end-groups, amphiphilic core-shell polymers ("unimolecular micelles") are obtained, which are much more robust towards ambient conditions as is the case with conventional multimolecular micelles (Fig. 1).

## Highlights

Polymeric ionic liquids (PILs) combine the properties of low-molecular-weight ionic liquids (ILs), such as high ion conductivity, with typical features of polymeric materials, such as facile processability and shape stability. Meanwhile, a large variety of linear PILs and PIL block copolymers has been prepared and investigated with respect to their potential applications in solid electrolytes, catalysis, sorbents, gas membranes, etc. [3-5]. However, little is known about highly branched PILs with compartmentalized core-shell architecture, which combine IL groups and polymer properties with the functions and the robustness of unimolecular micelles [6].

In the recent past, a new family of amphiphilic PILs with micelle- and onion-like architecture has been developed [7]. They consist of a hyperbranched poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane) (PEHO) core, a polar inner shell of covalently attached imidazolium cations and low-molecular-weight counter ions, and a non-polar outer shell of *n*-alkyl chains (Fig. 2; these PILs are abbreviated as PEHO-C<sub>n</sub>ImX, where “n” and “X” indicate the alkyl chain length and the anion, respectively). In the course of synthesis, the alkyl substituent can be varied from tiny methyl to long-chain *n*-octadecyl. In addition to the PILs with tosylate counter ions (PEHO-C<sub>n</sub>ImOTs), PILs with various other anions are easily accessible by means of anion exchange reactions. Both alkyl substituent and anion have significant influence on the PIL properties, so that these can be adjusted specifically. For instance, methyl-substituted PEHO-C1ImOTs is a water-soluble polyelectrolyte, whereas the marked alkyl shell of PEHO-C18ImOTs effects solubility in very non-polar solvents. Since the hyperbranched PILs – in addition to their mi-

celle-like topology with facile polarity design – feature excellent chemical and thermal stability, they qualify for a multitude of potential applications [6-8].

The dodecyl- and octadecyl-substituted PEHO-imidazolium tosylates act as highly efficient nanocarriers for transferring hydrophilic molecules from aqueous media into non-polar solvents. In phase transfer experiments with water-soluble dyes, the PILs effect an instantaneous transportation of the dye, whereby the highly amphiphilic PEHO-C18ImOTs exhibits the best transport properties (Fig. 3a). Indeed, this transportation is not limited to molecules. With the aid of PEHO-C18ImOTs, various nanomaterials, e.g. magnetite nanoparticles or functionalized graphenes, can also be transported from aqueous phase into non-polar media such as toluene and effectively dispersed in the organic solvent [6-8].

Furthermore, the hyperbranched PILs are outstanding stabilizers in the syntheses of particles. By reduction of palladium acetate or thermolysis of the respective metal carbonyls in presence of PEHO-C18ImOTs, highly stable dispersions of palladium, cobalt, iron, and rhodium nanoparticles in non-polar solvents are obtained (Fig. 3b). Especially the PIL-stabilized palladium colloids showed impressive catalytic activity in the hydrogenation of various olefins. The PEHO-PILs can also be employed in the preparation of organic polymer particles. Mini-emulsion polymerization of styrene using water-soluble PEHO-C1ImOTs as emulsifier affords stable polystyrene (PS) latexes with controllable particle sizes of 40-110 nm, whereas the use of organophilic PEHO-C18ImOTs in a dispersion polymerization process enables the pro-

duction of uniform PS microparticles (Fig. 3c,d) [6].

The micelle-like PILs are highly compatible polymer additives, whose polarity can be matched with various plastics by variation of the alkyl chain length. When admixing PEHO-C1ImOTs or PEHO-C4ImOTs with poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) by means of melt extrusion, the PILs form phase-separated nanodroplets with very small diameters of below 200 nm, which are uniformly distributed in the SAN matrix. Melt blending of SAN and these PILs together with TiO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub> nanoparticles affords nanocomposites in which the inorganic particles are accumulated in the PIL phases. The organophilic PEHO-C18ImOTs in turn represents an excellent additive for non-polar polyolefins such as polypropylene (PP). The PEHO-C18ImOTs nanophases formed in PP enable the solubilization of hydrophilic dyes, which results in an intense and bright shining color effect (Fig. 4). Moreover, PEHO-C18ImOTs can be utilized for dispersion of functionalized graphene in polystyrene (PS). By means of solution blending, PS/graphene nanocomposites are obtained in which the graphene nanosheets are uniformly dispersed and, thereby, form conductive networks. As compared to analogous PS/graphene composites prepared without PIL, the considerably improved dispersion effects an up to 20-fold increase in the electrical conductivity [6-8].

The PEHO-based polyelectrolytes and their manifold possible uses emphasize the enormous potential of hyperbranched amphiphilic PILs with micelle-like topologies in various applications. They serve as effective nanotransporters, emulsifiers, and dispersing agents and qualify in an ideal way as highly compatible polymer additives for the production of nano-

composites. Current research at FIT and FMF concentrates on the further development of these onion-like PILs to responsive macromolecules for designing novel smart materials and switchable systems.

Fig. 1: Multimolecular micelle composed of linear amphiphilic molecules (left) and unimolecular micelle on the basis of a highly branched polymer (right). © FMF, University of Freiburg.

Fig. 2: Synthesis of micelle-like PILs on the basis of hyperbranched PEHO and schematic illustration of the compartmentalized onion-like topology by reference to a PIL with *n*-butyl substituents. Reproduced from ref. 7 with permission from John Wiley and Sons. © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Fig. 3: (a) Congo Red in water/chloroform without (left) and with (right) PEHO-C18ImOTs; (b) TEM image of cobalt nanoparticles, prepared by thermolysis of Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> in octanol in presence of PEHO-C18ImOTs; (c,d) SEM images of PS microparticles, obtained by dispersion polymerization of styrene in ethanol using PEHO-C18ImOTs as stabilizer. Reproduced from ref. 6 with permission from the Royal Society of Chemistry. © 2016 The Royal Society of Chemistry.

Fig. 4: (a) SEM image of a PP/PIL blend with 2.0 wt.-% PEHO-C18ImOTs; (b) PP with 0.11 wt.-% Brilliant Blue FCF without PIL (left) and with 0.50 wt.-% PEHO-C18ImOTs (right). Reproduced from ref. 7 with permission from John Wiley and Sons. © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

## Bionische Lignocellulose- basierte Komposite mit innovati- vem Verarbeitungskonzept (LIGNOSIT)

Jia Mao<sup>1,2</sup>, Rushan Ma<sup>1,2</sup>, Hatem  
Abushammala<sup>1,2</sup>, Marie-Pierre Laborie<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Professur für Forstliche Biomaterialien, Al-  
bert-Ludwigs-Universität Freiburg,

<sup>2</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstof-  
fe und bioinspirierte Technologien, Albert-  
Ludwigs-Universität  
Freiburg

Projektförderung: Ministerium für Wissen-  
schaft, Forschung und Kunst, Baden-  
Württemberg

Das Holzpolymer Lignin wird aufgrund seiner Heterogenität und seiner schwierigen Verarbeitbarkeit nur in sehr geringem Maße stofflich genutzt. 40 – 50 Mio. t Lignin werden jährlich produziert, das meiste davon wird aber thermisch verwertet [1]. Nanocellulose ist bereits ein industriell verfügbares Produkt mit interessanten mechanischen Eigenschaften und der Fähigkeit zur Selbstorganisation. Dieses Projekt verfolgt auf Basis der Entwicklung eines bionischen Nanokomposits einen neuen Verarbeitungsansatz für Lignin. Das Ziel besteht darin, die Matrizenfunktion von Cellulosenanokristallen (CNCs) auszunutzen, um Lignin innerhalb einer flüssigkristallinen CNC-Matrize zu verarbeiten und zu organisieren (Abb. 1). Es ist davon auszugehen, dass die Fähigkeit, Lignin innerhalb einer CNC-Matrize zu organisieren, von Wechselwirkungen zwischen Grenzflächen und von ionischen Kräften innerhalb des Komposits abhängt. Deshalb sollen im Projekt auch die Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Lignin und Cellulosenanokristallen variiert werden.

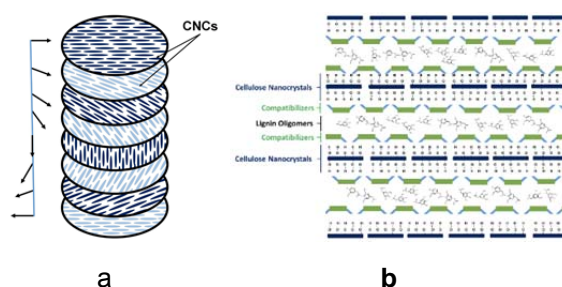
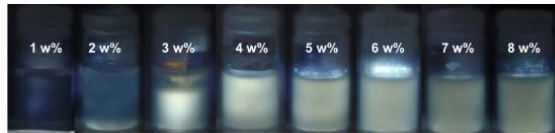
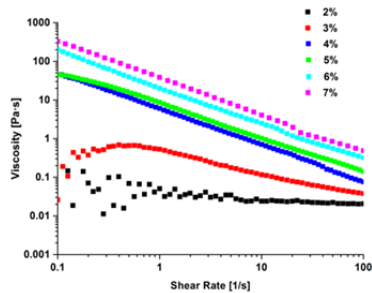


Abb. 1: Die flüssigkristalline Struktur der CNCs (a) und die Einbindung von Lignin und seine durch CNCs herbeigeführte Organisation (b). © Forest Biomaterials Group, Freiburg

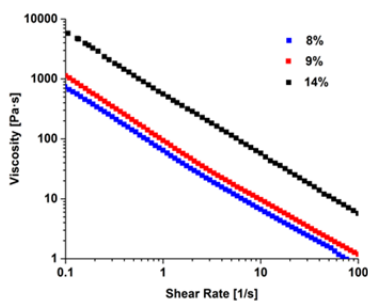
Für vorbereitende Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen CNCs und Lignin wurde Vanillin als einfache Modellschubstanz für Lignin gewählt. Sowohl Doppelbrechung als auch rheologische Eigenschaften wurden analysiert, um Phasenübergang und Flüssigkristallbildung von CNC-Suspensionen und CNC/Vanillin-Mischungen zu untersuchen. Für reine CNC-Suspensionen wurde bei einer CNC-Konzentration von 2 Gew.% eine typische Phasengrenze von isotrop zu anisotrop festgestellt (Abb. 2a). Der untere, hellere Teil deutet auf die Flüssigkristallbildung hin, während die obere, dunklere Region der isotropen Phase mit zufällig verteilten Nanopartikeln entspricht. Ab einer Konzentration von 4 Gew.% scheint die Suspension komplett anisotrop zu sein, einer im Vergleich zur Literatur (8-9 Gew.%) geringeren Konzentration [3]. Abbildung 2b und 2c zeigen die rheologischen Flusskurven von CNCs bei Konzentrationen zwischen 2 und 14 Gew.%. Wie zu erwarten, steigt die Viskosität der CNC-Suspension mit zunehmender Konzentration.



a



b

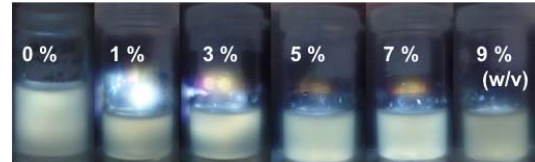


c

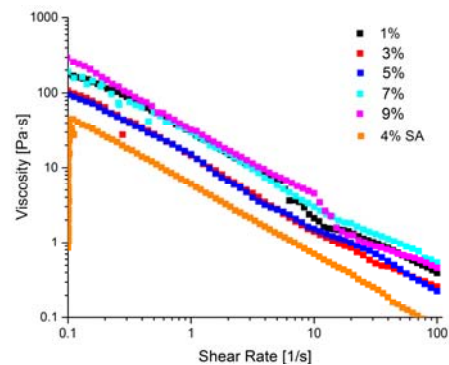
Abb. 2: Doppelbrechungsverhalten (a) und rheologische Eigenschaften (b, c) von CNC-Suspensionen (verändert nach [2]). © Forest Biomaterials Group, Freiburg

Die Zugabe von Vanillin zu den CNC-Suspensionen führte in allen Fällen bei Beobachtung mit einem Kreuzpolarisierer zu hellem, doppelt gebrochenem Licht, vergleichbar zu anisotropen CNCs (Abb. 3a). Dies könnte ein erster Hinweis darauf sein, dass die Flüssigkristallbildung der CNCs durch die Vanillinzugabe erhalten bleibt. Die typische Strukturviskosität von zweiphasischen/anisotropen CNCs wird bei geringen Scherraten auch bei CNC/Vanillin-Mischungen beobachtet (Abb. 3b). Interessanterweise tritt ein weiterer Übergang bei einer Scherrate von etwa  $10 \text{ s}^{-1}$  auf. Diese Viskositätsveränderung könnte mit dem Auftreten von neuen Strukturen aufgrund von Na-

nopartikel-Flockulation oder –Aggregation zusammenhängen [4]. Im Allgemeinen scheint die Zugabe von Lignin die Bildung von flüssigkristallinen Phasen der CNCs nicht aufzuheben.



a



b

Abb. 3: Doppelbrechungsverhalten (a) und rheologische Eigenschaften (b) von CNC/Vanillin-Mischungen mit unterschiedlichen Vanillingehalten (verändert nach [2]). © Forest Biomaterials Group, Freiburg

#### Literatur:

- [1] Glasser, W. G. (Ed.) (2009): Lignin utilization: Retrospect and prospect. The American chemical society. Salt Lake City, USA, March 22-26. WASHINGTON, USA: AMER CHEMICAL SOC. (237).
- [2] Ma, R. (2016): Effect of Vanillin on the Rheological and Phase Behavior of Cellulose Nanocrystals (CNCs). Master thesis. University of Freiburg, Freiburg, Germany. Chair of Forest Biomaterials.
- [3] Beck-Candanedo, S.; Roman, Maren; Gray, Derek G. (2005): Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. In *Biomacromolecules* 6 (2), pp. 1048–1054. DOI: 10.1021/bm049300p.
- [4] Karppinen, A.i.; Saarinen, T.; Salmela, J.; Laukkanen, A.i.; Nuopponen, M.; Seppälä, J. (2012): Flocculation of microfibrillated cellulose in shear flow. In *Cellulose* 19 (6), pp. 1807–1819. DOI: 10.1007/s10570-012-9766-5.

## **Bionische Lignocellulose- basierte Komposite mit innovati- vem Verarbeitungskonzept (LIGNOSIT)**

Jia Mao<sup>1,2</sup>, Hatem Abushammala<sup>1,2</sup>,  
Rushan Ma<sup>1,2</sup>, Marie-Pierre Laborie<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Professur für Forstliche Biomaterialien, Uni-  
versität Freiburg, <sup>2</sup>Freiburger Zentrum für  
interaktive Werkstoffe und bioinspirierte  
Technologien, Universität Freiburg

Project funding: Ministerium für Wissen-  
schaft, Forschung und Kunst, Baden-  
Württemberg

Lignin is largely under-utilized wood polymer, mainly due to its heterogeneity and difficulty to process. It is generated in tens of millions of tones every year, most of which ends up being burnt for energy [1]. Nanocellulose is already an industrial product with interesting mechanical and self-organization properties. This project proposes a new processing approach for lignin through the development of bionic nanocomposites. By taking advantage of the templating effect of cellulose nanocrystals (CNC), we aim to process and organize lignin within a liquid crystalline CNC template (Fig. 1). The ability for lignin to organize within the cellulose nanocrystal template is expected to hinge upon interfacial interactions as well as ionic forces within the composite system. Therefore, we also propose to vary the interfacial interactions between the lignin and cellulose nanocrystals.

Vanillin, a simple model compound of lignin, was chosen for the preliminary investigation of interaction between CNCs and lignin. Both birefringence and rheological properties were characterized to investigate the phase transition and liquid crystalline formation of CNC suspensions and CNCs/vanillin mixtures. For the pure CNC suspension, a typical

phase boundary between isotropic and anisotropic CNCs appeared at a concentration of 2 w% (Fig. 2(a)). The lower, brighter anisotropic part indicates the LC formation, while the upper, darker region corresponds to the isotropic phase with randomly distributed nanoparticles. The fully anisotropic phase seemed to occur at a concentration of 4 w%, which is lower than the reported values (8-9 w%) [3]. The rheological flow curves of CNCs with the concentration between 2 – 14 w% were shown in Figure 2(b)(c). As expected, increasing viscosity of CNC suspensions is obtained with higher concentration.

All vanillin added CNCs dispersions displayed bright, birefringent light, as similarly observed with anisotropic CNCs using a cross-polarizer (Fig. 3(a)). This might be a preliminary indication that the LC formation of cellulose nanocrystals is maintained with vanillin addition. The typical shear thinning behavior for biphasic/anisotropic CNCs is also observed in the CNCs/vanillin mixtures at low shear rate as shown in Fig. 3(b). Interestingly, an additional transition occurs at a shear rate of around  $10 \text{ s}^{-1}$ . This change in viscosity might stem from the appearance of a new structure related to flocculation or aggregation of nanoparticles [4]. Overall, it appears that addition of lignin does not eliminate the liquid crystalline phase formation of CNCs.

Fig. 1: The liquid crystalline structure of CNCs (a) and the inclusion of lignin as a matrix and its induced organization (b). © Forest Biomaterials Group, Freiburg

Fig. 2: Birefringent behavior (a) and rheological properties (b)(c) of CNC suspensions (adapted from [2]). © Forest Biomaterials Group, Freiburg



Fig. 3: Birefringent behavior (a) and rheological properties (b) of CNC/vanillin mixtures with different vanillin addition (adapted from [2]). © Forest Biomaterials Group, Freiburg

## Anordnung und Kristallisation von Polymeren in quasi-2 dimensionalen Filmen

A. Das<sup>1,2,3</sup>, R. Reiter<sup>1,2,3</sup> & G.Reiter<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Experimentelle Polymer Physik, Freiburg,

<sup>2</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT),

<sup>3</sup>International Research Training Group (IRTG-1642)

Projektförderung: DFG: <sup>3</sup>International Research Training Group (IRTG-1642) "Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials" - Projekt: C4

Dieses Projekt stellt eine Kollaboration der Universitäten Freiburg und Straßburg dar. Ziel ist es, die experimentellen Ergebnisse der Freiburger Polymerphysik-Gruppe mit Computersimulationen der Straßburger Theorie-Gruppe zu verknüpfen, um auf diese Weise ein besseres Verständnis für quasi zwei dimensionale Polymersysteme zu gewinnen.

Polymer „Monolagen“ an flüssigen Grenzflächen stellen ideale Modellsysteme zur Untersuchung der Konformationen von Polymerketten in quasi zwei Dimensionen dar. Da die Dimensionen eines Polymermoleküls stark von äußeren Wechselwirkungen beeinflusst werden, ist die Schichtdicke einer Monolage nicht eindeutig definiert. Deshalb bezeichnet man sie als „Langmuir Polymerfilme“ (LPF). Im Vergleich zu Langmuir-Filmen aus kleinen amphiphilen Molekülen weisen sie eine erhöhte thermische, chemische und mechanische Stabilität auf und haben damit auch ein erhöhtes

Potential für technische Anwendungen wie beispielsweise im Bereich der Halbleitertechnologie.

Neuere Studien an hochmolekularen kristallisierbaren Polymeren an der Wasser-Luft Grenzfläche haben den Einfluss der räumlichen Eingrenzung der Moleküle auf das Kristallwachstum und das damit verbundene Faltungsverhalten der Ketten [3-5], sowie deren Konformationen [6-8] untersucht. Eindeutige Aussagen über den Effekt der räumlichen Eingrenzung auf die Anordnung dieser langen Polymermoleküle existieren aber noch nicht, was unter anderem durch die enorme Anzahl der Faltungsmöglichkeiten begründet ist. In dieser Arbeit wurde ein niedermolekulares Polymer verwendet, um diese Anzahl und dadurch die Komplexität des Systems zu erniedrigen.

Im Folgenden zeigen wir erste Ergebnisse der Untersuchungen von Langmuir Polymerfilmen eines kurzkettigen Poly-L-lactids (PLLA) mit nur 23 Wiederholeinheiten (~1800 g/mol). PLLA ist semikristallin und lässt sich aufgrund seiner amphiphilen Eigenschaften an die Wasser Luft Grenzfläche spreiten. Die Langmuir-Technik ermöglicht es, die laterale Packungsdichte der Moleküle präzise einzustellen und auf diese Weise Phasenübergänge zu induzieren. Dieses Projekt beschäftigt sich vorrangig mit der Frage, ob eine quasi zweidimensionale Kristallisation erzielt werden kann. Deshalb wird der Einfluss der für Nukleierung und Wachstum relevanten Parameter wie zum Beispiel Kompressionsrate und Temperatur auf die Assemblierung der Polymere systematisch untersucht.

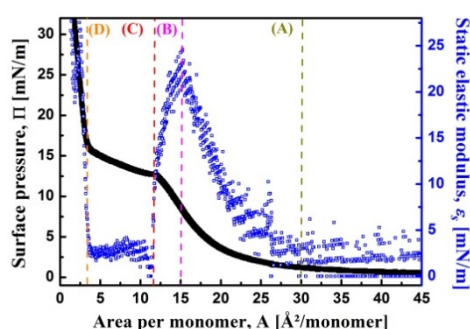


Abb. 1: Oberflächendruck (Isotherme) und Elastizitätsmodul (blaue Kurve) als Funktion der Fläche/Monomer. © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Der erste Schritt beim Durchführen solcher Langmuir-Studien ist die Messung der sogenannten Isotherme, welche das 2D-Analogon eines Phasendiagramms darstellt. Sie zeichnet den Oberflächendruck als Funktion der Fläche pro Molekül bei konstant gehaltener Temperatur auf. Abbildung 1 zeigt die Isotherme von PLLA(23), welche bei 20°C und einer Kompressionsrate von 2 Å<sup>2</sup> monomer<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> aufgezeichnet wurde. Bestimmt man die Steigung dieser Kurve an jedem Punkt und multipliziert diese mit der dazugehörigen Fläche, so erhält man das 2D-Analogon des Elastizitätsmodul ε<sub>s</sub>, welcher dem inversen Bulk-Kompressionsmodul C entspricht.

$$\varepsilon_s = C^{-1} = -A \frac{\partial \Pi}{\partial A}$$

Wie man aus Abbildung 1 entnehmen kann, lassen sich durch Auftragung von ε<sub>s</sub> gegen die Monomer-Fläche Bereiche mit unterschiedlichen elastischen Eigenschaften erkennen. Mit Hilfe dieser Auftragung wurden Punkte mit signifikanten Steigungsänderungen ermittelt, an welchen Phasenübergängen erwartet werden.

Die Punkte signifikanter Steigungsänderungen wurden mit A, B, C, und D bezeichnet. In Punkt A beginnt der Modul ε<sub>s</sub> stark zu steigen, in Punkt B erreicht er einen maximalen Wert und fällt im Punkt C sehr abrupt auf einen relativ niedrigen Wert, der bei weiterer Flächenverkleinerung zunächst annähernd konstant bleibt. In diesem konstanten Bereich wird Kristallwachstum vermutet, die Nukleierung könnte bereits im Punkt B starten.

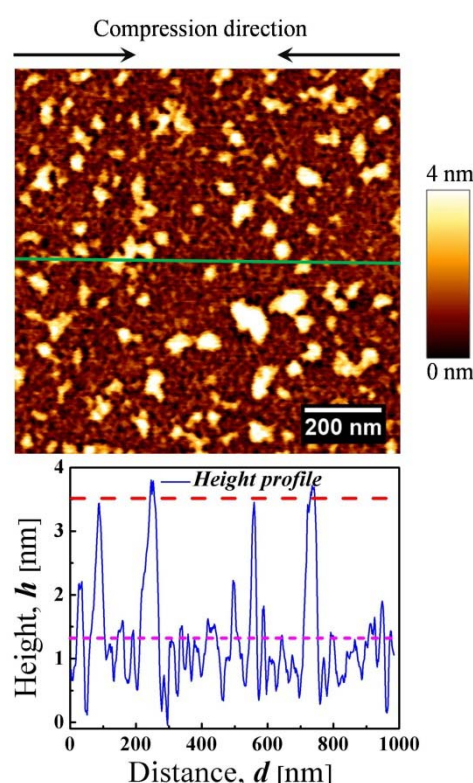


Abb. 2: AFM Topographie eines bei Punkt (B) übertragenen PLLA-Films und das zugehörige Höhenprofil entlang der grünen Linie. © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Die Analyse der Isothermen und deren Ableitungen erlauben jedoch keine ausreichend eindeutigen Aussagen über die vorliegenden Phasen, weil der Messung ein makroskopisch gemittelter Wert der Oberflächenspannung zugrunde liegt. Als

komplementäre Methode wurde deshalb die Rasterkraftmikroskopie (AFM) angewendet, um morphologische Informationen auf der Nanometer Skala zu erhalten. Langmuir-Filme wurden hierfür in den relevanten Punkten A, B, C und D von der Wasseroberfläche auf Siliziumwafer übertragen.

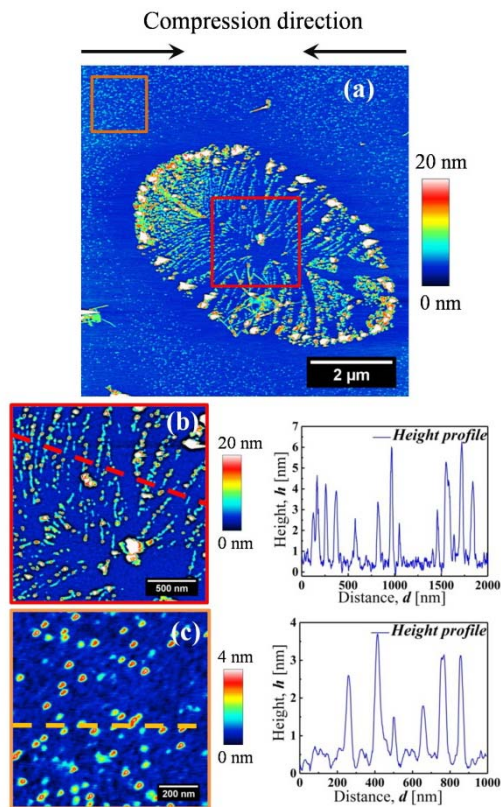


Abb. 3: (a) AFM Topographie eines PLLA-Films, der in der Nähe von Punkt C übertragen wurde. (b) Aggregate von ca.  $35 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  wie in Abb.2 bilden die elliptisch angeordneten Strukturen; rechts: zugehöriges Höhenprofil, (c) Morphologie der Umgebung der elliptischen Struktur; rechts: zugehöriges Höhenprofil. © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Abbildung 2 zeigt die AFM Topographie des PLLA Films, der bei Punkt A übertragen wurde. Aggregate mit einer durchschnittlichen Größe von  $38 \pm 10 \text{ nm}$  sind deutlich erkennbar. Die bisherigen Messungen lassen außerdem eine „Monolage“ von weniger als  $2 \text{ nm}$  Höhe erkennen, welche die Aggregate umgibt.

Abbildung 3 zeigt die Morphologie eines Films der bei Punkt C übertragen wurde. Elliptisch angeordnete Strukturen sind zu erkennen, welche aus Aggregaten mit vergleichbarer Größe ( $35 \pm 10 \text{ nm}$ ) wie in Abbildung 2 zusammengesetzt sind. Interessanterweise sind diese elliptischen Strukturen von einer an Material verarmten Zone umgeben (3 (a)).

Abbildung 4 zeigt die Morphologie eines PLLA Films, der bei Punkt D übertragen wurde. Entsprechend der Isotherme sollte hier eine kontinuierliche, kompakte Phase vorliegen. Wir beobachten aber die bereits bei C auftretenden elliptischen Strukturen, allerdings mit erhöhter Flächendichte.

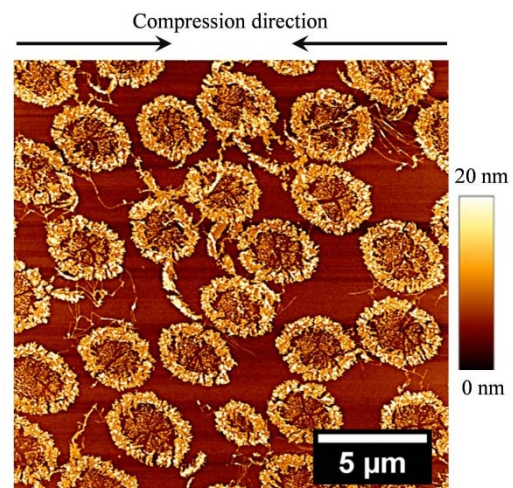


Abb. 4: AFM Topographie eines PLLA-Films, der in der Nähe von Punkt C übertragen wurde, zeigt eine erhöhte Flächendichte der elliptischen Strukturen aus Abb. 3. © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Weitere Untersuchungen werden durchgeführt, um herauszufinden, ob die beobachteten Strukturen kristalliner Natur sind. Des Weiteren werden in den verschiedenen Phasen der LPFs Messungen mit harmonisch oszillierenden Barrieren durchgeführt, um Aussagen über die dynamische Elastizität treffen zu können, welche die statischen Ergebnisse komplementieren sollen. Außerdem sind Relaxationsmessungen geplant, um festzustellen, ob die beobachteten Strukturen kinetisch beeinflusst sind.

### Literatur:

- [1] R. Österbacka, C. P. An, X. M. Jiang, Z. V. Vardeny, *Science*, **287**, 839-842 (2000)
- [2] W. Lu *et. al.*, *Science*, **297**, 983-987 (2002)
- [3] B. Li, Y. Wu, M. Liu, and A. R. Esker, *Langmuir*, **22**, 4902-4905 (2006)
- [4] B. Li, and A. R. Esker, *Langmuir*, **23** (5), 2546-2554 (2007)
- [5] A. Schöne, K. Kratz, B. Schulz, J. Reiche, S. Santer and A. Lendlein, *Polym. Adv. Technol.*, **26** 1411–1420 (2015)
- [6] S. Ni, W. Yin, M. K. Ferguson-McPherson, S. K. Satija, J. R. Morris, and A. R. Esker, *Langmuir*, **22** (14), 5969-5973 (2006)
- [7] S. Ni, W. Lee, B. Li, and A. R. Esker, *Langmuir*, **22**, 3672-3677 (2006)
- [8] T. Anzai, M. Kawauchi, T. Kawauchi, and J. Kumaki, *The Journal of Physical Chemistry B*, **119** (1), 338-347 (2015)

## Ordering and crystallization of polymers in quasi-2 dimensions

A. Das<sup>1,2,3</sup>, R. Reiter<sup>1,2,3</sup> & G.Reiter<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Experimental Polymer Physics, Freiburg,

<sup>2</sup>Freiburg Center for Interactive Materials and Bio-inspired Technologies (FIT),

<sup>3</sup>International Research Training Group (IRTG-1642)

Project Funding: German Research Foundation (DFG) - International Research Training Group (IRTG-1642) "Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials" - Project: C4

This project is a collaborative work between the University of Freiburg (experimental part) and the University of Strasbourg (simulations) with the aim to link experimental findings with theoretical results in order to achieve a fundamental understanding of 2D polymer systems.

Polymer "monolayers" on a liquid surface (e.g., on water) represent ideal model systems for studying chain conformations in (quasi-)two dimensions (2D). Langmuir polymer films (LPF) have attracted a lot of attention in recent years because of potential applications in the fields of semiconductors [1] and electrochemical devices [2] due to an enhancement in chemical, thermal, and mechanical stability compared to their small molecular counterparts.

Recent studies on crystallizable polymers of high molecular weight at the air/water interface investigated the effect of quasi 2D confinement on crystal growth [3-5], chain folding [3-5], and conformation of the polymer [6-8] at the air/water interface. However, clear understanding of the effects of confinement on the crystal growth process and chain conformation during self-assembly does not exist yet. In this context, it is important to have a fundamental insight into self-assembly of

2D polymer systems. In order to reduce the complexity of the system, we focus on very low molecular weights.

In this study, we have used a Langmuir trough to understand the ordering and crystallization of poly L-lactic acid (PLLA) at the air-water interface. We have chosen poly L-lactic acid of low molecular weight (~1800 g/mol corresponding to 23 repeating units), which has a semi-crystalline nature and due to its amphiphilic component the ability to form a monolayer at the air/water interface. The Langmuir technique allows for a precise control of the lateral molecular packing density and can therefore be used to induce phase transitions. In particular, the project aims to investigate quasi-2D crystallization of PLLA by a systematic variation of the parameters considered relevant for nucleation and growth, as for example the rate of compression or temperature.

The first step to achieve the goal of this project requires a thorough investigation of the surface pressure versus area isotherm, because it can be regarded as a 2D-projection of a phase diagram at a constant temperature. Fig. 1 shows the isotherm of PLLA at a temperature of 20°C recorded with a compression rate of 2 Å<sup>2</sup> monomer<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. Differentiating this isothermal curve, which is given by the surface pressure as a function of area per monomer, gives us the 2D-analogue of the isothermal bulk compressibility  $C$  and static elastic modulus  $\epsilon_s$ .

$$\epsilon_s = C^{-1} = -A \frac{\partial \Pi}{\partial A}$$

As shown in Fig.1, the variation of  $\epsilon_s$  as a function of area per monomer allows identifying regions of apparently different

elastic properties, which indicate the existence of different phases. Based on this  $\epsilon_s$  curve, points of significant slope changes were identified, where phase transitions might be initiated.

Significant slope changes were observed at points labeled with A, B, C and D. At point A, the elastic modulus started to increase rapidly, point B represents the maximal value of the elastic modulus. At point C, an abrupt decrease in the elastic modulus followed by an almost constant region occurred, which hints to a co-existence of two phases and we expect one of them to be crystalline. Point B could signify the occurrence of nucleation.

Analyzing the isotherm, however, is not sufficient to assign well-defined phases, because the measurement averages over macroscopic areas. Therefore, a complementary technique was employed in order to investigate the morphological details at the nanometer scale.

Morphological studies of transferred films on silicon substrates were done by means of atomic force microscopy (AFM). Fig. 2 shows the morphology of a film transferred at point B. The AFM image clearly shows aggregates with an average diameter of  $38 \pm 10$  nm. Furthermore, preliminary studies suggest the presence of an underlying monolayer with an average height of less than 2 nm.

Fig. 3 shows the morphology of a film transferred near point C. We observed large assembled structures consisting of aggregates (diameter  $35 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ ). Interestingly, around these structures a zone of material depletion was observed, as can be seen in Fig. 3 (a).

In order to understand the evolution of these large assembled structures we also transferred a film after the plateau in the isotherm (region D). AFM studies revealed a higher number density of large assembled structures of similar size (Fig. 4).

Further studies are in progress to investigate whether these structures are crystalline or not. Furthermore, we will measure the strain response of monolayers at these different regions through application of a periodically varying stress, applied with the oscillating barrier method. These measurements will probe the elasticity of the films and assist findings from the static measurements. Relaxation studies are also in progress to investigate the long-time stability of the structures and to address the question if the observed structures are influenced by kinetic processes.

Fig. 1: Surface pressure-area isotherm of PLLA at the air-water interface and static elastic modulus-area curve (right y-axis) © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Fig. 2: Morphology of a film transferred at point B and the corresponding height profile along the green line. © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Fig. 3: (a) Morphology of a film transferred near point C (area of  $\sim 10.4 \text{ \AA}^2/\text{monomer}$ ). (b) Aggregates of average diameter  $35 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  as observed in Fig 2, representing integral building blocks of the large assembled structure, shown with the corresponding height profile along the red line. (c) Morphology of the aggregates surrounding the large assembled structure with corresponding height profile along the orange line. © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Figure 4: Morphology of a film transferred at an area near point D (at  $\sim 2.3 \text{ \AA}^2/\text{monomer}$ ), revealing an increased number density of large assembled structures. © Experimental Polymer Physics, Freiburg

## Langmuir Polymer Filme zum Aufbau mikroskopisch strukturierter funktioneller Oberflächen

E. Khechine<sup>1,2</sup>, G. Reiter<sup>1,2,3</sup> & R.Reiter<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Experimentelle Polymerphysik, Universität Freiburg, <sup>2</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT), <sup>3</sup>Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)

Projektförderung: DFG SFB-TRR141 "Vom biologischen Ideengeber zur gebauten Struktur"

Inspiziert von Konstruktionsprinzipien und den involvierten bio-chemikalischen Prozessen, die bei der Schalenbildung von Landschnecken anzutreffen sind, zielt dieses interdisziplinäre Forschungsprojekt darauf ab, funktionelle Oberflächen herzustellen, die eine hierarchisch aufgebaute Mikrostruktur besitzen.

In den ersten Wachstumsstadien der Schale bildet sich ein mit Periostrakum bezeichneter Bio-Polymerfilm aus, der unter anderem auch als Träger für die nachfolgende Biomineralisierung dient. Das Periostrakum zeigt artenspezifisch unterschiedliche Mikrostrukturierung und entwickelt im Laufe seines Reifungsprozesses mechanische Eigenschaften, die sich an die Erfordernisse der verschiedenen Wachstumsstadien anpassen. Mikrostrukturierung sowie mechanische Eigenschaften des Periostrakums haben entscheidenden Einfluss auf die Form und die Oberflächenbeschaffenheit der gebildeten Schale. Der Bildung von Periostrakum liegt ein Selbst-Assemblierungsprozess zugrunde, in dem zunächst aus assemblierten Biomolekülen ein sehr dünner Film entsteht. Dieser dient als Basis für weitere Materialablagerung und reift zu einem mehrschichtigen hierarchisch strukturierten Film.

Langmuir Monolagen sind geeignete Bausteine zum Aufbau hierarchisch angeordneter Mikrostrukturen. Einerseits kann eine laterale Strukturierung durch Selbst-Assemblierung der biopolymeren Komponenten erzielt werden [1] und zum anderen kann durch Übereinanderstapeln strukturierter Monolagen eine Überstruktur aufgebaut werden.

Zunächst beschäftigen wir uns mit der Herstellung lateral strukturierter Langmuir Monolagen und deren Eigenschaften.

Poly ( $\gamma$ -benzyl-L-glutamat) (PBLG) ist ein Polypeptid das  $\alpha$ -Helices ausbilden kann. In dieser stäbchenartigen Konformation besitzt das Polymermolekül eine Formanisotropie, die mit zunehmendem Molekulargewicht größer wird. Die Selbst-Assemblierung solcher hydrophoben Stäbchen an der Wasseroberfläche eines Langmuir Troges sollte von der Größe dieser Formanisotropie beeinflusst werden. Für die hier vorgestellte Studie wurde PBLG mit einem Molekulargewicht von 168.000 g/mol verwendet, welches als helikales Stäbchen ein Achsenverhältnis von 76 aufweist und damit eine starke Formanisotropie besitzt. Es wird vermutet, dass durch diese Eigenschaft eine anisotrope Strukturbildung der Langmuir Filme begünstigt wird.

Der erste Schritt bei der Herstellung von Langmuir Filmen ist eine sorgfältige Messung der Isothermen, welche den Oberflächendruck als Funktion der Fläche pro Molekül bei konstant gehaltener Temperatur aufzeichnen. Die schwarze Kurve in Abbildung 1 stellt eine solche Messung für PBLG bei einer Temperatur von 20°C dar.

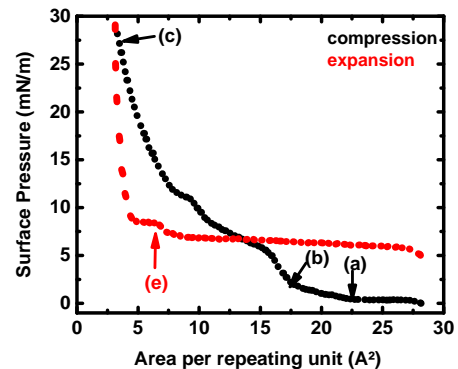


Abb. 1: Isotherme von PBLG bei 20°C. Die schwarze Kurve zeigt die Kompression, die rote Linie zeigt die Expansion. (a) - (e) zeigen die Positionen der morphologischen Untersuchungen © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Steigungsänderungen in den Isothermen deuten auf Phasenumwandlungen in den gebildeten Filmen hin. Man benötigt jedoch zusätzliche Information aus weiteren Messungen, um konkrete Aussagen über die Eigenschaften dieser Phasen zu treffen.

Eine Möglichkeit zusätzliche Information zu erhalten, besteht darin, die Reversibilität dieser Phasenumwandlungen zu testen, indem die Richtung der Barrieren-Bewegung von komprimierenden auf expandierende geschaltet wird. Beobachtet man eine Hysterese zwischen Kompressions- und Expansionskurve, so liegen nicht reversible strukturbildende Prozesse vor. Das Potential solcher Hysterese-Messungen wird in Referenz [2] am Beispiel von Poly-vinyl-stearat Monolagen dargestellt.

Abbildung 1 zeigt eine Hysterese Kurve von PBLG mit einem sehr ungewöhnlichen Verlauf. Der Langmuir Film wurde in eine Phase mit sehr steilem Druckanstieg komprimiert, die dementsprechend festanalog sein sollte. Expandiert man

solche Phasen, so beobachtet man normalerweise, dass der Oberflächendruck abrupt auf einen Wert von Null fällt, weil der Film in einzelne Inseln zerbricht und der Drucksensor den Wert für reines Wasser misst. Abbildung 1 zeigt hingegen nur zu Beginn der Expansion einen rapiden Druckabfall, der aber im weiteren Verlauf einen annähernd konstanten Wert annimmt. Dieser fast horizontale Verlauf der Expansionskurve erstreckt sich sogar bis zu Flächenwerten, die eine Disassemblierung der Moleküle erwarten lassen würde.

Dieses ungewöhnliche Hysterese-Verhalten hat eine detaillierte mikroskopische Charakterisierung der durch die Kompression und Expansion erzeugten Phasen motiviert. In den Phasen mit geringer Packungsdichte wird keine Hysterese beobachtet, d.h. Kompressions- und Expansionskurve liegen aufeinander. Für diesen reversiblen Bereich in der Isotherme wurden daher nur durch Kompression erzeugte Filme untersucht. Außerdem ist es erwähnenswert, dass der horizontale Expansionsverlauf nur dann beobachtet wird, wenn die maximale Kompression unterhalb eines Grenzwertes von  $32 \text{ mN/m}$  bleibt. Ein Überschreiten dieses Grenzwertes führt zum abrupten Druckabfall auf Null. Aus den erwähnten Beobachtungen ergibt sich daher die folgende Frage: „Liegt im Bereich der Isotherme, für welchen ein horizontaler Expansionsverlauf beobachtet wurde, eine transiente Phase vor, die auch bei extremer Expansion nicht zerstört wird?“

Morphologische Studien der Filme in den unterschiedlichen Bereichen der Isotherme können zur Beantwortung dieser Frage beitragen. Zu diesem Zweck wurden die Filme mittels Langmuir-Schäfer Technik auf einen Siliziumwafer übertragen und mit Rasterkraftmikroskopie

(AFM) und optischer Mikroskopie (OM) untersucht. Die mit (a) bis (d) bezeichneten Pfeile in Abbildung 1 zeigen die Positionen in der Isotherme an, an welchen die gezeigten morphologischen Momentaufnahmen erzeugt wurden. Die dazugehörigen AFM und OM Aufnahmen sind in den Abbildungen 2-4 dargestellt.

In Punkt (a) ist die Fläche pro Monomer relativ groß und der geringe Anstieg des Oberflächendrucks weist auf eine komprimierbare Struktur hin. Die AFM Topographie in Abbildung 2(a) zeigt ein Netzwerk von isotrop angeordneten Fibrillen mit nahezu einheitlicher Breite.

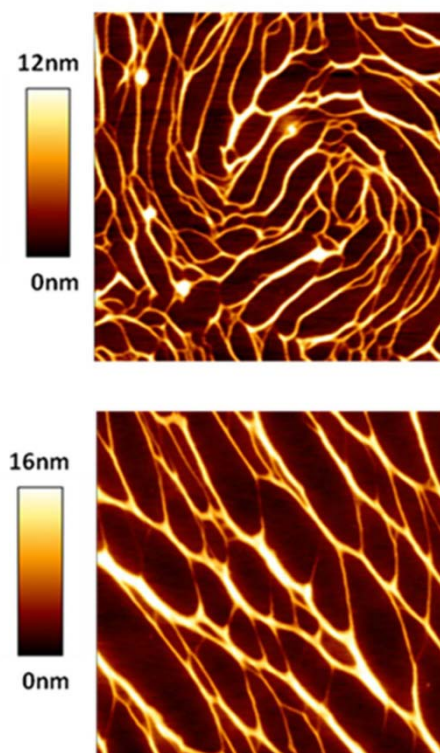


Abb. 2: AFM Höhenbild von Position (a) und (b) der Isotherme aus Abb. 1: Bildgröße:  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ . Die Vorschubrichtung der Barrieren fällt mit der Bildhorizontalen zusammen. © Experimental Polymer Physics, Freiburg



Wie aus Abbildung 2 (b) ersichtlich ist, verursacht eine Druckerhöhung zur Position (b) lokale Umorientierung der Fibrillen und eine Vorzugsausrichtung bezüglich der Bewegungsrichtung der Barrieren bildet sich aus.

Eine weitere Erhöhung des Oberflächen-drucks an die mit (c) bezeichnete Position führt zum Ausbilden einer dicht gepackten, stark orientierten Netzwerkstruktur mit großen freien Flächen zwischen den Fibrillen (siehe Abb.3).

Im Vergleich zur Abbildung 2 hat sich die Breite der Fibrillen deutlich vergrößert, was auf ein Zusammenwachsen der in 2(a) detektierten Fibrillen zurückzuführen ist. Dieser Prozess des Zusammenwachsens bei Erhöhung des Lateraldrucks tritt auf, wenn die Fibrillen dicht gepackt und zueinander parallel orientiert sind. Er wurde bereits für PBLG mit niedrigerem Molekulargewicht beobachtet und diskutiert [3,4]. Allerdings ist noch nicht bekannt, wie stark die Wechselwirkung zwischen zusammengewachsenen Fibrillen ist und ob dieser Wachstumsprozess reversibel ist. Zusätzlich werden aber auch schmalere Fibrillen beobachtet, welche die freien Zwischenräume überbrücken. Es stellt sich nun die Frage, ob die beschriebene komplexe Netzwerkstruktur bei der Expansion innerhalb eines gewissen Bereichs den Oberflächendruck konstant halten kann. Die Untersuchung der Morphologie in verschiedenen Stadien der Expansion sollte hierzu hilfreiche Informationen liefern.

Eine morphologische Momentaufnahme wurde demzufolge an der mit (e) gekennzeichneten Position der Expansionskurve erstellt. Die dazugehörigen AFM Morphologie wird hier nicht gezeigt, da sie der in Abbildung 3 dargestellten gleicht. Die Expansion zu Position (e) hat

folglich keine erkennbare strukturelle Veränderung bewirkt. Versuche stärker expandierte Filme auf das feste Substrat zu übertragen schlugen fehl. Für gewöhnlich nutzen wir den Bereich der geometrischen Mitte zwischen den Barrieren zum Übertragen des Films. Stark expandierte Filme ließen sich aber nicht an dieser Stelle von der Wasseroberfläche abziehen.

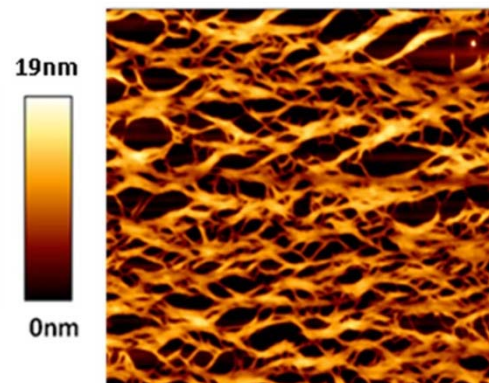


Abb. 3: AFM Höhenbild von Position (c) der Isotherme aus Abb. 1: Bildgröße  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ . Die Vorschubrichtung der Barrieren fällt mit der Bildhorizontalen zusammen. © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Es ist uns allerdings gelungen, Filme in der Nähe der Barrieren und des Wilhelmy-Drucksensors abziehen. Die optische Mikroskopie Aufnahme eines solchen Films, dargestellt in Abbildung 4, zeigt jedoch, dass er gerissen ist, weil man neben dem Film deutlich eine große Fläche des unbedecktem Siliziumsubstrat sowie einen gefalteten Bereich des Films erkennt. Filmmaterial in der Nähe des Drucksensors haftet mit großer Wahrscheinlichkeit am Wilhelmy Plättchen und erzeugt vermutlich auf diese Weise das konstante Messsignal des Oberflächendrucks beim weiteren Expandieren.

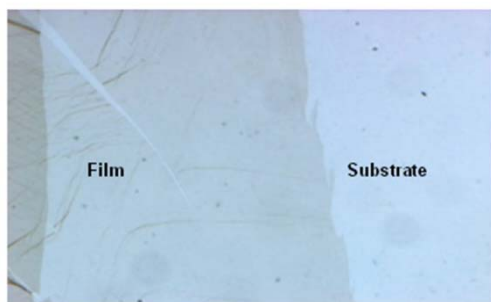


Abb. 4: Optische Mikroskopie Aufnahme. Der Film wurde in der Nähe der Barriere übertragen. Bildgröße:  $648 \times 486 \mu\text{m}^2$ . © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Die Hypothese, dass der horizontale Verlauf in der Expansionskurve auf eine extreme Dehnbarkeit der Filmstruktur hinweist, konnte somit nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse tragen aber indirekt zu einem besseren Verständnis des Phasenverhaltens von PBLG Langmuir Filmen bei. Das Zerreißen des Films bei der Expansion findet in der Nähe der Position (e) statt, was auch durch die dort angezeigte Stufe in der Isotherme bestätigt wird. Aus unseren Messkurven lässt sich erkennen, dass die kompakte Netzwerkstruktur von einem Flächenbedarf von etwa  $4 \text{ \AA}^2$  auf ca.  $8 \text{ \AA}^2$  pro Monomer dehnen lässt, ehe sie reißt, was annähernd einer Verdoppelung entspricht. Gleichzeitig sehen wir in Abbildung 3, dass die Struktur vor dem Ausdehnen nur etwa 70% der zur Verfügung stehenden Fläche bedeckt. Diese Informationen legen die Vermutung nahe, dass sich der Film solange dehnt bis die dünneren Überbrückungsfibrillen reißen während die zusammengewachsenen breiteren Fibrillen-Bündel bleiben intakt. Ob sich diese in einem glasartigen Zustand befinden oder ob es sich um eine Vorstufe einer kristallinen Phase handelt, muss noch untersucht werden.

### Literatur:

- [1] D. L. Kaplan, Mollusc shell structures: novel design strategies for synthetic materials, 1998, 3, 232-236.
- [2] P.G. Mussone, A.W.F. Ip, S.L.M. Schroeder, B.S. Murray and A.F. Miller, Irreversible collapse of poly(vinyl-stearate) monolayers at the air water interface, *Langmuir* 2007, 23, 3766-3773.
- [3] R. Reiter, F. Wintzenrieth and G. Reiter, Self-assembly of a rod-like polypeptide at the air water interface, *Polymer*, 2016, 107, 379-386.
- [4] V. Knecht, G. Reiter, H. Schlaad, and R. Reiter, Structure formation in Langmuir peptide films as revealed from molecular dynamics, *submitted to Langmuir*.

## Langmuir polymer films as building units for microscopically structured functional surfaces

E. Khechine<sup>1,2</sup>, G. Reiter<sup>1,2,3</sup> & R.Reiter<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Experimental Polymer Physics, University of Freiburg, <sup>2</sup>Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT), <sup>3</sup>Freiburg Materials Research Center (FMF)

Project Funding: German Research Foundation (DFG) - Cooperative Research Center 141 "Biological Design and Integrative Structures-Analysis, Simulation and Implementation in Architecture" - Project A08

Inspired by the construction principles and processes involved in the shell formation of land snails, this interdisciplinary research project aims at developing microscopically structured functional surface textures. During the initial stages of the shell growth, a thin bio-polymeric film, referred to as periostracum, is produced, which serves as a supporting substrate for biomineralisation. Periostracum exhibits characteristic surface textures and mechanical properties which continuously evolve during its formation and which are decisive for the shape and surface properties of the generated shell. Peri-

ostracum results from a self-assembly process of periostracal units, which initially form a thin sheet of biopolymers that transforms into a multi-layered film through additive deposition of material.

Langmuir monolayers present suitable systems to build up hierarchically structured films because the assembly of polymeric components at the air/water interface allows to obtain laterally structured thin films [1], which can also be stacked in the vertical direction.

Poly ( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) (PBLG) is a polypeptide that can adopt a helical conformation, thus forming rod-like polymers with a molecular weight dependent form anisotropy. Self-assembly of hydrophobic rods at the air water interface should be strongly influenced by the degree of this form anisotropy, which is reflected in the aspect ratio of the helical rods. For this study, we chose a molecular weight of 168.100 g/mol, yielding an aspect ratio of 76 for the corresponding helical rods. We expected that this strong anisotropy of the building units can induce anisotropic structures in the assembled monolayers.

The first step in the characterization of a Langmuir monolayer is the measurement of the isotherm, which records the surface pressure as a function of area per molecule at a constant temperature, as presented by the black line in figure 1.

Changes in the slope of such an isotherm indicate possible phase transitions. However, verification needs further experimental characterization of the properties of these phases.

One way of additional characterization is to check, if these slope changes are reversible. This can be achieved by reversing the movement of the barriers from

compression to expansion mode. A nice example of how hysteresis measurements provide insight into the nature of Langmuir films is given in reference [2]. Figure 1 shows one hysteresis cycle for PBLG with a very surprising feature. The film was compressed into the region of very steeply rising surface pressure, typical for solidified phases. When solidified Langmuir films with crystalline character are decompressed, the surface pressure usually drops rapidly to zero because the film breaks apart and the pressure sensor measures only pure water. In figure 1, however, a steep decrease in surface pressure was observed only for the initial stages of expansion, followed by a region of finite and almost constant surface pressure with further decompression. This constant value of the surface pressure was maintained up to large areas where self-assembled molecules were expected to disassemble.

This observation motivated the investigation of the properties of morphological phases during compression and decompression through microscopic techniques. Hysteretic behavior does not occur in low-density phases. Thus, within such a reversible region, microscopic investigations were performed only for films generated upon compression. Furthermore, the above mentioned region of finite but constant surface pressure was not observed upon decompression, if a certain maximum surface pressure was exceeded upon compression, i.e., if the film was compressed to more than 32mN/m. In this case, the surface pressure dropped drastically to zero while the film was expanded. This naturally led to the following question: Does the region of finite constant surface pressure in the isotherm present a transient phase, which resists even drastic expansion?

## Highlights

Probing the morphologies of the film in different regions of the isotherm should help answering this question. Thus, films were transferred to a solid substrate and were investigated by means of atomic force microscopy (AFM) and optical microscopy (OM).

The arrows labelled from (a) to (e) in Figure 1 indicate the positions in the isotherms where the here presented morphological snapshots were taken. The corresponding AFM and OM images are depicted in Figures 2 - 4.

At position (a), the area per molecule was relatively large. The moderate increase in surface pressure hints to a compressible structure. AFM morphology images reveal fibers having a fairly uniform width that form a network of isotropically arranged fibers.

Increasing the surface pressure slightly to position (b) of the isotherm induced local re-arrangements and the fibers started to align with respect to the direction of the barrier movement.

Further increase of the surface pressure to region (c), produces a highly compacted strongly oriented network structure with large empty spaces between the fibers (Figure 3). Compared to Figure 2, the width of the fibers had increased, which we attribute to a coarsening process of parallel-aligned closely packed fibers, similar to what was observed for lower molecular weight PBLG [3, 4]. It is, however, not known how strongly the coarsened fibers interacted with each other and if the process can be reversed. Furthermore, fibers with small width were visibly bridging the empty spaces between wide fibers. Could the surface pressure be maintained constant within a certain range of decompression by the

stretching of this complex network structure on the water surface?

To address this question, the morphology of an expanded film, transferred at position (e), was investigated. Results of the corresponding AFM measurements resemble the structures presented in Figure 3 and are thus not shown here. Attempts failed to transfer films that were further expanded, i.e., to areas larger than position (e). Usually we transferred films from the water surface from areas at the mid-point between the movable barriers. However, for strongly decompressed Langmuir films we were not able to withdraw any films from the water surface at the mid-point. We were, however, successful in transferring films from areas on the water surface close to the barriers and close to the Wilhelmy pressure sensor. The optical micrograph presented in Figure 4, however, shows that these films were not compact but were torn apart, indicated by large areas of silicon substrate which were not covered by a film and some region which showed pleated films. The PBLG molecules of the film, which accumulated at the pressure sensor, likely were adsorbed to the Wilhelmy plate. Upon expansion of this film, these molecules stayed adsorbed, causing a constant surface pressure.

Even though our hypothesis that a finite constant surface pressure during decompression points to a highly extendable structure was not supported by the morphological studies, the observation of the complex fiber patterns allowed for a better understanding of the properties of highly compressed films. Film rupture during decompression probably occurred close to position (e) where the isotherm showed a small step towards smaller pressures. A network

structure formed at an area where each monomer occupied about  $4 \text{ \AA}^2$  could be expanded to an area approximately twice as large before the film ruptured. In addition, prior to film expansion, the narrow and wide fibers of the network structure occupied about 70% of the total area, as can be seen in Fig. 3. We assume that during film rupture mostly the narrow fibrils broke which connected the wide and more stable fibers. It remains to be elucidated if these wide fibers are in a glassy state or if they present precursors towards crystalline domains.

Fig. 1: Isotherm of PBLG at  $20^\circ\text{C}$ . The black line represents the compression; the red line shows the decompression. (a) - (e) indicate the positions where snapshots of the resulting morphology were taken. © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Fig. 2: AFM height images taken at positions (a) and (b) indicated the isotherm of Figure 1: Image size:  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ . The direction of the barrier movement coincides with the horizontal axis of the images. © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Fig. 3: AFM height images taken at position (c) indicated in the isotherm of Figure 1: Image size:  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ . The direction of the barrier movement coincides with the horizontal axis of the image. © Experimental Polymer Physics, Freiburg

Fig. 4: Optical microscopy image showing a film transferred from the water surface close to the barriers. Image Size:  $648 \times 486 \mu\text{m}^2$ . © Experimental Polymer Physics, Freiburg

## Energetische Untersuchungen zur induzierten Aufnahme von Partikeln in funktionalisierte, synthetische Membransysteme

R. Omidvar<sup>1,2,3</sup> J. Madl<sup>1,2,3</sup> und W. Römer<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Fakultät für Biologie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, <sup>2</sup>Zentrum für Biologische Signalstudien (BIOS), Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, <sup>3</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT), Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG RO 4341/3-1)

Diese Studie ist ein interdisziplinäres Forschungsprojekt basierend auf der Kooperation von Biologen/ Biophysikern der Arbeitsgruppe „Synthetische Biologie von Signalprozessen“ der Fakultät für Biologie an der Universität Freiburg (PI: Jun.-Prof. Dr. Winfried Römer) mit Physikern der Bio- und Nano-Photonics Gruppe des Instituts für Mikrosystemtechnik (IMTEK) an der Universität Freiburg (PI: Prof. Dr. Alexander Rohrbach).

Pathogene Bakterien wie *Pseudomonas aeruginosa* (PA) können insbesondere bei immungeschwächten Patienten Infektionen und Krankheiten verursachen [1]. Das Andocken der Pathogene an spezifische Wirtszellen ist der erste Schritt des Infektionsmechanismus. Danach kann die Zellmembran in einer Art deformiert werden, dass das Bakterium zuerst umwickelt und in der Folge in das zelluläre Zytoplasma aufgenommen wird. Die Verformung der Zellmembran für die Aufnahme von Partikeln ist auch bei anderen biologischen Phänomenen wie viraler Infektion oder bei Mikro-Wirkstoffträgern entscheidend [2].

Im Falle des PA Bakteriums wurde gezeigt, dass das Umfließen des Bakteri-

## Highlights

ums meist durch spezifische Wechselwirkungen von bakteriellen Oberflächenmolekülen mit Wirtszellrezeptoren ausgelöst wird, gefolgt von einer Membraneinstülpung und anschließender Reorganisation von innerzellulären Bestandteilen, wie z.B. des Aktin-Kortex [2]. PA-Bakterien setzen z.B. ihre an der Oberfläche lokalisierten Lektinmoleküle als Liganden ein, um an Glykosphingolipid-Rezeptoren der Wirtszelle zu binden [3].

In vorangehenden Arbeiten unseres Labors konnten wir interessanterweise zeigen, dass die spezifische Bindung des bakteriellen Lektins LecA an das Glykolipid Globotriaosylceramid (Gb3) völlig ausreicht, um das Umfließen des Bakteriums mit der Membran von Riesen-Liposomen (Giant Unilamellar Vesicles, GUV) als Minimalmodell der Zellmembran zu induzieren. Dies unterstreicht die Bedeutung der Ligand-Rezeptor-Wechselwirkung, welche sogar in einem synthetischen System, welches weder einen Aktin-Kortex noch eine aktive Endozytose-Maschinerie aufweist, zum Umfließen führen kann [4]. Das Glykolipid Gb3 ist auch der Angriffspunkt für bakterielle Toxin-Untereinheiten anderer Bakterien, z.B. Shiga-Toxin von *Shigella dysenteriae* [5]. Wegen der Wichtigkeit der spezifischen Ligand-Rezeptor-Interaktion für das Umfließen des Bakteriums mit Membran, entschlossen wir uns, die physikalische Wechselwirkung eines mit Liganden beschichteten Partikels, welches der Polregion eines PA-Bakteriums ähnelt, mit einem Rezeptor-haltigen, synthetischen Lipid-Doppelschichtsystem zu untersuchen. Diese Studie wird es uns ermöglichen, ein tieferes Verständnis der grundlegenden Mechanismen zu erlangen, welche die Aufnahme von Partikeln und im Speziellen von Bakterien in biologische Zellen antreiben.

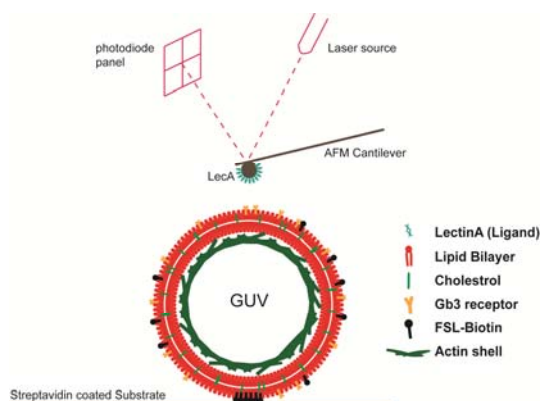


Abb. 1: Ein Riesen-Liposom, welches den Gb3-Rezeptor enthält und ein minimales zelluläres System darstellt, wechselwirkt mit einer LecA-funktionalisierten AFM-Sonde, welche das Bakterium darstellt. © Synthetic Biology of Signalling Processes Group, Faculty of Biology, Freiburg.

Um die physikalischen Wechselwirkungen zu quantifizieren, verwenden wir Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) zur Messung der Wechselwirkungskräfte zwischen LecA-beschichteten sphärischen Sonden und Gb3-hältigen GUVs. AFM ist hervorragend zum Vermessen von physikalischen Kräften in verschiedenen biologischen Anwendungen geeignet, z.B. beim Untersuchen von Protein-Domänen-Entfaltung [6], Einzel-Liganden-Rezeptorbindung [7] und der Ablösung einzelner Zellen von einer anderen Zelle [8] oder von einem Substrat [9]. Ein Mikro-Balken (engl. Cantilever) wird in weitem Abstand von der Oberfläche über der Probe positioniert und so lange nach unten bewegt, bis er die Oberfläche an einem Punkt berührt und diesen Punkt weiter nach unten eindrückt. Die Kraftsonde kann sofort oder nach einer bestimmten Zeit von der Oberfläche zurückgezogen werden, bis wieder eine vollständige Loslösung von der Probenoberfläche vorliegt. Während dieses Zyklus wird die vertikale

Auslenkung des Cantilevers präzise über ein Laser-Detektionssystem aufgezeichnet und danach über das Hooke'sche Gesetz in eine Kraft umgewandelt. Abbildung 1 zeigt die schematische Darstellung der GUV-Geometrie und der LecA-beschichteten Kraftsonde.

GUVs wurden unter Verwendung von Elektroformation hergestellt, so wie es in folgendem Protokoll detailliert beschrieben ist: [10]. Die Vesikelmembran enthielt 1,2-Dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholin (DOPC), Cholesterol, Gb3, FSL-Biotin und TR-DHPE (59,5: 30: 5: 5: 0,5). Um eine laterale Bewegung der Vesikel zu vermeiden während der AFM-Cantilever eine Kraft auf diese ausübt, haben wir die Vesikel chemisch auf dem Substrat immobilisiert. FSL-Biotin-Moleküle wurden zu den GUVs hinzugegeben, damit diese an einem Avidin- oder Streptavidin-funktionalisierten Substrat anhaften.

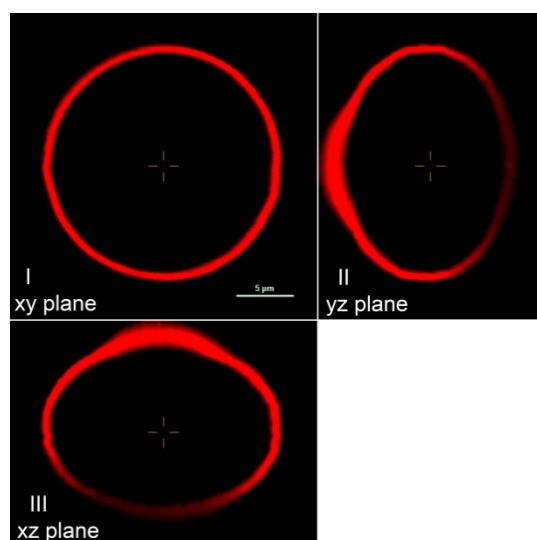


Abb. 2: Konfokalmikroskopie-Bild eines Biotin-enthaltenden GUVs, das an ein Streptavidin-beschichtetes Substrat gebunden hat. Die äquatoriale xy-Ebene (I) und die beiden Querschnitte (yz (II) und xz (III)) sind gezeigt. © Synthetische Biologie von Signalprozessen Gruppe, Fakultät für Biologie, Freiburg.

Zur Herstellung eines funktionalisierten Substrats wurde ein 22 mm Durchmesser, rundes Glasplättchen mit Isopropanol gewaschen und unter Stickstoff getrocknet. Anschließend wurde ein rundes Glimmerblatt ( $\varnothing$  10 mm) mit einem UV-härtenden Klebstoff auf das saubere Deckglas aufgeklebt. Nach 5 min Härtung wurde das Glimmerblatt gespalten, was eine saubere und hydrophile Oberfläche ergibt. Die gespaltene Oberfläche wurde durch eine Biotin-konjugierte Rinderserumalbumin-Lösung (engl. bovine serum albumin, BSA, 0,1 mg / ml) für mindestens 2 Stunden passiviert, gefolgt von einer Inkubation von Streptavidin (0,1 mg / ml in PBS) für 30 Minuten. Abbildung 2 zeigt ein immobilisiertes GUV auf einem Streptavidin-funktionalisierten Glimmerblatt.

Nach dem 3-maligen Waschen des funktionalisierten Substrats mit PBS, um die ungebundenen Streptavidinmoleküle zu entfernen, wurde es in den JPK-Deckglashalter eingebaut. Der Halter wurde mit frischer PBS-Lösung befüllt und 3  $\mu$ l GUV-Lösung wurden zugegeben. Bevor die Kraftsonde mit Lektinmolekülen funktionalisiert wurde, testeten wir die Wechselwirkungskräfte zwischen GUVs und blanken kolloidalen Kraftsonden mit einer Siliziumdioxidkugel von 2  $\mu$ m Durchmesser. Der Cantilever wurde vor dem Experiment mittels der „thermisches Rauschen“-Methode kalibriert. Das JPK Nanowizard 3 System wurde verwendet, um unterschiedliche Kraftwerte von 100 pN bis hin zu 10 nN (nur wenige GUVs konnten Kräfte über 5 nN aushalten) auf Vesikel auszuüben und die Kraft gegen Eindrücktiefen-Kurven wurden aufgezeichnet (Abbildung 3). Im unteren Bereich der angewandten Kräfte (weniger als 500 pN) zeigten nahezu alle aufgezeichneten Kurven lineares Verhalten.

ten (Abbildung 3A), während Kurven nichtlinear wurden, wenn die angelegte Kraft 500 pN überschritt (Abbildung 3B). Die Erklärung könnte sein, dass bei niedrigen Kräften die Vesikelmembran kleine Biegeverformungen erfährt, während höhere Kräfte zu einer Streckung der Membran entlang der Membranebene führen. Wir verwendeten die Reissner-Theorie [11] (Gleichung 1), welche für kleine Verformungen (<10% des Vesikeldurchmessers) flacher Kugelschalen („shallow shell model“) auf unsere linearen Kurven und den vorhergesagten Elastizitätsmodul (E) anwendbar ist, wobei R der Vesikelradius, h die Vesikelmembrandicke (5 nm [12]),  $\nu$  das Poisson-Verhältnis (0,5) und k die Steigung des linear ansteigenden Abschnitts der Kraft-Abstands-Kurven ist (Annäherungskurve, blaue Kurven in Abbildung 3A). Der Biegemodul kann aus Gleichung 2 berechnet werden [13]. Der Biegesteifigkeitsmodul von 10 GUVs wurde in Abbildung 3C für die jeweils angelegte Kraft aufgetragen.

$$E = \frac{kR\sqrt{3(1-\nu^2)}}{4h^2} \quad (1)$$

$$K_c = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \quad (2)$$

Für Kurven mit großer Verformung können Theorien wie das erweiterte Flüssigkeitstropfenmodell [12,14], die Elastische Membrantheorie [11] und die Hertz-Theorie [11] angewendet werden. Wir arbeiten an den oben genannten Theorien und modifizieren sie, damit sie mit unseren experimentellen Daten übereinstimmen.

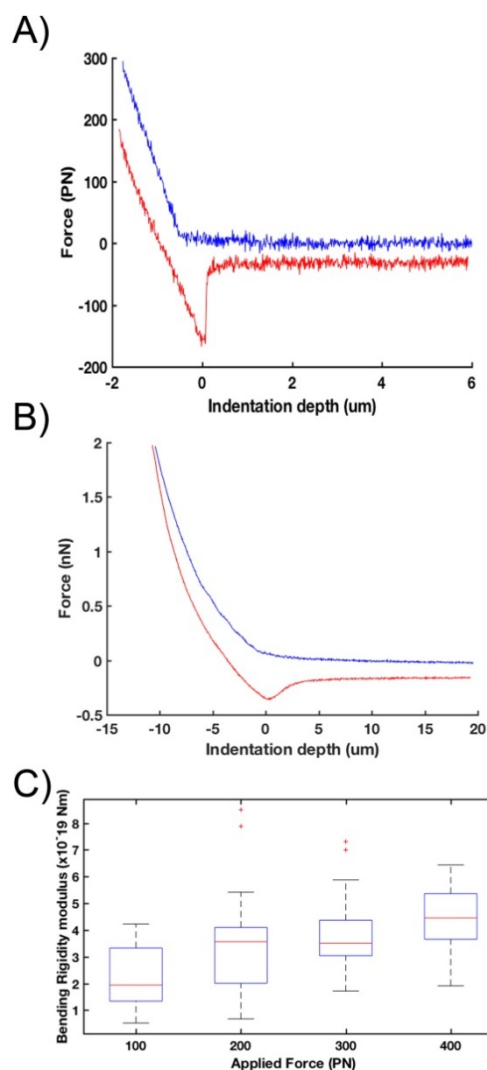


Abb. 3: Repräsentative Kraft-Abstands-Kurven auf GUVs für (A) 300 pN und (B) 2000 pN angewandte Kraft. (C) Berechneter Biegesteifigkeitsmodul von GUVs für unterschiedliche angelegte Kräfte kleiner 500 pN. Die Medianwerte der gemessenen Biegemodule betragen  $1,94 \times 10^{-19}$ ,  $4,45 \times 10^{-19}$ ,  $4,38 \times 10^{-19}$  und  $5,57 \times 10^{-19}$  Nm für 100, 200, 300 bzw. 400 pN. © Synthetische Biologie von Signalprozessen Gruppe, Fakultät für Biologie, Freiburg.

Die nächsten Schritte des Projekts sind die Funktionalisierung der AFM-Cantilever-Spitze mit Lektin-Molekülen und die Durchführung von Kraftmessungs-Experimenten mit den funktionalisierten Spitzen auf synthetischen Vesi-



keln. Wir werden darüber hinaus Konfokal-Mikroskopie mit AFM kombinieren, um hochauflösende Bilder von geometrischen Veränderungen der GUV-Membran, welche mit der AFM-Sonde wechselwirkt, aufzunehmen. Die Verwendung komplexerer synthetischer Systeme wie von GUVs mit zwei oder mehr Rezeptoren, oder von Phasen-separierten GUVs, oder eines Aktin-Gerüsts innerhalb der GUVs (wie in Abbildung 1 dargestellt) sind die nächsten Schritte des Projekts.

## Literatur:

- [1] R.T. Sadikot, T.S. Blackwell, et al., *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 171, 1209–1223 (2005).
- [2] S. Tollis, A.E. Dart, et al., *BMC Syst. Biol.*, 4, 149 (2010).
- [3] C. Chemani, A. Imberty, et al., *Infect. Immun.*, 77, 2065–2075 (2009).
- [4] T. Eierhoff, B. Bastian, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 111, 12895–12900 (2014).
- [5] W. Römer, L. Berland, et al., *Nature*, 450, 670–675 (2007).
- [6] R. Rounsevell, J.R. Forman, et al., (2004).
- [7] J. Sotres, A. Lostao, et al., *ChemPhysChem*, 9, 590–599 (2008).
- [8] R. Omidvar, M. Tafazzoli-shadpour, et al., *J. Biomech.*, 47, 3373–3379 (2014).
- [9] S. Vichare, S. Sen, et al., *Soft Matter*, 10, 1174–81 (2014).
- [10] J. Madl, S. Villringer, et al., Springer Protocols, (n.d.), DOI:10.1007/8623\_2016\_7.
- [11] E. Buchner Santos, J.K. Morris, et al., *Langmuir*, 28, 5753–5760 (2012).
- [12] E. Schäfer, T.-T. Kliesch, et al., *Langmuir*, 29, 10463–10474 (2013).
- [13] Y. Takechi-Haraya, K. Sakai-Kato, et al., *Langmuir*, 32, 6074–6082 (2016).
- [14] E. Schäfer, M. Vache, et al., *Soft Matter*, 11, 4487–4495 (2015).

## Energetic investigations of induced particle uptake into functionalized synthetic membrane systems

R. Omidvar<sup>1,2,3</sup>, J. Madl<sup>1,2,3</sup> and W. Römer<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Biology, Albert-Ludwigs-University Freiburg, <sup>2</sup>Center for Biological Signaling Studies (BIOSS), Albert-Ludwigs-University Freiburg, <sup>3</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT)

Project funding: German Research Foundation (DFG RO 4341/3-1), Project Starting date: June 2016

The study represents an interdisciplinary research project based on the collaboration of biologists/biophysicists of the Synthetic Biology of Signalling Processes Group from the Faculty of Biology, University of Freiburg (PI: Jun.-Prof. Dr. Winfried Römer) with physicists from the Bio- and Nano-Photonics Research Group from the Department of Microsystems Engineering (IMTEK), University of Freiburg (PI: Prof. Dr. Alexander Rohrbach).

Pathogenic bacteria like *Pseudomonas aeruginosa* (PA) can cause infections and diseases especially in immunocompromised patients [1]. Binding of pathogens to specific host cells is the first step of the infection mechanism. Thereafter, the cell membrane can be deformed in a way to first wrap and further on absorb the bacterium into its cellular cytoplasm. Cell membrane deformation for particle-induced invagination is also crucial in other biological phenomena such as viral infection or micro drug carriers [2].

In case of PA, it has been demonstrated that bacterium engulfment is mostly initiated by specific ligand-receptor interactions followed by membrane deformation and subsequent reorganization of inter-

## Highlights

cellular constituents *e.g.* actin cortex [2]. PA bacteria implement their superficial lectin molecules as ligands to bind to the glycosphingolipid receptors on the cell surfaces [3].

The previous work of our lab could interestingly show that specific binding of the bacterial lectin LecA with the glycolipid globotriaosylceramide (Gb3) is fully sufficient to induce bacterial engulfment into Giant Unilamellar Vesicles (GUVs) as a minimal model of the cell membrane. It indicates the importance of ligand-receptor interaction that can lead to engulfment even in a synthetic system having neither actin cortex nor other active endocytic cell machineries [4]. Gb3 is also targeted by other bacterial toxin subunits *e.g.* Shiga toxin from *Shigella dysenteriae* bacterium [5]. Due to the importance of specific ligand-receptor for proper engulfment, we decided to investigate the physical interaction of a ligand-coated particle resembling the polar region of the PA bacterium and receptor-containing synthetic lipid bilayer system. This study will enable us to gain a deeper understanding of the essential mechanisms which are driving particle and especially bacteria uptake processes into biological cells.

To quantify the physical interactions, we use Atomic Force Microscopy (AFM) to measure the interacting forces between LecA-coated spherical probes and Gb3-containing GUVs. AFM has shown its great power for measuring the physical forces in various biological applications *e.g.* protein domains unfolding [6], single ligand-receptor bond unbinding [7] and detachment of single cells from another cell [8] or from a substrate [9]. A microbeam called cantilever is positioned over the sample far from the surface and moved downward until it touches the

sample surface at one point and pushes the point downward. The probe can be immediately or after a particular time retracted from the surface till complete separation from the surface occurs again. During this cycle, the vertical deflection of the cantilever is recorded precisely via a laser detection system and thereafter converted to the force using Hooke's law. Figure 1 shows a schematic view of the GUV and LecA-coated probe.

GUVs were prepared using the electroformation method as comprehensively described in this protocol [10]. The vesicle membrane contained 1,2-Dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DOPC), Cholesterol, Gb3, FSL-Biotin and TR-DHPE (59.5:30:5:5:0.5). To avoid lateral movement of vesicles while the AFM cantilever applies a force on them, we chemically immobilized the GUVs on the substrate. FSL-Biotin molecules had been added to the GUVs in order to adhere to an avidin or streptavidin functionalized substrate. To prepare a functionalized substrate, a 22 mm dia. round glass coverslip was washed by Isopropanol and dried under  $N_2$  stream. Then, a round mica sheet ( $\emptyset$  10 mm) was glued on the clean coverslip by a UV-curable adhesive. After 5 min curing, the mica sheet was cleaved to yield a clean and hydrophilic surface. The cleaved surface was passivated by biotin-conjugated bovine serum albumin (BSA, 0.1 mg/ml) solution for min. 2 hours, and then followed by streptavidin incubation (0.1 mg/ml in PBS) for 30 minutes. Figure 2 shows an immobilized GUV on a streptavidin functionalized mica sheet.

After 3x washing the functionalized substrate with PBS to remove the unbound streptavidin molecules, it was mounted on the JPK coverslip holder. The holder

was filled by the fresh PBS solution and 3  $\mu$ l of GUV solution was added. Before probe functionalization with the lectin molecules, we tested the interaction forces between GUVs and bare colloidal probes having 2  $\mu$ m diameter silicon dioxide sphere. The cantilever was calibrated using the thermal noise method prior to the experiment. The JPK Nanoscope III system was used to apply different force values from 100 pN up to 10 nN (only few GUVs could endure forces more than 5 nN) to vesicles and the force vs. indentation displacement curves were recorded (Fig. 3). In lower range of applied forces (less than 500 pN), almost all recorded curves showed a linear behavior (Fig. 3A) whereas curves became nonlinear when the applied force exceeded 500 pN (Fig. 3B). The explanation could be that in low forces, vesicle membrane would experience small bending deformations while higher forces would lead to in-plane stretching of the membrane. We applied Reissner theory [11] (Eq. 1), which is applicable for small deformation (< 10% of vesicle diameter) of shallow shells to our linear curves and predicted Young's modulus ( $E$ ) where  $R$  vesicle radius,  $h$  vesicle membrane thickness (5 nm [12]),  $\nu$  Poisson ratio (0.5) and  $k$  is the slope of linear ascending part of the force-displacement curves (approach part; blue curves in Fig 2A). The bending modulus can also be calculated from Eq. 2 [13]. The bending rigidity modulus of 10 GUVs were plotted for each applied force in Fig. 3C.

$$E = \frac{kR\sqrt{3(1-\nu^2)}}{4h^2} \quad (1)$$

$$K_c = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \quad (2)$$

For the large deformation curves, theories like extended liquid droplet model

[12,14], elastic membrane theory [11] and Hertz theory [11] can be applied. We are working on the above theories and modify them in order to fit our experimental data.

The next steps of the project will be the functionalization of AFM cantilever tips with lectin molecules and performing force measurement experiments with the functionalized tips on the synthetic vesicles. We will also combine confocal microscopy with AFM to record high resolution images of geometrical changes of the GUV membrane interacting with AFM probe. Using more complex synthetic systems such as GUVs having two or more receptors, phase-separated GUVs or actin shells inside the GUV (as illustrated in Fig. 1) will be the future steps of the project.

Fig. 1: A GUV containing the Gb3 receptor interacts with a LecA functionalized AFM probe. © Synthetic Biology of Signalling Processes Group, Faculty of Biology, Freiburg.

Fig. 2: Confocal microscopy image of a biotin-containing GUV attached to the streptavidin coated substrate. The equatorial xy plane (I) and the two cross sections (yz (II) and xz (III)) are shown. © Synthetic Biology of Signalling Processes Group, Faculty of Biology, Freiburg.

Fig. 3: Representative force-indentation curves on GUVs for (A) 300 pN and (B) 2000 pN applied force. (C) Calculated bending rigidity modulus of GUVs for different applied forces below 500 pN. The median values of measured bending modulus were  $1.94 \times 10^{-19}$ ,  $4.45 \times 10^{-19}$ ,  $4.38 \times 10^{-19}$  and  $5.57 \times 10^{-19}$  Nm for 100, 200, 300 and 400 pN respectively. © Synthetic Biology of Signalling Processes Group, Faculty of Biology, Freiburg.

## **Entwicklung eines neuartigen Reaktivlaminierprozesses zur Herstellung von funktionalisierten und strukturierten Folienverbunden für polymeroptische Anwendungen**

R. Rother<sup>1,3</sup>, A-K. Schuler<sup>2,3</sup>, O. Prucker<sup>2,3</sup>, J. Rühle<sup>2,3</sup> und C. Müller<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Professur für Prozesstechnologie, Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK, Universität Freiburg, <sup>2</sup>Professur für Chemie und Physik von Grenzflächen, Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK, Universität Freiburg, <sup>3</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT)

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) – Sonderforschungsbereich „Transregio 123- Planare Optronische Systeme“ – Teilprojekt B06

Das Ziel des SFB „Transregio 123- Planare Optronische Systeme“ (PlanOS) ist die Realisierung vollintegrierter, verteilter Sensornetzwerke in großformatige Polymerfolien einzusetzen. Um dieses Ziel zu erreichen, werden innovative Konzepte und Technologien erforscht und komplette optronische Polymersysteme, bestehend aus Lichtquellen, Lichtleitern, Sensorelementen und Detektoren aufgebaut. An PlanOS sind die Universitäten Freiburg und Hannover sowie die Hochschulen Braunschweig und Clausthal beteiligt

(<https://www.planos.uni-hannover.de/personen.html>).

Eine der zentralen Herausforderungen bei der Herstellung polymeroptischer Folien ist das Fügen der unterschiedlichen Materialien zu polymeroptischen Bauteilen. Dieser Herausforderung stellt sich das Teilprojekt B06.

Die Standardmethode für das Zusammenfügen von Einzelfolien zu einem Folienverbund, die im SFB/Transregio 123

Anwendung finden und bei denen die einzelnen Folien separate Funktionen wie zum Beispiel Schutz gegen Verkratzen und Verschmutzen übernehmen, ist die Lamination. Die Lamination spielt eine wichtige Rolle sowohl in der Verpackungsindustrie, speziell bei der Verpackung von Lebensmitteln [1], als auch in der Erzeugung von polymerbasierter Elektronik (OED) [2]. Zu letztgenanntem gehört insbesondere die Fertigung von LEDs [3], organischen Solarzellen [4,5] (auch Tandemsolarzellen [6], Dünnschichttransistoren [3, 7], Mikrofluidikchips [8, 9, 10], OE-A OPV Demonstratoren [11] bis hin zu Treibstoffzellen und Lautsprechern [12].

Mit dem Begriff Lamination wird für gewöhnlich ein Verfahren bezeichnet, bei welchem mittels beheizbaren Walzen zwei Polymerfolien über deren Glasübergangstemperaturen erhitzt und zusammengepresst werden. Dabei werden die Polymerketten des einen Polymersubstrates ein Diffundieren über die Grenzfläche in das andere Polymersubstrat ermöglicht (Interdiffusion). Nach dem Erkalten sind so die beiden Polymerfolien miteinander molekular „verzahnt“. Neben der klassischen thermischen Lamination existieren noch weitere diffusionsbasierte Laminationsverfahren, mittels derer eine Verbindung zweier Substrate realisierbar wird. Zu diesen Verfahren gehören die Lamination mittels kommerziell erhältlicher Klebstoffe [5, 6, 13], lösungsmittelbasierte Lamination [1] und Hotmelt-Lamination [13]. Zusätzlich wurde auch über Verfahren berichtet, mittels derer Metalle und PDMS im Rolle-zu-Rolle-Prozess (R2R) mit flexiblen Polymerfolien verbunden werden können (Flex-Lami-Capsulation) [9]. Alle diese Fügeverfahren beruhen jedoch auf der Interdiffusion der Polymerketten miteinander

oder zumindest mit den verwendeten Klebstoffen.

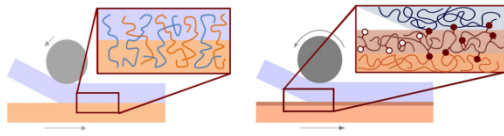


Abb. 1: Schematische Darstellung der Füge-mechanismen von konventioneller Lamination (links) und Reaktivlamination (rechts).  
© CPI, IMTEK, Uni Freiburg

Die Ausgangslage zu Beginn des Projektes stellte sich so dar, dass die Entwicklung planarer optronischer Systeme in jedem Fall Multischichtfolien benötigt, bei denen sehr unterschiedliche Polymermaterialien miteinander dauerhaft verbunden werden müssen. Ursächlich ist, dass sehr dünne Wellenleiter (wenige  $\mu\text{m}$  Schichtdicke) integraler Bestandteil der Sensorfolien sind. Diese würden bei einer Interdiffusion von Kern und Mantelmaterial ihre scharfe Grenzfläche verlieren und „verschwinden“. Dieses Verhalten kann umgangen werden, indem die polymeroptischen Bauteile der Sensorfolie aus unterschiedlichen transparenten Polymeren gefertigt werden, die sehr unterschiedliche Oberflächenenergien haben, beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA) und Cycloolefincopolymer (COC). Da diese Materialien nicht über interdiffusionsbasierte Laminationsverfahren gefügt werden können, muss ein neues Laminationsverfahren entwickelt werden, welches nicht auf Interdiffusion von Polymerketten beruht.

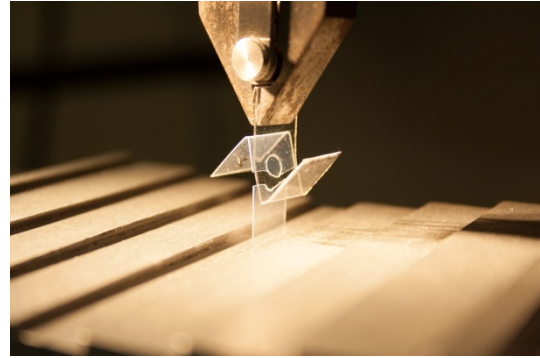


Abb. 2: Reaktivlaminiertes Substrat aus PMMA und COC im Belastungstest: die reaktiv laminierte Stelle ist stabiler als das Substratmaterial. © Laboratory for Process Technology, IMTEK, Uni Freiburg

Das Fügeproblem wurde in diesem Projekt gelöst, indem ein Reaktivlamination genannter Prozess entwickelt und untersucht wurde [14]. In diesem Prozess werden die zu fügenden Materialien photochemisch verbunden. Ein solcher Verbund wird mit Hilfe von C,H-Insertionsreaktionen erzeugt [15, 16]. Dabei wird eine dünne Schicht aus einem photoaktiven Reaktivcopolymer auf eines der beiden zu fügenden Polymermaterialien aufgesprüht. Anschließend wird die besprühte Folie mit dem zu verbindenden Material so laminiert, dass die Reaktivcopolymerschicht sich zwischen den unterschiedlichen Materialien befindet. Wird diese aufgetragene Schicht durch Bestrahlung aktiviert, so finden an der Grenzfläche C,H-Insertionsreaktionen statt, die die beiden Polymerschichten an den jeweiligen Grenzflächen sowie das Reaktivcopolymer in sich vernetzen. Mit Hilfe dieses Reaktivlaminationsprozesses ist es möglich, Dehnungssensoren aus COC-Polymerfaserkern in einem PMMA-Mantel mit hinreichender Fügestabilität herzustellen [17].

Als weitere Arbeitspakete sind geplant:

- Kombination von Thermoforming und Reaktivlaminierung zur Herstellung polymeroptischer Bauteile
- Erforschung des Einflusses der Schichtdicke des Reaktivmaterials auf die Stabilität im Reaktivlaminat

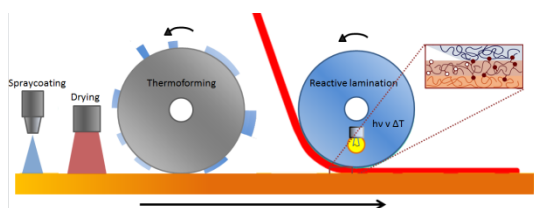


Abb. 3: Kombination von Reaktivlaminierung und Thermoforming. © Laboratory for Process Technology, IMTEK, Uni Freiburg

Literatur:

- [1] Struller, C. F.; Kelly, P. J.; Copeland, N. J.; Tobin, V.; Assender, H. E.; Holliday, C. W.; Read, S. J. (2014): *Aluminium oxide barrier films on polymeric web and their conversion for packaging applications*, Thin Solid Films 553, 153–156.
- [2] Krebs, F. C. (2009): *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*, Solar Energy Materials and Solar Cells 93 (4), 394–412. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.10.004.
- [3] Søndergaard, Roar R.; Hösel, M.; Krebs, F. C. (2013): *Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials*, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 51 (1), 16–34. DOI: 10.1002/polb.23192.
- [4] Prager, L.; Helmstedt, U.; Herrnberger, H.; Kahle, O.; Kita, F.; Münch, M. et al. (2014): *Photochemical approach to high-barrier films for the encapsulation of flexible laminary electronic devices*, Thin Solid Films 570, 87–95.
- [5] Krebs, F. C.; Fyenbo, J.; Jørgensen, M. (2010): *Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing*, J. Mater. Chem. 20 (41), 8994. DOI: 10.1039/c0jm01178a.
- [6] Andersen, T. R.; Dam, H. F.; Hösel, M.; Helgesen, M.; Carlé, J. E.; Larsen-Olsen, Thue, T. et al. (2014): *Scalable, ambient atmosphere roll-to-roll manufacture of encapsulated large area, flexible organic tandem solar*

*cell modules*, Energy Environ. Sci. 7 (9), 2925.

- [7] Hassinen, T.; Ruotsalainen, T.; Laakso, P.; Penttilä, R.; Sandberg, H. G.O. (2014): *Roll-to-roll compatible organic thin film transistor manufacturing technique by printing, lamination, and laser ablation*. Thin Solid Films 571, 212–217.
- [8] Zhang, X.; Di H.; Tang, W.; Di J.; Chen, K.; Yi, H. et al. (2016): *A low cost and quasi-commercial polymer film chip for high-throughput inertial cell isolation*, RSC Adv 6 (12), 9734–9742.
- [9] Park, M.-H.; Kim, J.-Y.; Han, T.-H.; Kim, T.-S.; Kim, H.; Lee, T.-W. (2015): *Flexible Lamination Encapsulation*. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.) 27 (29), 4308–4314, Online verfügbar unter 26102425.
- [10] Focke, M.; Kosse, D.; Müller, C.; Reinecke, H.; Zengerle, R.; von Stetten, F. (2010a): *Lab-on-a-Foil: microfluidics on thin and flexible films*, Lab on a chip 10 (11), 1365–1386. DOI: 10.1039/c001195a.
- [11] Krebs, F. C.; Fyenbo, J.; Tanenbaum, D. M.; Gevorgyan, S. A.; Andriessen, R.; van Remoortere, B.; et al. (2011): *The OE-A OPV demonstrator anno domini 2011*, Energy Environ. Sci. 4 (10), 4116. DOI: 10.1039/c1ee01891d.
- [12] Hübler, A. C.; Bellmann, M.; Schmidt, G. C.; Zimmermann, S.; Gerlach, A.; Haentjes, C. (2012): *Fully mass printed loudspeakers on paper*, Organic Electronics 13 (11), 2290–2295.
- [13] Hösel, M.; Søndergaard, R. R.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C. (2013): *Comparison of UV-Curing, Hotmelt, and Pressure Sensitive Adhesive as Roll-to-Roll Encapsulation Methods for Polymer Solar Cells*. *MHösel13*, Adv. Eng. Ma-ter. 15 (11), 1068–1075. DOI: 10.1002/adem.201300172.
- [14] Rother, R.; Schuler, A.-K.; Müller, C.; Prucker, O.; Rühle, J.; Reinecke, H. (2015): *Lamination of chemical incompatible optical polymer layers*, Proc. SPIE 9627, Optical Systems Design 2015: Advances in Optical Thin Films V, DOI: 10.1117/12.2191343.
- [15] Schuler, A.-K.; Prucker, O.; Rühle, J. (2016): *On the generation of polyether based coatings through photoinduced C,H insertion crosslinking (CHIC)*, Macromolecular Chemistry and Physics, DOI: 10.1002/macp.201600065.
- [16] Schuler, A.-K.; Rother, R.; Prucker, O.; Müller, C.; Reinecke, H.; Rühle, J. (2014): *A Novel Reactive Lamination Process for the Generation of Functional Multilayer Foils for Optical Applications*, Procedia Technology

15, 147 – 155, DOI:

10.1016/j.procy.2014.09.066.

[17] Kelb, C.; Rother, R.; Schuler, A.K.; Hinkelmann, M.; Rahlves, M.; Prucker, O.; Müller, C.; Rühle, J.; Reithmeier, E.; Roth, B. (2016): *Manufacturing of embedded multi-mode waveguides by reactive lamination of cyclic olefin polymer and polymethylmethacrylate*, *Optical Engineering* 55(3), 037103, DOI: 10.1117/1.OE.55.3.

### **Development of a new reactive lamination process to create functionalized and structured laminates for polymeroptical applications**

R. Rother<sup>1,3</sup>, A-K. Schuler<sup>2,3</sup>, O. Prucker<sup>2,3</sup>, J. Rühle<sup>2,3</sup> und C. Müller<sup>1,3</sup>

Laboratory for <sup>1</sup>Process Technology and <sup>2</sup>Chemistry and Physics of Interfaces - IMTEK, University of Freiburg, <sup>3</sup>Freiburg Centre for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT)

Funding: German Research Foundation (DFG) – collaborative research centre „Transregio 123- Planare Optronische Systeme“ – subproject B06

The goal of the CRC „Transregio 123- Planare Optronische Systeme“ (PlanOS) is the creation of fully integrated large scale sensor networks in polymer foils. Innovative concepts and technologies are being researched to reach this goal in setting up complete optronic polymer systems from light sources, waveguides, sensor elements and detectors. Researchers from the universities of Freiburg, Hannover, Braunschweig and Clausthal are part of PlanOS (<https://www.planos.uni-hannover.de/personen.html>).

One of the core challenges in the creation of polymeroptical sensor foils is the joining of different materials. This challenge is addressed by subproject B06.

The standard method to join multiple foils with different functions (like protection and guiding light) to form laminates that are used in the CRC is the conventional lamination process. Lamination plays an important role in food packaging [1] as well as in the creation of polymer based electronics (OED) [2]. Part of the latter is the production of LEDs [3], organic solar cells [4, 5], tandem solar cells [6], thin film transistors [3, 7], microfluidic chips [8, 9, 10], OE-A OPV demonstrators [11] up to fuel cells and speakers [12].

The term lamination is commonly used for a procedure where two polymer foils are brought above their glass transition temperature and pressed together by heated rolls. This allows the polymer chains of one polymer substrate to diffuse across the interface into the other polymer substrate and vice versa (interdiffusion). After cooling, both polymer foils are welded. There are further lamination techniques besides classic thermal lamination that allow joining of two substrates like lamination with commercial adhesives [5, 6, 13], solvent based lamination [1] and hotmelt lamination [13]. In addition, a process was found that can join metals and PDMS in roll-to-roll process (flex-lami-capsulation) [9]. All of these processes are based on interdiffusion of polymer chains.

At the start of the project, it was found that polymer multilayers of very different polymers are a necessity to develop planar optronic systems. The reason is, that very thin waveguides of only a few  $\mu\text{m}$  thickness are an integral part of the sensor foil. In case of an interdiffusion of core and cladding material, these waveguides would lose their sharp interface and therefore simply vanish. This behavior can be bypassed by building up polymeroptical devices from polymers with

very different surface energies – like poly(methyl methacrylate) (PMMA) and cyclo olefin copolymers (COC). These materials cannot be joined by diffusion based lamination and therefore need to be joined by a new lamination technique, that does not rely on interdiffusion of polymer chains.

The joining problem was solved in this project by developing a new reactive lamination process [14]. In this process, the materials are joined photochemically by C,H insertion reaction [15, 16]. Therefore, a thin film of photoreactive copolymer is spraycoated on one of the two polymer substrate foils which is in turn laminated with the other substrate foil on top. If the sandwiched reactive copolymer layer is activated by UV light, C,H insertion reactions crosslink the spraycoated layer with itself and with both polymer substrates. It is possible with this reactive lamination process to create tensile stress sensors comprising COC core and PMMA cladding with sufficient laminate strength [17].

Further working packages planned:

- Combination of thermoforming and reactive lamination to create polymer-optical devices
- Research into influence of film thickness of the reactive material on the laminate strength

Fig. 1: schematic of joining mechanisms of conventional lamination (left) and reactive lamination (right). © CPI, IMTEK, Uni Freiburg

Fig. 2: reactive laminate of COC and PMMA in tensile stress test: the reactive laminate is stronger than the substrate material. © Laboratory for Process Technology, IMTEK, Uni Freiburg

Fig. 3: combination of reactive lamination and thermoforming. © Laboratory for Process Technology, IMTEK, Uni Freiburg

## Ein neues hybrid Material aus reduziertem Graphenoxid dekoriert mit $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ Nanoclustern als edelmetallfreier Katalysator für die Wasserstoffelektrolyse

Chuyen Van Pham<sup>2</sup> und Simon Thiele<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT), University of Freiburg, <sup>2</sup>Laboratory for MEMS Applications, IMTEK - Department of Microsystems Engineering, University of Freiburg.

Fördergeber: Universität Freiburg, Innovationsfonds Forschung

Wasserstoff wird als einer der wichtigsten Energieträger für eine zukünftige Energieversorgung betrachtet [1]. Die wichtigste zukünftige, nachhaltige Herstellungsmethode für Wasserstoff ist durch Elektrolyse [2]. Die Polymerelektrolytmembran Wasserelektrolyse (PEMWE) erlaubt hierbei hohe Stromdichten, schnelle Reaktion auf Lastwechsel und die höchsten Energieeffizienzen [3]. Platin (Pt) auf Kohlenstoff geträgert ist der derzeitige bestgeeignete Katalysator für die Wasserstoffherzeugung in der Kathode. Die hohen Kosten und die Seltenheit von Platin erschweren die Einführung der Technologie in den Massenmarkt [4,5].

Molybdensulfid ( $\text{MoS}_x$ ) hat sich in der Vergangenheit als möglicher Ersatz für das teure Platin erwiesen [6]. Zur Erhöhung der Zahl aktiver Zentren wurde die Aktivität von Clustern untersucht und geträgerte  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  Nanocluster als die Partikel mit der bis dato höchsten bekannten Aktivität identifiziert [7].

In diesem Projekt entwickeln wir neue Hybridmaterialien, die aus  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclustern bestehen, die auf reduziertem Graphenoxid (rGO) geträgert sind. Zusätzliche Dotierungen sollen hierbei hel-



fen eine noch höhere Aktivität der Materialien zu erreichen.

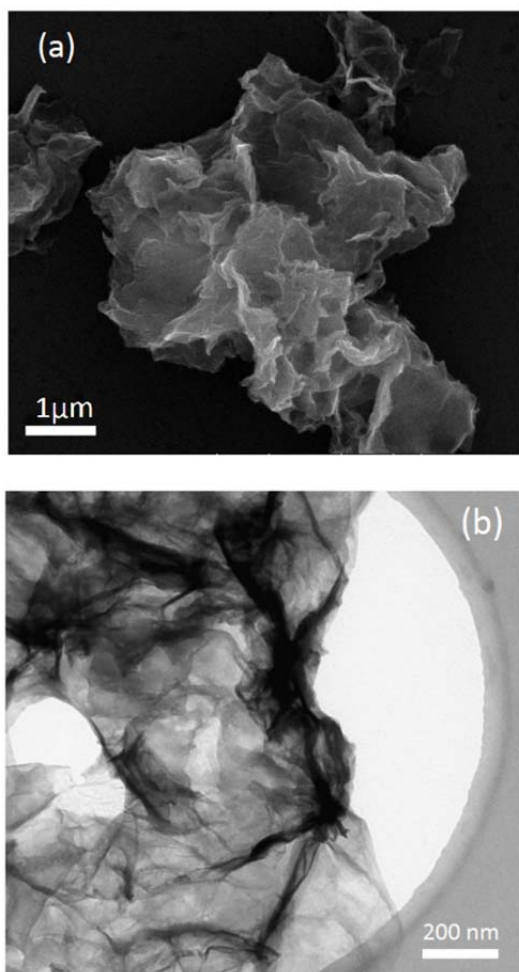


Abb. 1 (a) REM Bild von  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}\text{-rGO}$  und (b) ein typisches TEM Bild, das  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  Nanoclusters dekoriertes rGO zeigt. © Porous Media Group

In der bisherigen Projektlaufzeit wurde GO nach der Hummer Methode hergestellt. Die Synthese der  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}\text{-rGO}$  Hybridmaterialien erfolgte durch aufwachsen der  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  auf der rGO Oberfläche. Die Morphologie von  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}\text{-rGO}$  und Materialien mit weiteren Dotierungen wurden mittels Elektronenmikroskopie untersucht (Abb. 1). Hierbei konnten für Graphen typische Strukturen beobachtet werden.

Eine Elementanalyse ergab folgendes Bild (Tabelle 1):

Tab. 1. Die chemische Zusammensetzung von  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}\text{-rGO}$  mit EDX analysiert.

Materials	Atomic %				
	C	O	Mo	S	P
$\text{Mo}_3\text{S}_{13}\text{-rGO}$	11.42	21.23	12.89	54.46	0

XPS Analysen wurden durchgeführt um einen Einblick in die molekulare Struktur der untersuchten  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  Nanocluster zu erlangen. Es ergab sich dabei das typische, für die vorliegende Materialkonfiguration zu erwartende Muster an Bindungsenergien.

$[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  Nanocluster und  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}\text{-rGO}$  wurden synthetisiert und charakterisiert. EDX und XPS Daten zeigten dabei molekulare Strukturen, wie sie aus dem Studium der Literatur zu erwarten gewesen sind. Untersuchungen mittels REM und TEM zeigen eine Dekoration der Materialien mit Nanoclustern sowie die poröse Struktur der Materialien.

Im weiteren Projektverlauf wird die katalytische Aktivität der Materialien mittels RDE untersucht werden. Des Weiteren werden Katalysatorschichten aus den Katalysatormaterialien hergestellt und unter realistischen Bedingungen in einer Elektrolysezelle untersucht werden.

#### Literatur:

- [1] D. Stolten, B. Emonts, T. Grube, M. Weber, in: Transition to Renewable Energy Systems, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 195–216.
- [2] Tom Smolinka, Water Electrolysis, 2009.
- [3] M. Waidhas, Regelenergie - Lösungsansätze mit Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie, Darmstadt, 2011.
- [4] A.B. Laursen, S. Kegnaes, S. Dahl, I. Chorkendorff, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 5577–5591.

- [5] A. Brouzgou, S.Q. Song, P. Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 371–388.
- [6] B. Hinnemann, P.G. Moses, J. Bonde, K.P. Jørgensen, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5308–5309.
- [7] J. Kibsgaard, T.F. Jaramillo, F. Besenbacher, *Nature chemistry* 6 (2014) 248–253.
- [8] C.V. Pham, M. Eck, M. Krueger, *Chemical Engineering Journal* 231 (2013) 146–154.

**A novel hybrid material of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters decorated reduced graphene oxide as noble metal-free catalyst for hydrogen evolution reaction in PEM electrolyzers**

Chuyen Van Pham<sup>2</sup> and Simon Thiele<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT), University of Freiburg, <sup>2</sup>Laboratory for MEMS Applications, IMTEK - Department of Microsystems Engineering, University of Freiburg.

Project funding: University of Freiburg, Innovationsfonds Forschung

Hydrogen is considered as one of the best energy carriers for the future energy supply [1]. The most important green route to produce hydrogen is via water electrolysis [2]. The polymer electrolyte membrane (PEM) water electrolysis (PEMWE) technology allows the highest current densities, fastest load changes and the highest energy transformation efficiencies [3]. Platinum (Pt) coated carbon black is currently the best-performance catalyst for the hydrogen evolution reaction (HER) in the cathode. However, the scarcity and high cost hinder it from large scale applications that motivates the quest for non-noble metal alternative catalysts [4,5]. A biomimetic

study inspired the idea of using molybdenum sulphides ( $\text{MoS}_x$ ) [6]. To further increase the number of active sites of  $\text{MoS}_x$ , Kibsgaard et al. [7] synthesized supported thiomolybdate  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters, in which most sulfur atoms in the structure are active for the HER similar to those at the  $\text{MoS}_2$  edges. The structures exhibited higher HER activity than any  $\text{MoS}_x$  particles with an overpotential of 0.1 V, and a stable Tafel slope of  $\sim 40$  mV/decade after 1000 cycles. Moreover, this work was using a facile synthesis route, which is very promising to be scalable.

In conclusion,  $\text{MoS}_x$  particles are the most promising alternative to Pt catalysts. Hybridizing  $\text{MoS}_x$  nanoparticles on conductive support materials is the best strategy to produce catalyst systems with similar characteristics as commercial Pt/C catalysts. Finally it was shown that  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters have higher activities than any other so far synthesized  $\text{MoS}_x$  materials.

*In this project we develop two novel hybrid material of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters decorated on reduced graphene oxide (rGO) and investigate their activity for HER in PEM electrolysis devices. Based on the above literature discussion the following advantages can be expected:* The large number of active sites of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters exposed for HER activity will provide higher active surface areas than previous  $\text{MoS}_x$  based materials; the good conductivity of rGO is expected to improve the charge transport of the system; the hybridization will also reduce the aggregation problem of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters which was previously reported, and thus increase the working stability.

GO was synthesized by a modified Hummer's method. The synthesis of  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ -rGO hybrid materials was based on an *in situ* growth of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters on the rGO surface. The oxygen-functional groups on the rGO surface serve as nucleation points for the growth of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters, so that the size of the nanoclusters is expected to be smaller compared to free growth in solution. In turn, the  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters anchored to the graphene surface will keep TrGO nanoflakes from stacking together, maintaining the porosity of the hybrid structures. The morphology of  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ -rGO was investigated by SEM and TEM, as shown in (e.g. Fig. 1).  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters were observably decorated on the surface of rGO nanosheets. The rGO nanoflakes wrinkle and fold during the synthesis forming a porous nanostructures.

The chemical compositions of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters and  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ -rGO were studied by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). From EDX data (Table 1), the S/Mo ratio is derived to be 4.22 for  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ -rGO. This result is consistent with the theoretical S/Mo ratio of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters ( $13/3 \approx 4.33$ ), indicating the occurrence of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters.

Tab: 1. The chemical compositions of  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ -rGO extracted from EDX data.

Materials	Atomic %				
	C	O	Mo	S	P
$\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ -rGO	11.42	21.23	12.89	54.46	0

XPS analyses were performed to obtain insight into molecular structures of free  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters and  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ -rGO hybrid material. The spectra of  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters and  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ -rGO both show

the peaks of O1s, Mo3p1, Mo3p3, the overlapping Mo3d-S2s, and S2p at binding energy of 532.8, 415.2, 496.8, 231.2, and 164.8 eV.

$[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters and  $\text{Mo}_3\text{S}_{13}$ -rGO have been synthesized and characterized. EDX and XPS data demonstrate the molecular structures of the  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters, which are consistent with literature. SEM and TEM investigation revealed the decoration of the nanoclusters on the surface of rGO, forming hybrid materials and also show their porous structures. However, more chemical analyses must be performed to fully elucidate the molecular structures. In the coming time of the project duration, catalytic activity of the hybrid materials toward HER will be investigated by electrochemical experiments.

Fig. 1 (a) SEM image of  $\text{MoS}_x$ -rGO and (b) a typical TEM image revealing  $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$  nanoclusters decorated on rGO sheet. © Porous Media Group

## Adaptive Steifigkeit und gelenkfreie Bewegung bei stabförmigen Pflanzenorganen als Ideengeber für adaptive Baukonstruktionen

Marco Caliaro<sup>1,2</sup>, Olga Speck<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanischer Garten der Universität Freiburg und

<sup>2</sup>Freiburger Institut für interaktive Materialien und bioinspirierte Technologien (FIT)

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft – SFB-Transregio 141 „Biological Design and Integrative Structures - Analysis, Simulation and Implementation in Architecture“ – Projekt A03

Das Projekt beschäftigt sich mit der Erforschung von adaptiven, stabförmigen und gelenkfreien Strukturen bei Pflanzen und Tieren mit dem Ziel die gefundenen Wirkprinzipien in architektonische Systeme zu übertragen. Dieses breit angelegte interdisziplinäre Forschungsprogramm wird von Botanikern der Plant Biomechanics Group der Universität Freiburg (PI: Dr. Olga Speck), Zoologen der Universität Tübingen (PI: Prof. Oliver Betz) sowie Ingenieuren (PI: Prof. Jan Knippers) und Mathematikern (PI: Prof. Oliver Röhrle) der Universität Stuttgart bearbeitet [1].

Kernfrage des hier vorgestellten Teilprojekts ist die Analyse von stabförmigen Strukturen bei Pflanzen, die als Aktuatoren fungieren, und von deren Wirkmechanismen, die durch adaptive Steifigkeit und gelenkfreie Verbindungen charakterisiert sind [2]. Die Abstraktion dieser Funktionsprinzipien in Form von Simulationen sind eine Grundvoraussetzung für die Übertragung auf neuartige bionische Systeme und Aktuatoren im Bausektor.

Pflanzen sind besonders gut geeignete Vorbilder, da sie, wie Bauwerke auch, an ihren Standort gebunden sind. Wenn sich ihre Umwelt verändert (z. B. durch Hitze,

Trockenheit und/oder Wind), können sie, im Gegensatz zu mobilen Tieren, nicht einfach ihren Aufenthaltsort, d. h. Wuchsort verändern. Aus diesem Grund können Pflanzen ihr Überleben nur durch die Anpassung an geänderten Umweltbedingungen sichern. Im Laufe der Evolution haben Pflanzen eine Vielzahl unterschiedlicher stabförmiger Strukturen entwickelt, die ihre mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Steifigkeit, und ihre Form reversibel in Abhängigkeit von der Wasserverfügbarkeit ändern können, ohne dass „klassische“ Gelenkungen und Scharniere vorhanden sind, wie sie heute typischerweise in den Ingenieurwissenschaften Verwendung finden. Bei Bauwerken können adaptive Systeme die technische Basis für neuartige Baukonstruktionen und Gebäudefassaden darstellen, die kontinuierlich auf sich ändernde (physikalische) Umweltbedingungen reagieren und somit das Potential hinsichtlich Effizienz und Nachhaltigkeit in der Architektur erhöhen.



Abb. 1: Blütenstand von *Gerbera jamesonii* 'Nuance' in gewelktem Zustand nach mehrtägiger Einstellung der Wasserzufuhr (links) und wieder aufgerichtet nach erneutem Gießen (rechts) (© Plant Biomechanics Group)

Auf Grundlage einer breit angelegten Literaturrecherche und eines Screeningprozesses hinsichtlich krautiger Pflanzen haben sich die Blütenstiele von *Gerbera jamesonii* Bolus ex Hooker f. 'Nuance' als

besonders erfolgsversprechende Untersuchungsobjekte herausgestellt. Jeder Blütenstiel besitzt endständig eine einzelne, große und schwere Blume, die botanisch einen Blütenstand (= Pseudanthium) darstellt. Videoanalysen zeigen das wasserabhängige adaptive „Verhalten“ der Blütenstiele im Detail. Nach Einstellung der Wasserzufuhr welken die Blütenstiele innerhalb von wenigen Tagen und biegen sich nahe dem Blütenstand. Nach erneutem Gießen richten sich die Blütenstängel innerhalb einer Zeitspanne von einem Tag wieder in ihre Ausgangsposition auf und heben die relativ schweren Blütenstände wieder an (Abb. 1).

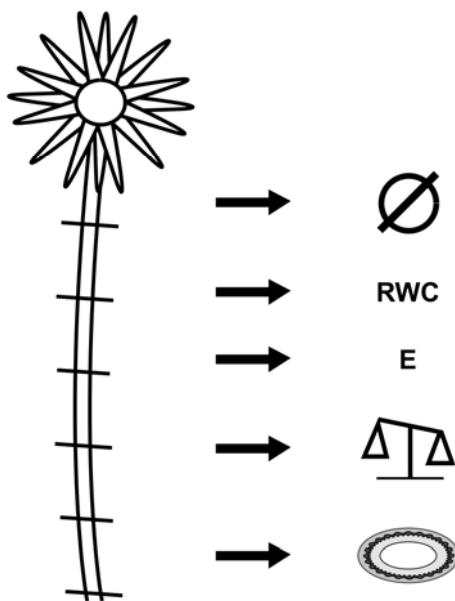


Abb. 2: Versuchsdesign. Verschiedene Stängelabschnitte werden zur Ermittlung der geometrischen Daten, des relativen Wassergehalts (RWC), des Elastizitätsmoduls (E), des Stängel- und Blütenstandgewichts sowie der Gewebeverteilung im Querschnitt analysiert. (© Plant Biomechanics Group)

Für die Durchführung der Testserien wurde ein Versuchsdesign entworfen, das es ermöglicht von jedem Stängel morphometrische Daten, mechanische

Eigenschaften, den relativen Wassergehalt und die Gewebeverteilung im Querschnitt, d. h. anatomische Daten, zu ermitteln (Abb. 2).

Morphologisch-anatomische Untersuchungen zeigen einen fast perfekt kreisrunden Querschnitt mit einer zentrisymmetrischen Anordnung von vier Gewebeschichten. Im histologischen Querschnitt werden die verschiedenen den Blütenstängel aufbauenden Gewebe markiert, mit geometrischen Analysemasken charakterisiert und ihr Fläche sowie das axiale Flächenträgheitsmoment quantitativ ermittelt (Abb. 3).

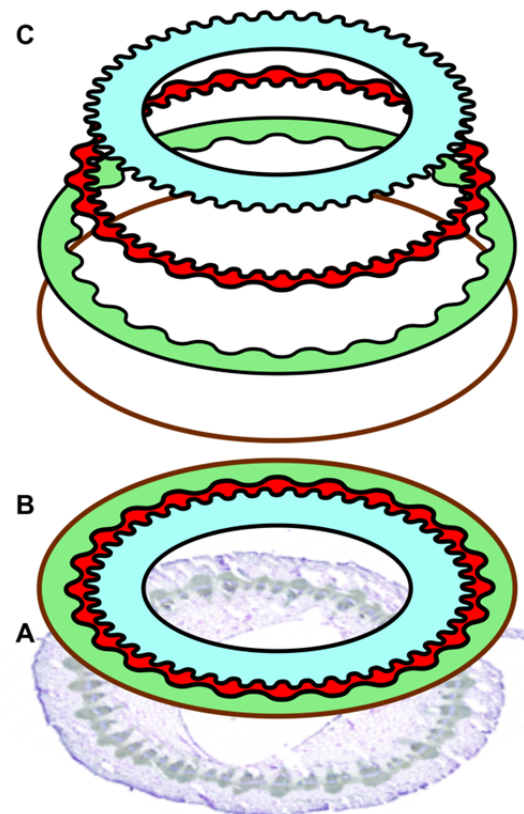


Abb. 3: Quantitative Analyse der verschiedenen Gewebe im Pflanzenquerschnitt. A Histologischer Querschnitt, B Maske aller Gewebe, C Masken der verschiedenen Gewebe (braun: Epidermis, grün: Chlorenchym, rot: Leit- und Festigungsgewebe, blau: Parenchym) (© Plant Biomechanics Group)

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften werden an Blütenstängeln, die sich in einem unterschiedlichen Wasserstatus befinden, d. h. vollturgescient bzw. verschieden stark gewelkt sind, mechanische Analysen (3-Punkt-Biegetests) durchgeführt (Abb. 4).

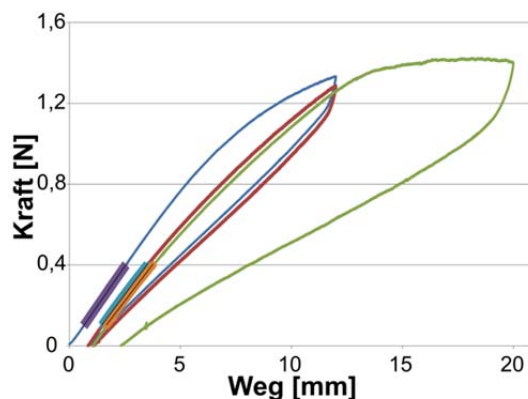


Abb. 4: Kraft-Weg-Kurve eines Blütenstängels von *Gerbera jamesonii* 'Nuance'. Die drei Be- und Entlastungszyklen wurden im 3-Punkt-Biegetest gemessen. (© Plant Biomechanics Group)

Erste Finite-Elemente-Modellierungen in Zusammenarbeit mit Ingenieuren des ITKE Stuttgart zeigen, dass ein Übergang vom Pflanzenmodell zur Computersimulation erfolgreich durchgeführt werden kann. Darüber hinaus ist es gelungen nach dem Vorbild der Pflanzenzelle einen technischen zellulären Aktuator zu bauen.

### Literatur

[1] O. Betz, A. Birkhold, M. Caliaro, B. Eggs, A. Mader, J. Knippers, O. Röhrle & O. Speck (2016): Adaptive stiffness and joint-free kinematics – Actively actuated rod-shaped structures in plants and animals and their biomimetic potential in architecture and engineering. – In: Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures (eds. J.

Knippers, T. Speck & K. Nickel), 135-167, Springer.

[2] O. Speck, M. Caliaro, S. Anandan, C. Paul-Victor & T. Speck (2016): The Adaptive Design of Herbaceous Plants – Inspiration for Biomimetic Solutions. In: ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials, München, 1-4 (electronically).

### Adaptive stiffness and joint-free kinematics of rod-shaped plant organs as concept generators for adaptive building constructions

Marco Caliaro<sup>1,2</sup>, Olga Speck<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group (PBG) Freiburg, Botanic Garden of the University of Freiburg and <sup>2</sup>Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT)

Project funding: German Research Foundation (DFG) – Cooperative Research Centre 141 „Biological Design and Integrative Structures - Analysis, Simulation and Implementation in Architecture“ – Project A03

The cooperation project focuses on research of adaptive, rod-shaped and joint-free structures found in plants and animals with the objective of transferring the underlying functional principles into architectural concepts. This wide-ranging interdisciplinary research program is conducted by botanists of the Plant Biomechanics Group from the University of Freiburg (PI: Dr. Olga Speck), zoologists of the University of Tübingen (PI: Prof. Oliver Betz), engineers (PI: Prof. Jan Knippers), and mathematicians (PI: Prof. Oliver Röhrle) of the University of Stuttgart [1].

Key question of the subproject presented here is the analysis of rod-shaped plant structures acting as actuators and of their functional principles characterized by adaptive stiffness and joint-free connection between different plant segments [2].

The abstraction of these principles in terms of simulations is a prerequisite to guarantee the transfer into novel biomimetic actuators for built structures.

Plants are particularly well-suited role models, because - just as well as buildings - they are bound in one place. If the environmental conditions (e.g. heat, dryness, wind) alter, in contrast to mobile animals, they cannot simply change their habitation, i.e. their side of growth. Consequently, plants adapt to changing environmental conditions and thereby ensure their survival. During evolution, plants have evolved a variety of rod-like structures capable of reversibly adapting their stiffness and allowing for deformations depending on water availability, without the need of classical localized joints or hinges common in engineering. In architectural concepts, such adaptable systems would provide the technical basis for the construction of building structures and facades that continuously can react to changes of ambient physical conditions and would have the potential to enhance effectiveness and sustainability in architecture.

On basis of a broad literature research on herbaceous plants and a screening process it turned out that the pedicels of *Gerbera jamesonii* Bolus ex Hooker f. 'Nuance' are especially promising research objects. Each pedicel bears a single, large and heavy flower head (pseudanthium). Video analyses show the water-dependent adaptive "behavior" of the pedicels in detail. After stopping the water supply the flower stalks wilt within a few days and bend close to the flower head. After re-watering the flower stalks entirely regain stiffness and return to their original position within a time span of one day. In this connection, in

addition to the pedicel's weight also the flower head's weight is lifted up (Fig. 1).

To carry out test series a test protocol was defined that allows analyzing morphometrical data, mechanical properties, relative water content and anatomical data, i. e. the cross-sectional distribution of tissues for each individual pedicel (Fig. 2).

Morphological-anatomical studies reveal an almost perfect circular cross-section and a centripetal arrangement of four tissue layers. According to the histological cross-section each single tissue is marked, characterized by geometrical analysis masks and on that basis the respective cross-sectional areas and axial second moments of area can be qualitatively analyzed (Fig. 3).

In the framework of these studies, water-dependent adaptive behavior of pedicels which had more or less water availability will be investigated by using mechanical tests (e.g. three-point-bending). (Fig. 4).

First finite element modelling done in cooperation with engineers from the ITKE Stuttgart prove, that a transfer from the plant models to computer simulations can be performed successfully. Moreover, they succeeded in constructing a first technical cellular actuator inspired by plant cells.

Fig. 1: Flowerstand of *Gerbera jamesonii* 'Nuance'. Wilted pedicels after stopping water supply for several days (left) and re-erected pedicels after re-watering (right). (© Plant Biomechanics Group)

Fig. 2: Test protocol. Various segments of each pedicel are analyzed with regard to geometrical data, relative water content (RWC), elastic modulus (E), weight of pedicel and pseudanthium, as well as cross-sectional

distribution of tissues (from top to bottom). (© Plant Biomechanics Group)

Fig. 3: Quantitative analysis of various plant tissues. A Histological cross-section, B Masks of all tissues, C Masks of single tissues (brown: epidermis, green: chlorenchyma, red: strengthening tissue including vascular tissues, blue: parenchyma). (© Plant Biomechanics Group)

Fig. 4: Force-displacement-diagram of a pedicel of *Gerbera jamesonii* 'Nuance'. The three loading and unloading cycles were measured in 3-point-bending-tests. (© Plant Biomechanics Group)

### **Pflanzen und Tiere als Ideengeber für Energiedissipation in lasttragenden Systemen und Fassaden III – Skalierungseigenschaften von hochporösen biologischen und biomimetischen Konstruktionen III**

G. Bauer<sup>1,2</sup>, S. Schmier<sup>1,2</sup>, M. Thielen<sup>1</sup>, T. Speck<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanischer Garten der Universität Freiburg,

<sup>2</sup>Freiburger Institut für interaktive Materialien und bioinspirierte Technologien (FIT)

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft – SFB-Transregio 141 „Biological Design and Integrative Structures - Analysis, Simulation and Implementation in Architecture“ – Projekte A02 und B01

In diesen interdisziplinären Forschungsprojekten werden technische Bauelemente hinsichtlich Leichtbau, Energiedissipation und punktueller Widerstandsfähigkeit basierend auf Inspirationen aus der belebten Natur optimiert. Dabei dienen in unseren Teilprojekten z.B. die mehrschichtige Wand der Frucht der Kokospalme sowie die faserige Rinde des Rie-

senmammutbaumes als biologische Vorbilder.

Im Bauwesen gewinnt die Optimierung von Bauteilen bezüglich Leichtbau, Energiedissipation und punktueller Widerstandsfähigkeit immer mehr an Bedeutung. Auch in der belebten Natur finden sich viele Strukturen, die im Laufe der Evolution auf einzelne oder sogar mehrere dieser Eigenschaften hin optimiert wurden. Konkret dienen bisher Seeigelstacheln (untersucht von Mineralogen der Universität Tübingen, PI: Prof. Klaus Nickel) und das Endokarp der Kokosnuss sowie die Rinde verschiedener Bäume (untersucht von Botanikern und Biomechanikern der Universität Freiburg, PI: Prof. Thomas Speck) als Ideengeber. Dabei liegt der Fokus der Forschung an Seeigelstacheln auf deren Leichtbaustruktur sowie – ebenso wie bei den untersuchten Baumrinden – auf deren hohen Energiedissipationsfähigkeit. In Bezug auf das Endokarp der Kokosnuss ist zusätzlich zur hohen Energiedissipation dessen hohe punktuelle Widerstandsfähigkeit von Bedeutung. Mechanische und funktionsanatomische Untersuchungen an diesen biologischen Vorbildern dienen als Grundlage, um die Zusammensetzung und Strukturierung von Betonbauteilen so abzustimmen, dass die oben genannten Eigenschaften auch in technischen Betonbauteilen durch Übertragung von funktionell wichtigen Strukturen der biologischen Vorbilder verbessert werden. Von besonderem Interesse sind solche Eigenschaften um Gebäude oder Gebäudeteile z.B. bei Erdbeben sowie bei Unfällen mit Lastkraftwagen oder entgleisten Zügen besser zu schützen. Zusammen mit Tübinger Projektpartnern wird die Implementierung der abstrahierten biologischen Funktionsprinzipien in technische Produkte von Ingenieuren



und Architekten der Universität Stuttgart (PI: Prof. Werner Sobek) durchgeführt. Begleitend dazu wird der Transfer und die Abstraktion der biologischen Strukturen durch Computersimulationen unterstützt (durchgeführt von Materialforschern und Mathematikern der Universität Stuttgart, PI: Prof. Siegfried Schmauder). Dabei ist bei einer Übertragung von Eigenschaften biologischer Vorbilder in technische Strukturen oder Materialien häufig der Aspekt der Skalierung zu berücksichtigen. Die Strukturen der biologischen Vorbilder sind meist in der Größenordnung von einigen Mikrometern bis hin zu einigen Millimetern, bei der technischen Übertragung entstehen dabei Strukturen, die bis zu mehrere Meter groß sein können. Wie aus der Literatur (z.B. [1, 2]) bekannt ist, ist dabei ein lineares Hochskalieren von spröden Strukturen nicht ratsam, da dies – bedingt durch eine größere Fehleranfälligkeit – eine Schwächung der mechanischen Eigenschaften der Bauelemente zur Folge hätte. Wie eine solche Skalierung anhand der nicht spröden biologischen Vorbilder ablaufen kann, wird in den hier vorgestellten Projekten ebenfalls untersucht.

Als erstes biologisches Vorbild soll die Kokosnuss näher vorgestellt werden. Da Kokospalmen (*Cocos nucifera*) eine Höhe von bis zu 30 m erreichen und reife Kokosnüsse bis zu 3,7 kg wiegen können, erreichen diese Früchte hohe Aufprallenergien, wenn Sie von der Kokospalme auf den Boden stürzen. Um den Embryo im Innern der Frucht bei einem solchen Aufprall zu schützen und seine Keimfähigkeit auch noch in den darauffolgenden Wochen oder Monaten während des potentiellen Transportes in Salzwasser zu gewährleisten, muss die Fruchtwand einen großen Teil der Auf-

prallenergie dissipieren, ohne dass dabei durch entstehende Makrorisse eine Einfallspforte für Pathogene wie Pilzsporen oder Bakterien entsteht. Dieser Schutz des Embryos wird durch einen dreischichtigen Aufbau der Fruchtwand der Kokosnuss gewährleistet. Sie besteht aus dem ledrigen Exokarp, dem faserigen Mesokarp und dem harten Endokarp [3, 4, 5, 6] (Abb. 1).

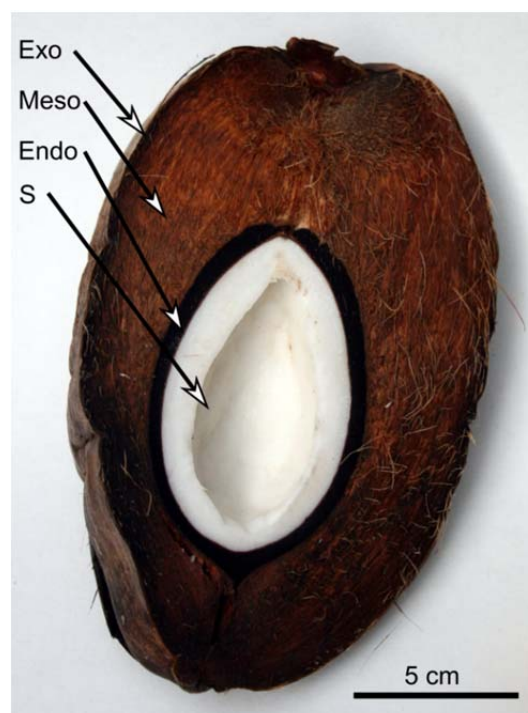


Abb. 1: In Längsrichtung aufgeschnittene Steinfrucht der Kokospalme (Kokosnuss). Die dreischichtige Fruchtwand besteht aus Exokarp (Exo), Mesokarp (Meso) und Endokarp (Endo) und umgibt den innenliegenden Samen (S). © Plant Biomechanics Group Freiburg

Anhand von anatomischen Untersuchungen (u.a. mittels  $\mu$ CT- und REM-Aufnahmen) konnte die (Fein-)Struktur der inneren Schicht der Fruchtwand (des Endokarps) genauer beschrieben werden. Unsere Analysen belegen, dass das Endokarp aus einer dichten Matrix aus

Steinzellen mit mehrschichtiger Zellwand besteht, in welche verzweigte Leitbündel annähernd parallel zur äußeren und inneren Oberfläche des Endokarps eingebettet sind. Im Fall der Kokosnuss stellen die Leitbündel mechanische „Schwachstellen“ des Endokarps dar, die jedoch – zusätzlich zu ihrer Funktion der Nährstoff- und Wasserversorgung während des Heranwachsens und der Reifung der Frucht – auch eine wichtige mechanische Aufgabe besitzen. Die – im Vergleich zu den Steinzellen – geringere Dichte der Leitbündel veranlasst entstehende Risse bevorzugt an den Leitbündeln entlang zu verlaufen. Da der Rissverlauf durch die Leitbündel abgelenkt wird und parallel zur Oberfläche der Kokosnuss verläuft, laufen sich solche Risse im Endokarp tot. Sie bleiben deshalb unkritisch, da sie nicht quer durch das ganze Endokarp verlaufen und somit keinen direkten Zugang von Pathogenen zum Samen ermöglichen. Darüber hinaus können innerhalb des Endokarps, durch unterkritische Rissbildung und -ausbreitung, große Mengen an Energie dissipiert werden.

Mechanische Untersuchungen am Endokarp der Kokosnuss zeigen, dass diese verholzte Schale im Vergleich mit von Schüler et al. [7] untersuchten verholzten Schalen von anderen Früchten und Samen, wie z.B. Erdnuss, Walnuss, Haselnuss und Mandel, eine hohe spezifische Kraftdissipation aufweist. Nur die Schale der Samen von *Macadamia* sp. kann bezogen auf die jeweilige Schalendicke noch höheren Kräften widerstehen. Weitere Untersuchungen konnten darüber hinaus zeigen, dass in verschiedenen Bereichen des Endokarps strukturelle und damit auch mechanische Unterschiede auftreten. Diese Unterschiede kommen vermutlich durch einen unterschiedlichen Verlauf der Leitbündel oder

einen anisotropen Aufbau der Steinzellmatrix im Endokarp zustande [6]. Besonders der Verlauf der Leitbündel in der dichten Steinzellmatrix des Kokosnussendokarp soll als Grundlage für eine Übertragung in betonbasierte Bauelemente dienen, um auch dort eine gezielte Umlenkung von Rissen in unkritische Ebenen zu gewährleisten und damit die Stabilität und Langlebigkeit der Bauelemente zu verbessern.



Abb. 2: Probe der Riesenmammutbaumrinde. Charakteristisch für diese Rinde ist ihr geschichteter Aufbau und der hohe Anteil an Fasern. © Plant Biomechanics Group Freiburg

Als zweites biologisches Vorbild dient die Rinde des Riesenmammutbaums (*Sequoiadendron giganteum*), die sich durch eine hohe Energiedissipationsfähigkeit auszeichnet. Da es im natürlichen Habitat dieser Baumart (Sierra Nevada, Kalifornien, USA) regelmäßig zu Steinschlägen kommt, gilt der potentiellen Anpassung des Riesenmammutbaums an hohe Einträge kinetischer Energie beim Aufprall von Geröll- oder Gesteinsmassen das Hauptaugenmerk der aktuellen Untersuchungen. Von besonderem Interesse ist dabei die Baumrinde, da sie das darunterliegende überlebenswichtige Kambium vor externen Einflüssen wie Pathogenen, hohen Temperaturen bei

Waldbränden oder eben mechanischen Einflussfaktoren wie Steinschlägen zu schützen vermag [5, 8, 9]. Grundlage dieser Schutzfunktion der Rinde ist ihre strukturelle und chemische Zusammensetzung, wobei sich gerade der strukturelle Aufbau von Rinden verschiedener Baumarten deutlich voneinander unterscheiden kann. Charakteristisch für die dicke Rinde des Riesenmammutbaumes ist ihre starke äußere und innere Strukturierung (Abb. 2).

Die Rinde kann dabei in eine dichte innere und eine lockere äußere Rinde unterteilt werden (Abb. 3), wobei ein geschichteter Aufbau (Schichten von langen, dickwandigen Fasern) in beiden Teilen der Rinde zu erkennen ist.

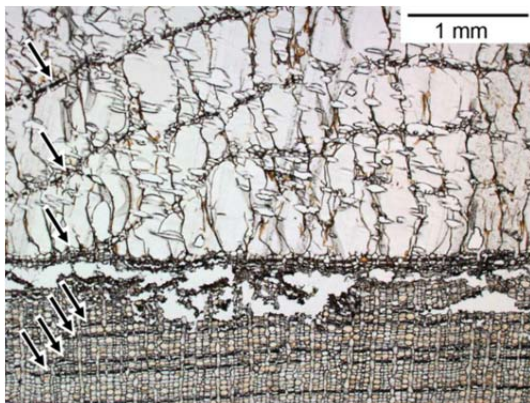


Abb. 3: Querschnitt durch die Rinde des Riesenmammutbaumes. Die dünnwandigen Zellen der inneren Rinde (unterer Bildabschnitt) sind horizontal von Schichten dickwandiger Fasern durchzogen (Pfeile). Diese Faserschichten sind auch in der deutlich weniger dichten äußeren Rinde (mittlerer und oberer Bildabschnitt) zu erkennen. © Plant Biomechanics Group Freiburg

Impaktversuche an Proben der Riesenmammutbaumrinde belegen eine Energiedissipation von über 90 %. Diese Werte liegen signifikant über denen, welche für Rinden von Baumarten aus Habitaten

ohne Steinschläge gemessen wurden und kommen vermutlich durch den faserigen und stark strukturierten Aufbau der Rinde des Riesenmammutbaums zustande. Außerdem finden sich bei Impaktversuchen mit der Rinde des Riesenmammutbaumes – im Gegensatz zu Rinden von Baumarten aus Habitaten ohne Steinschläge – keine lokalen Kraftspitzen, die während eines Aufpralls durch die Rinde zum Kambium weitergeleitet werden würden. Durch die Fähigkeit große Mengen an Energie zu dissipieren, sowie lokale Kraftspitzen zu vermeiden, eignet sich die Rinde des Riesenmammutbaumes besonders gut, um das Kambium zu schützen und somit das Überleben des gesamten Baumes während einem Steinschlag zu sichern.

Des Weiteren zeigten quasi-statische Kompressionsversuche an Rindenproben des Riesenmammutbaums, dass das Deformationsverhalten der Rinde sowohl elastische, plastische als auch viskoelastische Anteile zeigt [8]. Ansatzpunkte, die für eine Übertragung des hohen Energiedissipationsvermögens der Mammutbaumrinde in betonbasierte Bauelemente im Fokus liegen, sind daher a) der geschichtete Aufbau, b) der hohe Anteil an Fasern sowie c) die Kombination an elastischem, plastischem und viskoelastischem Deformationsverhalten der Baumrinde.

#### Literatur:

- [1] Z. P. Bažant, *Int J Solids Struc* 37.1, 69-80, (2000)
- [2] R. Danzer, P. Supancica, J. Pascuala & T. Lubea, *Eng. Fract. Mech.* 74, 2919-2932, (2007)
- [3] R. Lieberei & C. Reisdorff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (2012)
- [4] C. Edward & C. R. Elevitch, *Species Profiles for Pacific Island Agroforestry*, 1-27, (2006)
- [5] G. Bauer, S. Schmier, M. Thielen, T. Speck. *Proceedings of The 8th Plant Biome-*

chanics International Conference 2015, Nagoya, Japan, 190-195, (2015)

[6] S. Schmier, C. Lauer, I. Schäfer, K. Klang, G. Bauer, M. Thielen, K. Termin, C. Berthold, S. Schmauder, T. Speck & K.G. Nickel. Developing the experimental basis for an evaluation of scaling properties of brittle and 'quasi-brittle' biological materials. In: Knippers, Nickel, Speck (eds.), *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures*, 277-294, (2016)

[7] P. Schüller, T. Speck, A. Bührig-Polaczek & C. Fleck. *PloS one* 9.8: e102913, (2014)

[8] K. Klang, G. Bauer, N. Toader, C. Lauer, K. Termin, S. Schmier, D. Kovaleva, W. Haase, C. Berthold, K.G. Nickel, T. Speck & W. Sobek. Plants and animals as source of inspiration for energy dissipation in load bearing systems and facades. In: Knippers, Nickel, Speck (eds.), *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures*, 109-133, (2016)

[9] G. Bauer, T. Speck, J. Blömer, J. Bertling & O. Speck, *J. Mat. Sci.* 45: 5950-5959 (2010)

### **Plants and animals as source of inspiration for energy dissipation in load bearing systems and facades III – Scaling of properties of Highly Porous Biological and Biomimetic Constructions III**

G. Bauer<sup>1,2</sup>, S. Schmier<sup>1,2</sup>, M. Thielen<sup>1</sup>, T. Speck<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanic Garden of the University of Freiburg,

<sup>2</sup>Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT)

Project funding: German Research Foundation (DFG) – Cooperative Research Centre SFB-TRR 141 „Biological Design and Integrative Structures - Analysis, Simulation and Implementation in Architecture“ – Projects A02 and B01

In this interdisciplinary research project technical construction elements are optimized based on inspiration from living nature with regard to lightweight design,

energy dissipation and puncture resistance. Thereby, e.g. the multi-layered fruit wall of the coconut as well as the fibrous bark of the Giant Sequoia serve as biological role models in our project parts.

In construction industry the optimization of structural elements with regard to lightweight design, energy dissipation and puncture resistance is becoming more and more important. In nature many structures and/or organs optimized with regard to one or even several of these properties evolved over time. In the projects presented here, sea urchin spines (investigated by mineralogists of the University of Tübingen, PI: Prof. Klaus Nickel), the endocarp of the coconut as well as tree barks (both investigated by botanists and biomechanics of the University of Freiburg, PI: Prof. Thomas Speck) serve as source of inspiration for the development of biomimetic building structures/elements. The research on sea urchin spines focusses on both their lightweight structure as well as (together with the research on bark of the Giant Sequoia) on their capability to dissipate high amounts of energy, while the coconut endocarp is (additionally to its capability to dissipate considerable amounts of energy) being analyzed with regard to its high puncture resistance. Studying the mechanical properties and the functional anatomy of these biological role models is the basis to biomimetically optimizing the composition and structure of concrete slabs and concrete walls in order to improve the abovementioned properties also in these technical systems. Thereby, the properties ensuring an improved protection of buildings or construction elements during e.g. earthquakes or accidents involving vans or derailed trains are of special interest. Together with the

project partners, the implementation of the abstracted biological functional principles into concrete-based technical products is conducted by engineers and architects from the University of Stuttgart (PI: Prof. Werner Sobek). In addition, the transfer and the abstraction of the functional principles found in the biological role models is supported by computer simulations (conducted by material scientists and mathematicians from the University of Stuttgart, PI: Prof. Siegfried Schmauder). During the process of transferring the properties from the biological role models into technical structures or materials, the issue of scaling needs to be addressed as well, as the examined structures of the biological role models typically range from several micrometers to several millimeters, whereas the transfer into technical structures requires dealing with length scales of up to several meters. As known from the literature (e.g. [1, 2]), a simple upscaling of brittle materials is not favorable as – attributed to a higher error-proneness – this would lead to a worsening of the mechanical properties of the constructional elements. How an upscaling based on the non-brittle biological role models may be executed will thus also be examined in the studies presented here.

The coconut represents the first biological role model that will be introduced a bit more in detail in the following. As coconut palms (*Cocos nucifera*) may reach heights of up to 30 m and ripe coconuts may weight up to 3.7 kg, these drupes can reach high impact energies when hitting the ground. In order to protect the embryo inside of the coconut during such an impact and to ensure its germinability also in the following weeks or months during the potential transport in sea water, the fruit wall surrounding the embryo

needs to dissipate high amounts of impact energy without creating entry points for pathogens like fungal spores or bacteria, i.e. without macroscopic cracks. The protection of the embryo is ensured by a triple-layered fruit wall. It consists of the leathery exocarp, the fibrous mesocarp and the tough endocarp [3, 4, 5, 6] (Fig. 1).

Anatomical studies (using e.g.  $\mu$ CT and SEM) of the inner layer of the fruit wall (endocarp) has shown that it consists of a dense matrix of stone cells (sclereids) with multi-layered cell walls, traversed by branched fiber bundles which are embedded in the matrix and run almost parallel to the outer and inner surface of the endocarp. In the case of the coconut fruit wall, the vascular bundles represent mechanical “weak points” within the endocarp which, however, – additional to their function for water- and nutrient-transport in the growing fruit – also have important mechanical functions. The lower density of the vascular bundles (compared to the density of the stone cell matrix) entails occurring cracks preferably to proceed along them. Since the crack propagation is redirected by the vascular bundles almost parallel to the coconut surface, such cracks remain uncritical as they do not travers the endocarp which would allow for a direct entrance of pathogens to the seed itself. Additionally to subcritical crack formation and propagation, high amounts of energy can be dissipated within the endocarp.

Mechanical analyses on the coconut endocarp reveal that the lignified shell shows a high capacity to withstand forces compared to the lignified shells of other fruits and seeds examined by Schüler et al. [7], as e.g. peanuts, walnuts, hazelnuts and almonds. Only the shell of the macadamia nut (which botanically is a

## Highlights

seed) can withstand higher forces if related to the shell thickness. Further studies revealed structural variations within different regions of the endocarp. These variations most likely originate from a differing course of the fibre bundles or an anisotropic composition of the stone cell matrix within the endocarp [6]. Especially the course of the fibre bundles in the dense stone cell matrix of the coconut endocarp serves as basis for a transfer into concrete building components. A bioinspired directed crack deflection in uncritical zones within the concrete structures would increase stability and longevity of the building components.

The second biological role model is the bark of the Giant Sequoia (*Sequoiadendron giganteum*) standing out due to its high energy dissipation capacity. The natural habitat (Sierra Nevada, California, USA) of this species is characterized amongst others by regularly occurring rock fall events. Thus, the main focus in the studies presented here lies on the adaptation of the trees to such high impact situations. Thereby, the investigation of the tree bark is of special interest, as it protects the underlying cambium against external influences, which is essential for the survival of the tree. Such external factors might be for example pathogens, high temperatures occurring during forest fires or mechanical factors such as rock fall events [5, 8, 9]. The protective role of the bark of a tree is based on its chemical and structural composition whereupon especially the bark structure of different tree species may vary considerably. The thick bark of the Giant Sequoia is highly structured (Fig. 2) and can be divided into a dense inner part and a loosely packed outer part (Fig. 3). In both parts a layered structure is well visible

(several layers of long, thick walled fibers).

Impact tests of Giant Sequoia bark samples revealed a typical energy absorption of over 90 %. These values are much higher compared to the values found for bark samples from tree species growing in areas without rock fall events. These differences are most likely based on the fibrous and highly structured composition of the Giant Sequoia bark. Furthermore, during an impact event the bark of the Giant Sequoia is capable of avoiding local force peaks that would otherwise be transferred to the cambium. By its capability to dissipate high amounts of energy as well as to avoid local force peaks, the bark of the Giant Sequoia is extraordinarily well suited to protect the cambium and to ensure the survival of the whole tree during a rock fall event.

Furthermore, quasi-static compression tests showed that the deformation behavior of the Giant Sequoia bark is characterized by an interplay of elastic, plastic and viscoelastic components [8]. Therefore, starting points for the transfer of the energy dissipation capacity of the Giant Sequoia bark into concrete based constructions are a) the layered composition, b) the high amount of fibers and c) the combination of elastic, plastic and viscoelastic deformation behavior of the tree bark.

Fig. 1: Longitudinal cut through the drupe of the coconut palm. The fruit wall consisting of the exocarp (Exo), mesocarp (Meso) and endocarp (Endo) protects the inner seed (S). © Plant Biomechanics Group Freiburg

Fig. 2: Sample of the bark of the Giant Sequoia. Characteristic for the bark is its layered structure as well as its high amount of fibers. © Plant Biomechanics Group Freiburg

Fig. 3: Cross section through the bark of the Giant Sequoia. The thin-walled cells of the inner bark (lower image section) are horizontally traversed by layers of thick-walled fibers (arrows). These fiber-layers are present also in the markedly less dense outer bark (middle and upper image section). © Plant Biomechanics Group Freiburg

**„Fingerförmige“ Verzweigungen bei Araliaceen als Vorbild für die biomimetische Optimierung faserverstärkter Kunststoffverzweigungen: Funktionsmorphologie, Biomechanik und Finite-Elemente (FE) Modell**

K. Bunk<sup>1,2</sup>, F. A. Jonas<sup>3</sup>, J. Knippers<sup>3</sup>, L. Born<sup>4</sup>, G. T. Gresser<sup>4</sup>, T. Speck<sup>1,2</sup>, T. Masselter<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group (PBG) & Botanischer Garten, Universität Freiburg,

<sup>2</sup>Freiburger Zentrum für Interaktive Werkstoffe und Bioinspirierte Technologien (FIT),

<sup>3</sup>Institut für Tragkonstruktionen und Konstruktives Entwerfen (ITKE), Universität Stuttgart,

<sup>4</sup>Institut für Textiltechnik, Faserbasierte Werkstoffe und Textilmaschinenbau (ITFT), Universität Stuttgart

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Sonderforschungsbereich TRR141: 'Biological Design and Integrative Structures – Analysis, Simulation and Implementation in Architecture', Projekt A06

Das Projekt A06 des Sonderforschungsbereichs TRR141 ist eine Kooperation zwischen der Plant Biomechanics Group (PBG) der Universität Freiburg und dem Institut für Tragkonstruktionen und Konstruktives Entwerfen (ITKE) sowie dem Institut für Textiltechnik, Faserbasierte Werkstoffe und Textilmaschinenbau (ITFT) der Universität Stuttgart. Ausgewählte pflanzliche Stamm-Ast-Verbindungen werden morphologisch und biomechanisch von Botanikern der Uni-

versität Freiburg analysiert. Anschließend werden die Funktionsprinzipien und die diesen zugrunde liegenden hierarchischen Strukturen in einem biomimetischen Abstraktions- und Vereinfachungsprozess gemeinsam mit Textil- und Bauingenieuren der Universität Stuttgart in technische Verzweigungen übertragen. Ziel dieser Zusammenarbeit ist zum einen die Modellierung pflanzlicher Verzweigungen zum vertieften Verständnis ihrer mechanischer Anpassungen sowie zum anderen die biomimetische Optimierung lastadaptiver Faserverläufe in verzweigten, faserverstärkten Kunststoffrohren. Diese sollen mit (Leichtbau-) Beton gefüllt und als Knotenelemente in verzweigten Tragwerkstrukturen anstelle massiver aus Stahl gegossener Bauteile eingesetzt werden [1].

In der derzeitigen ersten Phase dieses auf insgesamt 12 Jahre angelegten Projekts findet ein intensives Screening nach geeigneten biologischen Ideengebern sowie detaillierte anatomische und morphologische Untersuchungen erster pflanzlicher Verzweigungssysteme statt (PBG). Parallel dazu werden durch die Projektpartner aus dem Textil- und Bauingenieurwesen grundlegende Methoden, wie der Aufbau einer Radialflechtmaschine mit Einzelfadenspannungssteuerung zur Herstellung verzweigter Geflechte (ITFT), sowie der detailgetreue Transfer natürlicher Form- und Materialparameter in ein FE-Modell (ITKE), etabliert. Bereits in der jetzigen Phase dieses Kooperationsprojektes gelang es durch intensiven interdisziplinären Austausch eine zielführende Auswahl biologischer Vorbilder und eine spezialisierte Vorbereitung der Simulations- und Fabrikationsmethoden durchzuführen, wodurch die Grundlage für eine erfolgreiche Zusammenarbeit

auch in den kommenden Projektphasen gelegt werden konnte.

Als erstes biologisches Vorbild wurde die ‚fingerförmige‘ Verzweigung der baumförmigen Araliaceen *Schefflera arboricola* (Abb. 1A), *Polyscias balfouriana* (Abb. 1B) und *Fatsia japonica* (Abb. 1C) untersucht [1, 2]. Das Entrinden der Verzweigungen ermöglicht die makroskopische Analyse der Verzweigungsmorphologie während die Anfertigung serieller Dünnschnitte es erlaubt den Verlauf der Leitbündel (welche sich zu den verholzten ‚Fingerstrukturen‘ entwickeln) auf anatomischer Ebene nachzuvollziehen.



Abb. 1: Entrindete Verzweigungen dreier im Rahmen des Projektes untersuchten Araliaceen-Arten, A) *Schefflera arboricola*, B) *Polyscias balfouriana*, C) *Fatsia japonica*, Maßstab 1 cm, © PBG Universität Freiburg

Eine vergleichende Analyse der untersuchten Arten ergab unter anderem eine variable Anzahl und Anordnung der einzelnen ‚Fingerstrukturen‘ sowie Unterschiede in deren Anatomie und in ihrer ontogenetischen Entwicklung. Diese intra-familiären Varianzen sind möglicherweise auf unterschiedliche mechanische Beanspruchungen der verschieden ausgeprägten Verzweigungen bei den drei untersuchten Arten zurückzuführen, welche vermutlich im Zusammenhang mit der Wuchsform und Ökologie der Arten stehen. In enger Zusammenarbeit mit dem ITFT werden die Merkmale der Verzweigungen in diskrete Parameter übertragen, wie beispielsweise die Anzahl der

‚Finger‘ oder deren Grad der ‚Umfassung‘ des Hauptstamms, um zu ergründen, inwieweit diese in den Flechtprozess faserverstärkter Verzweigungen einfließen können. Ziel ist die Herstellung geflochtener Verzweigungen mit unterschiedlicher Anordnung verstärkender Fasern nach dem Vorbild der ‚fingerförmigen‘ Verzweigungen der untersuchten Araliaceen-Arten. Die neuentwickelten bionischen Verzweigungen sollen anschließend zum Vergleich ihrer Funktionalität hinsichtlich Belastbarkeit und Festigkeit mechanisch getestet werden.

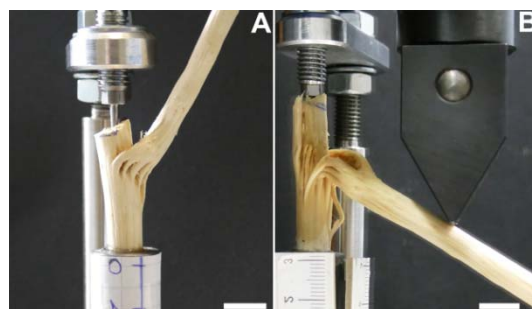


Abb. 2: Biegeversuch an entrindeten Verzweigungen von *Schefflera arboricola*, A) Verzweigung in Einspannung vor der Prüfung, B) Verzweigung während des Biegeversuches, Maßstab 1cm, © PBG Universität Freiburg

Aufbauend auf die Untersuchungen der Funktionsmorphologie der Araliaceen-Verzweigungen folgt in einem nächsten Schritt die biomechanische Analyse zur Klärung der mechanischen Relevanz der Form und Anordnung der ‚fingerförmigen‘ Verzweigung. Hierfür werden entrindete Verzweigungen mit Epoxidharz in eine Metallhülse eingegossen und die Verzweigung von unten mit einer Schraube in der Hülse sowie von oben mit einem dünnen Metallnagel im Mark des Hauptstammes fixiert (Abb. 2A). In einer Universalprüfmaschine kann nun ein Biegemoment auf den Seitenast aufgebracht



und die Verformung der ‚fingerförmigen‘ Stamm-Ast-Anbindung durch hochauflösende Videoaufnahmen bzw. 3D-Scans analysiert werden (Abb. 2B). Neben der qualitativen Analyse der Versagensmodi (Abb. 2B) werden im Rahmen dieser Versuche unter anderem die von der Verzweigung aufgenommene Energie sowie Materialkennwerte wie die Bruchzähigkeit quantifiziert. Weiterhin sollen durch Vergleiche zu anderen pflanzlichen Verzweigungen die nach ähnlichem Versuchsaufbau getestet wurden, wie beispielsweise *Dracaena reflexa* oder *Salix* [3, 4], Qualitätskriterien für Verzweigungen abgeleitet und für technische Umsetzungen nutzbar gemacht werden.

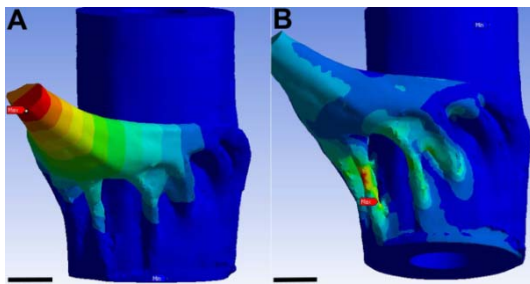


Abb. 3: FE-Simulation einer statisch-mechanisch belasteten Verzweigungen von *Schefflera arboricola* A) Gesamtverformung, B) Spannungsverteilung, Maßstab 2,5 cm, © ITKE Universität Stuttgart/ PBG Universität Freiburg

Am FIT der Universität Freiburg durchgeführte  $\mu$ CT Scans der zu testenden *Schefflera* Verzweigungen gewähren nicht nur hochauflösende Einblicke in die Anatomie der Verzweigung, sondern erlauben auch den Export eines detaillierten Oberflächennetzes der zum Teil hochfiligranen und komplexen Verzweigungsgeometrien. Diese dienen als Input für FE-Simulationen (durchgeführt in Kooperation mit dem ITKE), anhand welcher die mechanischen Biegeversuche

durch eine statisch-mechanische Analyse der Gesamtverformung (Abb. 3A) und der Spannungsverteilung (Abb. 3B) verifiziert und ergänzt werden [1]. Die Übertragung biologischer Formen in realistische FE-Modelle ist ein zentrales Ziel des Sonderforschungsbereichs TRR141, welches durch die gekoppelte Durchführung und Analyse eines biomechanischen Experimentes und der Modellierung durch FE-Simulation im Projekt A06 am Beispiel pflanzlicher Verzweigungssysteme etabliert und weiter vorangetrieben wird.

Neben der Weiterführung der Analyse der ‚fingerförmigen‘ Verzweigungen der Araliaceen sollen die bisher etablierten Methoden der biologischen Analyse, FE-Modellierung und Umsetzung im Flechtprozess in Zukunft auf weitere biologische Vorbilder übertragen werden. Eine Intensivierung des Screenings unter Berücksichtigung variabler Parameter im Flechtprozess sowie spezifischer Lastfälle in Tragwerken, auf welche die herzustellenden Verzweigungen optimiert sein sollen, sind Schwerpunkte der weiteren Arbeit im Projekt A06.

#### Literatur:

- [1] L. Born, F. A. Jonas, K. Bunk, T. Masselter, T. Speck, J. Knippers, G. T. Gresser, In: J. Knippers, K. Nickel, T. Speck (eds), *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures*, 195-215 (2016)
- [2] P. B. Tomlinson, J. B. Fisher, F. Hallé, R. Villalobos, *American Journal of Botany*, 92(11), 1765-1773 (2005)
- [3] H. Beismann, H. Wilhelmi, H. Baillères, H.-C. Spatz, A. Bogenrieder, T. Speck, *Journal of Experimental Biology*, 51(344), 617-633 (2000)
- [4] T. Masselter, S. Eckert, T. Speck, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2, 173-185 (2011)

**‘Finger-like’ ramifications in Araliaceae as concept generators for the biomimetic optimisation of fibre-reinforced polymer branchings: Functional morphology, Biomechanics and Finite-Element (FE) model**

K. Bunk<sup>1,2</sup>, F. A. Jonas<sup>3</sup>, J. Knippers<sup>3</sup>,  
L. Born<sup>4</sup>, G. T. Gresser<sup>4</sup>, T. Speck<sup>1,2</sup>,  
T. Masselter<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group (PBG) & Botanic Garden, University of Freiburg, <sup>2</sup>Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT), Institute of Building Structures and Structural Design (ITKE), University of Stuttgart, <sup>3</sup>Institute for Textile Technology, Fiber-Based Materials and Textile Machinery (ITFT), University of Stuttgart

Project funding: German Research Foundation (DFG), Collaborative Research Centre TRR141: ‘Biological Design and Integrative Structures – Analysis, Simulation and Implementation in Architecture’, Project A06

The project A06 of the Collaborative Research Centre TRR141 is a cooperation between the Plant Biomechanics Group (PBG) of the University of Freiburg as well as the Institute of Building Structures and Structural Design (ITKE) and the Institute for Textile Technology, Fiber-Based Materials and Textile Machinery (ITFT) of the University of Stuttgart. Selected stem-branch-attachment-systems of plants are analyzed morphologically and biomechanically from botanists of the University of Freiburg. In a biomimetic simplification and abstraction process together with textile and civil engineers from the University of Stuttgart, their functional principles and the underlying structural features are transferred subsequently into bio-inspired technical ramifications. Aim of this collaboration is the modelling of plant branchings for a deepened understanding of mechanical adap-

tations as well as the biomimetic optimization of load-adapted fiber-arrangements in branched, fiber-reinforced plastic hulls. Those are to be filled with (light-weight-) concrete and shall be used to replace massive steel casted components as nodal elements in branched truss structures [1].

In the current first phase of this project, which is intended for twelve years in total, an intensive screening for suitable biological concept generators in addition to detailed morphological and anatomical analyses of first plant ramifications is conducted (PBG). In parallel, essential methodologies such as the construction of a specialized braiding setup enabling the control of single yarn tension to fabricate branched braiding structures (ITFT) and the detailed transfer of natural structures and material parameters into an FE-model (ITKE) are established. Already in this phase of the collaborative project a target-oriented selection of biological concept generators as well as the specialized preparation of simulation- and fabrication tools is enabled via intensive interdisciplinary communication which guarantees a successful collaboration also in subsequent project phases.

As a first biological concept generator the ‘finger-like’ branching morphology of the arborescent Araliaceae species *Schefflera arboricola* (Fig. 1A), *Polyscias balfouriana* (1B) and *Fatsia japonica* (Fig. 1C) is investigated [1, 2]. Decortication of the ramifications enables the macroscopic analysis of the branching morphology whereas serial thin-sectioning allows for comprehending the course of the vascular bundles (developing into the lignified ‘finger-like’ woody strand) on anatomical level. A comparative analysis revealed for instance a variable number and arrangement of woody strands as well as

variations in their anatomy and ontogenetic development. These intra-family variances are likely due to different mechanical constraints on the differently shaped branchings in the three investigated species which probably are linked to differences in growth form and ecology. In close collaboration with the ITFT, characteristics of the different ramifications are transferred in distinct parameters such as the number of ‘fingers’ or the degree of encircling the main stem in order to analyze to what extent those can be implemented in the braiding process of branched, fiber-reinforced polymer hulls. Central aim is the fabrication of braided technical branchings with different arrangements of additional strengthening fibers inspired by the example of the ‘finger-like’ branching of Araliaceae species. The various biomimetic braidings are to be tested mechanically for comparing their functionality in terms of load-capacity and strength.

Based on the investigations of the functional morphology of Araliaceae ramifications a biomechanical analysis is conducted in a following step to clarify the mechanical relevance of the ‘finger-like’ branching mode. Therefore decorticated ramifications are cast in a metal hull with epoxy resin, fixed with a screw in the hull from the bottom and with a thin metal nail in the pith of the main stem from the top (Fig. 2A). In a universal testing machine, a bending moment can then be applied on the branch and the deformation of the stem-branch-attachment-system can be analysed via high-resolution video-recordings and 3D-scanning (Fig. 2B). In addition to the qualitative analysis of the breaking modes (Fig. 2B), the amount of induced energy as well as material parameters such as the fracture toughness can be quantified. Furthermore, by a

comparison with other plant ramifications which have been tested in a similar experimental setup, like *Dracaena reflexa* or *Salix* [3, 4] quality criteria shall be defined and used for technical implementation.

$\mu$ CT scans of the tested ramifications, conducted at the FIT of the University of Freiburg, allow for gaining high-resolution insights in the anatomical structure of the branching as well as for extracting a detailed surface mesh of often highly delicate and complex branching geometries. These data serve as input for FE-simulations (conducted in collaboration with the ITKE), enabling a verification and completion of the bending experiments via a static-structural analysis of total deformation (Fig. 3A) and stress distribution (Fig. 3B) [1]. The transfer of biological shapes in realistic FE-models is a central aim of the Collaborative Research Center TRR141, which is promoted by the project A06 via the conduction and analysis of a biological experiment in parallel to an FE-model.

Besides pursuing the investigation of the ‘finger-like’ branching morphology in Araliaceae, the established methodologies of biological analysis, FE-modelling and implementation in the braiding process are to be extended to other biological concept generators in future work. Intensifying the screening under consideration of variable parameters in the braiding process as well as of specific load cases in truss structures for which the fabricated branchings shall be optimized, will be one focus of the on-going work in the project A06.

Fig. 1: Decorticated ramifications of three Araliaceae species, A) *Schefflera arboricola*, B) *Polyscias balfouriana*, C) *Fatsia japonica*, scale bars 1cm, © PBG University of Freiburg

Fig. 2: Bending experiments with decorticated ramifications of *Schefflera arboricola*, A) ramification in experimental setup before the test, B) ramification during the bending experiment, scale bars 1cm, © PBG University of Freiburg

Fig. 3: FE-simulation of a static-structurally loaded ramification of *Schefflera arboricola*, A) total deformation, B) stress distribution, scale bars 2.5 cm, © ITKE University of Stuttgart/ PBG University of Freiburg

### **Die fleischfressende Pflanze *Aldrovanda vesiculosa* als Ideen- geber für die Entwicklung eines biomimetischen Fassaden- Verschattungssystems**

Anna Westermeier<sup>1,2</sup>, Simon Poppinga<sup>1,2,3</sup> & Thomas Speck<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanischer Garten der Universität Freiburg,

<sup>2</sup>Freiburger Institut für interaktive Materialien und bioinspirierte Technologien (FIT),

<sup>3</sup>Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft – SFB-Transregio 141 “Biological Design and Integrative Structures – Analysis, Simulation and Implementation in Architecture” – Projekt A04

Das Projekt A04 des DFG-Sonderforschungsbereichs TRR141 ist ein interdisziplinäres Forschungsvorhaben basierend auf der Kooperation zwischen Biologen/Bionikern der Plant Biomechanics Group der Universität Freiburg (PBG) sowie Bauingenieuren des Instituts für Tragkonstruktionen und Konstruktives Entwerfen (ITKE) und des Instituts für Baustatik und Baudynamik (IBB) und Textilingenieuren des Instituts für Textiltechnik, Faserbasierte Werkstoffe und Textilmaschinenbau (ITFT) der Universität Stuttgart.

Im Laufe der Evolution haben Pflanzen eine Vielfalt an Mechanismen entwickelt, die es ermöglichen, reversible Bewegungen zu generieren. In der Regel erreichen Pflanzen Bewegungen, ohne dabei „klassische“, lokalisierte Gelenke zu nutzen, wie sie in der Technik verwendet werden [1]. Darüber hinaus besitzen die beweglichen Pflanzenstrukturen anisotrope Materialeigenschaften und sind mechanisch an lokale Spannungs- und Dehnungsspitzen angepasst. Aufgrund dieser Eigenschaften sind bewegliche Strukturen bei Pflanzen weniger anfällig für Abnutzung, und letztendlich für Versagen, als die meisten beweglichen technischen Vorrichtungen. Aus diesen Gründen übertragen Architekten und Ingenieure zunehmend Mechanismen, wie man sie bei beweglichen Pflanzenorganen findet auf neuartige, bewegliche technische Strukturen. Insbesondere Fassadenverschattungssysteme für moderne Gebäude mit ungewöhnlichen Geometrien sind solche innovative bioinspirierte Lösungen von großem Interesse [2].

Fleischfressende Pflanzen zeigen eine beeindruckende Vielfalt an teils komplexen Fangbewegungen. Die Beutetiere werden im Anschluss an den Fangprozess durch den weiteren Verschluss der Fangorgane am Entkommen gehindert und verdaut [3]. Das Wasserrad, *Aldrovanda vesiculosa*, hat winzige nur einige Millimeter große Schnappfallen, mit welchen sie unter Wasser Kleinstlebewesen – meist kleine Krebstiere – fängt. Die beiden Fallenhälften sind über eine Mittelrippe, die wahrscheinlich eine Schlüsselrolle in der Bewegung spielt, miteinander verbunden [4]. Die beiden Fallenhälften weisen vermutlich einen Steifigkeitsgradienten entlang ihrer Halbschalenstruktur auf, ebenso wie der Über-

gangsbereich zwischen Mittelrippe und Fallenhälften. Die Mittelrippe ist im fangbereiten Zustand gerade (Abb. 1). Durch Berührung der zahlreichen Reizhaare auf der Fallenninnenseite vermindern Zellen nahe der Mittelrippe ihren Zellinnendruck (Turgor) [5]. Durch diese Druckänderung wird die Bewegung initiiert und die Mittelrippe wird gebogen, was zu einem Zuzschnappen der beiden Fallenhälften führt (Abb. 1). Sie bleiben unverformt, behalten ihre Initial-Krümmung bei und können sich innerhalb von 20 ms schließen, wobei die Geschwindigkeit temperaturabhängig ist [6].

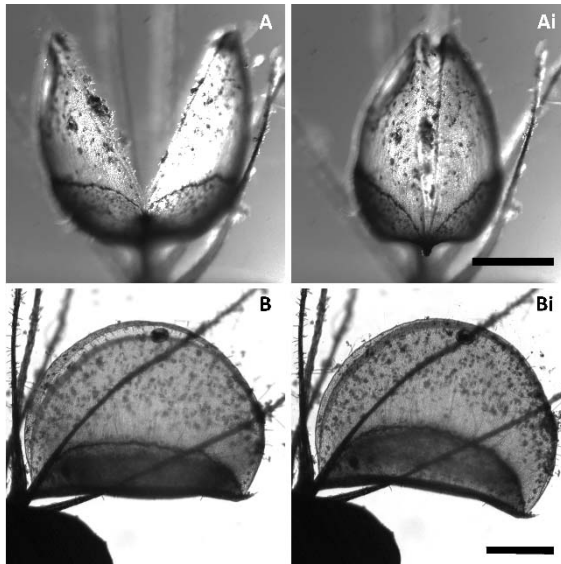


Abb. 1: Schnappfallen des Wasserrads (*Aldrovanda vesiculosa*). A-Ai apikale Ansicht. B-Bi laterale Ansicht. Im offenen Zustand (A, B) ist die Mittelrippe gerade. Durch Biegung der Mittelrippe schließen sich die Fallenhälften (Ai, Bi) temperaturabhängig in minimal 20 ms. Maßstab 1 mm. © PBG

Der Aufbau formgebender pflanzlicher Gewebe ähnelt Faserverbundkunststoffen (FVK), die aus relativ steifen Fasern bestehen, welche in eine weniger steife, formgebende Matrix eingebettet sind und hierdurch ein anisotropes Steifigkeitspro-

fil besitzen. Durch die Verwendung von FVKs ist es in der Technik möglich, abhängig von der Belastungsrichtung unterschiedliche (anisotrope) Materialeigenschaften in gewünschten Bereichen eines Bauteiles zu erreichen. Hierdurch können sowohl steife als auch elastisch verformbare Zonen in einem Bauelement integriert werden. Diese Vorgehensweise wurde angewandt, um ein neuartiges und adaptives Fassaden-Verschattungssystem zu entwickeln, das von der Bewegung der Schnappfallen des Wasserrads inspiriert ist [1, 2] (Abb. 2). Das Bewegungsprinzip von *Aldrovanda* wurde nach seiner quantitativen Beschreibung zunächst abstrahiert und dann in ein „curved-line-folding model“ übertragen. Zwei unbewegliche Flügel sind mit einer steifen, elliptisch geformten Mittelrippe über eine weniger steife Gelenkzone verbunden. Die Faltbewegung der beiden Flügel kann durch eine pneumatisch hervorgerufene Biegung der linsenförmigen Mittelrippe induziert werden. Ein mechanisch interessanter wie auch äußerst ästhetischer Aspekt der technischen Umsetzung ist dabei die kinematische Amplifikation der relativ kleinen Biegung (Krümmung) der Mittelrippe in die dadurch hervorgerufene große Klappbewegung der beiden seitlichen Flügel.

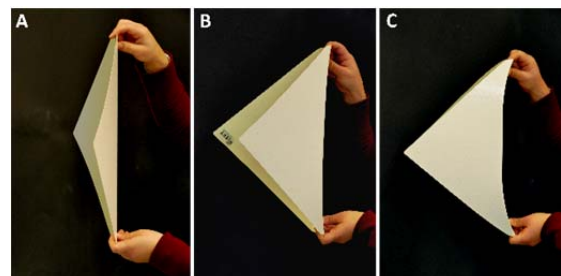


Abb. 2: Flectofold Demonstrator. Offener Zustand (A). Je stärker das Rückgrat gebogen wird (B-C), desto mehr schließen sich die Flügel. © PBG

Basierend auf wissenschaftlichen Materialanalysen, die den Ansprüchen moderner Gebäudeverschattungen (wie z. B. Temperatur- und UV-Beständigkeit) gerecht werden, wurde eine spezifische Materialkombination von Fasern und Matrix für die technische Umsetzung ausgewählt. Mit diesem Material wurden erste funktionelle Demonstratoren für eine neuartige bioinspirierte Fassadenverschattung mit dem Namen Flectofold gebaut (Abb. 2).

### Literatur

- [1] Poppinga, S., Körner, A., Sachse, R., Born, L., Westermeier, A., Hesse, L., Knippers, J., Bischoff, G., Gresser, G., Milwich, M. & Speck, T., In: J. Knippers, K. Nickel, T. Speck (eds), *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures*, 169-193 (2016)
- [2] Schleicher, S., Lienhard, J., Poppinga, S., Speck, T., Knippers, J. *Computer-Aided Design* 60, 105-117 (2015)
- [3] Juniper, B.E., Robins, R.J., Joel, D.M. Academic Press (1989)
- [4] Poppinga, S. & Joyeux, M. *Physical Review E* 84, 041928 (2011)
- [5] Iijima, T. & Sibaoka, T. *Plant Cell Physiology* 24, 51-60 (1983)
- [6] Ashida, J. *Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University, Series B* 9, 141-244 (1934)

## **The carnivorous plant *Aldrovanda vesiculosa* as concept generator for the development of a biomimetic façade shading system**

Anna Westermeier<sup>1,2</sup>, Simon Poppinga<sup>1,2,3</sup> & Thomas Speck<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanic Garden of the University of Freiburg,

<sup>2</sup>Freiburg Centre for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT), <sup>3</sup>Freiburg Materials Research Center (FMF)

Project funding: German Research Foundation (DFG) – Cooperative Research Centre 141 “Biological Design and Integrative Structures – Analysis, Simulation and Implementation in Architecture” – Project A04

The interdisciplinary research project A04 of the CRC 141 is based on the cooperation of biologists/biomimeticists of the Plant Biomechanics Group from the University of Freiburg (PBG) as well as construction engineers and architects from the Institute of Building Structures and Structural Design (ITKE) and the Institute for Structural Mechanics (IBB) and textile engineers from the Institute for Textile Engineering, Fiber-based Materials and Textile Machine Construction (ITFT) of the University of Stuttgart.

Plants have evolved a variety of mechanisms to achieve reversible movements. In general, such movements can be accomplished without the existence of “classical” localized hinges as typically used in technical devices [1]. Moreover, movable plant structures consist of highly anisotropic materials and are mechanically adapted to local stress- and strain-concentrations. Because of these features, deployable structures in plants are much less prone to wear and eventually, to failure as it is the case in many movable technical devices. For these reasons,

engineers and architects increasingly started to transfer some mechanisms found in plants into novel, bioinspired technical kinetic structures. Especially, building envelopes for modern constructions with unusual geometries require such innovative bioinspired solutions [2].

Carnivorous plants display a stunning variety of movements in order to catch, retain and digest prey [3]. The waterwheel plant, *Aldrovanda vesiculosa*, possesses tiny snap-traps of a size of several millimeters with which it catches miniature sized prey – mostly crustaceans – underwater. The two trap lobes are connected with each other via a midrib that probably plays a key role in the movement [4]. The trap lobes of the waterwheel plant presumably display a stiffness gradient along its half-shell structure as well as in the transition zone between midrib and lobe. The midrib is straight in the ready-to-catch-state (Fig. 1). After touching the multiple trigger hairs on the inner side of the snap-trap, cells next to the midrib decrease their internal cell pressure (turgor) [5]. By this, the movement is initiated and the midrib undergoes a small bending deformation which entails the closing of the two trap lobes (Fig. 1). They remain undeformed maintaining their initial curvature and the traps can close within 20 ms, with the closing velocity depending on the temperature [6]. The composition of structural plant tissues resembles fiber reinforced plastics (FRPs) which consist of relative stiff fibers embedded in a less stiff shaping matrix showing thereby an anisotropic stiffness profile. Using FRPs, it becomes possible to generate different directionally dependent (anisotropic) mechanical properties within desired areas of a technical structural component. By this, stiff and elastically deformable areas

can be integrated within one element. This procedure was used to develop a novel and adaptive façade shading system inspired by the movement of the waterwheel plant [1, 2] (Fig. 2). After quantitative analysis of the biological role mode and abstraction, the snap-trap's movement principle was transferred into a curved-line-folding model. Two stiff flaps are attached to a rigid, elliptically shaped midrib via a hinge-zone with less bending stiffness. The folding movement of the flaps can be induced by pneumatically deforming the lens-shaped midrib. A mechanically interesting and additionally highly aesthetic aspect of the implementation, is the kinematic amplification of the relatively small bending deformation of the midrib causing a large movement of the two flaps.

Based on scientific material analyses to meet the requirements for building envelopes (such as temperature- and UV-resistance), a specific material combination of fibers and matrix was set. Using this material, first functional demonstrators of the novel bioinspired façade-shading system, named Flectofold, were built [1] (Fig. 2).

Fig. 1: Snap-traps of the waterwheel plant (*Aldrovanda vesiculosa*). A-Ai apical view. B-Bi lateral view. In the ready-to-catch state (A, B) is the midrib straight. As a consequence of its bending deformation (Ai, Bi), the trap lobes close temperature dependently within minimal 20 ms. Scale 1 mm.

Fig. 2: Flectofold demonstrator. Open state (A). The larger the bending of the midrib (B-C), the more the flaps close.

## PROJEKTE

### SFB-TRR 141

#### **„SFB-Transregio 141: Biologisches Design und integrative Strukturen - Analyse, Simulation und Übertragung in die Architektur“ – ein zweites erfolgreiches Jahr**

T. Speck

Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanischer Garten der Universität Freiburg und Freiburger Institut für interaktive Materialien und bioinspirierte Technologien (FIT)

Projektförderung: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) – SFB-Transregio 141 „Biological Design and Integrative Structures - Analysis, Simulation and Implementation in Architecture“

Auch im zweiten Jahr der Förderung des SFB-Transregio 141 (TRR 141) laufen sieben der elf an der Universität Freiburg angesiedelten Projekte weiterhin erfolgreich am Freiburger Zentrum für interaktive Materialien und bioinspirierte Technologien (FIT).

Ein Highlight im Jahr 2016 war das Erscheinen des Buchs „Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures“ im Dezember 2016 (Abb. 1). Das von den drei Sprechern des TRR 141 Jan Knippers, Klaus Nickel und Thomas Speck herausgegebene Buch erschien als Volume 9 in der angesehenen Buchreihe „Biologically-Inspired Systems“ bei Springer International Publishing [1]. In 14 Kapiteln dieses Buches wurden von den im TRR 141 arbeitenden Wissenschaftlern/innen die in den einzelnen Projekten in den ersten beiden Jahren erzielten Projekte zusammengefasst und in größerem Zusammenhang diskutiert. Außerdem konnten renommierte

Wissenschaftler/innen und Architekten, die im Rahmen der 2015 stattgefundenen „1st Conference of the Sonderforschungsbereich Transregio 141: Biological Design and Integrative Structures“ eingeladene Vorträge gehalten hatten, für vier weitere Buchbeiträge gewonnen werden. Eine die im Buch behandelte Thematik in ein breiteres Umfeld stellende Einleitung und ein kurzer Vergleich zwischen dem aktuellen TRR 141 und den legendären von Frei Otto initiierten SFB 230 „Natürliche Konstruktionen“ runden das Buch ab. Erwähnenswert ist noch, dass sämtliche im Buch erschienen Artikel vor ihrer Publikation einen peer review Prozess durchliefen.

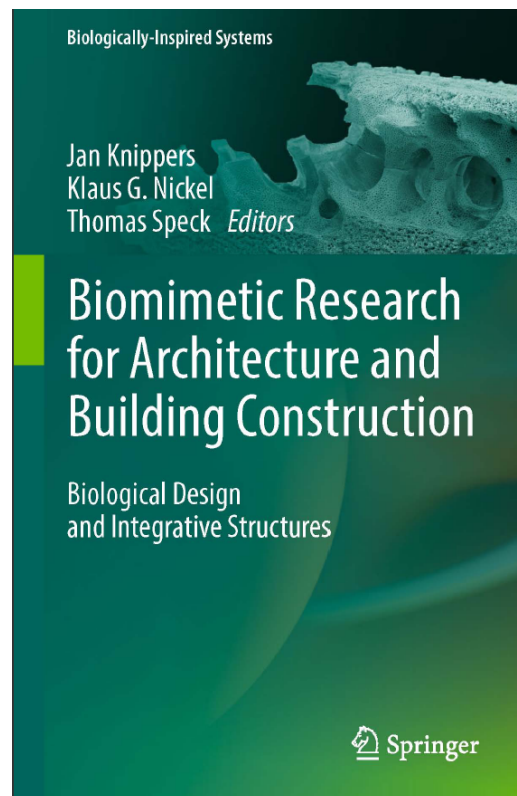


Abb. 1: Cover des Buches „Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures“, das als Hardcover und in elektronischer Form erschienen ist. Weitere Informationen finden sich unter: DOI 10.1007/978-3-319-46374-2 © PBG & Springer International



Basierend auf den im FIT angesiedelten Projekten sind folgende Artikel erschienen, die einen guten Überblick über die jeweiligen Projektinhalte und den aktuellen Forschungsstand bieten:

- J. Knippers, T. Speck & K. Nickel (2016): Biomimetic Research: A Dialogue Between the Disciplines, pp. 1-5.
- K. Klang, G. Bauer, N. Toader, C. Lauer, K. Termin, S. Schmier, D. Kovaleva, W. Haase, C. Berthold, K.G. Nickel, T. Speck & W. Sobek (2016): Plants and Animals as Source of Inspiration for Energy Dissipation in Load Bearing Systems and Facades, pp. 109-133.
- O. Betz, A. Birkhold, M. Caliaro, B. Eggs, A. Mader, J. Knippers, O. Röhrle & O. Speck (2016): Adaptive Stiffness and Joint-Free Kinematics: Actively Actuated Rod-Shaped Structures in Plants and Animals and Their Biomimetic Potential in Architecture and Engineering, pp. 135-167.
- S. Poppinga, A. Körner, R. Sachse, L. Born, A. Westermeier, L. Hesse, J. Knippers, M. Bischoff, G. Gresser, M. Milwich & T. Speck (2016): Compliant Mechanisms in Plants and Architecture, pp. 169-193.
- L. Born, F.A. Jonas, K. Bunk, T. Masselter, T. Speck, J. Knippers & G. Gresser (2016): Branched Structures in Plants and Architecture, pp. 195-215.
- J. Nebelsick, C. Allgaier, B. Felbrich, D. Coupek, R. Reiter, G. Reiter, A. Menges, A. Lechler & K.-H. Wurst (2016): Continuous Fused Deposition Modelling of Architectural Envelopes Based on the Shell Formation of Molluscs: A Research Review, pp. 243-260.
- S. Schmier, C. Lauer, I. Schäfer, K. Klang, G. Bauer, M. Thielen, K. Termin, C. Berthold, S. Schmauder, T. Speck & K.G. Nickel (2016): Developing the experimental basis for an evaluation of scaling properties of brittle and 'quasibrittle' biological materials, pp. 277-294.

Weitere Highlights aus Freiburger Sicht waren verschiedene Auszeichnungen und Grants, die an Mitarbeiter/innen des SFB-TRR 141 verliehen wurden:

Der „*Materialica Design+Technology Gold Award*“ in der Kategorie „Surface and Technology“ wurde im Oktober auf der 'Materialica 2016', die auf der expo-Munich stattfand, an Thomas Speck & Tom Masselter (Uni. Freiburg), Markus Milwich (HS Reutlingen & ITV Denkerdorf), Simon Küppers & Lena Müller (ITV Denkerdorf) sowie Christoph Neinhuis, Maik Gude, Andreas Gruhl & Holger Böhm (TU Dresden) für die Entwicklung einer dreiarmligen Faserverbundverzweigung nach dem Vorbild der Verzweigungen des Drachenbaums verliehen (Abb. 2). Die zur Auszeichnung führenden Arbeiten wurden im Rahmen des SPP 1420 und des TRR 141 durchgeführt.



Abb. 2: Mit dem „*Materialica Design+Technology Gold Award*“ in der Kategorie „Surface and Technology“ ausgezeichnete dreiarmlige Faserverbundverzweigung nach dem Vorbild der Verzweigungen des Drachenbaums. © PBG Freiburg

## Projekte

Katharina Bunk, Doktorandin im Projekt A06 des TRR 141, wurde auf dem Annual Meeting der Society for Experimental Biology 2016 in Brighton (U.K.) für ihren Vortrag "Functional morphology, biomechanics and finite element simulation of *Schefflera ramifications* for biomimetic applications in civil engineering" mit dem "1st Prize of the R. McNeill Alexander Awards for Biomechanics" ausgezeichnet. Sie erhielt diesen Preis für den besten Vortrag im Bereich Biomechanik.

Außerdem erhielten noch drei weitere Freiburger Doktorandinnen des TRR 141 *Travel Grants* der Society for Experimental Biology (Stefanie Schmier, Projekt B01 und Anna Westermeier, Projekt A04) bzw. der Company of Biologists (Katharina Bunk, Projekt A06) für die Teilnahme am SEB Annual Meeting 2016 in Brighton.

Linnea Hesse, deren Doktorarbeit ebenfalls teilweise im Rahmen des TRR 141 durchgeführt wurde, erhielt ein *Add-on Fellowship for Interdisciplinary Science 2016*, wodurch ihr der Besuch weiterer internationaler Konferenzen und Fortbildungen im Rahmen ihrer Dissertation ermöglicht werden soll.

Nach wie vor von großer Bedeutung für die interdisziplinäre Zusammenarbeit im TRR 141 sind neben den regelmäßigen Treffen in den einzelnen Projekten vor allem auch die in zwei- bis dreimonatigem Rhythmus stattfindenden TRR 141-Workshops und Doktorandenkolloquien. Sie finden im Wechsel an den am TRR 141 beteiligten Institutionen statt und werden reihum von den am TRR 141 beteiligten Arbeitsgruppen organisiert.

Im Jahr 2016 fanden vier TRR 141 Workshops und Doktorandenkolloquien

zu verschiedenen Schwerpunktthemen in den teilnehmenden Institutionen statt.

- 26.02.2016 Universität Stuttgart
- 13.05.2016 Universität Stuttgart / ITV Denkendorf
- 22.07.2016 Universität Tübingen
- 23.09.2016 Universität Freiburg

Der Freiburger TRR 141 Workshop 2016 und das Doktorandenkolloquien wurden von Prof. Ralf Reski und seiner Arbeitsgruppe organisiert. Als externen Redner konnte er Prof. Wilfried Weber vom „BIOSS Centre for Biological Signalling Studies“ gewinnen. Sein Vortrag zum Thema „Synthetic biology meets bionics“ zeigte, dass es zunehmend Verknüpfungspunkte zwischen Molekularer und Synthetische Biologie mit Bionik gibt, was im TRR 141 exemplarisch in zwei erfolgreichen Projekten gezeigt wird.

Zusätzlich zu den im vorgestellten Buch des TRR 141 veröffentlichten Arbeiten wurden zahlreiche weitere Publikationen in Peer Reviewed Journals und Büchern sowie mehrere Conference Proceedings-Beiträge und weitere Kurzbeiträge (Miscellaneous) publiziert, die auf der Internetseite des TRR 141 zusammengestellt sind und aufgerufen werden können unter:

<http://www.trr141.de/index.php/publications/s>

Hier findet sich auch eine Liste der Interviews, die von Wissenschaftler/innen des TRR 141 im Jahr 2016 in verschiedenen Printmedien und elektronischen Medien sowie im Radio und Fernsehen gegeben wurden. Außerdem sind hier die Medienberichte über die im TRR 141 bearbeiteten Projekte und die wichtigsten Vorträge von Wissenschaftlern/innen des TRR 141 zusammengestellt.

Auf der Homepage des TRR 141 findet sich zudem eine ausführliche Darstellung der Struktur des SFB-TRR 141, der Inhalte der verschiedenen Projekte und der Portraits der beteiligten Forscher/innen.

Aber auch im direkten Wissenstransfer waren die Wissenschaftler/innen des TRR 141 aktiv. Für die geplanten Erweiterungen der seit 2011 an verschiedensten Orten gezeigten Bionik-Wanderausstellung mit den Titel „PatenteNatur NaturPatente – Was Bionik der Umwelt bringt“ wurde das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft des Landes Baden-Württemberg von zwei der Sprecher des TRR 141 (Thomas Speck & Jan Knippers) und der wissenschaftlichen Koordinatorin des FIT (Olga Speck) wissenschaftlich beraten. Im Jahr 2016 wurden zwei neue Exponate realisiert und in die Ausstellung integriert, die engen Bezug zu den im TRR 141 laufenden Forschungsprojekten haben. Eine der neuen Ausstellungswaben zeigt den Flectofin<sup>®</sup> eine bionische Fassadenverschattung, die von der Blüte der Paradiesvogelblume inspiriert ist. Die zweite Ausstellungswabe präsentiert einen Holzpavillon, dessen verzahnte Plattenbauweise von der Anordnung und Verbindung der Skelettplatten des Seeigelskeletts angeregt wurde.

#### Literatur:

[1] J. Knippers, T. Speck & K. Nickel (eds.), *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures. Biologically-Inspired Systems*, Vol. 9, 408 pp., Springer International Publishing, Switzerland (2016).

## **„SFB-Transregio 141: Biological Design and Integrative Structures - Analysis, Simulation and Implementation in Architecture” – a second successful year**

T. Speck

Plant Biomechanics Group Freiburg, Botanic Garden of the University of Freiburg and Freiburg Centre for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT)

Project funding: German Research Foundation (DFG) – Cooperative Research Center 141 „Biological Design and Integrative Structures - Analysis, Simulation and Implementation in Architecture“

Also in the second year of funding are seven of the eleven projects of the Cooperative Research Center 141 (CRC 141), running successfully at the University of Freiburg, located at the Freiburg Centre for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT).

A Highlight in the year 2016 was the publication of the book “Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures” in December 2016 (Fig. 1). The book, edited by the three spokespersons of the CRC 141 Jan Knippers, Klaus Nickel und Thomas Speck, was published as Volume 9 in the well-known book-series „Biologically-Inspired Systems” from Springer International Publishing [1]. In 14 chapters of this book scientist working in the various projects of the CRC 141 present the results of the first two years and discuss them in a broader context. Additionally renowned scientists and architects who had presented invited lectures at the „1st Conference of the Sonderforschungsbereich Transregio 141: Biological Design and Integrative Structures“ in 2015 accepted our invitation to contribute to this book

and wrote for additional chapters. An introduction discussing the books topic from a broader perspective and a short comparison between CRC 141 and the legendary SFB 230 „Natürliche Konstruktionen“ initiated by Frei Otto round off the book. It should be mentioned that all articles published in this book were subjected to a peer reviewing process.

Based on the CRC 141 projects located in the FIT, the following articles are published in the book. They give a good overview on the project subjects and the current state of research in each respective project:

- J. Knippers, T. Speck & K. Nickel (2016): Biomimetic Research: A Dialogue Between the Disciplines, pp. 1-5.
- K. Klang, G. Bauer, N. Toader, C. Lauer, K. Termin, S. Schmier, D. Kovaleva, W. Haase, C. Berthold, K.G. Nickel, T. Speck & W. Sobek (2016): Plants and Animals as Source of Inspiration for Energy Dissipation in Load Bearing Systems and Facades, pp. 109-133.
- O. Betz, A. Birkhold, M. Caliaro, B. Eggs, A. Mader, J. Knippers, O. Röhrle & O. Speck (2016): Adaptive Stiffness and Joint-Free Kinematics: Actively Actuated Rod-Shaped Structures in Plants and Animals and Their Biomimetic Potential in Architecture and Engineering, pp. 135-167.
- S. Poppinga, A. Körner, R. Sachse, L. Born, A. Westermeier, L. Hesse, J. Knippers, M. Bischoff, G. Gresser, M. Milwich & T. Speck (2016): Compliant Mechanisms in Plants and Architecture, pp. 169-193.
- L. Born, F.A. Jonas, K. Bunk, T. Masselter, T. Speck, J. Knippers & G. Gresser (2016): Branched Structures in Plants and Architecture, pp. 195-215.
- J. Nebelsick, C. Allgaier, B. Felbrich, D. Coupek, R. Reiter, G. Reiter, A. Menges, A. Lechler & K.-H. Wurst (2016): Continuous Fused Deposition Modelling of Archi-

tectural Envelopes Based on the Shell Formation of Molluscs: A Research Review, pp. 243-260.

- S. Schmier, C. Lauer, I. Schäfer, K. Klang, G. Bauer, M. Thielen, K. Termin, C. Berthold, S. Schmauder, T. Speck & K.G. Nickel (2016): Developing the experimental basis for an evaluation of scaling properties of brittle and ‘quasibrittle’ biological materials, pp. 277-294.

Additional Highlights for the CRC 141 projects running in the FIT were several awards and grants won by members of the CRC 141:

The „*Materialica Design+Technology Gold Award*“ in the category „Surface and Technology“ was awarded in October on the ‘Materialica 2016’ taking place at the expoMunich, to Thomas Speck & Tom Masselter (Uni. Freiburg), Markus Milwich (HS Reutlingen & ITV Denkendorf), Simon Küppers & Lena Müller (ITV Denkendorf) and Christoph Neinhuis, Maik Gude, Andreas Gruhl & Holger Böhm (TU Dresden) for the development of a three-legged fibre reinforced ramification inspired by the ramifications of the dragon tree (Fig. 2). The studies for this ramification were performed during projects funded in the framework of SPP 1420 and CRC 141.

Katharina Bunk, PhD-researcher in the project A06 of CRC 141 was awarded at the Annual Meeting der Society for Experimental Biology 2016 in Brighton (U.K.) for her oral presentation “Functional morphology, biomechanics and finite element simulation of *Schefflera ramifications* for biomimetic applications in civil engineering” with the “1st Prize of the R. McNeill Alexander Awards for Biomechanics”. She received the prize for the best talk in the field of biomechanics.

Moreover three Freiburg PhD-researchers from the CRC 141 were awarded with *Travel Grants* of the Society for Experimental Biology (Stefanie Schmier, project B01 and Anna Westermeier, project A04) respectively of the Company of Biologists (Katharina Bunk, project A06) for their contribution at the SEB Annual Meeting 2016 in Brighton.

Linnea Hesse whose PhD-thesis was also done partly in the framework of the CRC 141 received an *Add-on Fellowship for Interdisciplinary Science 2016*. This fellowship allows her to visit international conferences and allows for advanced education within the framework of her dissertation.

Still essential for the interdisciplinary cooperation are, in addition to regular meetings of the partners in the specific projects, especially the bi- or trimonthly “CRC 141 Workshops and PhD-research colloquia”. They rotate between the institutional partners of the CRC 141, and are organized by the respective working groups being members of the CRC 141.

In 2016 four “CRC 141 Workshops and PhD-researcher colloquia” took place dealing with different focal topics.

- 26.02.2016 University of Stuttgart
- 13.05.2016 University of Stuttgart / ITV Denkendorf
- 22.07.2016 University of Tübingen
- 23.09.2016 University of Freiburg

The Freiburg CRC 141 Workshop 2016 and PhD-researcher colloquium was organized by Prof. Dr. Ralf Reski and his working group. As an external speaker they invited Prof. Wilfried Weber from the „BIOSS Centre for Biological Signalling Studies“. His talk on „Synthetic biology

meets bionics“ proved that there exist more and more links between molecular and synthetic biology with biomimetics, as is already shown exemplarily in two successful projects running in the CRC 141.

In addition to the work published in the presented book of the CRC 141, numerous publications in peer reviewed journals and books as well as several contributions to conference proceedings volumes and further short communication (miscellaneous) were published. They are compiled on the webpage of the CRC 141 and can be found under:

<http://www.trr141.de/index.php/publications/s>

Here also a list of interviews can be found given by scientists of the CRC 141 in 2016 for various print-media and electronic media as well as on air or in TV. Additionally media coverage on projects of the CRC 141 and the most important oral presentations given by CRC 141 scientists are compiled.

Here also a detailed description of the structure of CRC 141, the topics of the various projects and the portraits of the scientists involved is given.

Also in the field of direct scientific transfer scientists of the CRC 141 were active in 2016. For the intended extension of the Public touring exhibition on Biomimetics „PatenteNatur NaturPatente – Was Bionik der Umwelt bringt“ which is shown since 2011, the Ministry of Environment Climate and Energy Industry Baden Württemberg was scientifically advised by two speakers of the CRC 141 (Thomas Speck & Jan Knippers) and by the scientific coordinator of the FIT (Olga Speck). In 2016 two new exhibits related to the projects running in the CRC 141 were produced and integrated in the bi-

omimetics exhibition. They present the Flectofin®, a biomimetic façade shading system inspired by the bird of paradise flower, and a Wood Pavilion with a construction inspired by the arrangement and interconnection of skeleton plates in sea urchins.

Fig. 1: Cover of the book “Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures”, published as hardcopy and in electronic version Further information can be found under: DOI 10.1007/978-3-319-46374-2 © PBG & Springer International

Fig. 2: Three-legged fibre reinforced ramification inspired by the ramifications of the dragon tree. The product was awarded with the „*Materialica Design+Technology Gold Award*“ in the category „Surface and Technology“. © PBG Freiburg

## IRTG 1642

### **International Research Training Group (IRTG) “Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials”**

between the universities of Freiburg and Strasbourg with the participation of scientists from Basel and Mulhouse



Abb. 1: IRTG SoMas Logo. Foto: IRTG SoMaS

Attracting equal attention from chemists, physicists, biologists, and engineers, soft

matter science is without any doubt a growing and interdisciplinary field of research. In part, this appeal comes from the astounding properties of “soft materials”, e.g., from their unique capacity to respond to external stimuli. Even weak stimuli may induce significant changes in behaviour due to the “softness” and mesoscopic structuring of the material. While the softness results from weak interactions – comparable in strength to the thermal energy – between the constituents, mesoscopic structuring is often a consequence of self-assembly, i.e., of the spontaneous organization of matter into ordered arrangements much larger in size than the constituent molecules. Modern materials science increasingly exploits these distinctive features for the design of new materials. Many of today's interesting systems have multiple components, various interfaces, and complex effective interactions. Understanding the synergy of these factors and their impact on materials properties presents a great scientific challenge. Advances in this respect hold the promise of creating novel materials with a level of functionality similar to that existing in nature.

The objective of the International Research Training Group (IRTG) “Soft Matter Science: Concepts for the Design of Functional Materials” between the Universities of Freiburg and Strasbourg is to promote graduate education and scientific exchange in this modern field of research on soft matter materials.

The first funding period of the IRTG Soft Matter Science started in October 2010 and ended in March 2015. The research programme of the second funding period (April 2015 to September 2019) consists of three interconnected themes with currently 33 PhD projects in total, representing a large spectrum of diverse aspects

of soft matter science. All PhD projects are bilateral, having a German and a French supervisor. Stays at the partner laboratories, facilitated by the geographic proximity of the involved sites, are an integral part of the PhD training programme. Training through research is complemented by a qualification programme consisting of internal workshops, summer schools, and seminars given by experts from outside the IRTG. In 2016, the IRTG successfully organized a spring- and a winter workshop in Freiburg and Strasbourg as well as a summer school about “Synthetic and Biological Membranes”, which took place in Alsace.



Abb. 2: SoMas Summer School 2016 in Mittelwihr, Alsace. Foto: Jana Husse

The research programme of the second funding period has been designed by drawing on the experience gained during the first funding period. It follows the same interdisciplinary strategy as before, but consists of PhD projects that are more strongly interlinked to enhance collaborations. Even though the programme is mainly engaged in basic research (“Concepts”), it has a clear focus to contribute to the development of functional materials for future applications. In order to realize this core research idea, the research programme is structured around three thematic areas:

- A. Soft Matter Interfaces: From Membranes to Tribology
- B. From Design to Multifunctional Materials and Devices
- C. From Physical Concepts to Material Properties

These thematic areas constitute the pillars of a coherent research programme due to the following reasons: The investigation of advanced functional materials based on soft matter systems involves an understanding of (self-) assembly processes and of the impact of interfaces. Typically, the studied materials consist of specifically designed molecules, often with multiple functional features and programmed to assemble into hierarchical structures. The properties of many soft matter systems are not only dictated by thermal equilibrium, but often depend on preparation or processing history. Thus, physical pathways exist which allow to tune properties by directing assembly processes, for example, via the control of interfacial structures or formulations.

The scientific questions of all three thematic areas are thus closely linked and have multiple methodological overlap. Success of the IRTG Soft Matter Science rests upon an interconnected and interdisciplinary research programme which requires and brings together complementary knowledge from physics, chemistry, materials science, engineering, and biology. In this way, the IRTG Soft Matter Science contributes to developing concepts for the design of advanced soft matter materials.

## ERC STARTING GRANT “REGENERATE“

### Fortschritte bei der Entwicklung von selbst regenerierenden antimikrobiellen Oberflächen

Esther K. Riga,<sup>1</sup> and Karen Lienkamp<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bioactive Polymer Synthesis and Surface Engineering Group, Department of Microsystems Engineering (IMTEK) and Freiburg Centre for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT)

Projektfinanzierung: European Research Council (ERC) Starting Grant, Project Acronym: REGENERATE

Wie im FIT-Report 2015 dargestellt, zielt unser Projekt “REGENERATE” auf die Herstellung und Untersuchung von Oberflächen ab, die ihre funktionalen Eigenschaften erneuern können.[1] Inspiriert von Reptilien, die ihre äußere Haut abwerfen können, sollen diese Materialien ihre oberste Schicht abwerfen, wenn deren Eigenschaften ermüdet sind. Dieses Konzept ist in Abbildung 1 illustriert. Das Zielmaterial besteht aus Polymer-Multilag. Verschiedene abbaubare Polymere (blaue Schattierungen) werden zwischen funktionalen Schichten (rot) platziert, die durch Abbau der Zwischenschichten nacheinander abgelöst werden sollen.

Derzeit konzentrieren wir uns auf antimikrobielle Polymere als funktionale Schichten. Wenn man das Zielmaterial unter physiologischen Bedingungen Bakterien aussetzt, sollen die jeweils oberen Schichten Bakterien abtöten, wobei sie aber gleichzeitig von den Fragmenten dieser Bakterien kontaminiert werden. Gleichzeitig wird aber die abbaubare Schicht unter der obersten funktionalen Polymerlage hydrolysiert. Dadurch ver-

ringern sich die Adhäsionskräfte zwischen der obersten Schicht und dem Rest des Materials, so dass ab einem gewissen Punkt eine Ablösung der kontaminierten obersten Lage erfolgt.

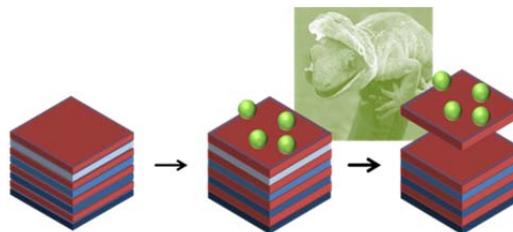


Abb. 1: Illustration der Projektidee. Wie ein Reptil seine äußere Hautschicht abwirft, soll auch das Zielmaterial seine funktionalen Schichten (rot) erneuern können, indem die blauen Zwischenschichten abgebaut werden. (© Karen Lienkamp)

Eine potentielle Anwendung für solche selbst-regenerierenden antimikrobiellen Oberflächen im medizinischen Bereich sind die Oberflächen von Urinkathetern. Darüber hinaus ist das selektive und sequenzielle Ablösen von polymeren Multilag von Oberflächen ein intrinsisch interessantes, bisher nicht gelöstes wissenschaftliches Problem.

Im vergangenen Jahr am FIT haben wir uns mit analytischen Methoden beschäftigt, mit denen wir die Abbaugeschwindigkeit der abbaubaren Zwischenschichten quantifizieren können. Als Methoden hierfür dienten Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPR), Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FTIR) und Ellipsometrie. Mit SPR konnten wir den Abbau der Schichten in situ verfolgen; mit FTIR und Ellipsometrie wurde jeweils eine Serie von Proben nach unterschiedlichen Abbauezeiten vermessen. Poly(sebacinsäureanhydrid) (PSA) wurde als Modellverbindung verwendet, um diese Methoden zu implementieren.



Dabei wurden reproduzierbare Abbauraten gemessen, die trotz der verschiedenen Messprinzipien und Messunsicherheiten in der gleichen Größenordnung lagen. Damit sind diese Methoden hinreichend etabliert, um weitere Daten für unterschiedliche abbaubare Polymere zu liefern.

Im Zusammenhang mit den antimikrobiellen Polymerschichten haben wir außerdem einige unerwartete Probleme mit Nebenreaktionen gelöst. Die antimikrobielle oberste Lage aus SMAMP-Polymer (Abb. 2, links), die ursprünglich für unsere Machbarkeitsstudie[2] gewählt wurde, konnte zwar im Säuren abgelöst werden, nicht aber unter physiologischen Bedingungen. Der Grund hierfür war entweder eine Transamidierung zwischen den SMAMP-Amingruppen (grün) und Estergruppen der darunterliegenden SMAMP-Schicht (blau), oder Amidbildung zwischen den SMAMP-Amingruppen und den Anhydridgruppen der abbaubaren PSA-Schicht.

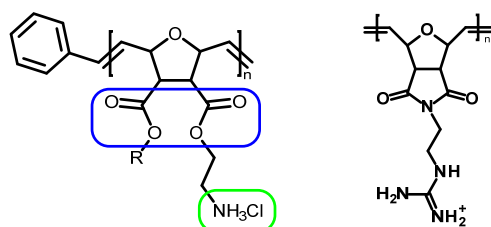


Abb. 2: Chemische Struktur von SMAMP (links) und PGON (rechts). (© Esther Riga)

Um diese Nebenreaktionen zu unterbinden, verwenden wir nun ein antimikrobielles Polymer ohne Amin-Gruppen (PGON, Abbildung 2 rechts). Obwohl die PGON-Synthese literaturbekannt ist, musste sie aufgrund von schlechten Ausbeuten und Reproduzierbarkeitsproblemen zunächst optimiert werden. Nachdem diese erfolgt war, wurden dünne

Schichten aus PGON erhalten, die unter physiologischen Bedingungen stabil waren. Zukünftige Arbeiten werden das Abbauverhalten von Multilagenn mit PGON-Polymer als funktionale Lage untersuchen.

Literatur:

[1] Dorner, F.; Riga, E. K.; Lienkamp, K.; Self-regenerating Antimicrobial Surfaces – Towards a Technology Platform for New Materials and Devices, FIT-Report 2015, Freiburg, 2015.

[2] Dorner, F.; Boschert, D.; Schneider, A.; Hartleb, W.; Al-Ahmad, A.; Lienkamp, K. Toward Self-regenerating Antimicrobial Polymer Surfaces. ACS Macro Lett. 2015, 4, 1337-1340.

## Progress in Self-regenerating Antimicrobial Surfaces

Esther K. Riga<sup>1</sup> and Karen Lienkamp<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bioactive Polymer Synthesis and Surface Engineering Group, Department of Microsystems Engineering (IMTEK) and Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT)

Project funding: European Research Council (ERC) Starting Grant, Project Acronym: REGENERATE

As presented in the FIT-Report 2015 [1], our project “REGENERATE” focuses on the fabrication and study of materials whose surface properties can be regenerated. Inspired by lizards shedding their skin, our aim is to make materials that can shed their top layer once its properties are expired.

This concept is illustrated in Figure. 1. Our target material consists of a multistack of thin polymer films. To obtain this material, degradable polymer layers (shades of blue) are placed between functional polymer layers (red). We currently focus on antimicrobial polymers as the functional layers: when put in contact

with bacteria in physiological surroundings, the upper antimicrobial layer kills bacteria, and doing so becomes contaminated. Meanwhile the degradable layer underneath is hydrolyzed, which weakens the adhesion between the top layer and the remainder of the multi-stack. At a certain point, this leads to delamination of the top layer, and thus to layer shedding.

Such self-regenerating antimicrobial surfaces have potential applications in the medical field, e.g. for self-regenerating surfaces of urinary catheters. Additionally, the selective and sequential disassembly of polymer multilayers is an unresolved research question.

Work of the past year at FIT focused on studying the degradation rates of the degradable interlayers. For this, we established methods to quantify polymer degradation in thin films. Our experiments were based on surface-plasmon resonance spectroscopy (SPR), Fourier-Transform infrared spectroscopy (FTIR) and ellipsometry. In SPR, we measured the layer thickness reduction of thin films in situ; using FTIR and ellipsometry, we were measuring the thickness decrease of a series of dried samples that had undergone degradation for different time spans. Poly(sebacic anhydride) (PSA) was taken as a model compound to implement these methods. We obtained reproducible degradation rates, which were all on the same order of magnitude despite the different measurement principles and the uncertainties involved in each measurement. Thus, the methods needed to study thin film degradation are now established. We have also started to work on copolymers and blends of poly(sebacic anhydride) to obtain a “toolbox” of polymers with different degradation kinetics.

In the context of the functional layers, we solved a few unexpected problems with side reactions. The polymer we initially chose as antimicrobial top layer (SMAMP, Figure 2 (left)) for our proof-of-concept study, involving fast degradation in acidic medium,[2] unfortunately was not fully removable under physiological conditions due to a transamidation reaction between the amine groups of the SMAMP (highlighted in green) with either the ester groups of the SMAMP layer underneath (highlighted in blue), or with the anhydride groups of the degradable PSA layer, which lead to cross-linking and thus prevented full degradation.

To prevent these undesired side reactions, we switched to a different antimicrobial polymer which does not contain amine groups. The structure of this alternative polymer (PGON) is shown in Figure 2 (right). While the PGON synthesis is known in literature, the published synthetic procedure was poorly reproducible and gave only low yields. We therefore changed the procedure to optimize purity and yields of the desired product. Thin films made from PGON polymer were stable under physiological conditions and still antimicrobial after immersion into buffer for several days. Upcoming work will focus on the shedding behavior of multilayers containing PGON.

Fig. 1: Project concept. Like a lizard shedding its skin, the target material can renew its functional layers (red) by degrading the interlayers (blue), followed by layer shedding. (© Karen Lienkamp)

Fig. 2: Chemical structures of SMAMP polymer (left) and PGON polymer (right). (© Esther Riga)

## FIT-KOLLOQUIUM 2016

### Programm

#### 4. Internes FIT-Kolloquium am 10.02.2016 ab 14:00 Uhr im Seminarraum FIT

14:00 Uhr	Begrüßung R. Mülhaupt
14:05 Uhr	"Lignamine: Flexible Electrically-Conductive Bio-Based Material" H. Abushammala (Laborie)
14:17 Uhr	"Kinematics of motion principles of carnivorous plants as concept generators for deployable systems in architecture" A. Westermeier (Speck)
14:29 Uhr	"Substituenteneffekte in photochromatischen Spiropyranen" O. Brüchner (Walter TP3)
14:41 Uhr	"Adhesion and Friction on Textured Surfaces: Inspired from Insect-Plant Interactions" C. Kumar (Speck)
14:53 Uhr	"Polymer-based Multi-level Approaches to Fight Bacteria" K. Lienkamp
15:05 Uhr	Kaffeepause
15:25 Uhr	"Pflanzliche Verzweigungen als Konzeptgeneratoren für faserverstärkte Verbundstrukturen – Anwendung, Methoden & fachübergreifende Zusammenarbeit" K. Bunk und L. Hesse (Speck)
15:40 Uhr	"DFT-Untersuchung der Hydrogenierung von CO <sub>2</sub> zu Methanol" T. Reichenbach (Walter TP3)
15:52 Uhr	"Revealing the structure of B cell antigen receptors via molecular dynamics simulations" Kociurzynski (Knecht)
16:04 Uhr	"Energy dissipation in plants – from puncture resistant seed coats to impact resistant tree barks" G. Bauer (Speck)
16:16 Uhr	"Surface-attached polymer networks for planar optronic systems" M. Henze (Rühe)
16:28 Uhr	Diskussionsforum und Fragerunde zu FIT

## PUBLIKATIONEN / PUBLICATIONS

- Antony F, Grießhammer R, Speck T, Speck O (2016): The cleaner – the greener? Product sustainability assessment of the biomimetic façade paint Lotusan®. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **7**, 2100–2115. (Doi:10.3762/bjnano.7.200)
- Azadi S, Tafazzoli-Shadpour M, Omidvar R, Moradi L, Habibi-Anbouhi M (2016): Epidermal growth factor receptor targeting alters gene expression and restores the adhesion function of cancerous cells as measured by single cell force spectroscopy. *Molecular and cellular biochemistry* **423**(1-2): 129–139.
- Betz O, Birkhold A, Caliaro M, Eggs B, Mader A, Knippers J, Röhrle O, Speck O (2016): Adaptive stiffness and joint-free kinematics – Actively actuated rod-shaped structures in plants and animals and their biomimetic potential in architecture and engineering. – In: Knippers J, Speck T, Nickel K (eds.), *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures*, 135–167. *Biologically-Inspired Systems*, Vol. 9, Springer International Publishing, Switzerland. (DOI 10.1007/978-3-319-46374-2)
- Born L, Jonas FA, Bunk K, Masselter T, Speck T, Knippers J, Gresser G (2016): Branched structures in plants and architecture. – In: Knippers J, Speck T, Nickel K (eds.), *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures*, 195–215. *Biologically-Inspired Systems*, Vol. 9, Springer International Publishing, Switzerland. (DOI 10.1007/978-3-319-46374-2)
- Breitwieser M, Klose C, Hartmann A, Büchler A, Klingele M, Vierrath S, Zengerle R, Thiele S (2016): Cerium Oxide Decorated Polymer Nanofibers as Effective Membrane Reinforcement for Durable, High-Performance Fuel Cells. *Adv. Energy Mater.* 1602100.
- Breitwieser M, Moroni R, Schock J, Schulz M, Schillinger B, Pfeiffer F, Zengerle R, Thiele S (2016): Water management in novel direct membrane deposition fuel cells under low humidification. *Int J Hydrogen Energ* **41**, 11412–11417.
- Dorner F, Malek-Luz A, Saar J, Bonaus S, Al-Ahmad A, Lienkamp K (2016): Synthetic Mimics of Antimicrobial Peptides (SMAMPs), Layer-by-Layer; surface plasmon resonance spectroscopy. *Macromol Chem Phys* **218**, 225. (<http://10.1002/macp.201600268>)
- Fratzl P, Speck T, Gorb S (eds.) (2016): Special issue on Bioinspired Hierarchical Materials. *Bioinsp. Biomim.* **11**.
- Fratzl P, Speck T, Gorb, S (2016): Function by internal structure – Preface to the Special issue on Bioinspired Hierarchical Materials. *Bioinsp. Biomim.* **11**, 060301 (DOI:10.1088/1748-3190/11/6/060301)

- Gorb S, Speck T (eds.) (2016): Special Issue on Biological and Biomimetic Materials and Surfaces. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **7**.
- Hagner M, Fritz J, Alknes P, Scheuerlein C, Zielke L, Vierrath S, Thiele S, Bordini B, Ballarino A (2016): 3D Analysis of the Porosity in MgB<sub>2</sub> Wires Using FIB Nanotomography. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **26**(3), 1–5.
- Hamidi-Sakr A, Schiefer D, Covindarassou S, Biniek L, Sommer M, Brinkmann M (2016): Highly oriented and crystalline films of a phenyl-substituted polythiophene prepared by epitaxy: structural model and influence of molecular weight. *Macromolecules* **49**: 3452–3462. (Doi: 10.1021/acs.macromol.6b00495)
- Hartleb W, Saar JS, Zou P, Lienkamp K (2016): Just Antimicrobial is not Enough: Toward Bifunctional Polymer Surfaces with Dual Antimicrobial and Protein-Repellent Functionality. *Macromol Chem Phys* **217**(2), 225–231. (<http://dx.doi.org/10.1002/macp.201500266>)
- Hesse L, Masselter T, Leupold J, Spengler N, Speck T, Korvink JG (2016): Magnetic resonance imaging reveals functional anatomy and biomechanics of a living dragon tree. *Scientific Reports* **6**, 32685. (DOI:10.1038/srep32685)
- Kerscher B, Schüler F, Evers AK Mülhaupt R (2016): Polymeric Ionic Liquids with Micelle-like Topologies and Functions. – In: Bruns N, Kilbinger AFM (eds.), *Bio-inspired Polymers*, 259–285. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Klang K, Bauer G, Toader N, Lauer C, Termin K, Schmier S, Kovaleva D, Haase W, Berthold C, Nickel KG, Speck T, Sobek W (2016): Plants and animals as source of inspiration for energy dissipation in load bearing systems and facades. – In: Knippers J, Speck T, Nickel K (eds.), *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures*, 109–133. *Biologically-Inspired Systems*, Vol. 9, Springer International Publishing, Switzerland. (DOI 10.1007/978-3-319-46374-2)
- Knippers J, Speck T, Nickel K (2016): Biomimetic Research: A Dialogue between the Disciplines. – In: Knippers J, Speck T, Nickel K (eds.), *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures*, 1–5, *Biologically-Inspired Systems*, Vol. 9, Springer International Publishing, Switzerland. (DOI 10.1007/978-3-319-46374-2)
- Knippers J, Speck T, Nickel K (eds.) (2016): *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures*. – *Biologically-Inspired Systems*, Vol. 9, 408 pp., Springer International Publishing, Switzerland. (DOI 10.1007/978-3-319-46374-2)
- Lis M, Dorner F, Tew GN, Lienkamp K (2016): Anionic Lipid Content Presents a Barrier to the Activity of ROMP-Based Synthetic Mimics of Protein Transduction Domains (PTDMs). *Langmuir* **32**, 5946–5954. (<http://10.1021/acs.langmuir.6b00230>)

- Lombeck F, Di D, Yang L, Meraldi L, Athanasopoulos S, Credgington D, Sommer M, Friend RH (2016): PCDTBT: from polymer photovoltaics to light emitting diodes by side chain controlled luminescence. *Macromolecules* **49**: 9382–9387. (Doi: 10.1021/acs.macromol.6b02216)
- Lombeck F, Komber H, Fazzi D, Nava D, Kuhlmann J, Stegerer D, Strassel K, Brandt J, de Zerio Mendaza A, Müller C, Thiel W, Caironi M, Friend RH, Sommer M (2016): On the role of prevalent carbazole homocoupling defects on the photovoltaic performance of PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM solar cells. *Adv. Energy Mater.* **6**: 1601232. (Doi: 10.1002/aenm.201601232)
- Lombeck F, Sepe A, Thomann R, Friend RH, Sommer M (2016): Compatibilization of all-conjugated polymer blends for organic photovoltaics. *ACS Nano* **10**: 8087–8096. (Doi: 10.1021/acsnano.6b04244)
- Lu C, Stock G, Knecht V (2016): Mechanisms for allosteric activation of protease DegS by ligand binding and oligomerization as revealed from molecular dynamics simulations. *Proteins* **84**, 1690–1705. (Cover-Artikel).
- Madl J, Villringer S, Römer W (2016): Delving into Lipid-Driven Endocytic Mechanisms Using Biomimetic Membranes. – In: Shukla AK (ed.), *Membrane Proteins: Chemical and Synthetic Approaches Springer Protocols Handbooks*, Springer Science+Business Media, LLC 2016 (DOI 10.1007/8623\_2016\_7)
- Matsidik R, Luzio A, Hameury S, Komber H, McNeill CR, Caironi M, Sommer M (2016): Effects of PNDIT2 end groups on aggregation, thin film structure, alignment and electron transport in field-effect transistors. *J. Mater. Chem. C* **4**: 10371–10380. (Doi: 10.1039/C6TC03804B)
- Moroni R, Borner M, Zielke L, Schroeder M, Nowak S, Winter M, Manke I, Zengerle R, Thiele S (2016): Multi-Scale Correlative Tomography of a Li-Ion Battery Composite Cathode. *Scientific Reports* **6**, 30109.
- Poppinga S, Kampowski T, Metzger A, Speck O, Speck T (2016): Comparative kinematical analyses of Venus flytrap (*Dionaea muscipula*) snap-traps. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **7**, 664–674. (DOI:10.3762/bjnano.7.59)
- Poppinga S, Körner A, Sachse R, Born L, Westermeier A, Hesse L, Knippers J, Bischoff M, Gresser G, Milwich M, Speck T (2016): Compliant mechanisms in plants and architecture. – In: Knippers J, Speck T, Nickel K (eds.), *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures*, 169–193. *Biologically-Inspired Systems*, Vol. 9, Springer International Publishing, Switzerland. (DOI 10.1007/978-3-319-46374-2)
- Reiter R, Wintzenrieth, Reiter G (2016): Self-assembly behavior of a rod-like polypeptide at the air-water interface. *Polymer* **107**, 379–386.

- Schiefer D, Komber H, Mugwanga F, Kunz S, Hanselmann R, Reiter G, Sommer M (2016): Poly(2,5-dioctylthiophene) synthesized by direct arylation polycondensation: End groups, defects and crystallinity. *Macromolecules* **49**: 7230–7237. (Doi: 10.1021/acs.macromol.6b01795)
- Schmier S, Lauer C, Schäfer I, Klang K, Bauer G, Thielen M, Termin K, Berthold C, Schmauder S, Speck T, Nickel KG (2016): Developing the experimental basis for an evaluation of scaling properties of brittle and ‘quasibrittle’ biological materials. – In: Knippers J, Speck T, Nickel K (eds.), *Biomimetic Research for Architecture and Building Construction: Biological Design and Integrative Structures*, 277–294. *Biologically-Inspired Systems*, Vol. 9, Springer International Publishing, Switzerland. DOI 10.1007/978-3-319-46374-2
- Speck O, Caliaro M, Anandan S, Paul-Victor C, Speck T (2016): The adaptive design of herbaceous plants – inspiration for biomimetic solutions. *Proceedings ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials Munich*, Germany, 4 pp. Munich (elektronisch).
- Speck T, Masselter T, Poppinga S, Thielen M, Bauer G, Bunk K, Hesse L, Schmier S, Westermeier A (2016): Fibres in biology and technology: Smart fibre-reinforced materials and structures inspired by plants and animals. *Proceedings ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials Munich*, Germany, 8 pp. Munich (elektronisch).
- Stuhr-Hansen N, Madl J, Villringer S, Aili U, Römer W, Blixt O (2016): Synthesis of Cholesterol-Substituted Glycopeptides for Tailor-Made Glycocalyxification of Artificial Membrane Systems. *ChemBioChem* **17**(15), 1403–1406.
- Sun F, Moroni R, Dong K, Markötter H, Zhou D, Hilger A, Zielke L, Zengerle R, Thiele S, Banhart J, Manke I (2016): Study of the Mechanisms of Internal Short Circuit in a Li/Li Cell by Synchrotron X-ray Phase Contrast Tomography. *ACS Energy Letters* **94–104**.
- Sun F, Zielke L, Markotter H, Hilger A, Zhou D, Moroni R, Zengerle R, Thiele S, Banhart J, Manke I (2016): Morphological Evolution of Electrochemically Plated/Stripped Lithium Microstructures Investigated by Synchrotron X-Ray Phase Contrast Tomography. *acs Nano* **10**(8), 7990–7997.
- Tanasescu R, Lanz MA, Mueller D, Tassler S, Ishikawa T, Reiter R, Brezesinski G, Zumbuehl A (2016): Vesicle Origami and the Influence of Cholesterol on Lipid Packing. *Langmuir* **32**, 4896–4903.
- Vierrath S, Breitwieser M, Klingele M, Britton B, Holdcroft S, Zengerle R, Thiele S (2016): The reasons for the high power density of fuel cells fabricated with directly deposited membranes. *Journal of Power Sources* **326**, 170–175.
- Wehkamp N, Breitwieser M, Büchler A, Klingele M, Zengerle R, Thiele S (2016): Directly deposited Nafion/TiO<sub>2</sub> composite membranes for high power medium temperature fuel cells. *RSC Adv* **6**(29), 24261–24266.

Zeiger M, Fleischmann S, Krüner B, Tolosa A, Bechtel S, Baltes M, Schreiber A, Moroni R, Vierrath S, Thiele S, Presser V (2016): Influence of carbon substrate on the electrochemical performance of carbon/manganese oxide hybrids in aqueous and organic electrolytes. *RSC Adv* **6**(109), 107163–107179.

Zielke L, Sun F, Markötter H, Hilger A, Moroni R, Zengerle R, Thiele S, Banhart J, Manke I (2016): Synchrotron X-ray tomographic study of a Silicon electrode before and after discharge and the effect of cavities on particle fracturing. *ChemElectroChem* **3**(7), 1170–1177.

Zielke L, Vierrath S, Moroni R, Mondon A, Zengerle R, Thiele S (2016): Three-dimensional Morphology of the Interface between Micro Porous Layer and Catalyst Layer in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *RSC Adv* **6**(84), 80700–80705.



## IMPRESSUM

Das Freiburger Zentrum für interaktive Werkstoffe und bioinspirierte Technologien (FIT)

Redaktion: Dr. Olga Speck

Druck: Druckerei der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg



