

# **Maskieren einer 2K Lackmatrix mit intrinsischen Pseudo-Flüssigkeiten**

Methode zur Verhinderung von biologischem Bewuchs

**Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doctor rerum naturalium**

vorgelegt

der Fakultät für Naturwissenschaften

Institut für Leichtbau mit Hybridsystemen (ILH)

am Lehrstuhl Coatings, Materials & Polymers (CMP)

der Universität Paderborn

von

**Deniz Dogan**

Geboren am 04.08.1988 in Langenhagen (Hannover)

Paderborn, den 07.07.2022

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Matthias Bauer

Hauptgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bremser

Gutachter: Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke

Drittprüfer: Priv.-Doz. Dr. Hans Egold

**Teilergebnisse der Dissertation wurden publiziert in:**

- [1] Deniz Dogan, Wolfgang BREMSER, Bernd DAEHNE, „Tethered Liquid Surfaces as High-Performance Antifouling Coatings”, *International Congress on Marine Corrosion and Fouling 2016*, Poster.
- [2] Deniz Dogan, Simon Ruthmann, „Mikrophasenseparierte Patchwork-Oberflächen für Antifouling-Anwendungen“, *80. Lacktagung (GDCh) 2016*, Vortrag.
- [3] Deniz Dogan, Wolfgang Bremser, Simon Ruthmann, Oliver Seewald, „Zusammensetzung für eine Oberflächenbeschichtung und Verfahren zum Herstellen einer solchen“ Patent DE102018121691A1, **2018**.
- [4] Deniz Dogan, Simon Ruthmann, „Manipulated Separation Processes – Ways for New Antifouling Coatings”, *European Coating Show 2019*, Vortrag.
  
- [5] Deniz Dogan, D., Ruthmann, S., Seewald, O. & Bremser, W. Tuning of antifouling active PDMS domains tethered to epoxy/amine surface. *Progress in Organic Coatings* 170, 106977; 10.1016/j.porgcoat.2022.106977 (09.2022, Publikation)

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen und in Zitaten kenntlich gemachten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "LB".

---

Paderborn, 07.07.2022

## Danksagung

Die Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium ist ein höchst spannender und zugleich lehrreicher Weg. Ich durfte dieses spannende Forschungsthema in hoher Eigenverantwortung bearbeiten.

Mein größter Dank gilt hier meinem Doktorvater Prof. Wolfgang Bremser! Einerseits für entscheidende Wegweisungen im wissenschaftlichen Arbeiten und in der persönlichen Weiterentwicklung. Ich profitiere von deiner langjährigen Erfahrung sowohl in der Industrie als auch an der Universität Paderborn.

Mein Dank geht auch an Dr. Oliver Seewald. Er war stets ein guter Mentor und die Diskussionsbereitschaft hat meine Arbeit entscheidend vorangebracht. Eine optimale Vorbereitung auf die Promotion im Lackbereich konnte durch Herrn Martin Samusch und Martin Droll erzielt werden. Martins, danke dafür! Auch die Bachelor- und Projektarbeiten, die von mir betreut worden sind, haben einen entscheidenden Beitrag zu der Vollendung dieser Arbeit geführt. Hier geht mein besonderer Dank an Sanita Novalic, Niklas Brakhan, Christina Schleich und Lea Senneka.

Bei den Kollegen des Arbeitskreises CMP möchte ich bei den Personen Evgenija Niesen, Manuel Traut, Nadine Buitkamp, Carlos Westermann, Arthur Oswald, Arne Rüdiger, Anne Büngeler, Anna Becker-Staines, Tobias Buchholz und Daniel Appel sowie allen anderen danken!

Im Laufe der Dissertation haben Lea Fromme und Katharina Schneider ihre Ausbildung zur chemischen Laborantin absolviert. Sie haben mich bei der praktischen Arbeit unterstützt. Ich bedanke mich für die schöne und witzige Zeit mit euch!

Im Arbeitskreis Coatings, Materials and Polymers konnten problemlos alle lacktechnischen Fragestellungen angegangen werden. Mit guten Kontakten zur Lackbranche war es möglich schwierige analytische Fragestellungen extern zu untersuchen. An dieser Stelle geht mein besonderer Dank an Frau Hagenbach (Tascon GmbH) und Herrn Brenda von der BASF Coatings.

Bei Bernd Daehne, Andreas Brinkmann und Tamay Meric möchte ich mich für die Unterstützung und Zusammenarbeit bedanken.

Wenn aus Kollegen Freunde werden! Lieber David Wedegärtner und lieber Simon Ruthmann herzlichen danke für die Unterstützung sowohl während auch als neben der Promotion. Ich konnte mich zu jedem Zeitpunkt in jeder Angelegenheit auf euch verlassen.

Andreas Wolk möchte ich für die Hilfsbereitschaft während und neben der Arbeit danken.

Bei der Wingtsun-Familie um Cosimo My und Lukas Vahle möchte ich mich herzlichst für die Zeit neben der Arbeit bedanken. Durch eure Lehre konnte ich mich persönlich weiterentwickeln und hatte immer einen sehr guten körperlichen Ausgleich. Bei meinen Kindheitsfreunden Jannik Ilert und Stefan Stanco möchte ich mich ebenfalls für die Zeit neben der Promotion bedanken.

Ihr habt alle jederzeit an mich geglaubt. **Familie!** Liebe Mama, Lieber Papa und liebe Geschwister, ich bedanke mich für eure Liebe und Unterstützung während der gesamten Zeit.

**Using no way as a way, having no limitation as limitation.**  
(Bruce Lee)

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation zeigt einen umfassenden experimentellen Ansatz zur Herstellung einer umweltfreundlichen Antifouling-Beschichtung. Definierte quasi-flüssige Oberflächenstrukturen führen zu einem bewuchsmindernden Effekt. Die Kombination von diesen kovalent angebunden Polydimethylsiloxan-Mikrodomänen mit einer harten Grundmatrix ermöglicht die Formulierung einer reinigungsfähigen Beschichtung.

Die phänomenologische Grundlage der Strukturausbildungen ist ein selbstorganisierender Entmischungsprozess. Die dispersen PDMS-Tröpfchen unterliegen bis zum Gelpunkt des Lacksystems Destabilisierungsmechanismen in Form von Koaleszenz und Ostwald-Reifung. Diese dominieren analog dazu den Aufrahmprozess einer instabilen Emulsion. Die experimentellen Ergebnisse fundieren dieses formuliert Postulat.

Die Lackherstellung erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird das Epoxidharz mit einem PDMS-basierten Phasenvermittler additiviert und ein aminfunktionelles PDMS hinzugegeben. Im zweiten Schritt erfolgt die Zugabe des Polyaminvernetzers. Der Flüssiglack wird bis zu einer bestimmten Vorvernetzungszeit dispergiert. Danach wird dieser mit einer Rakel oder einer Hochdrucklackierpistole appliziert.

Die charakteristischen Kenngrößen der Oberflächenmorphologie (Belegungsgrad, Abstand und Größe) lassen sich durch den Gesamtsilikongehalt und lacktechnische Parameter steuern. Der Einsatz des PDMS-basierten Phasenvermittlers ermöglicht die homogene Morphologie. Diese ist ausschließlich von der Konzentration des Phasenvermittlers abhängig. Zu den wichtigsten lacktechnischen Parametern gehören die Schichtdicke und die Dissolvergeschwindigkeit vor der Applikation. Die Einstellungen der Sprühparameter (Düsendurchmesser, Spritzabstand etc.) haben hingegen einen deutlich geringeren Einfluss auf die Strukturausbildungen.

Die Erzeugung von homogenen Morphologien ermöglicht die Evaluation der Antifouling-Wirksamkeit in biologischen Feldtestversuchen. Oberflächenstrukturen mit einem mittleren Domänenabstand von 0,86 µm und

einer bimodalen Größenverteilung ( $\bar{\phi}_{Größe} = 7,84 \mu m$ ;  $\bar{\phi}_{Größe} = 1,47 \mu m$ ) zeigen außergewöhnlich gute biorepulsive Eigenschaften. Die konvexe Domänenformen auf der Oberfläche dieser Proben verbessert grundsätzlich die Langzeitwirkung der Beschichtungen.

Der zeitaufgelöste Bildungsmechanismus der mikrophasenseparierenden PDMS-basierten Beschichtung konnte formuliert werden. Auf der Oberfläche bilden sich zunächst konkave Domänen aus. Solange der Gelpunkt des Lacksystems noch nicht erreicht ist, schreitet die Separation voran und es entstehen konvexe Domänen. Der Gelpunkt kann durch den Einsatz eines Lösungsmittels (Butylacetat) verzögert werden. Zudem ist dieser ein wachstumsbestimmender Parameter. Das Wachstum der PDMS-Domänen findet sowohl im Bulk als auch auf der Oberfläche bis zum Gelpunkt des Lacksystems statt.

## Abstract

This thesis presents a comprehensive experimental approach for the production of an environmentally friendly antifouling coating. Defined quasi-fluid surface structures lead to a fouling-reducing effect. The combination of these covalently bounded polydimethylsiloxane microdomains with a hard-base matrix enables the formulation of a cleanable coating.

The principle of structural formations is a self-organizing separation process. Dispersed PDMS droplets are subject to destabilization by coalescence and Ostwald ripening up to the gel point of the coating system. This destabilization mechanism analogously dominates the creaming process of an unstable emulsion. Experimental results confirm this postulate.

The Coating is prepared in two steps. In the first step, epoxy resin is mixed with a PDMS-based compatibilizer and then an amine-functional PDMS is added. In the second step, polyamine crosslinker is added. The liquid mixture is dispersed until a certain pre-crosslinking time is reached. After that, the mixture is applied with a squeegee or a high-pressure spray gun.

The surface morphology (occupancy rate, distance and size of domains) can be controlled by total silicone content and procedural parameters. A homogenous surface structure is created by the use of compatibilizer and its total content. The most important process parameters include the film thickness and the stirring speed (Dissolver) before application. The settings of the spray parameters (nozzle diameter, spray distance, etc.), on the other hand, have a much smaller influence on the surface morphology.

A homogeneous structure formation enables the evaluation of antifouling efficacy in biological field test. Surface structures with an average domain distance of 0.86  $\mu\text{m}$  and a bimodal size distribution ( $\emptyset_{size} = 7,84 \mu\text{m}$ ;  $\emptyset_{size} = 1,47 \mu\text{m}$ ) show extraordinarily good bio repulsive properties. The convex domain shapes fundamentally improve the long-term effectiveness of these coating systems.

Time-resolved formation mechanism of the microphase-separating PDMS-based coating was formulated. Initially, concave domains are formed on the surface. As

long as the gel point of the coating system has not yet been reached the separation progresses proceed and convex domains are formed. By using a solvent (butyl acetate) the gel point can be modified. In addition, this is a domain size-determining parameter for the PDMS-domain. These coalescences both in bulk and on the surface up to the gel point.



## Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>IV</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XV</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>16</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>19</b>
2.1 Ein uraltes Problem – Biofouling in der Schifffahrt .....	19
2.2 Bioadhäsion vs. Oberflächenhydratation: Der Schlüssel zum Verständnis von Bioadhäsion und die Entwicklung von Antifouling-Lacken? .....	22
2.3 Antifouling-Strategien: Stand der Technik .....	30
2.4 Bedeutung der Reinigungsfähigkeit von Antifouling-Beschichtungen für die Schifffahrt .....	33
2.5 Alternative Antifouling-Strategie: Immobilisierung von quasi-flüssigen Domänen auf einer harten Polymermatrix .....	35
2.6 Ausbildung von Oberflächenstrukturen bei Polymermischungen im festen Zustand als Folge von Entmischungsvorgängen .....	38
2.7 Entmischungsvorgänge in Emulsionen als Modellsystem für die Entwicklung der mikrophasenseparierenden Beschichtung .....	40
<b>3 Aufgabenstellung und Konzept .....</b>	<b>47</b>
<b>4 Experimentalteil .....</b>	<b>49</b>
4.1 Verwendete Chemikalien .....	50
4.2 Lackformulierung .....	51
4.2.1 Bindemittelauswahl- und Modifikation .....	51
4.2.2 Additivieren der Lackformulierung zur homogenen Ausbildung von PDMS-Domänen .....	54
4.3 Lackierprozess .....	56
4.3.1 Dispergierung .....	56
4.3.2 Applikation .....	57
4.4 Eigenschaftsprofil der Lackoberfläche .....	58
4.4.1 Oberflächenmorphologie .....	58
4.4.2 Chemische und physikalische Eigenschaften .....	60

---

4.4.3 Anwendungsspezifische Eigenschaften .....	61
<b>5 Auswertung.....</b>	<b>66</b>
5.1 Identifizierung der grundlegenden Prozess- und Rezepturparameter zur Herstellung einer PDMS basierten mikrophasenseparierenden Beschichtung	
68	
5.1.1 Formulierung des Startsystems mit einem unreaktiven Silikonöl	69
5.1.2 Einsatz eines reaktiven linearen Polydimethylsiloxan-Öls zur homogenen Adressierung von Silikondomänen .....	75
5.1.3 Untersuchung des Einflusses der Topfzeit des Vernetzers auf die Strukturausbildung .....	83
5.2 Homogene Adressierung von Silikondomänen auf einer PDMS-basierten mikrophasenseparierenden Beschichtung .....	87
5.2.1 Einfluss der Phasenvermittlerkonzentration auf die Antifouling-Performance.....	88
5.2.2 Einfluss der Vorvernetzungszeit auf Antifouling-Performance ....	94
5.2.3 Dynamische Auslagerung am RotorMarin® .....	102
5.2.4 Korrelation zwischen Benetzungseigenschaften der Oberfläche und der Antifoulingwirkung .....	107
5.3 Zwischenfazit .....	108
5.4 Kontrolle zur Ausbildung von mikrophasenseparierenden PDMS Oberflächen mit unterschiedlicher Größenordnung .....	110
5.4.1 Formulierung einer reproduzierbaren additivierten mikrophasenseparierenden Lackrezeptur .....	111
5.4.2 Untersuchung der lacktechnischen Parameter im Hinblick auf die Oberflächenstrukturausbildungen und die Antifouling-Performance.....	116
5.4.3 Einfluss der Lackzusammensetzung auf die Oberflächenstrukturausbildungen .....	127
5.5 Zwischenfazit .....	130
5.6 Charakterisierung der mikrophasenseparierenden Beschichtung ....	132
5.6.1 Massenspektrometrische Charakterisierung der mikrophasenseparierenden Beschichtung .....	132
5.6.2 Mechanische Charakterisierung der mikrophasenseparierenden Beschichtungen .....	139

5.7	Modellentwicklung für den Bildungsmechanismus von PDMS-Mikrophasen .....	143
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung, Fazit und Ausblick.....</b>	<b>153</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>157</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>174</b>
8.1	REM-Aufnahmen von einer mikrophasenseparierenden Oberfläche ohne Phasenvermittler.....	174
8.2	Anti-Eis-Test .....	174
8.3	Umsatz IR Phasenvermittler .....	176
8.4	ToF-SIMS Spektren .....	179

## Abkürzungsverzeichnis

ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR-FTIR	Infrarotspektroskopie
d	Tage
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EP	Epoxidharz
EPS	Extrapolymere Substanzen
FIB	Focused Ion Beam
FR	Foulingrate
h	Stunden
kn	Knoten
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
Min.	Minuten
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RGB	Rot-Grün-Blau
SFG	Summenfrequenzspektroskopie
ToF-SIMS	Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie
VVZ	Vorvernetzungszeit

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Festanhafende biologische Lebensgemeinschaften in maritimen Gewässern links: Korallenriff <sup>2</sup> und rechts: Fouling auf einem Schiffsrumph übernommen mit Erlaubnis von B. Daehne, Testmethoden zur Erprobung innovativer Antifouling-Systeme, Vortrag, 2020. <sup>3</sup> .....	16
Abbildung 2: 3D-Lasermikroskopaufnahme zur Darstellung der Immobilisierung von quasi-flüssigen PDMS-Domänen auf der ausgehärteten Lackoberfläche (schwarze Markierung = quasi-flüssige Silikondomäne; weiße Markierung = Lackmatrixoberfläche).....	18
Abbildung 3: Darstellung des biologischen Bewuchses auf einem Schiff übernommen mit Erlaubnis von B. Daehne et al., Basaltfaserflock – Beflockungstechnologie für Maritime Baukörper Prüfung von Wirkung und Anwendungsmöglichkeiten von Basaltfasern, Statustagung maritime Technologien, 2019. <sup>30</sup> .....	20
Abbildung 4: Stadien der biologischen Akkumulation auf einer Oberfläche in Anlehnung an D. Haras, Mater. Tech. 2005, 93. <sup>32</sup> .....	20
Abbildung 5: Schematische Darstellung eines gramnegativen Bakteriums mit den auf der Hülle sitzenden extrazellulären Organellen in Anlehnung an Tuscon et al., Soft Matter, 9, 2013. <sup>43</sup> .....	23
Abbildung 6: Aufnahmen einer Cyprislarve a) Darstellung der Antenullen und Schwimmorganen b)c)d) Darstellung der Adhesiondisk e) Draufsicht der Adhesiondisk, die aus villi haarähnlichen Organen bestehen. Graphik übernommen von Aldred et al. "Analysis of the Behaviours Mediating Barnacle Cyprid Reversible Adhesion"-doi:10.1371/journal.pone.0068085 (lizenziert über CC BY 4.0). <sup>72</sup> .....	24
Abbildung 7: Wechselwirkungen zwischen dem Bakterium und eines in Wasser eingetauchten Modellsubstrats in Abhängigkeit vom Abstand zueinander. In Anlehnung an Martienssen, Habilitationsschrift, Universität Halle-Wittenberg, 2001 und Busscher et al., FEMS Microbiology Letters, 1987, 46. <sup>59,78</sup> .....	25
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Verhaltens von Wasser an der Grenzfläche zu unterschiedlich polaren Substraten (blau: Wasser).....	26
Abbildung 9: Schematische Darstellung des Lebenszyklus der Seepocke in Anlehnung an Bauer, Mohamed und Aldred et alii. <sup>52,93,94</sup> .....	28

Abbildung 10: Antifouling-Strategien nach Stand der Technik in Anlehnung an N. Papukashvili, Dissertation, Universität Hamburg, 2009. <sup>41</sup> .....	30
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Anzahl der Wechselwirkungsmöglichkeiten in Abhängigkeit von der Dimension der Oberflächenmorphologie in Anlehnung an Scardino et al., Biofouling, 2006 und Bauer, Dissertation, Universität Heidelberg, 2014. <sup>52 110</sup> .....	31
Abbildung 12: Schematische Darstellung einer mikrophasenseparierenden Beschichtung	35
Abbildung 13: Exemplarische Darstellung der Polymerstruktur eines reaktiven PDMS-Öls.....	35
Abbildung 14: Beispielhafte Darstellung des postulierten Wirkungsmechanismus einer mikrophasenseparierenden PDMS-Beschichtung links: Signalunterbrechung der chemischen Kommunikation zwischen Bakterien, rechts: mikrostrukturierte quasi-flüssige Silikonoberfläche bietet keinen optimalen Untergrund für Cyprislarven. ....	36
Abbildung 15: Polymerstruktur des Bisphenol A-basierten Epoxidharzes. ....	36
Abbildung 16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mit EDX Mapping zur Darstellung der Morphologie einer mikrophasenseparierenden Epoxidharz-PDMS-Beschichtung. ....	37
Abbildung 17: Ausbildung unterschiedlicher Morphologien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung eines zweiphasigen festen Polymerblends in Anlehnung an Sabu et al. und Stenert. <sup>125,128</sup> .....	39
Abbildung 18: Schematische Darstellung des Effekts von Blockcopolymeren als Phasenvermittler auf die Morphologie von Polymerblends in Anlehnung an Ajitha et alii. <sup>131</sup> .....	39
Abbildung 19: Schematische Darstellung der verschiedenen Emulsionstypen in Anlehnung an Schneider 2011 und Dörfler 2002. <sup>137,140</sup> .....	41
Abbildung 20: Emulsionsdestabilisierung durch Koaleszenz und Ostwald-Reifung: $k_{koal}$ und $k_{diff}$ bezeichnen die Ratenkonstanten. In Anlehnung an Dörfler 2002, Bechthold 2000, Zillich 2015. <sup>140,144,149</sup> .....	43
Abbildung 21: Änderung der freien Energie während des Koaleszenzmechanismus zweier Emulsionströpfchen in Anlehnung an Bechthold 2000 und Everett 1992. <sup>144,150</sup> .....	44

---

Abbildung 22: Schematische Darstellung von linsenförmigen Einschlüssen des Dispersionsmittel bei ausreichend hoher Viskosität in Anlehnung Everett 1992. <sup>150</sup>	45
Abbildung 23: Schematischen Darstellung des Eigenschaftsprofils der phasenseparierenden Beschichtungsüberfläche.....	47
Abbildung 24: Formulierung der konzeptionellen Herangehensweise in der Dissertation.....	48
Abbildung 25: Diagramm zur Übersicht der experimentellen Vorgehensweise.	49
Abbildung 26: Polymerstruktur des Bis(3-aminopropyl) terminierten PDMS ( $M_w = 1000 \text{ g/mol}$ ).....	52
Abbildung 27: Übersicht zur Herstellung des modifizierten Epoxidharzes. ....	52
Abbildung 28: Einzustellender Spritzstrahl in Ordnung (links), fehlerhafter zu kleiner Spritzstrahl (Mitte) und fehlerhafter sichelförmiger Spritzstrahl (rechts) in Anlehnung an. <sup>154</sup>	57
Abbildung 29: Darstellung der fünf Messpositionen. ....	58
Abbildung 30: Aufnahme der Topographie einer mikrophasenstrukturierten Oberfläche an zwei Messpositionen mit dem Laserscanningmikroskop Keyence VK-X1100.	59
Abbildung 31: Element Mapping von Silizium (gelb) an Epoxid-PDMS-Beschichtungen via EDX-Analyse (links); 3D-ToF-SIMS Messung zur Lokalisierung des reaktiven PDMS auf der Oberfläche der harten Polymermatrix (rechts).	60
Abbildung 32: Norderney Offshore Station für den Cyprislarven Schnelltest. ....	62
Abbildung 33: Statische Versuchsstation (s. rote Markierung) im Hafen von Norderney übernommen mit Erlaubnis von B. Daehne, Testmethoden zur Erprobung innovativer Antifouling-Systeme, Vortrag, 2020. <sup>3</sup> .....	63
Abbildung 34: Dynamische Versuchsanlage RotoMarin® und Skizze des Prüfstandes übernommen mit Erlaubnis von B. Daehne, Testmethoden zur Erprobung innovativer Antifouling-Systeme, Vortrag, 2020. <sup>3</sup> .....	64
Abbildung 35: Ursachenscreening zur Ermittlung der kontrollierten Steuerung der PDMS Domänen auf einer harten Polymermatrix. ....	67
Abbildung 36: Polymerstruktur des unreaktiven linearen Polydimethylsiloxans (Wacker AK 10).....	71

Abbildung 37: Oberflächenstrukturierung einer mikrophasenseparierenden Oberfläche mit einer unreaktiven PDMS-Komponente (V0-300-30) .....	72
Abbildung 38: Schematische Darstellung des Separationsprozesses von ungebundenem PDMS-Öl in einer vernetzenden Epoxidharzmatrix ( $t_{Vernetzung} \ll t_{Separation}$ ) .....	73
Abbildung 39: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee .....	74
Abbildung 40: Polymerstruktur des Bis(3-aminopropyl) terminierten PDMS ( $M_w = 900 - 1000 \text{ g/mol}$ ) .....	75
Abbildung 41: In situ Stabilisierung der PDMS Phasen durch die Reaktion des Epoxidharzes mit dem Bis(3-aminopropyl) terminierten PDMS ( $t_{Vernetzung} \leq t_{Separation}$ ) .....	76
Abbildung 42: Übersicht zur Herstellung des modifizierten Epoxidharzes .....	76
Abbildung 43: Umsatzkurve Beckopox EP 128 mit 10 wt % Bis(3-aminopropyl) terminiertem Polydimethylsiloxan .....	78
Abbildung 44: REM-Aufnahme von der Probe V2-300-30 zur Darstellung von inhomogenen Morphologien an der Position 2. EDX-Analyse (s. Markierung) zeigt eine hohe Konzentration von Silikon (grün) in den kreisrunden Strukturen.	79
Abbildung 45: Rasterelektronenaufnahme entlang eines Risses a) Originalbild b) Markierung der Bulk-Domänen .....	80
Abbildung 46: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee .....	81
Abbildung 47: Morphologie der mikrophasenseparierenden Beschichtungen a) V3-300 b) V4-300 c) V5-300 (oben: Lasermikroskopaufnahmen; unten: Morphological Segmentation mittels ImageJ) .....	85
Abbildung 48: Ranking der Antifouling-Performance nach einer Expositionszeit von 148 Tagen in der Nordsee .....	86
Abbildung 49: Generierung einer homogenen PDMS-basierten Oberflächenstrukturierung durch den Einsatz eines Phasenvermittlers ( $t_{Vernetzung} > t_{Separation}$ ) .....	88
Abbildung 50: Polymerstruktur des hydrophilen Polyisocyanats (Bayhydur® 3100) .....	88

Abbildung 51: Rasterelektronenaufnahmen der beschichteten Substrate (1x1 cm) von der Position 2 zur Beurteilung der Homogenität der Silikonbelegung auf der harten Polymermatrix a) Probe V6-300-30 b) Probe V7-300-30 c) V8-300-30..91	
Abbildung 52: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee.....92	
Abbildung 53: Schnelltest mit juvenilen Seepocken nach 7 Tagen Exposition in der Nordsee. ....93	
Abbildung 54: Rasterelektronenaufnahmen der beschichteten Substrate (1x1 cm) von der Position 2 zur Beurteilung der Homogenität der Silikonbelegung auf der harten Polymermatrix a) Probe V8-300-10 b) Probe V8-300-20 c) V8-300-30..94	
Abbildung 55: Domänengrößenverteilung der Proben V8-300-10, V8-300-20 und V8-300-30 in Abhängigkeit von der Vorvernetzungszeit. ....95	
Abbildung 56: Rasterelektronenaufnahmen der Proben mit den dazugehörigen Abstandsmapping-Aufnahmen. ....96	
Abbildung 57: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mit EDX Mapping von der Probe 96	
Abbildung 58: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee.....97	
Abbildung 59: Exemplarische 3D-Lasermikroskopaufnahme des Systems V8-300-20.....98	
Abbildung 60: Exemplarische 3D-Lasermikroskopaufnahme zur Darstellung einer mikrophasenseparierenden Oberfläche, die von Cyprislarven (schwarze Markierung) befallen ist (V8-300-20).....99	
Abbildung 61: Domänengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Vorvernetzungszeit. ....100	
Abbildung 62: Anzahl der durchschnittlichen festhaftenden Seepockensaat nach 7 Tagen Exposition.....101	
Abbildung 63: Schematische Darstellung der tortenförmigen PVC-Platte mit den angegebenen Radialgeschwindigkeiten von 1,6 – 12,2 kn Skizze übernommen mit Erlaubnis von Bernd Daehne.....103	
Abbildung 64: Exemplarische Lasermikroskopaufnahmen der Probe V8-300-20 für den dynamischen Test. ....103	
Abbildung 65: Ergebnisse der dynamischen Auslagerung (außen) mit einer Radialgeschwindigkeit 6,5 – 12,2 Knoten. ....104	

---

Abbildung 66: Ergebnisse der dynamischen Auslagerung (innen) mit einer Radialgeschwindigkeit 1,6 - 6,5 Knoten.....	104
Abbildung 67: Erzeugung von auskristallisierten „Phasenvermittlerpartikeln“ bei der Herstellung des Systems V8.....	105
Abbildung 68: Auswirkung des Belegungsgrades der konkaven Silikondomänen auf die Benetzbarekeit der Oberfläche.....	107
Abbildung 69: REM-Aufnahme mit konkaven Domänenformen.....	109
Abbildung 70: Morphologie der mikrophasenseparierenden Beschichtungen a) V10-60-30 b) V11-60-30 c) V9-60-30 (oben: Lasermikroskopaufnahmen; unten: Morphological Segmentation mittels ImageJ) mit einer Dissolvergeschwindigkeit vor der Applikation von 700 U/min.....	115
Abbildung 71: Lasermikroskopaufnahme des Lacksystems V9 zur Darstellung der Ausbildung von „inselartigen“ Fehlstellen ab einer Schichtdicke von 100 µm.....	116
Abbildung 72: Darstellung der fünf Messpositionen zur Bestimmung der Schichtdicke. ....	116
Abbildung 73: Morphologieeinfluss der Schichtdicke a) V9-10-30 b) V9-20-30 c) V9-40-30 (Dissolvergeschwindigkeit = 700 U/min). ....	117
Abbildung 74: Netzdiagramme zur Darstellung der Domänengrößenordnung in Abhängigkeit von der Schichtdicke [µm] bei konstanter Dissolvergeschwindigkeit 700 U/min. ....	118
Abbildung 75: Domänengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei einer Dissolvergeschwindigkeit von 700 U/min.....	119
Abbildung 76: Lasermikroskopaufnahmen zur Darstellung des Einflusses der Dissolvergeschwindigkeit auf die Morphologie der mikrophasenseparierenden Beschichtung V9-10-30 bei einer konstanten Schichtdicke von 10 µm. ....	120
Abbildung 77: Darstellung des Domänenbelegungsgrades [µm] in Abhängigkeit von der Dissolvergeschwindigkeit und der Schichtdicke. ....	121
Abbildung 78: Darstellung des mittleren Domänendurchmesser [µm] in Abhängigkeit von der Dissolvergeschwindigkeit und der Schichtdicke. ....	122
Abbildung 79: Domänengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei einer Dissolvergeschwindigkeit von 800 U/min.....	123

---

Abbildung 80: Darstellung des Domänenabstands [ $\mu\text{m}$ ] in Abhängigkeit von der Dissolvergeschwindigkeit und der Schichtdicke.....	124
Abbildung 81: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee der Lacksysteme V9-40-30, V9-20-30 und V9-60-30.....	125
Abbildung 82: Polymerstruktur des „T-shaped“ monocarbinol terminierten PDMS ( $M_w = 550 - 650 \text{ g/mol}$ ).....	127
Abbildung 83: Morphologieeinfluss der Phasenvermittlerstruktur bei konstanter Dissovergeschwindigkeit von 700 U/min a) oben: V9-40-30 (20-fache Vergrößerung); unten: V9-40-30 (100-fache Vergrößerung) b) oben: V12-40-30 (20-fache Vergrößerung); unten: V12-40-30 (100-fache Vergrößerung).....	128
Abbildung 84: Morphologieeinfluss des Gesamtsilikongehalts in der Lackformulierung (Basisrezeptur V9).....	129
Abbildung 85: Sterische Stabilisierung der dispersen PDMS-Phase mit einem amphiphilen Triblockcopolymer (blau = Hydrophiler Schwanz; rot = hydrophobe Kopfgruppe). .....	132
Abbildung 86: Polymerstruktur des synthetisierten Phasenvermittlers mit Markierung (gestrichelte Linie) des Bayhydur® 3100 Backbones.....	133
Abbildung 87: Ausschnitt des ToF-SIMS Massenspektrums vom Bayhydur® 3100 (positive Sekundärionenpolarität).....	134
Abbildung 88: Analysierte Probe mit Markierung des analysierten Messbereiches für die 3D-TOF-SIMS Messung.....	134
Abbildung 89: 2D-Darstellung der lateralen Intensitätsverteilungen der detektierten Gesamtionen links: Messposition 1 (positive Sekundärionenpolarität); rechts: Messposition 2 (negative Sekundärionenpolarität).....	135
Abbildung 90: 2D-Darstellung der Lateralverteilung der identifizierten Fragmente (positiver Scan).....	136
Abbildung 91: 2D-Darstellung der lateralen Intensitätsverteilungen an der Messposition 2 links: Gesamtionen (negative Sekundärionenpolarität); rechts: Laterale Verteilung der Fragmente von dem aminopropyl-PDMS mit den Massen 1039 u, 1262 u und 1484 u .....	137

---

Abbildung 92: 2D-Darstellung der Lateralverteilung des identifizierten monocarbinol terminierten PDMS-Fragments (positiver Scan) vor der Sputterreinigung. ....	138
Abbildung 93: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer intakten Domäne entlang eines Risses. Die Anbindung des PDMS Auswuchses ist mit einem schwarzen Pfeil markiert. ....	140
Abbildung 94: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer intakten Domäne entlang eines Risses (schwarze Markierung = konkave Silikondomänen; rote Markierung = konvexe Silikondomänen). ....	141
Abbildung 95: Schematische Darstellung zur Wirkungsweise des Phasenvermittlers in einem PDMS-haltigen Flüssiglack. ....	144
Abbildung 96: Schematische Darstellung zum Bildungsmechanismus der Silikondomänen a) Kraterbildung initiiert durch erste Silikonphase b) Ersetzen der hochenergetischen Oberfläche der Lackmatrix durch die niederenergetische Oberfläche c) Ausbildung einer konkaven Silikondomäne. ....	144
Abbildung 97: Schematische Darstellung zum Wachstum von zwei Tropfen während der Separation an die Oberfläche. ....	145
Abbildung 98: 3D-Lasermikroskopaufnahme zur Darstellung der konkaven Strukturausbildungen einer mikrophasenseparierenden Beschichtung. ....	146
Abbildung 99: Schematische Darstellung des Bildungsmechanismus von konvexen Silikondomänen in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit a) Kraterbildung initiiert durch die erste Silikonphase b) Beginn des Füllprozesses c) Beginn der Ausbildung einer konvexen Domäne d) konvexe Domäne im Endstadium	147
Abbildung 100: Links: Exemplarische REM-Aufnahme eines teilweise gefüllten Kratersystems rechts: FIB-Schnitt. ....	147
Abbildung 101: Lasermikroskop Aufnahmen zur Darstellung der konvexen Strukturausbildungen einer mikrophasenseparierenden Beschichtung. ....	148
Abbildung 102: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses von Silikondomänen auf der Oberfläche einer mikrophasenseparierenden Beschichtung.	149
Abbildung 103: REM-Aufnahmen zur Darstellung der Wachstumsprozesse von Silikondomänen auf der Oberfläche einer mikrophasenseparierenden	

Beschichtung a) Koaleszenz zweier konvexer Domänen b) Koaleszenz zweier konkaver Domänen c) Koaleszenz zwischen konvexer und konkaver Domäne.

149

Abbildung 104: 3D-Lasermikroskopaufnahme zur Darstellung der charakteristischen Morphologiedefekte einer mikrophasenseparierenden Beschichtung (weiße Markierung).....	150
Abbildung 105: Links: FIB-Schnitt (Rezeptur V9 mit einem Gesamtsilikongehalt von 5,7 wt%); rechts: FIB-Schnitt (Rezeptur V9 mit einem Gesamtsilikongehalt von 3 wt%) – Dissolvergeschwindigkeit = 700 U/min. ....	151
Abbildung 106: Schematische Darstellung der zentralen Schlüsselparameter zur Steuerung der Oberflächenstruktur. ....	153
Abbildung 107: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee der Lacksysteme V9-40-30, V9-20-30 und V9-60-30. ....	154
Abbildung 108: REM-Aufnahmen zur Darstellung von inhomogenen Morphologien auf der Probe V2-300-30 an den Position 1 (a), Position 2 (b), Position 3 (c) und Position 4 (d). ....	174
Abbildung 109: Lasermikroskopaufnahmen von zwei unterschiedlich strukturierten Oberflächen einer mikrophasenseparierenden Beschichtung (links: kleine Domänen; rechts: große Domänen) .....	174
Abbildung 110: Abnahme der NCO-Streckschwingung bei $2260\text{ cm}^{-1}$ im Verlauf der Synthese (24 h).....	176
Abbildung 111: Darstellung des IR-Spektrum zur Herstellung des Phasenvermittlers .....	177
Abbildung 112: Abnahme der NCO-Streckschwingung bei $2260\text{ cm}^{-1}$ im Verlauf der Synthese (24 h).....	177
Abbildung 113: Abnahme der NCO-Streckschwingung bei $2260\text{ cm}^{-1}$ im Verlauf der Synthese (60 Min.).....	178
Abbildung 114: ToF-SIMS Spektrum Aminopropyl-terminiertes PDMS, Positivionenspektrum .....	179
Abbildung 115: ToF-SIMS Spektrum Aminopropyl-terminiertes PDMS, Negativionenspektrum .....	180
Abbildung 116: ToF-SIMS Spektrum Monocarbinol-terminiertes PDMS, Positivionenspektrum .....	181

Abbildung 117: ToF-SIMS Spektrum Monocarbinol-terminiertes PDMS, Negativionenspektrum.....	182
Abbildung 118: ToF-SIMS Spektrum Bayhydur® 3100, Positivionenspektrum .....	183
Abbildung 119: ToF-SIMS Spektrum Bayhydur® 3100, Negativionenspektrum .....	183

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bezeichnung von dispersen Systemen in Abhängigkeit des mittleren Teilchendurchmessers $\bar{\Omega}$ der Dispersionsphase. <sup>143</sup> .....	41
Tabelle 2: Verwendete Chemikalien.....	50
Tabelle 3: Rohstoffauswahl für das Basislacksystem.....	51
Tabelle 4: Rohstoffauswahl für die Phasenvermittlersynthese. ....	54
Tabelle 5: Verwendete Substrate und eingesetzte Reinigungsmittel. ....	56
Tabelle 6: Parameter und Einstellungen für die Spritzapplikation. ....	57
Tabelle 7: Rohstoffauswahl für das Basislacksystem.....	69
Tabelle 8: Rezeptur zur Herstellung der mikrophasenseparierenden Epoxid-Amin Beschichtung mit einer unreaktiven linearen PDMS-Komponente (V0-300).	
	71
Tabelle 9: Rezeptur zur Herstellung einer mikrophasenseparierenden Epoxidharz Beschichtung (10 wt% - Bis(3-aminopropyl) terminiertes PDMS). ....	77
Tabelle 10: Probenbezeichnung der mikrophasenseparierenden Beschichtungssysteme. ....	78
Tabelle 11: Polymain-Vernetzern mit unterschiedlichen Topfzeiten und Verarbeitungszeiten (Bezugssharz Beckopox EP 128) .....	83
Tabelle 12: Chemische Struktur der eingesetzten Polyaminvernetzer. ....	84
Tabelle 13: Rezeptur zur Herstellung der maßgeschneiderten additivierten mikrophasenseparierenden Epoxidharz Beschichtung (gerakelt). ....	89
Tabelle 14: Quantitative Beschreibung der additivierten Lackzusammensetzungen. ....	91
Tabelle 15: Rezeptur zur Herstellung der maßgeschneiderten additivierten mikrophasenseparierenden Epoxidharz Beschichtung (Spritzapplikation). ....	112
Tabelle 16: Quantitative Beschreibung der additivierten Lackzusammensetzungen. ....	114
Tabelle 17: Darstellung der Versuchsmatrix zur Evaluierung des Einflusses der Dissolvergeschwindigkeit und der Schichtdicke (Probe V9).....	120
Tabelle 18: Ergebnisse des Eisregentests beim Fraunhofer-Instituts IFAM Bremen. Eisgrad von 0-5 (0 = kein Eis, 5= vollständige Eisbildung). ....	175

## 1 Einleitung

Ubiquitär und an natürlicher Schönheit nicht zu übertreffen. Gleichzeitig aber unbeliebt zu sein? So in etwa kann der auftretende biologische Bewuchs auf Oberflächen im aquatischen Lebensraum durch Mikro- und Makroorganismen beschrieben werden.<sup>1</sup> Tritt der Bewuchs in Gestalt von Korallenriffen (s. Abbildung 1) auf, zählen diese für Taucher zu den Hotspots unter den Taucherplätzen.



**Abbildung 1: Festanhafende biologische Lebensgemeinschaften in maritimen Gewässern links: Korallenriff<sup>2</sup> und rechts: Fouling auf einem Schiffsrumph übernommen mit Erlaubnis von B. Daehne, Testmethoden zur Erprobung innovativer Antifouling-Systeme, Vortrag, 2020.<sup>3</sup>**

In der Schifffahrt ist jedoch die Akkumulation von Organismen auf den Schiffsrümpfen unerwünscht. Bereits nach wenigen Minuten ist ein zu Wasser gelassenes Schiff mit einer unmodifizierten Oberfläche von einem schleimigen Film überzogen. Wird dieser Prozess nicht mit geeigneten Maßnahmen bekämpft, ist der Befall durch Makroorganismen unvermeidlich. Dabei weisen die Habitate Schichtdicken von mehreren Zentimetern auf. Die Anlagerung des Bewuchses auf Schiffsrümpfen erhöht den Reibungswiderstand des Schiffs immens und bewirkt damit einen erhöhten Treibstoffverbrauch sowie erhöhte Reinigungskosten. Der durch den unerwünschten Bewuchs (engl. Fouling) verursachte Schaden wird weltweit allein in der Schifffahrt auf eine Summe von ca. 150 Mrd. \$ geschätzt.<sup>4-7</sup>

Um diesen Schaden zu reduzieren, setzen die Reeder aktuell erfolgreich biozidhaltige Beschichtungen ein. Diese Beschichtungsklasse dominiert seit Jahrzehnten den Antifouling-Markt für die Schifffahrt.<sup>8</sup> Lacktechnisch werden dazu

vorwiegend schwermetallhaltige Verbindungen in die Lackmatrix beigemischt, die nach und nach aus der Lackoberfläche ausgestoßen werden und die ansiedelnden Organismen abtöten. Diese Schwermetalle gelangen in die Nahrungskette der nativen Flora und Fauna und schädigen diese in erheblichem Maße.<sup>9</sup> Deshalb werden biozidhaltige Beschichtungen seitens der EU<sup>10</sup> immer strengerer Regularien unterzogen. Es ist hierbei nur eine Frage der Zeit, wann diese Beschichtungsklasse gänzlich verboten wird. Deshalb wird besonderer Fokus auf biorepulsive Beschichtungen, auch als Fouling Release – Beschichtungen bezeichnet, gelegt.<sup>11</sup> Dazu gehören u. a. die silikonbasierten Hydrogelbeschichtungen.<sup>12</sup> Ihr Wirkungsmechanismus beruht darauf eine flüssige Oberfläche zu suggerieren auf die de facto Organismen nicht haften können.<sup>13,14</sup> Diese weisen während der Fahrt des Schiffes eine hervorragende Wirksamkeit gegen den Bewuchs auf. Allerdings sinkt ihre Wirksamkeit bei langen Standzeiten des Schiffes und es findet früher oder später die Bildung eines Biofilms statt.<sup>15</sup> Aktuell geht der Trend dahin Schiffe vor der Ozeanüberquerung zu reinigen.<sup>16</sup> Allerdings weist diese Beschichtungsklasse einen entscheidenden Nachteil auf. Ist die Oberfläche nach einer langen Standzeit im Hafen mit einem Biofilm bewachsen, kann die Beschichtung aufgrund ihrer geringen mechanischen Stabilität den Reinigungsprozeduren nicht standhalten.<sup>15</sup> Allein die Bildung des Biofilms erhöht den Reibungswiderstand des Schiffs um 20 % und führt zu erhöhten Haltungskosten für den Reeder.<sup>17,18</sup> Des Weiteren sind aus lacktechnischer Perspektive übliche silikonbasierte Systeme schwierig zu applizieren, haften nicht auf vielen Untergründen und sind sehr kostspielig.

Ein innovatives Konzept besteht darin definierte Flüssigphasen, sogenannte quasi-flüssige Domänen, auf einer harten Lackoberfläche zu erzeugen.<sup>19–21</sup> Hierbei wird ein Eigenschaftsprofil adressiert bei der die quasi-flüssigen Phasen einen biorepulsiven Effekt aufweisen und die Polymermatrix gleichzeitig für die mechanische Stabilität verantwortlich ist. Da zur Herstellung dieser Beschichtung ein selbstorganisierender Entmischungs- bzw. Phasenseparationsprozess notwendig ist, stehen dafür prinzipiell zahlreiche reaktive Flüssigpolymere mit vergleichsweise niedrigen Dichten zur Auswahl. Die Entscheidung fiel in dieser Arbeit auf den Einsatz von reaktiven Silikonölen. Reaktive Silikonöle eignen sich

hierfür aufgrund mehrerer Faktoren. Besonders interessant sind diese allerdings unter Berücksichtigung der biologischen Gesichtspunkte. Laut der Studie von Baier<sup>22</sup> weisen Silikonoberflächen optimale biorepulsive Eigenschaften auf.<sup>19,23,24</sup> In der Abbildung 2 ist die Oberfläche eines mikrophasenseparierenden PDMS-basierten Epoxidharzsystems mittels einer 3D-Lasermikroskopaufnahme dargestellt.

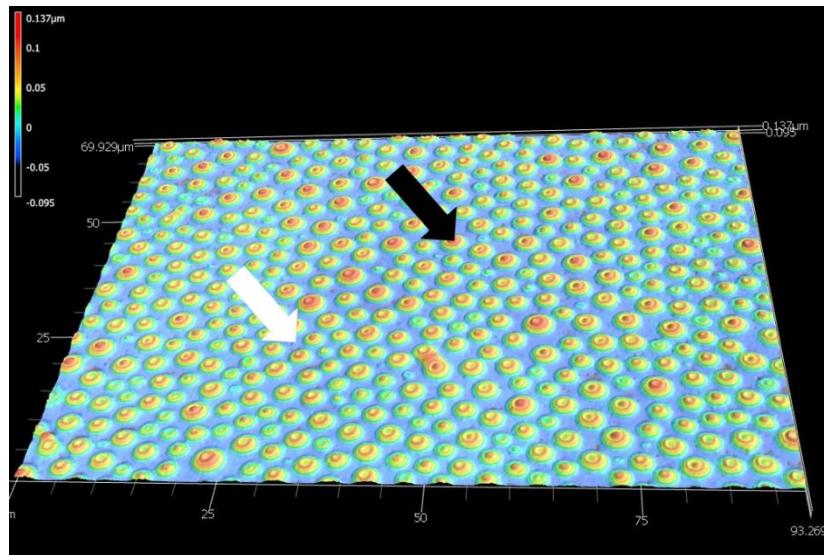


Abbildung 2: 3D-Lasermikroskopaufnahme zur Darstellung der Immobilisierung von quasi-flüssigen PDMS-Domänen auf der ausgehärteten Lackoberfläche (schwarze Markierung = quasi-flüssige Silikondomäne; weiße Markierung = Lackmatrixoberfläche).

In dieser Dissertation wird eine Toolbox an speziellen lacktechnischen und Lackrezepturparametern vorgestellt mit denen die Größe, der Abstand und die Form (konvex, konkav) der integrierten Silikondomänen auf der harten Polymermatrix steuerbar sind. Darüber hinaus wird auf Grundlage dieser erschlossenen Schlüsselparameter ein allgemeingültiger zeitaufgelöster Bildungsmechanismus von mikrophasenseparierenden PDMS-basierten Beschichtungen formuliert. Mit diesem Verständnis können einschließlich der Antifouling-Wirkung unterschiedliche Eigenschaftsprofile realisiert werden. Damit wäre es in Zukunft möglich weitere attraktive Anwendungsfelder mit entsprechenden Oberflächenstrukturierungen zu bedienen. Dazu gehört neben der Antifouling- und Anti-Eis-Anwendung (s. Kapitel 8.2) der Einsatz als Easy-to-Clean Lack.

## 2 Theoretische Grundlagen

In dem folgenden Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen herausgearbeitet. Es werden zunächst die notwendigen Kenntnisse über den Prozess des Biofouling und die Schlüsselemente zur Haftung von Organismen anhand von Modelorganismen in der maritimen Technik erläutert. Darauf aufbauend werden in Kapitel 2.3 die Antifouling-Strategien nach dem Stand der Technik vorgestellt. In Kapitel 2.5 wird das neuartige umweltfreundliche Beschichtungskonzept zur Verhinderung des Bewuchses beschrieben. Anschließend erfolgt der theoretische Hintergrund zum Verständnis des Phasen separationsmechanismus, worauf das neuartige Beschichtungskonzept beruht.

### 2.1 Ein uraltes Problem – Biofouling in der Schifffahrt

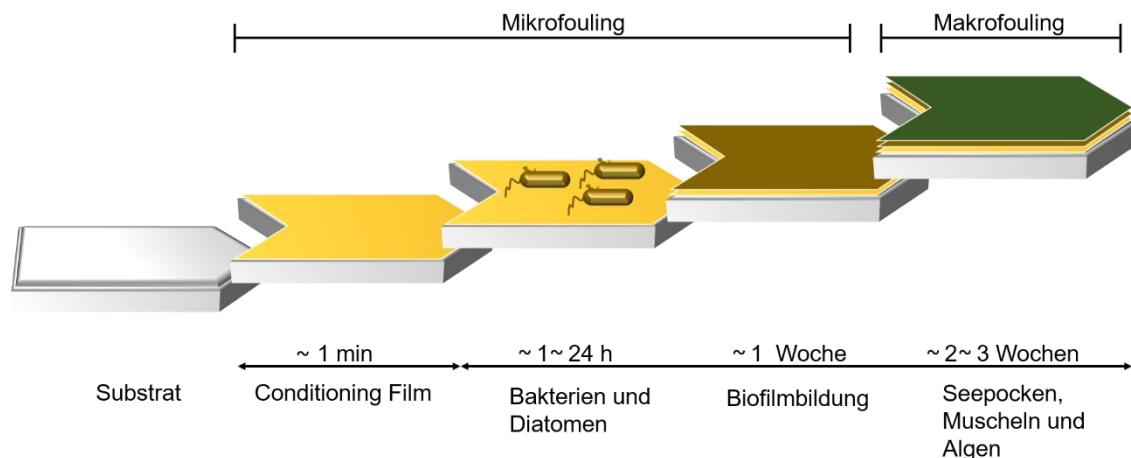
Die maritimen Gewässer bieten Lebensraum für eine Vielzahl von unterschiedlichen Lebensformen. Die im Meerwasser vorkommenden Kleinstlebewesen und natürlichen Polymere sind in der Lage durch vielfältige und komplexe Mechanismen mit Oberflächen zwischenmolekulare Wechselwirkungen einzugehen. Die Kleinstleben werden je nach Größenordnung in Mikro- bzw. Makroorganismen unterteilt.<sup>25,26</sup>

Die Konsequenz bei der Exposition eines unbehandelten natürlichen oder künstlichen Materials ist die Akkumulation von Proteinen, Bakterien sowie deren Nebenprodukten extrazelluläre polymeren Substanzen (EPS) und Mikroalgen etc. nach kurzer Zeit auf dessen Oberfläche.<sup>27,28</sup> Dieses gerade in der maritimen Technik unerwünschte Phänomen wird „Biofouling“ genannt.<sup>29</sup> In der Abbildung 3 ist beispielhaft eine Fotografie des Biofouling in der Schifffahrt dargestellt.



**Abbildung 3:** Darstellung des biologischen Bewuchses auf einem Schiff übernommen mit Erlaubnis von B. Daehne et al., Basaltfaserflock – Beflockungstechnologie für Maritime Baukörper Prüfung von Wirkung und Anwendungsmöglichkeiten von Basaltfasern, Statustagung maritime Technologien, 2019.<sup>30</sup>

Die auf Oberflächen entstehende schwere biologische Masse kann ein Gewicht von bis zu  $33 \frac{kg}{m^2}$  aufweisen und auf eine Schichtdicke von mehreren Zentimeter heranwachsen.<sup>31</sup> Die Stadien der Kolonisierung durch den biologischen Bewuchs auf einer Modelloberfläche sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abbildung 4:** Stadien der biologischen Akkumulation auf einer Oberfläche in Anlehnung an D. Haras, Mater. Tech. 2005, 93.<sup>32</sup>

In der Regel läuft das Biofouling laut Literatur nach dieser oben gezeigten charakteristischen Abfolge ab.<sup>18,25,33–35</sup> Allerdings kann die Bildung des makroskopischen Bewuchses durch Mikroalgen und Larven z.B. der Cyprislarve auch ohne die Vorstadien (Conditioning- und Biofilm) stattfinden.<sup>36,37</sup>

Bereits nach wenigen Sekunden bildet sich ein Conditioning Film aus gelösten organischen Partikeln wie auch Polymeren z.B. Proteine.<sup>38</sup> Auf diesem Conditioning Film findet nach und nach die Bildung einer mikrobiellen festgesetzten Gemeinschaft durch Mikrofouler statt.<sup>39</sup> Dabei sind die Bestandteile des Habitats in einer Matrix aus extrazellulären polymeren Substanzen eingebettet, die die Organismen bzw. Bakterien selbst produzieren.<sup>40</sup> Die EPS wird von den anhaftenden Bakterien produziert und unterstützt damit den Erhalt der Kolonie.<sup>41–43</sup> Die Biofilmbildung kann bis zu einigen Tagen dauern. Nach einigen Wochen befallen die Makrofouler bzw. deren Larven die Oberfläche.<sup>18,28,34,44–46</sup>,

Das hohe Gewicht der biologischen Masse bei gleichzeitiger hoher Schichtdicke führt gerade in der Schifffahrt sowohl wirtschaftlich als auch technisch zu großen Problemen. Die veränderte Rauigkeit und die Erhöhung des hydrodynamischen Volumens durch diese Spezies verursachen erhöhte Treibstoffkosten, längere Fahrtzeiten und Schwierigkeiten bei der Manövriertfähigkeit des Schiffes.<sup>47–49</sup>

Um Oberflächen vor dem biologischen Bewuchs zu schützen, werden diese mit Beschichtungen überzogen. In den letzten Jahren wurde die Effektivität der Antifouling-Beschichtungen verbessert. Umweltfreundliche Lackierungen sind aktuell im Fokus der Forschung.<sup>50,51</sup>

Die Evaluierung des Biofouling auf potentiellen Beschichtungen aus der Forschung wird einerseits in Laborexperimenten unter standardisierten Bedingungen mit Einzelspezieskulturen durchgeführt. Andererseits gelten gerade für die Bewertung der Beschichtungen für den Einsatz in der professionellen Schifffahrt die Feldtests unter realen Bedingungen als „Ultima Ratio“.<sup>52,53</sup> Die verschiedenen Antifouling-Tests werden in dem Kapitel 4.4.3 detaillierter beschrieben.

## 2.2 Bioadhäsion vs. Oberflächenhydratation: Der Schlüssel zum Verständnis von Bioadhäsion und die Entwicklung von Antifouling-Lacken?

Beim Lackieren bzw. Kleben müssen Oberflächen frei von Schmutz und Feuchtigkeit sein. Allerdings stellt in der Natur bzw. in der maritimen Technik die Feuchtigkeit eine Voraussetzung für die Akkumulation von biologischen Konsortien auf festen Substraten dar.<sup>54</sup> Welche Rolle dabei die Wassermoleküle an der Grenzfläche zum Substrat bei der Bioadhäsion spielen, bildet die Grundlage für die Entwicklung passender Antifouling-Strategien.

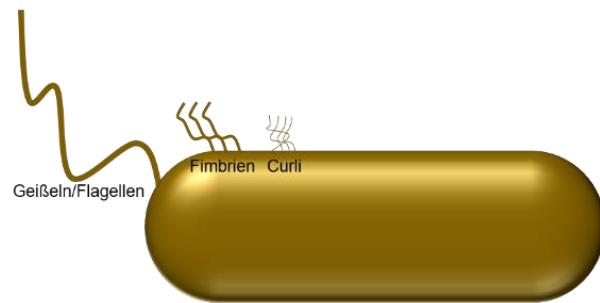
Experimente von Grosso et al., die mit Miesmuscheln durchgeführt wurden, zeigen, dass Gele auf PEG- und zwitterionischer Basis eine stark hydratisierte Oberfläche im Vergleich zu den Referenzproben wie z.B. PMMA, Polystyrol und Quarzglas etc. aufweisen. Dies wurde analytisch mit der Summenfrequenzspektroskopie überprüft. Die Wissenschaftler stellten dabei folgende Tendenz fest. Der Grad an Hydratisierung der Oberfläche korreliert mit ihrer Antifouling-Wirkung. Auch nach der Fixierung der Miesmuscheln auf den Probekörpern mit Gummibändern hafteten diese nicht an den stark hydratisierten Oberflächen. Anders sieht es allerdings aus, wenn die festgehaltenen Miesmuscheln durch externe Einflüsse gezwungen wurden das Adhäsiv auszustoßen. Das Wasser wurde dabei nicht verdrängt, sondern verbesserte die Haftung zwischen Untergrund und Organismus.<sup>55</sup>

Im Gegensatz zu den „künstlichen“ Systemen wie z.B. den kolloidalen Systemen ist die Adhäsion für Mikro- und Makroorganismen lebensnotwendig. Das sessile Leben in Kolonien bietet den Organismen Schutz sowie Nahrung und erhöht die Überlebenschancen im Vergleich zur planktonischen Lebensweise. Darüber hinaus sind die lebenden Organismen in der Lage miteinander zu kommunizieren und auf Umwelteinflüsse zu reagieren.<sup>56</sup>

Um passende Beschichtungen zur Bekämpfung des Biofouling zu entwickeln, werden in diesem Kapitel die entscheidenden Haftungsmechanismen von zwei Modellorganismen (Bakterien, Seepocke) näher betrachtet. Besonderer Fokus gilt dabei der Seepocke, die zum Nachweis der Effektivität einer neuen Antifouling-Beschichtung eingesetzt wird. Die entscheidenden Haftungsmechanismen werden aber von der juvenilen Cyprislarve getragen.

Deshalb ist die juvenile Cyprislarve die entscheidende Spezies im Lebenszyklus der adulten Seepocke, um sich auf einer Oberfläche festzusetzen und ihr Überleben sichert.<sup>57,58</sup>

Die Bakterienadhäsion ist ein sehr komplexer Prozess, der von diversen Einflussfaktoren wie u.a. der Hydrophobizität, Oberflächenladung und Oberflächenenergie beeinflusst wird. Zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen legen den Fokus auf grammegative Bakterien, da diese in der Regel auf der Oberfläche eine negative Gesamtladung aufweisen. Somit ist deren Adhäsion im Vergleich zu den grampositiven Bakterien mit den aus der Wissenschaft bereits vorhanden Erklärungsmodellen bzw. Theorien besser zu beschreiben.<sup>41,59-67</sup> In der Abbildung 5 ist exemplarisch der schematische Aufbau eines grammnegativen Bakteriums dargestellt.

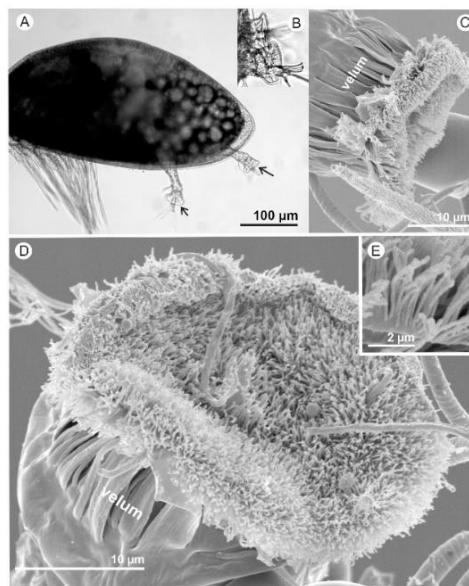


**Abbildung 5: Schematische Darstellung eines gramnegativen Bakteriums mit den auf der Hülle sitzenden extrazellulären Organellen in Anlehnung an Tuscon et al., Soft Matter, 9, 2013.<sup>43</sup>**

Die Bakterien weisen meist eine Größenordnung von 1 bis 3  $\mu\text{m}$ <sup>18</sup> auf. Sowohl die Hülle der Bakterien als auch die extrazellulären Organellen bestehen aus einer Vielfalt von Biomakromolekülen unter anderem Proteine, Polysaccharide und anderen Adhäsinen. Dadurch sind sie in der Lage unterschiedliche chemische und physikalische Wechselwirkungen mit Oberflächen einzugehen. Zudem können die Bakterien mit den Geißeln in geringem Maße durch eine Aktive Formänderung der Proteine eine physiologische Aktivität in Gang setzen. Jedoch ist der Transport an eine Oberfläche durch Konvektion und Diffusion bestimmt.<sup>43,59,68,69</sup>

Die Cyprislarven weisen hingegen eine Größenordnung von 500  $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  auf. Die Cyprislarve besitzt als Haftungsapparat zwei Antenullen, die am Ende

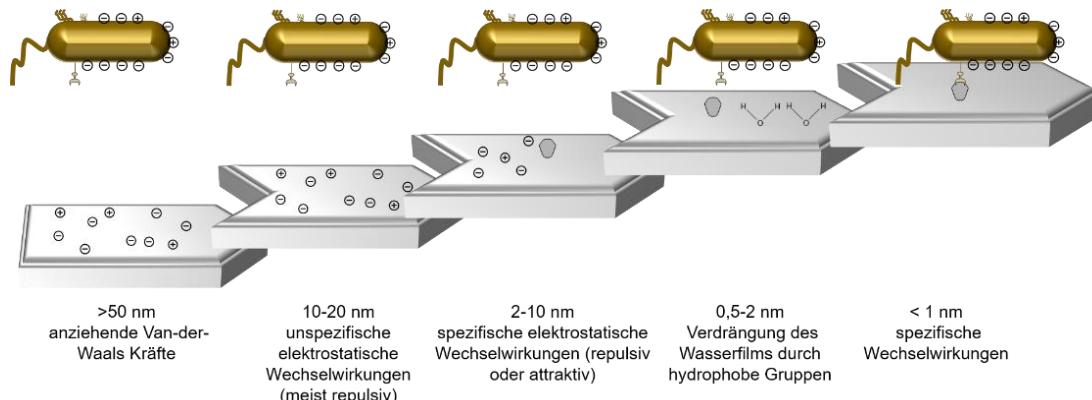
eine Adhesiondisk aufweisen (s. Abbildung 6). Sie bewegen sich aktiv mit ihren Fortbewegungsorganen entlang und um eine Oberfläche.<sup>70,71</sup>



**Abbildung 6: Aufnahmen einer Cyprislarve** a) Darstellung der Antenullen und Schwimmorganen  
 b)c)d) Darstellung der Adhesiondisk e) Draufsicht der Adhesiondisk, die aus villi haarähnlichen Organen bestehen. Graphik übernommen von Aldred et al. "Analysis of the Behaviours Mediating Barnacle Cyprid Reversible Adhesion"- doi:10.1371/journal.pone.0068085 (lizenziert über [CC BY 4.0](#)).<sup>72</sup>

Dabei erfüllen die Antenullen bzw. die Adhesiondisks zwei Funktionen. Primär dienen die Adhesiondisks als Sensoren mit denen sowohl die Oberflächenmorphologie als auch die physikochemischen Eigenschaften getestet werden. Darüber hinaus wird über die Antenullen das Klebesekret ausgeschieden, wenn eine Oberfläche als geeignet identifiziert wurde.<sup>73,74</sup>

Im Folgenden werden zunächst die Haftungsmechanismen von Bakterien betrachtet. Es ist hinreichend nachgewiesen, dass die Haftungsmechanismen der Organismen auf einen physikochemischen Prozess beruhen.<sup>75–77</sup> In der folgenden Abbildung werden schematisch die möglichen Wechselwirkungen zwischen Bakterium und Substrat in Abhängigkeit vom Abstand zueinander dargestellt.



**Abbildung 7: Wechselwirkungen zwischen dem Bakterium und eines in Wasser eingetauchten Modellsubstrats in Abhängigkeit vom Abstand zueinander. In Anlehnung an Martienssen, Habilitationsschrift, Universität Halle-Wittenberg, 2001 und Busscher et al., FEMS Microbiology Letters, 1987, 46.<sup>59,78</sup>**

Die Vorhersagen zur Adsorption von Bakterien, die auch als biologische Kolloide bezeichnet werden, kann mit den gängigen Theorien aus der Kolloidwissenschaft beschrieben werden. Dazu zählt die Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) Theorie und das thermodynamische Modell. Bei Abständen von 10-50 nm im „long range“ Bereich können die Wechselwirkungen zwischen den Bakterien und der Substratoberfläche passend mit der DLVO-Theorie beschrieben werden. Für die Beschreibung des Adhäsionsprozesses im „short range“ Bereich (< 10 nm) wird das thermodynamische Modell verwendet. Allerdings muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass trotz aller Theorien nicht alle Aspekte der Adhäsion von Bakterien miteinbezogen werden können. So sind Bakterien im Vergleich zu künstlichen kolloidalen Teilchen lebende Organismen mit einer komplexen chemischen und strukturellen Oberflächenzusammensetzung. Da ihre Adsorption eine Überlebensfrage ist, können diese durchaus auch auf Oberflächen haften, die demnach laut Vorhersagen nicht geeignet sind. Nichts desto trotz können mit dem thermodynamischen Modell gute Aussagen über das adsorptive Verhalten von Bakterien getroffen werden.<sup>41,56,59,79,80</sup>

Die entscheidende Hürde für die Organismen zur Adhäsion im „short range“ Bereich auf einer festen Oberfläche ist die Verdrängung des dünnen Wasserfilms, der sich an der Grenzfläche zur Oberfläche bildet (s. Abbildung 7).<sup>41,52</sup> Aus der Literatur<sup>55</sup> lässt sich, wie bereits oben beschrieben, folgende Tendenz feststellen. Je stärker eine Materialoberfläche hydratisiert ist,

desto besser ist die Wirksamkeit der Beschichtung gegen den biologischen Bewuchs. In der folgenden Abbildung ist die molekulare Anordnung von Wassermolekülen an der Grenzfläche zum Substrat in Abhängigkeit von der Hydratisierung schematisch dargestellt.

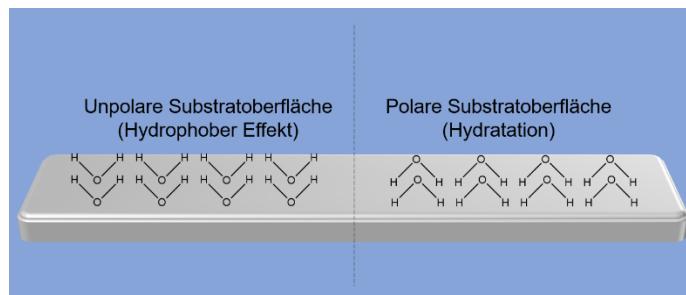


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Verhaltens von Wasser an der Grenzfläche zu unterschiedlich polaren Substraten (blau: Wasser).

Die Oberfläche bzw. die hydrophilen Struktureinheiten einer polaren Oberfläche (s. PEG- basierte Hydrogele) sind stark hydratisiert.<sup>81</sup> Dieser Zustand führt zu einer Minimierung der freien Energie des Systems und verhindert die Vertreibung der Wassermoleküle von der Oberfläche durch externe Stimuli, in diesem Falle durch die Haftmittel des Bakteriums. Im Gegensatz dazu fördern laut der Literatur hydrophobe bzw. weniger stark hydratisierte Substrate die Adhäsion der Bakterien. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen sind gestört und bildet sich an der Grenzfläche zum festen unpolaren Substrat eine strukturelle Veränderung der Wassermoleküle aus (s. Abbildung 8). Folglich wird die freie Energie des Systems erhöht und damit ist die Energiesenkung durch die Bildung einer hydrophoben Zone begünstigt. Zur Beseitigung des Wasserfilms dienen die hydrophoben Strukturelemente der Bakterien. Die Fimbrien der Bakterien weisen beispielweise einen hohen Anteil an hydrophoben Aminosäurestern<sup>82</sup> auf. Mit den hydrophoben Strukturelementen kann der Wasserfilm durchdrungen werden, was zu einer Interaktion mit der Substratoberfläche führt und gleichzeitig das Wasser verdrängt wird. Die Bildung der hydrophoben Zone und die Verdrängung des Wasserfilms an der Grenzfläche zum Substrat führen anschließend zu einem energetisch günstigeren Zustand. Allerdings gibt es in der Literatur Experimente bzw. Resultate, die zum Teil nicht mit der Vorhersage über das thermodynamische Modell übereinstimmen.<sup>41,59,83–86</sup>

Hierzu kann folgende Hypothese vorgeschlagen werden. Die Relevanz der Oberflächenhydratation ergibt sich nur unter der Bedingung, wenn die Beschichtung quellfähig ist, wie es z.B. bei PEG-basierten Gelen oder auch Polymerbrushes der Fall ist. Diese Beschichtungen weisen einen Flüssigcharakter bzw. wasserähnliche Eigenschaften auf. Und auf Flüssigkeiten können Organismen de facto nicht haften. Diese Hypothese kann mit Experimenten aus der Literatur untermauert werden. Laut Literatur<sup>87,88</sup> hat die Quellfähigkeit eines Gels einen direkten Einfluss auf die Adsorption von Bakterien und Proteine. Je höher geringer die Quellfähigkeit des Gels, desto höher ist die Affinität von Bakterien und Proteinen zur Adsorption auf der Oberfläche. Die Reduktion der Quellfähigkeit wurde dabei mit einer höheren Vernetzungsdichte erreicht.<sup>89</sup> Dies lässt den Schluss zu, dass ein hoher Quellungsgrad eher wasserähnliche Eigenschaften<sup>14</sup> aufweist als ein niedriger Quellungsgrad und somit eher einen Flüssigcharakter aufweist. Die Einführung von hydratisierfähigen polaren Gruppen auf vernetzten Beschichtungsoberflächen zur Steigerung der Antifouling-Wirksamkeit der Beschichtung reicht nicht aus, da derartige Beschichtungen nicht quellfähig sind. Nach der irreversiblen Haftung auf dem Substrat nutzen die Bakterien ihre Fähigkeit zur chemischen Kommunikation (Quorum Sensing) und koordinieren damit das Gruppenverhalten. Die Populationsdichte wird auf dem Substrat über Quorum Sensing gemessen. Ab einer bestimmten Schwellenkonzentration werden für den Aufbau der Matrix des Biofilms extrazelluläre Substanzen (EPS) abgesondert und damit die Mikrokolonie fest ans Substrat gebunden.<sup>56</sup>

Die Seepocke hat den stärksten in der Natur vorkommenden Kleber und wenn sie sich einmal angesiedelt hat, kann sie nur mit hohem Aufwand von der Oberfläche entfernt werden. Dies macht die Seepocke im wissenschaftlichen Kontext sehr attraktiv.<sup>90,91</sup> Die Entwicklung zur Seepocke kann in 3 Lebensstadien gegliedert werden (s. Abbildung 9). Der Anfangsstadium beginnt mit der Naupiliarve, die sich zur Cypris Larve entwickelt und schliesslich nach der Adhäsion auf der Oberfläche eine Metmorphose hin zu sessilen Seepocke stattfindet.<sup>92</sup>

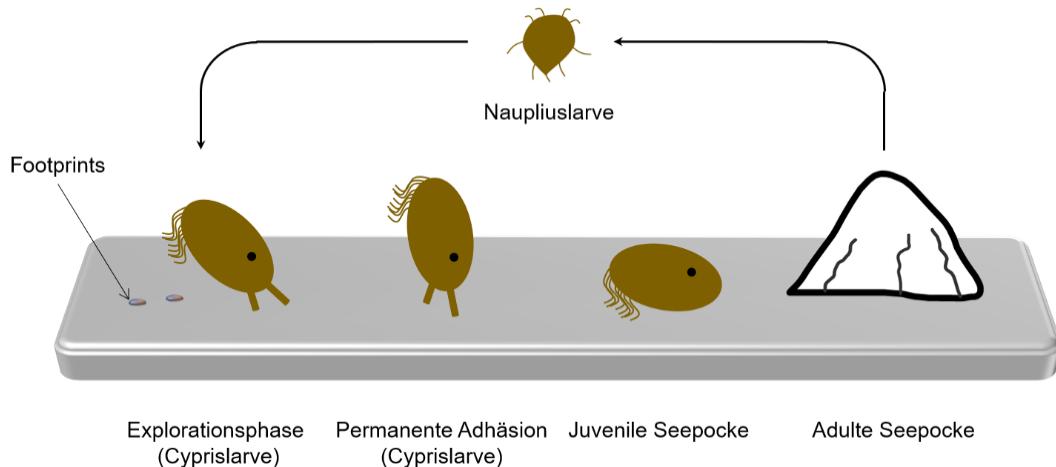


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Lebenszyklus der Seepocke in Anlehnung an Bauer, Mohamed und Aldred et alii.<sup>52,93,94</sup>

Nach der Metamorphose der Naupli Larve zur Cypris Larve beginnt die Exploration von geeigneten Oberflächen. Die Cypris Larve bleibt nur ein bestimmtes Zeitfenster, um eine geeignete Oberfläche zur Andockung und anschließenden Metamorphose zur sessilen Spezies zu finden. Die Cypris Larve ist nicht in der Lage Nahrung aufzunehmen. In der Explorationsphase tastet die Cyprislarve mit den Haftungsapparaten den Antenullen bzw. den Adhesionsdisks die Oberfläche ab. Dabei dienen die Antenullen als Sensoren, um die Oberflächenmorphologie und die physikochemischen Eigenschaften zu testen.<sup>73,74,94</sup> Zur temporären Haftung setzt die Cyprislarve ein Sekret ein, welches aus Proteinen besteht. Dabei hinterlassen die Cyprislarven charakteristische Fußspuren „footprints“ auf der Oberfläche (s. Abbildung 9). Forscher konnten dabei die Zusammensetzung des Plaques analysieren. Der Plaque besteht unter anderem aus einem settlement-inducing Protein Complex (SIPC). Dem SIPC werden dabei zwei wichtige Rollen zugesprochen. Einerseits dient es als Haftmittel und andererseits wird es als Pheromon eingesetzt. Sobald die Nachzügler das Pheromon aufspüren, siedeln sich diese in der Nachbarschaft an. Zur permanenten Adhäsion setzt die Cyprislarve ein zwei phasiges Klebstoffsysteem zur permanenten Adhäsion ein. Dabei wird zunächst mit Lipiden das Wasser von der Oberfläche verdrängt und eine trockene Umgebung geschaffen. Danach führt der Ausstoß von Phosphor Proteinen zur Vernetzung und dementsprechend zur permanenten Adhäsion. Im letzten Stadium findet die Metamorphose zur adulten Seepocke statt, die mit einem

silikatbasierten Klebstoff permanent auf der Oberfläche klebt. Die adulte Seepocke kann wiederum Naupliuslarven freisetzen und die Population kann weiter erhöht werden.<sup>91,94–98</sup>

## 2.3 Antifouling-Strategien: Stand der Technik

Grundsätzlich kann die Verhinderung von Bewuchs in der maritimen Technik in zwei Kategorien eingeteilt werden. Dazu zählen die unmodifizierten Oberflächen und die etablierte Methode bei der die Substratoberfläche mit einer Beschichtung maskiert wird. Bei den unmodifizierten Oberflächen wird der biologische Bewuchs nach gewissen Zeitabständen durch physikalische Reinigungsverfahren<sup>41</sup> (Bürsten, UV-Strahlen, thermische Reinigung etc.) gereinigt. Diese Herangehensweise ist allerdings viel zu kostenintensiv und aufwendig für die Schiffseigner, da der Bewuchs wie oben beschrieben je nach Gewässer eine Schichtstärke von mehreren Zentimetern aufweisen kann. Um Oberflächen vor Fouling zu schützen werden seither Beschichtungen<sup>51</sup> eingesetzt. Zu den momentan effektivsten und Beschichtungen zählen die biozidhaltigen Beschichtungen. Dabei werden die Biozide kontrolliert aus der Beschichtungsoberfläche freigesetzt und töten die Organismen ab.<sup>99,100</sup> Der entscheidende Nachteil dieser Beschichtungssysteme ist die zeitlich begrenzte Wirkung durch die Freisetzung des Biozids und die damit nachweislich einhergehende negative Auswirkung auf die Umwelt.<sup>101</sup> Aktuell dominieren diese Beschichtungssysteme zwar momentan noch den Antifouling-Markt<sup>102,103</sup>, werden aber aufgrund strenger Regularien seitens des Gesetzgebers nach und nach verboten.<sup>104</sup> Primär wird daher besonderer Fokus auf umweltfreundliche biorepulsive Beschichtungssysteme gelegt.<sup>105</sup> Dabei werden im Folgenden die Alternativen Lösungen vorgestellt. In der Abbildung 10 sind die Konzepte zur Verhinderung des Bewuchses schematisch dargestellt.

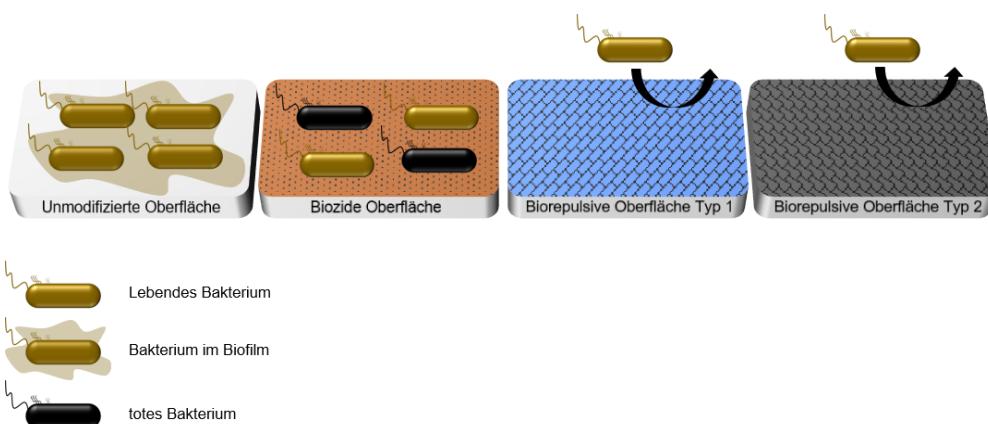


Abbildung 10: Antifouling-Strategien nach Stand der Technik in Anlehnung an N. Papukashvili, Dissertation, Universität Hamburg, 2009.<sup>41</sup>

Generell können die biorepulsiven Beschichtungssysteme in zwei Typen<sup>28</sup> kategorisiert werden. Beim Typ 1 liegt eine flüssige Grenzfläche auf der Oberfläche vor. Dies wird entweder durch die Immobilisierung einer Flüssigkeit<sup>106,107</sup> oder durch den kontinuierlichen Abbau von Lackbestandteilen z.B. der Polymermatrix, gebundenem Biozid etc. suggeriert. Letztere werden unter dem Namen controlled depletion polymers (CDP) und self polishing Copolymer (SPC) kommerziell vertrieben.<sup>108</sup> Die Immobilisierung einer Flüssigkeit in einer Beschichtung kann mit quellfähigen Beschichtungen (Gele) oder slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS) erhalten werden. Der große Nachteil dieser Beschichtungen ist der hohe Applikationsaufwand und die geringe mechanische Beständigkeit, bei der eine Reinigungsfähigkeit nicht gegeben ist.<sup>15,100,109</sup>

Im Gegensatz zu Typ 1 soll bei dem Typ 2 der Bewuchs durch eine nano- bzw. mikrostrukturierte Topographie der Beschichtungsoberfläche der Bewuchs verhindert werden. Grundlage dieser Wirkungsweise ist die „attachment- point theory“. Diese Theorie bestätigt die Vorhersage einer Korrelation zwischen der Größenordnung der Textur einer Oberfläche und der Größenordnung eines Organismus.<sup>52</sup>

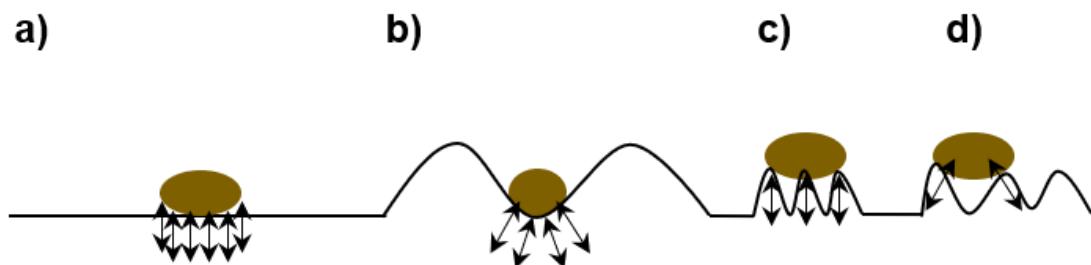


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Anzahl der Wechselwirkungsmöglichkeiten in Abhängigkeit von der Dimension der Oberflächenmorphologie in Anlehnung an Scardino et al., Biofouling, 2006 und Bauer, Dissertation, Universität Heidelberg, 2014. <sup>52 110</sup>

Nach wissenschaftlichen Studien wurde folgender Trend festgestellt. Eine glatte Oberfläche bietet durch ihre größere Kontaktfläche die meisten Interaktionsmöglichkeiten mit dem Organismus. Für eine optimale Antihaftwirkung sollte die Textur der Oberflächenstruktur gleich der Dimension des Organismus sein. Nur dann wird die Anzahl der Kontaktfläche auf das

Minimum reduziert (s. Abbildung 11). Allerdings gilt diese Faustregel nur für z.B. Bakterien, Kieselalgen und Diatomen etc.<sup>52,110–113</sup>

Aldred et al.<sup>114</sup> haben in Experimenten den Zusammenhang zwischen der Textur der Oberfläche und des Befalls durch Cyprislarven evaluiert. Für Organismen mit Haftungsapparaten wie bei der Cyprislarve, die eine Größenordnung von 500 µm x 200 µm<sup>72</sup> aufweist, sind Texturen von 64 µm, 256 µm und 128 µm am besten geeignet. Zwar bieten diese Texturmaße eine große Kontaktfläche für die Antenullen der Cyprislarve, jedoch scheinen diese Größenordnungen die Metamorphose zur adulten Seepocke entscheidend zu stören.<sup>114</sup>

Der große Nachteil der nano- bzw. mikrostrukturierten Oberflächen ist die Spezifität ihrer biorepulsiven Wirkung. Der Foul-Release-Effekt kann je nach Größenordnung der Strukturierung nur für eine bestimmte Größenordnung der Organismen beobachtet werden. Daher schneiden in den Feldtests diese Beschichtungen aufgrund der hohen Vielfalt der Organismen im Meer unzufrieden ab. Ein Beispiel hierfür wäre die Strukturierung von Beschichtungsoberflächen nach dem Vorbild der Haifischhaut.<sup>100</sup> Der Einsatz der strukturierten Oberflächen ist technisch noch nicht ausgereift und wird kontinuierlich weiterentwickelt, um in der maritimen Technik eingesetzt werden zu können.<sup>115</sup>

## 2.4 Bedeutung der Reinigungsfähigkeit von Antifouling-Beschichtungen für die Schifffahrt

Schiffe gehören aktuell immer noch zu den umweltfreundlichsten und energieeffizientesten Verkehrsträgern. Daher ist ihr Einsatz im Transportwesen unverzichtbar. Das bedingt aber auch ein stetig wachsendes Verkehrsaufkommen in den nationalen und internationalen Gewässern sowie der heimischen Häfen. Damit nehmen aber auch gleichzeitig die Vorschriften zu mit denen die Schiffseigentümer konfrontiert sind. So wird unter anderem an einigen internationalen Häfen aufgrund der Artenverschleppung das Einlaufen des Schiffes nur gewährt, wenn dieses völlig frei von jeglichem Bewuchs ist. Dies ist aber aufgrund der variablen Operationsprofile der Schiffe nicht möglich. Durch das ständige Wechseln der Fahrtgebiete entsteht durch den unterschiedlichen Bewuchsdruck in den jeweiligen Gewässern, auch mit der Applikation der effektivsten Antifouling-Beschichtungen, Bewuchs auf der Oberfläche. Ein weiterer entscheidender Faktor für die Bildung des Bewuchses auf der Schiffsoberfläche sind die aufgrund des erhöhten Verkehrsaufkommens lange Liegezeiten von mehr als 30 Tagen in den Häfen z. B. von Westafrika. Spätestens hier wird die Wirksamkeit der kommerziellen Beschichtungssysteme beeinträchtigt. An dieser Stelle gewinnt die Reinigungsfähigkeit dieser Beschichtungen an erhöhter Aufmerksamkeit. Sowohl aus wirtschaftlicher Perspektive des Schiffseigentümers als auch aus Umweltaspekten seitens der ortsansässigen gesetzlichen Behörden ist eine Reinigung der Beschichtung als vorteilhaft zu sehen. So konnte in den Forschungsarbeiten von Demirel et al.<sup>17</sup> gezeigt werden, dass selbst die Bildung eines Biofilmes zu erhöhten Treibstoffkosten und Emissionen führt. Jedoch ist die Reinigung der aktuellen kommerziellen Antifouling-Beschichtungen zurzeit aus Umweltaspekten kritisch zu sehen. In der Praxis werden während der Reinigung die Beschichtungen je nach Typ ganz abgetragen oder die Oberfläche beschädigt. Letzteres ist bei den biozidhaltigen Beschichtungen der Fall. Durch die Beschädigung der Oberfläche werden schlagartig toxische Biozide in die Meeresumwelt freigesetzt. Das Vorgehen in der Praxis ist zwar kritisch zu betrachten. Allerdings fehlt es an zufriedenstellenden Alternativen und es wird daher aktuell nach schonenderen Reinigungsverfahren geforscht.<sup>116-119</sup>

Um die Reinigungsfähigkeit der in dieser Arbeit entwickelten Beschichtung zu testen, wurde die Beständigkeit dieser Lackierungen gegen Druckwasserstrahl geprüft. Die Reinigung erfolgte anlehnend an die internationale Norm DIN ISO 16925:2014 mit einem handelsüblichen Hochdruckreiniger der Firma Kärcher.

## 2.5 Alternative Antifouling-Strategie: Immobilisierung von quasi-flüssigen Domänen auf einer harten Polymermatrix

Angesichts der grundlegenden Nachteile der aktuellen biorepulsiven Beschichtungen (s. Kapitel 2.3) werden neue umweltfreundliche Konzepte für Antifouling-Beschichtungen erforscht. Webster et al.<sup>21,23</sup> und Ressel et al.<sup>19,20</sup> konnten in ihren Forschungsarbeiten das hohe Potential von mikrophasenseparierenden Beschichtungen für Antifouling-Anwendungen zeigen.

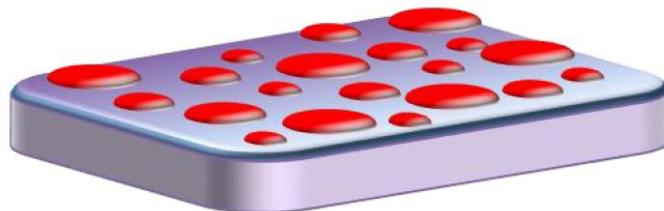


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer mikrophasenseparierenden Beschichtung  
(rot = Domäne, violett = harte Polymermatrix).

Dabei werden durch Mikrophasenseparationseffekte quasi-flüssige Mikrodomänen auf der Oberfläche einer harten Polymermatrix immobilisiert. Als Separationskomponente eignen sich hierfür reaktive PDMS Öle am besten (s. Abbildung 13).<sup>20</sup>

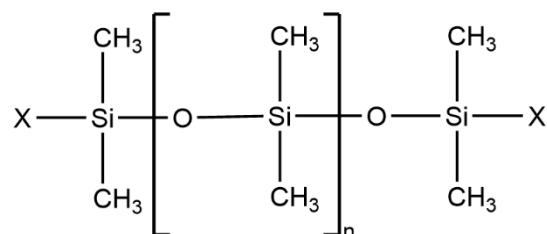


Abbildung 13: Exemplarische Darstellung der Polymerstruktur eines reaktiven PDMS-Öls.

Aufgrund ihrer niedrigen Dichte und Oberflächenspannung im Vergleich zur Polymermatrix z.B. Epoxidharz haben diese die Tendenz an die Grenzfläche zur Luft zu migrieren. Durch die reaktiven Gruppen werden die Silikonketten chemisch an die Oberfläche gebunden. Polydimethylsiloxane zeichnen sich durch niedrige Glasübergangstemperaturen aus und bilden damit „quasi-flüssige“ Phasen auf der harten Polymermatrix.<sup>20</sup> Dieses Konzept zielt auf eine Kombination von einer mikrostrukturierten „quasi-flüssigen“ Oberfläche und einer reinigungsfähigen biorepulsiven Antifouling-Beschichtung. Ziel der dieses

Beschichtungstyps ist die Zusammenführung der Wirkungsweisen der biorepulsiven Oberflächen des Typ 1 und Typ 2. Durch die Textur der quasi-flüssigen Oberfläche soll einerseits die Signalübertragung (Quorom Sensing) über chemische Botenstoffe zwischen den Organismen räumlich unterbunden werden. Andererseits soll durch die quasi-flüssige Oberflächenstrukturierung den Makroorganismen das Haften auf der harten Polymeren Matrix erschwert werden. In der Abbildung 14 ist schematisch die Wirkungsweise der PDMS basierten mikrophasenseparierenden Oberfläche dargestellt.

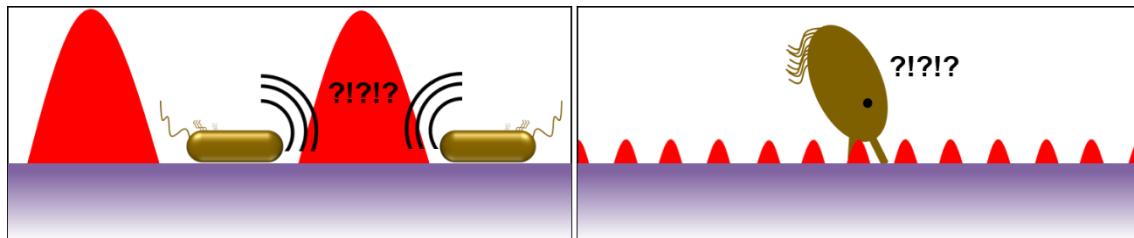


Abbildung 14: Beispielhafte Darstellung des postulierten Wirkungsmechanismus einer mikrophasenseparierenden PDMS-Beschichtung links: Signalunterbrechung der chemischen Kommunikation zwischen Bakterien, rechts: mikrostrukturierte quasi-flüssige Silikonoberfläche bietet keinen optimalen Untergrund für Cyprislarven.

Bevor über die phänomenologischen Hintergründe des Mikrophasenseparationsprozess eingegangen wird, wird die Herstellung einer derartigen Beschichtung erläutert. In vorherigen Arbeiten<sup>120</sup> konnte eine Basisrezeptur für den Einsatz als Antifouling-Lack entwickelt werden. Die Hauptbestandteile eines mikrophasenseparierenden Beschichtungssystems sind ein bestehendes Lacksystem z.B. auf Polyurethan, Polyamidimid oder Epoxidharzbasis und ein reaktives PDMS-Öl als Modifizierungskomponente. Je nach Anwendungsfeld besteht ein unterschiedliches Anforderungsprofil. Da die Beschichtung anlehnend an die vorherigen Arbeiten in der Schifffahrt eingesetzt werden sollte, wurde eine Epoxidharzbeschichtung aus einer konventionellen Beispielrezeptur (Beckopox EP 128) ausgewählt. In Abbildung 15 ist exemplarisch die Polymerstruktur der gängigen Epoxidharze dargestellt.

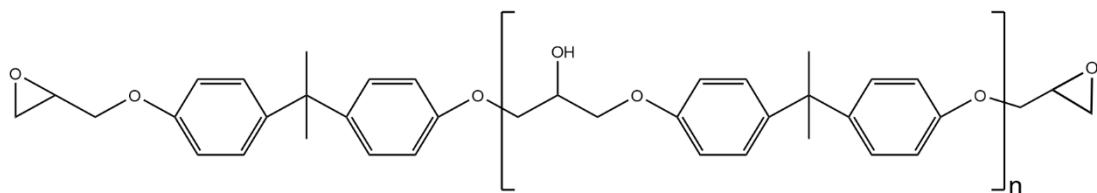


Abbildung 15: Polymerstruktur des Bisphenol A-basierten Epoxidharzes.

Nach der Modifizierung des Bindemittels (Epoxidharz) auf Grundlage einer ausgearbeiteten Vorschrift mit einem des Bis(3-aminopropyl) terminierten PDMS ( $M_w = 5000$  g/mol) wird der Vernetzer (Beckopox EH 637) hinzugegeben. Nach einer Wartezeit (auch als Vorvernetzungszeit bezeichnet) von z. B. 10, 20 oder 30 Min. wird der Lack auf dem entsprechenden Lack appliziert.<sup>120</sup> In der folgenden Abbildung ist exemplarisch eine REM-Aufnahme von der Oberfläche einer mikrophasenseparierenden Epoxidharz-PDMS-Beschichtung dargestellt.

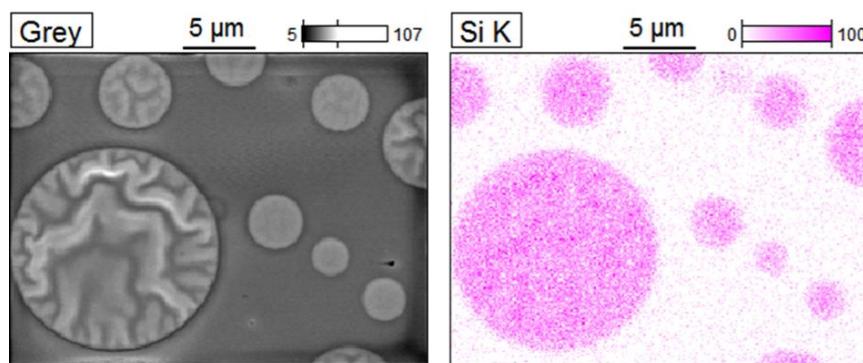


Abbildung 16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mit EDX Mapping zur Darstellung der Morphologie einer mikrophasenseparierenden Epoxidharz-PDMS-Beschichtung.

Die kontrollierte und reproduzierbare Herstellung einer derartigen Beschichtung stellt die Wissenschaft vor eine große Herausforderung. In der Literatur wurden schon Untersuchungen zur Identifizierung der Schlüsselparameter durchgeführt. Laut der Literatur ist die Morphologie der Oberflächen von folgenden Parametern abhängig:<sup>20,121–123</sup>

- Molmasse des reaktiven Polydimethylsiloxans
- Polymerstruktur des PDMS
- Anteil des PDMS
- Polarität des Lösungsmittels
- Vorvernetzungszeit bzw. Viskosität  $\eta$  des aushärtenden Systems vor der Applikation

Im Grunde ist diese Beschichtungstechnologie noch nicht ausgereift und damit noch nicht praxistauglich. Gerade die kontrollierte und flächendeckende, homogene Ausbildung dieser Oberflächenstrukturen stellt in der Praxis eine große Herausforderung dar. Zudem konnte noch kein Bildungsmechanismus vorgestellt werden, durch dessen Hilfe es möglich wäre, homogen strukturierte mikrophasenseparierende Beschichtungen herzustellen.

## 2.6 Ausbildung von Oberflächenstrukturen bei Polymermischungen im festen Zustand als Folge von Entmischungsvorgängen

Ein heterogenes Gemisch aus zwei unterschiedlichen Polymeren in einem gemeinsamen Lösungsmittel ist in der Regel trüb und es findet nach einer bestimmten Zeitspanne eine makroskopische Phasentrennung statt. Diese „Lösungen“ werden auch als Emulsionen bezeichnet. Nach einer weiteren Verdünnung unterhalb einer bestimmten Grenzkonzentration ( $c_{Gr}$ ) wird die Lösung klar und die Polymere sind miteinander mischbar. Die Entmischungsvorgänge in einem Gemisch aus ausschließlich zwei nicht miteinander verträglichen Polymeren sind die gleichen wie in einer Emulsion. Bei Polymergemischen, auch als Polymerblends bezeichnet, ist die Gesamtkonzentration ( $c_{Gs}$ ) grundsätzlich oberhalb der Grenzkonzentration ( $c_{Gr}$ ). Somit sind die Polymere nicht miteinander mischbar. Zusätzlich besteht ein wesentlicher Unterschied darin, dass Blendsysteme im festen Zustand Oberflächenstrukturen im Mikrometerraum aufweisen.<sup>124</sup>

Hierzu wird ein zweiphasiges Polymerblend aus zwei nicht mischbaren Polymeren im festen Zustand betrachtet. Auf der Oberfläche dieser Blendsysteme bilden sich sphärische Oberflächenstrukturierungen (Domänenstrukturen) im Mikrometerbereich aus.<sup>125–127</sup> Die Bildung von zwei vollständig getrennten Phasen wird aufgrund der hohen Viskosität des Gesamtsystems verhindert, da die gebildeten sphärischen Phasen sowohl vor als auch nach dem Aushärtungsprozesses nicht zusammenfließen können.<sup>124</sup> In der Abbildung 17 ist die Morphologie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung<sup>125,128</sup> ( $\phi_i$ ) des zweiphasigen Blendsystems dargestellt.

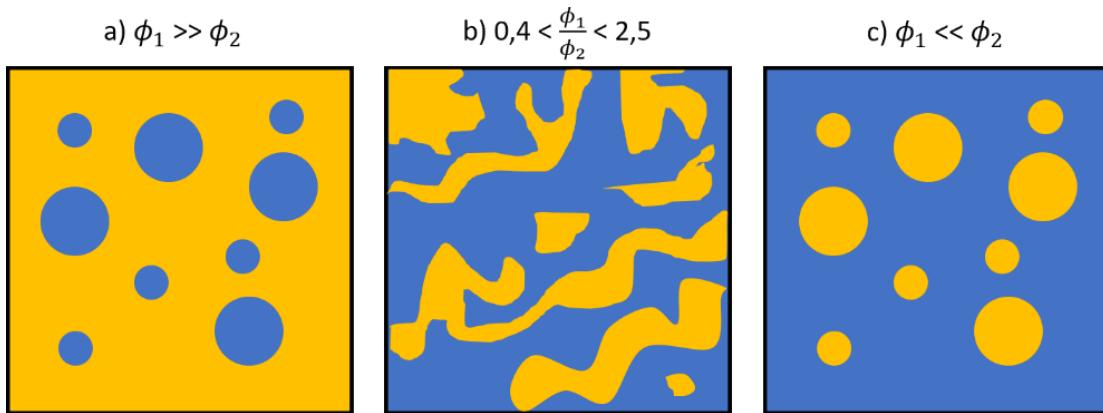


Abbildung 17: Ausbildung unterschiedlicher Morphologien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung eines zweiphasigen festen Polymerblends in Anlehnung an Sabu et al. und Stenert.<sup>125,128</sup>

Wie aus der Abbildung ersichtlich, führt ein niedriger Anteil der zweiten Blendkomponente ( $\phi_2$ ) zu sphärischen Morphologieausbildungen. Diese Kugelstrukturen werden sowohl auf der ausgehärteten Hauptkomponente ( $\phi_1$ ) als auch in der Bulkphase der Hauptkomponente gebildet. Um das geforderte Eigenschaftsprofil des Blendsystems positiv zu beeinflussen, werden zusätzlich makromolekulare Phasenvermittler, auch als Emulgator oder Tensid bezeichnet, eingesetzt (s. Abbildung 18).<sup>128–130</sup>

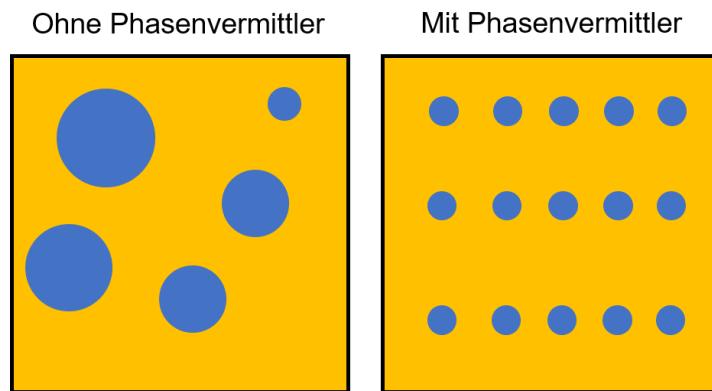


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Effekts von Blockcopolymeren als Phasenvermittler auf die Morphologie von Polymerblends in Anlehnung an Ajitha et alii.<sup>131</sup>

Diese bewirken eine feine Verteilung der zweiten Blendkomponente in der Blendmatrix und verbessern damit u. a. die mechanischen Eigenschaften des Polymerblends.<sup>128,130,132,133</sup> Die Effektivität der Kompatibilisierung hängt sehr stark von der Struktur der Phasenvermittler ab. Hierbei weisen nach Experimenten von Brown<sup>134</sup> und Fayt<sup>135</sup> Diblockcopolymere als Tenside die beste phasenvermittelnde Wirkung auf.<sup>128,133</sup>

Um die gebildeten PDMS-Phasen auf der Oberfläche der Epoxidharzbeschichtung besser zu kontrollieren und zu verstehen, wird der Aufrahmprozess in einer instabilen Emulsion als Modellsystem betrachtet. Die Entmischungsvorgänge von Emulsionen sind in der Literatur ausgiebig beschrieben und stehen, wie bereits oben erwähnt, in enger Analogie zu den Vorgängen in Polymermischungen. Daher wird im Folgenden der phänomenologische Hintergrund einer Makroemulsion beschrieben, um ein besseres Verständnis über die entscheidenden Separationseffekte von PDMS-Phasen in einer konventionellen 2K-Epoxidharzbeschichtung zu gewinnen.

## **2.7 Entmischungsvorgänge in Emulsionen als Modellsystem für die Entwicklung der mikrophasenseparierenden Beschichtung**

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen von Emulsionen bzw. Makroemulsionen vorgestellt, die die Basis zum Verständnis des Phasen separationsmechanismus von reaktiven PDMS-Ölen in einer 2K-Epoxidharz Matrix bilden.

Emulsionen sind Heterophasensysteme bestehend aus mindestens zwei oder mehreren fluiden Phasen, die in der Regel nahezu inkompatibel sind. Dabei ist eine flüssige Komponente in Form eines Tropfens (disperse Phase), in einem Dispersionsmittel, auch kontinuierliche Phase genannt, fein verteilt. Eine weitverbreitete Emulsion ist die Öl in Wasser (O/W) Emulsion bei der die ölige Phase in der kontinuierlichen wässrigen Phasen dispergiert wird. Neben den O/W-Emulsionen werden noch die W/O- und W/O/W-Emulsionen aufgezählt, die in der Abbildung 19 dargestellt sind.<sup>136-139</sup>

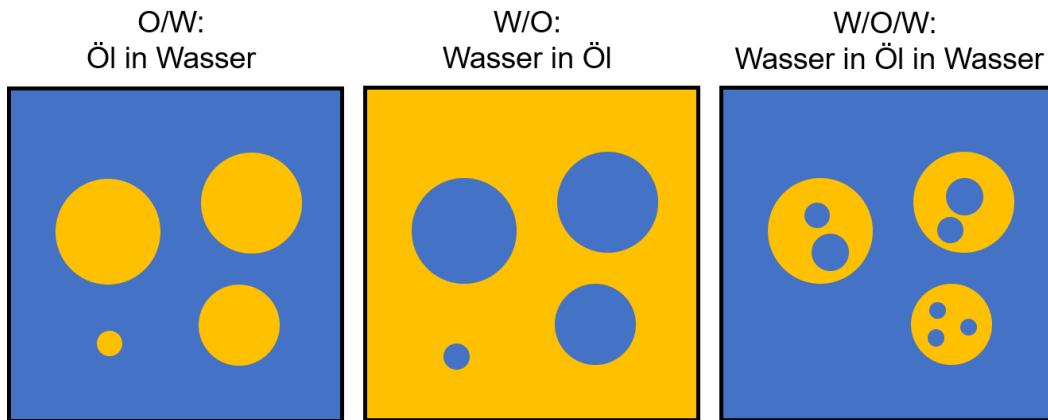


Abbildung 19: Schematische Darstellung der verschiedenen Emulsionstypen in Anlehnung an Schneider 2011 und Dörfler 2002.<sup>137,140</sup>

Durch einen hohen mechanischen Eintrag kann die disperse Phase fein in der kontinuierlichen Phase dispergiert werden.<sup>137</sup> In der Regel werden in der Lackbranche Emulsionen mit Dispergier-/Dissolverschrieben erzeugt.<sup>141</sup> Die Tröpfchendurchmesser liegen im Bereich von 0,1 µm bis 0,1 mm.<sup>142</sup> Diese Art von Emulsionen werden den grobdispersen Systemen zugeordnet und werden als Makroemulsionen bezeichnet. Die Klassifizierung von dispersen Systemen erfolgt nach dem mittleren Teilchendurchmesser  $\bar{\varnothing}$  der Dispersionsphase (s. Tabelle 1).<sup>136,143</sup>

Tabelle 1: Bezeichnung von dispersen Systemen in Abhängigkeit des mittleren Teilchendurchmessers  $\bar{\varnothing}$  der Dispersionsphase.<sup>143</sup>

Bezeichnung	Mittlerer Teilchendurchmesser $\bar{\varnothing}$
Grobdisperses System	$\bar{\varnothing} > 10^{-4}$ cm
Kolloide	$10^{-7}$ cm < $\bar{\varnothing} < 10^{-4}$ cm
Hochdisperse Systeme	$\bar{\varnothing} < 10^{-7}$ cm

Durch die Erzeugung neuer Grenzflächen in der Emulsion wird der Energieinhalt des Systems erhöht (s. Gleichung 2-1). Diese Emulsionen sind daher thermodynamisch nicht stabil.<sup>139,142</sup>

$$\Delta E = \gamma \Delta A \quad \text{Gleichung 2-1}$$

$\Delta E$  := Grenzflächenenergie

$\gamma$  := Grenzflächenspannung

$\Delta A$  := Grenzflächengröße

Durch Koaleszenz wachsen die stark deformierbaren Flüssigkeitstropfen zusammen, verringern die Grenzfläche und nehmen einen Zustand mit

geringerem Energieinhalt ein. Dies führt daher schließlich zur vollständigen Phasentrennung. Der Dispergiergrad der dispersen Tropfen hängt zudem von der Grenzflächenspannung zwischen den beiden nicht mischbaren Komponenten ab.<sup>144</sup>

Die Stabilität der Emulsion bzw. der Tröpfchen wird durch den Zusatz von sogenannten amphiphilen Emulgatoren bzw. Phasenvermittlern verbessert. Die Stabilisierung der dispersen Phase kann dabei elektrostatisch mit niedermolekularen ionischen Tensiden oder sterisch mit makromolekularen nichtionischen Phasenvermittlern erfolgen. Der Vorteil von makromolekularen nichtionischen Phasenvermittlern in wässrigen Systemen ist, dass diese unempfindlicher gegenüber einer Temperaturerhöhung und der Salzkonzentration sind. Zudem besteht bei dem Einsatz von niedermolekularen Tensiden in wässrigen Lacken u. a. die Gefahr, dass aufgrund der hohen Migrationsfähigkeit sich hydrophile Cluster im Film ausbilden. Dies kann dazu führen, dass die Wasserbeständigkeit der Lackierung herabgesetzt wird.<sup>144,145</sup>

Um der Trennung durch Koaleszenz entgegenzuwirken, werden während des Dispergiervorgangs z. B. amphiphile nichtionische Phasenvermittler zur sterischen Stabilisierung der fein verteilten Tröpfchen zugesetzt. Diese nichtionischen Blockcopolymere konzentrieren sich an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen auf und setzen die Grenzflächenspannung herab. Mit der Herabsetzung der Grenzflächenspannung werden generell kleinere Tropfen erzeugt.<sup>144,146,147</sup> Jedoch ist trotz der kinetischen Stabilisierung der Emulsion die disperse fluide Phase einem zeitlichen Alterungsprozess ausgesetzt bei denen Veränderungen hinsichtlich der makroskopischen, mikroskopischen und Gebrauchseigenschaften beobachtet werden.<sup>142</sup>

In einer instabilen Emulsion, bei der ein hydrophobes Öl in einer zweiten hydrophilen Phase, zumeist in Wasser dispergiert ist, kommt aufgrund der niedrigen Dichte der dispersen Phase im Vergleich zur dispersen Phase zum Aufrahmen der öligen Phase kommen.<sup>139</sup> Die Emulsionstropfen separieren mit einer großenabhängigen Geschwindigkeit an die Oberfläche (s. Gleichung 2-2).<sup>137</sup>

$$\vec{v}_{Stokes} = \frac{(\rho_{disp.} - \rho_{kont.}) \cdot g}{18\eta} \cdot x^2 \quad \text{Gleichung 2-2}$$

- $\vec{v}_{Stokes}$  := Sedimentations- bzw. Aufrahmgeschwindigkeit  
 $\rho_{disp.}$  := Dichte der dispergierten Phase  
 $\rho_{kont.}$  := Dichte der kontinuierlichen Phase  
 $g$  := Erdbeschleunigung  
 $\eta$  := Viskosität der kontinuierlichen Phase  
 $x$  := Tropfendurchmesser

Wie zu erkennen, ist die die Aufrahm- oder auch Separationsgeschwindigkeit an die Grenzfläche zur Luft proportional zum Durchmesser der Tröpfchen, der Dichtedifferenz der emulgierten Fluide und umgekehrt proportional zur Viskosität  $\eta$  des Dispersionsmittels.<sup>137</sup> Die Stabilität einer Emulsion ist demnach abhängig von der Viskosität der kontinuierlichen und der Dichte der beiden Phasen.<sup>146</sup> Die Geschwindigkeit des Aufrahmprozess ist umso schneller, je größer die Dichtedifferenz  $\Delta\rho$  zwischen der dispersen und kontinuierlichen Phase ist.<sup>148</sup> Eine niedrige Viskosität der kontinuierlichen Phase und eine niedrige Dichte der fein verteilten Tropfen begünstigen im Vergleich zur kontinuierlichen Phase ein schnelles Aufrahmen bzw. Phasentrennung an der Grenzfläche zur Luft (s. Abbildung 20).<sup>142</sup>

Die Alterung bzw. das Anwachsen der zuvor stabilisierten Emulsionstropfen werden in der Literatur im Wesentlichen durch zwei Mechanismen beschrieben.<sup>144</sup> In der Abbildung 20 sind die Destabilisierungsmechanismen einer Emulsion durch Koaleszenz und Ostwald-Reifung schematisch dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Emulsion bei der ein hydrophobes Öl in einer hydrophilen Phase, zumeist Wasser, dispergiert ist.<sup>144</sup>

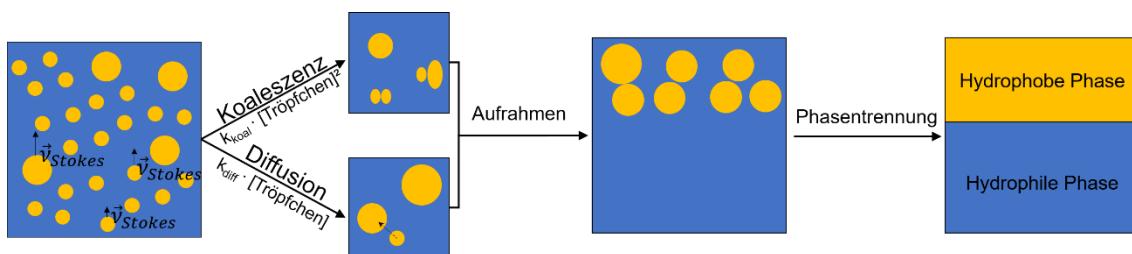


Abbildung 20: Emulsionsdestabilisierung durch Koaleszenz und Ostwald-Reifung:  $k_{koal}$  und  $k_{diff}$  bezeichnen die Ratenkonstanten. In Anlehnung an Dörfler 2002, Bechthold 2000, Zillich 2015.<sup>140,144,149</sup>

Bei der Koaleszenz von zwei stabilisierten Emulsionstropfen ist die Triebkraft des Systems die Gesamtoberfläche zu verkleinern. Nach der Koaleszenz von zwei

gleich großen stabilisierten fluiden Tropfen nimmt die Gesamtoberfläche um 41 % ab.<sup>150</sup>

Im Anfangsstadium des Koaleszenzprozesses erfolgt zunächst die Annäherung von zwei Tropfen. Die Bildung des Filmes der kontinuierlichen Phase zwischen den Tropfen behindert zunächst die Koaleszenz. In der Abbildung 21 ist die Änderung der freien Energie  $\Delta G$  während des Koaleszenzmechanismus zweier Tropfchen graphisch abgebildet.<sup>150</sup>

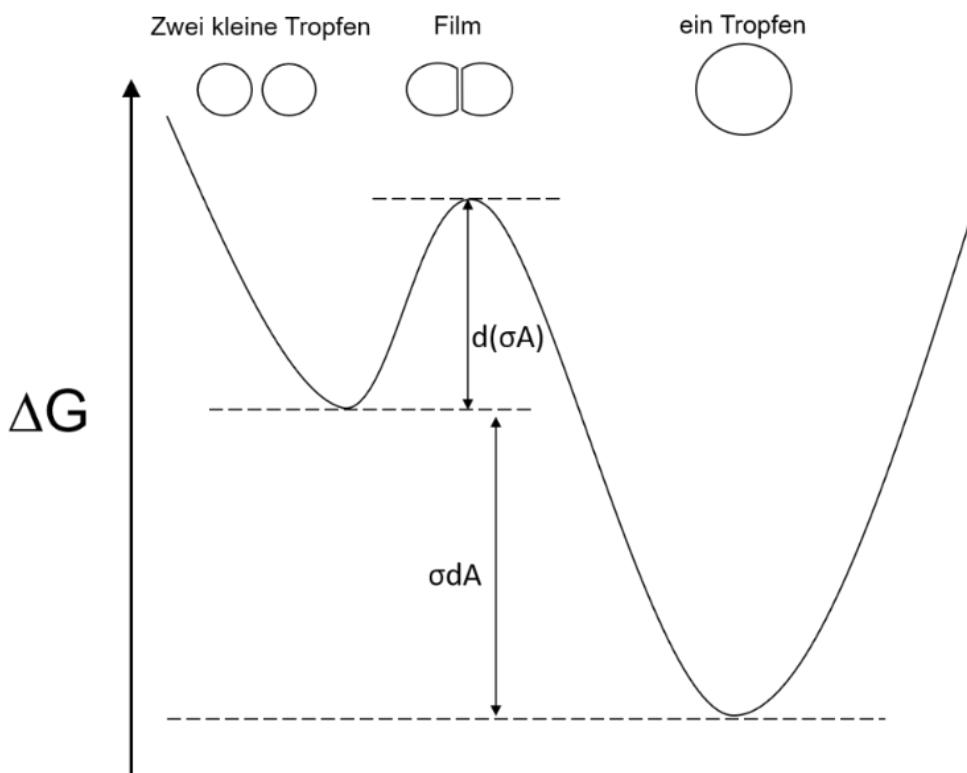


Abbildung 21: Änderung der freien Energie während des Koaleszenzmechanismus zweier Emulsionströpfchen in Anlehnung an Bechthold 2000 und Everett 1992.<sup>144,150</sup>

Bei Annäherung der Tropfen muss eine Energiebarriere überwunden werden, da sich die Tropfen vor der Koaleszenz verformen und sich ihre Grenzflächen vergrößern. Nachdem die Energiebarriere überwunden wurde, relaxiert das System wodurch der Flüssigkeitsfilm zwischen den Tropfen einreißt und sich diese zu einem großen sphärischen Tropfen vereinen.<sup>144,150</sup>

Marangoni und Gibbs postulieren hierzu folgenden Wirkungsmechanismus. Ein Filmelement zwischen zwei Tröpfchen wird in dem Anfangsstadium der Koaleszenz rasch gedehnt. Dies führt zu einer lokalen Erniedrigung der Oberflächenkonzentration des Tensids und somit gleichzeitig zu einer Erhöhung der Filmaufspannung. Diese Filmaufspannung wirkt der Streckung entgegen. Analog

dazu nimmt die Oberflächenkonzentration des Tensids bei der Komprimierung des Filmes wieder zu. Dies führt wiederum zu einer Erniedrigung der Filmausdehnung. Durch den Gradienten in der Oberflächenspannung wird der komprimierte Film wieder gestreckt. Diese Fluktuation des Filmes wird auch als Filmelastizität beschrieben. Bei entsprechend großer Fluktuation der Streckung und Komprimierung kann die Oberflächenspannung so stark abnehmen, dass die eingesetzten Tenside der Filmausdehnung keine Barriere bieten können und folglich der Film reißt. Dabei breitet sich das Loch im Film spontan aus und führt zu einer Rissausbreitung und damit einer vollständigen Zerstörung des Films.<sup>150</sup> In der Literatur wird dieser oben beschriebene Prozess allgemein als Filmdrainage, also dem Abfließen des Grenzflächenfilms, bezeichnet. Die Zeit in der der Film zwischen zwei koaleszierenden Tropfen verdrängt wird bis zur Ausbildung eines größeren Tropfens, ist für die Stabilität der Emulsion von elementarer Bedeutung. Hierzu wird diese Zeit als Koaleszenzzeit  $\tau$  bzw. „drainage time“ bezeichnet.<sup>148</sup> Mit Erhöhung der Emulgatorkonzentration wird die Koaleszenzzeit  $\tau$  verlängert. Neben der Emulgatorkonzentration hängt die Koaleszenzzeit  $\tau$ , wie bereits oben schon erwähnt, von der Viskosität der kontinuierlichen Phase ab.<sup>151,152</sup>

Ist die Viskosität des Dispersionsmittel ausreichend hoch, kann der Grenzflächenfilm nicht vollständig verdrängt werden. Dabei kommt es zu Einschlüssen des Dispersionsmittel, die eine linsenförmige Form aufweisen (s. Abbildung 22).<sup>150</sup>

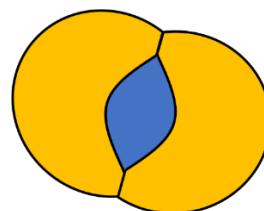


Abbildung 22: Schematische Darstellung von linsenförmigen Einschlüssen des Dispersionsmittel bei ausreichend hoher Viskosität in Anlehnung Everett 1992.<sup>150</sup>

Bei einer Emulsion mit breiter Tröpfchengrößeverteilung ist die Gesamtoberfläche der dispersen Tropfen durch die Ostwald-Reifung limitiert. Die Voraussetzung dafür ist, dass die disperse Phase zu einem geringen Prozentsatz in der kontinuierlichen Phase löslich ist. Aufgrund des Laplace Druckes in einem

Tropfen, weisen kleine Tropfen die Tendenz auf, sich zu Gunsten der größeren Tropfen aufzulösen (s. Gleichung 2-3).<sup>144,153</sup>

$$p_{Laplace} = \frac{2 \cdot \gamma_{LL}}{r} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

$p_{Laplace}$  := Laplace-Druck

$\gamma_{LL}$  := Grenzflächenspannung

$r$  := Radius Tropfen

Anhand der Gleichung ist ersichtlich, dass kleinere Tropfen einen hohen Innendruck aufweisen und sich damit besser in der kontinuierlichen Phase auflösen. Dies führt zu einer Emulsion bei der die mittlere Tröpfchengröße zunimmt. Die Ostwaldreifung spielt allerdings bei Makroemulsionen bzw. konventionellen Emulsionen keine große Bedeutung (s. Gleichung 2-4). Die Zunahme des Radius ( $r$ ) nimmt mit  $r^2$  und bewirkt damit, dass mit zunehmender Tropfengröße die Ostwald-Reifung abnimmt.<sup>144</sup>

$$\frac{\delta r}{\delta t} \propto \left(\frac{1}{r^2}\right) \frac{\delta r^3}{\delta t} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

### 3 Aufgabenstellung und Konzept

Oberflächenbezüge mit denen Anwendungen wie z.B. der Antifouling-Bereich in der Schifffahrt adressiert werden, ist der Einsatz von Silikonen als Hauptkomponente bzw. Additiv in der Lackformulierung als umweltfreundliche Beschichtung unumgänglich. Jedoch bietet die Verwendung von Silikonen entscheidende Nachteile. Übliche silikonbasierte Systeme sind schwierig zu applizieren, haften nicht gut auf diversen Untergründen und sind darüber hinaus mechanisch unbeständig. Hier gilt deshalb die Kombination von einer beständigen bzw. reinigungsfähigen silikonbasierten Beschichtung mit einer biorepulsiven Oberfläche als „Ultima Ratio“. Ein neuer vielversprechender Ansatz ist die Strukturierung einer harten Lackoberfläche mit eingebauten definierten Flüssigphasen, die auch als quasi-flüssige Domänen bezeichnet werden. In der Abbildung 23 ist schematisch das hochpotente Eigenschaftsprofil der Raumtemperatur aushärtenden phasenseparierenden Beschichtung dargestellt.

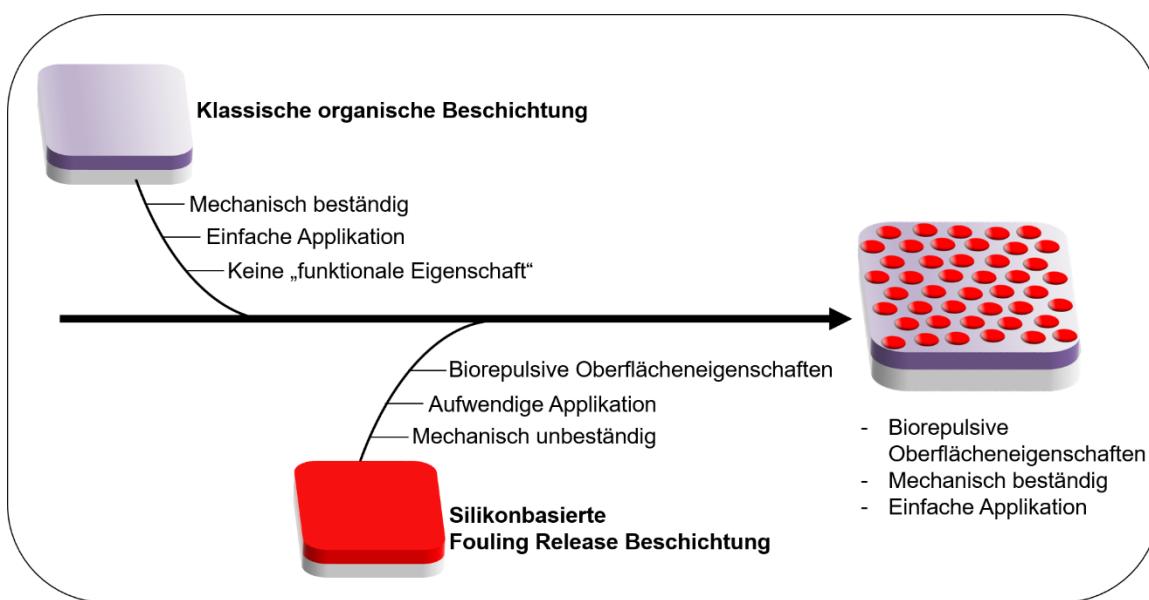


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Eigenschaftsprofils der phasenseparierenden Beschichtungsoberfläche.

Die auf der Oberfläche fixierten Silikondomänen erfüllen die geforderte Funktionalität und weisen z.B. einen biorepulsiven Effekt auf, während die Polymermatrix für die mechanische Stabilität sorgt. Für die Entwicklung des Beschichtungssystems für die Schifffahrt bietet sich eine Rezeptur auf Basis

einer Epoxid-Amin-Beschichtung an. Diese vernetzt bei niedrigen Temperaturen und haftet auf nahezu allen Oberflächen.

Bezüglich der phasenseparierenden Beschichtungen wurden drei zentrale Fragestellungen formuliert, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind:

- Welche lackspezifischen Schlüsselparameter zur Steuerung der Oberflächenstruktur sind entscheidend?
- Kann eine Korrelation zwischen Antifouling-Wirksamkeit und der Morphologie der phasenseparierenden Beschichtungen aufgestellt werden?
- Was ist der phänomenologische Hintergrund zum Bildungsmechanismus der phasenseparierenden Beschichtungen?

Dazu wird die konzeptionelle Herangehensweise in dieser Arbeit wie folgt definiert (s. Abbildung 24).

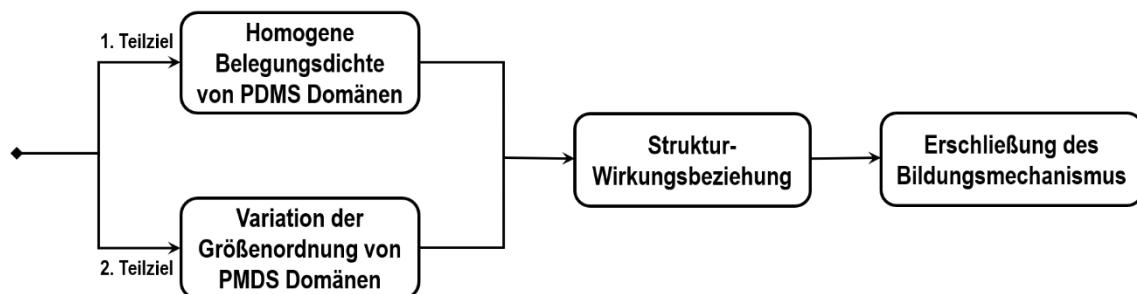


Abbildung 24: Formulierung der konzeptionellen Herangehensweise in der Dissertation.

Um die Antifouling-Wirkung der selbststrukturierenden Beschichtungen korrekt zu bewerten, musste zunächst durch eine geeignete Technik gewährleistet werden, dass die Oberfläche vollständig mit PDMS Domänen belegt sein muss. Hier wird zunächst eine Basisrezeptur entwickelt mit der homogene Oberflächenstrukturen erzeugt werden können. Ausgehend von dieser Basisrezeptur werden dann Versuche unternommen, um mögliche verfahrenstechnische und chemische Parameter zu systematisieren mit denen unterschiedliche Strukturen bzw. Größenordnungen von PDMS reichen Domänen generiert werden können. Anschließend soll mit dieser Parametrisierung eine Toolbox erschlossen werden, die eine Modellbildung bzw. Vorhersage zulässt mit der in Zukunft je nach Anwendungsfeld die gewünschten Oberflächenstrukturierungen gezielt hergestellt werden können.

## 4 Experimentalteil

Zur kontrollierten Ausbildung von PDMS Domänen auf der Oberfläche einer harten Polymermatrix wurde eine allgemeine experimentelle Vorgehensweise festgelegt. Zur besseren Übersicht wird die experimentelle Vorgehensweise in der folgenden Abbildung dargestellt.

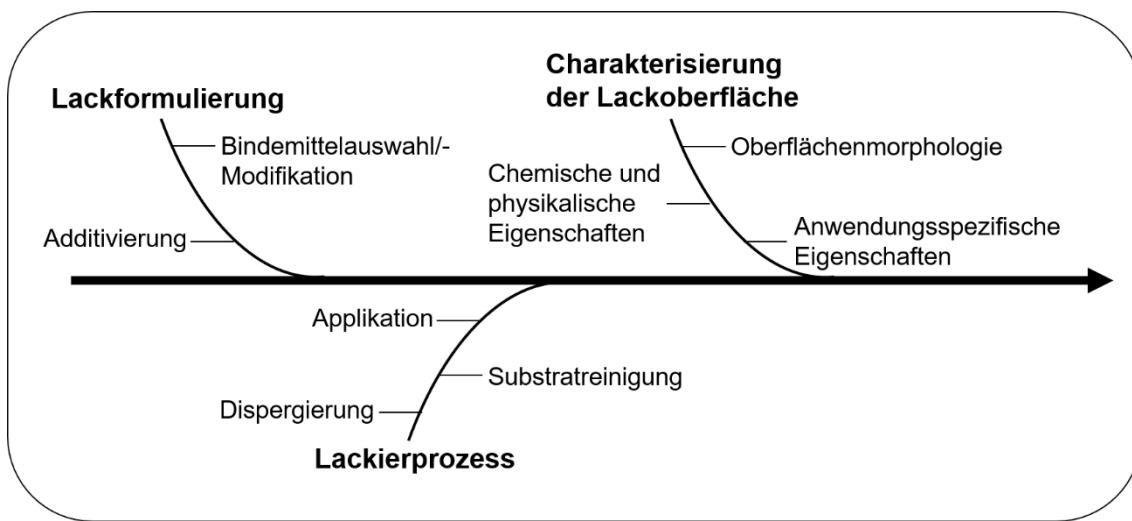


Abbildung 25: Diagramm zur Übersicht der experimentellen Vorgehensweise.

Die Vorgehensweise gliedert sich vor allem in die Punkte Lackformulierung, Lackierprozess und die Charakterisierung der Lackoberfläche. Die Lackformulierung besteht im Wesentlichen aus der Bindemittelauswahl- und Modifikation. Ab Kapitel 5.2 wird das Lacksystem noch zusätzlich additiviert. Der Lackierprozess umfasst das Mischen der fertigen Lackformulierung mit einem Dissolver, die Substratreinigung und die anschließende Applikation. Die ausgehärtete Lackoberfläche wird dann mit geeigneten Analyseverfahren untersucht bzw. charakterisiert und anschließend anwendungsspezifisch getestet.

## 4.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien.

Rohstoff	Beschreibung	Lieferant	Molmasse [ $\frac{g}{mol}$ ]	Äquivalent- gewicht [ $\frac{g}{mol}$ ]
Beckopox EP 128	Epoxid Flüssigharz	Allnex	-	195,0
Beckopox EH 637	Cycloaliphatisches Polyaminaddukt	Allnex	-	100,0
Jeffamine D 230	Polyetheramin	Huntsman	230	60,0
Jeffamine D 400	Polyetheramin	Huntsman	430	115,0
Jeffamine ED 900	Polyetheramin	Huntsman	900	250,0
N,N-Dimethylbenzylamin	Katalysator	Aldrich	135,21	-
Wacker AK 10	Lineares Siliconöl (unreaktiv)	Wacker	1200	-
Bis(3-aminopropyl) PDMS	Reaktives PDMS (bifunktionell)	ABCR	900-1000	238
Monocarbinol terminiertes PDMS	Reaktives PDMS (monofunktionell, asymmetrisch)	ABCR	900-1000	950
Monocarbinol terminiertes PDMS	Reaktives PDMS (monofunktionell, symmetrisch)	ABCR	550-650	600
Bayhydur® 3100	Reaktives hydrophiles Polyisocyanat	Covestro	800	241,0

## 4.2 Lackformulierung

Die Hauptbestandteile des mikrophasenseparierenden Beschichtungssystems sind die Bindemittel auf Basis von Epoxid/Amin und das Bis(3-aminopropyl) terminierte PDMS als Modifizierungskomponente. Darüber hinaus wurden im späteren Verlauf der Lackformulierung auch Additive hinzugegeben. In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Bestandteile näher erläutert.

### 4.2.1 Bindemittelauswahl- und Modifikation

Bei der Auswahl des Bindemittelsystems für die Lackformulierung sollten folgende Bedingungen erfüllt werden:

Ausgezeichnete Haftung zum Untergrund, hohe Härte bzw. Abriebfestigkeit und Vernetzung des Bindemittelsystems bei Raumtemperatur. Daher fiel die Wahl auf Epoxidharzsysteme. Der verwendete 2K-EP-Lack besteht zu einem aus dem Stammlack (EP-Harz) und einem Härter (Polyamin), der kurz vor der Applikation hinzugegeben wird. In der folgenden Tabelle sind die ausgewählten Basisrohstoffe für das Lacksystem tabellarisch dargestellt.

Tabelle 3: Rohstoffauswahl für das Basislacksystem.

Rohstoff	Beschreibung	Lieferant	Äquivalentgewicht [g]
Beckopox EP 128	Epoxid Flüssigharz	Allnex	195
Beckopox EH 637	Cycloaliphatisches Polyaminaddukt	Allnex	100
Dimethylbenzylamin	Katalysator	Adlrich	-

Zur Modifikation des Epoxidharzes wurde ein Bis(3-aminopropyl) terminiertes PDMS eingesetzt. In der Abbildung 26 ist die Molekülstruktur des verwendeten Polydimethylsiloxans dargestellt.

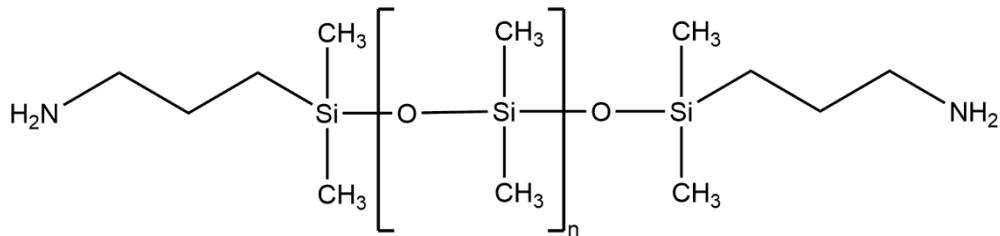


Abbildung 26: Polymerstruktur des Bis(3-aminopropyl) terminierten PDMS ( $M_w = 1000 \text{ g/mol}$ ).

Für die Herstellung des PDMS modifizierten Epoxidharzes wird in dem Kapitel 5.1 je nach Rezeptur eine bestimmte Menge an aminopropyl terminiertem PDMS, bezogen auf die Epoxidharzmenge, eingewogen. Die Herstellung des Lacks erfolgt in zwei Stufen (s. Abbildung 27).

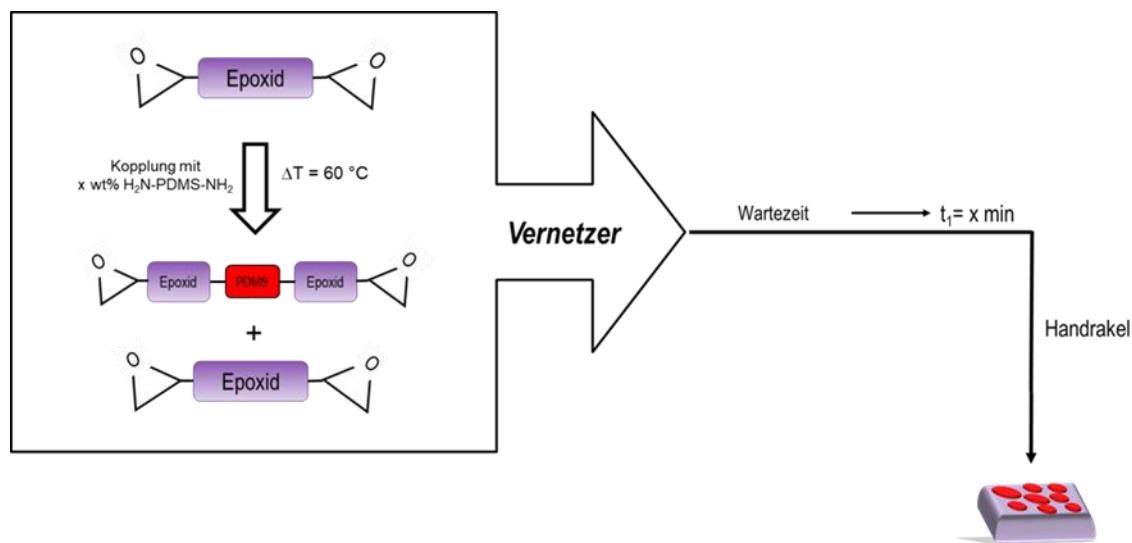


Abbildung 27: Übersicht zur Herstellung des modifizierten Epoxidharzes.

Die Wartezeit ist als Vorvernetzungszeit definiert, die wiederum proportional zu Viskosität des Gesamtlacks ist. Hierzu wird der Vernetzer zu dem modifizierten Bindemittelsystem gegeben und nach einer bestimmten Vorvernetzungszeit appliziert. Die genauen Einwaagen der einzelnen Komponenten werden bei Betrachtung der einzelnen Rezepturen im Kapitel 5.1 der Auswertung angegeben.

### Stufe 1

Das Epoxidharz (Beckopox EP 128) wird in einem 100 ml Glasreaktor zusammen mit N,N-Dimethylbenzylamin unter N<sub>2</sub>-Schutzgas vorgelegt und gerührt. Zum Rühren werden ein Löffelrührblatt und ein KPG-Rührer verwendet. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 60 °C erhitzt. Parallel dazu wird ab 40 °C das Bis(3-aminopropyl) terminierte PDMS über einen Tropftrichter über 30 Min.

hinzugepföt. Nach dem Zutropfen des aminopropyl-terminiertem PDMS wird das Gemisch noch für weitere 3 h bei dieser Reaktionstemperatur gerührt. Nach 3 h kann das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt werden und wird anschließend für weitere 24 h mit einer entsprechenden Rührgeschwindigkeit gerührt.

### Stufe 2

Im letzten Schritt wird eine äquimolare Menge des Polyaminvernetzers (Beckopox EH 637) hinzugegeben. Das Reaktionsprodukt wird währenddessen bis zu einer bestimmten Vorvernetzungszeit gerührt und anschließend mittels einer Handrakel appliziert. Die lackierten Substrate werden für 48 h bei Raumtemperatur ausgehärtet mit einem bildgebenden Verfahren untersucht bzw. ausgewertet.

## 4.2.2 Additivieren der Lackformulierung zur homogenen Ausbildung von PDMS-Domänen

Die Lackformulierungen werden ab Kapitel 5.2 mit Additiven erweitert. Als Additive wurden reaktive hydrophile Polyisocyanate eingesetzt, die z.B. mit einer äquimolaren Menge des monocarbinol-terminierten PDMS modifiziert werden.

Tabelle 4: Rohstoffauswahl für die Phasenvermittlersynthese.

Komponente	Struktur
Bayhydur® 3100	
Monocarbinol terminiertes PDMS (asymmetrisch)	
Monocarbinol terminiertes PDMS (symmetrisch)	

Die Herstellung der additivierten Beschichtung erfolgt in drei Stufen. Ab Kapitel 5.4 wird die Vorschrift (ab Stufe 2) aufgrund eines Scale-Ups und der Verwendung anderer Rührwerke- bzw. Apparate angepasst. Des Weiteren werden die Substrate anschließend ausschließlich per Spitzapplikation mit den Lacksystemen aufgetragen. Die detaillierten Vorschriften aber auch die exakten Einwaagen werden in der Auswertung ab Kapitel 5.2 näher erläutert.

### Stufe 1

In einem Dreihalskolben (100 ml) werden Bayhydur® 3100, Dimethylbenzylamin und BuAc unter N<sub>2</sub>-Schutzgas vorgelegt. Anschließend wird das Gemisch mit

einem Magnetrührer mit einer Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min für 10 Min. gerührt. Nach 10 Min. wird eine äquimolare Menge des monocarbinol-terminierten PDMS in einem Tropftrichter vorgelegt. Anschließend wird die Substanz über einen Zeitraum von 60 Min. in das Reaktionsgefäß gegeben. Nach dem Zutropfen des monocarbinol-terminierten PDMS wird das Gemisch für weitere 24 h gerührt. Nach 24 h bei Raumtemperatur ist die erste Stufe beendet. Der Umsatz wird mittels eines FTIR-Spektrometers kontrolliert (s. Kapitel 8.3)!

### Stufe 2

In der zweiten Stufe werden Beckopox EP 128 und Dimethylbenzylamin im ersten Schritt mit Butylacetat (Verträglichkeit) in einem Glasreaktor vorgelegt und mit einer vorgeschriebenen Rührgeschwindigkeit und Zeit gerührt bis es homogen erscheint.

Danach wird die erste Stufe über einen Tropftrichter in das Gemisch getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 40 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das aminopropyl terminierte PDMS über einen Zeitraum von 1 h hinzutropft. Anschließend wird das modifizierte Bindemittel für 48 h bei 140-200 U/min gerührt.

### Stufe 3

In der letzten Stufe wird eine äquimolare Menge des Poylaminvernetzers (Beckopox EH 637) langsam zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Das Reaktionsprodukt wird dann mit einem geeignetem Rührapparat für eine bestimmte Zeit gerührt und dann appliziert. Die lackierten Substrate werden für 48 h bei Raumtemperatur ausgehärtet. Die Beschichtungen werden nach einer Trocknungszeit von ca. 48 h bei Raumtemperatur mit einem bildgebenden Verfahren ausgewertet.

### 4.3 Lackierprozess

Um beim Lackieren bestmögliche Ergebnisse zu erzielen, wurden die Rohsubstrate in einem einfachen Reinigungsprozess mit Aceton oder Isopropanol gereinigt. Die Auswahl der Substrate mit den jeweiligen zugehörigen Reinigungsmitteln sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

**Tabelle 5: Verwendete Substrate und eingesetzte Reinigungsmittel.**

Substrat	Maße [cm]	Reinigungsmittel
Feuerverzinkter Stahl	10 x 10 cm	Aceton
	20 x 20 cm	
PVC-Platten	10 x 10 cm	Isopropanol
PVC-Segmente (tortenförmig)	72,25 cm + 28,37 cm	Isopropanol

Die biologische Wirksamkeit der mikrophasenseparierenden Beschichtungssysteme wurde im Meerwasser vor Norderney getestet, deshalb mussten diese Systeme auf geprimerte PVC-Platten lackiert werden.

#### 4.3.1 Dispergierung

Die additivierte Lackformulierung bzw. Lackrezeptur wurde vor der Applikation mit einem unter dem Namen Dispermat vertriebenen Dissolver der Firma VMA-Gretzmann GmbH gerührt. Gerade beim Einsatz von Additiven bzw. Emulgatoren können diese damit beim Einmischvorgang gleichmäßig im Flüssiglack verteilt werden. Darüber hinaus erfolgt daraus auch eine homogene Lackmischung, die besonders für die jeweiligen Applikationsverfahren wichtig ist.

Die lösungsmittelbasierten und wasserbasierten additivierten Systeme wurden in einem Bereich von  $\geq 500$  U/min bis  $\leq 1200$  U/min gerührt bzw. dispergiert. Die formulierten Systeme wurden grundsätzlich über einen Zeitraum von 30 Min. vor der Applikation mit einem Dissolver gerührt.

### 4.3.2 Applikation

Zu Beginn der Arbeit wurden die Beschichtungsstoffe mittels einer Handrakel appliziert. Für den industriellen Einsatz der Lackformulierungen müssen diese schnell und gleichmäßig aufgetragen werden. Daher wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Spritzapplikation als Applikationsmethode gewählt. Hierzu wurde die Hochdrucklackierpistole Satajet 5000B RP von der Firma Sata eingesetzt. Um die Fehler in der Applikation möglichst gering zu halten wurden folgende Parameter und Einstellungen der Lackierpistole festgehalten. Die Bestimmung der Spritzviskosität wurde nach DIN EN ISO 2431 mit einem 4-mm-Auslaufbecher durchgeführt.

Tabelle 6: Parameter und Einstellungen für die Spritzapplikation.

<b>Düsendurchmesser</b>	1,2 mm
<b>Spritzabstand</b>	20 cm
<b>Spritzviskosität</b>	55 Sek.
<b>Dynamischer Zerstäubungsluftdruck</b>	4 bar
<b>Spritzgeschwindigkeit</b>	$0,5 \frac{\text{m}}{\text{s}} - 1 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
<b>Materialmenge</b>	100 %
<b>Luftmenge</b>	100 %

Das Spritzbild sollte der folgenden Abbildung entsprechen. Dazu wurde der Rund-/ Breitstrahlregler der Hochdrucklackierpistole Satajet 5000B RP auf die maximale Stufe eingestellt, um den notwendigen Breitstrahl zu erzeugen.

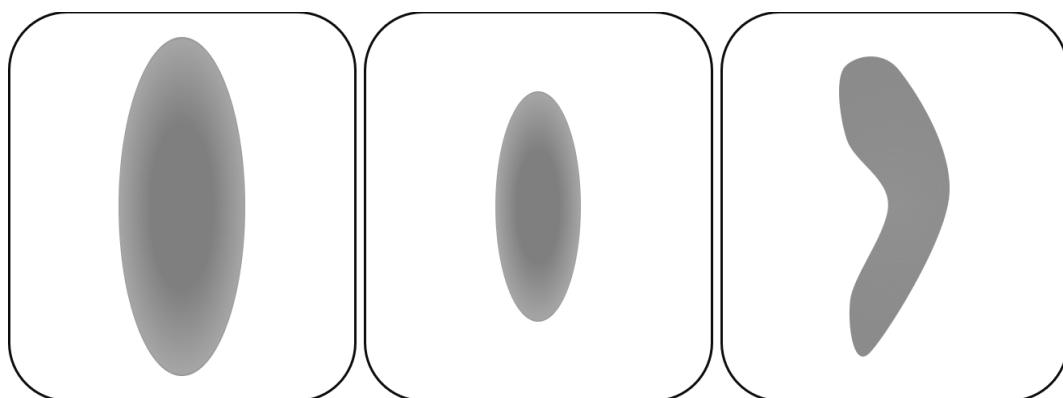


Abbildung 28: Einzustellender Spritzstrahl in Ordnung (links), fehlerhafter zu kleiner Spritzstrahl (Mitte) und fehlerhafter sichelförmiger Spritzstrahl (rechts) in Anlehnung an.<sup>154</sup>

#### 4.4 Eigenschaftsprofil der Lackoberfläche

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden zur Untersuchung und Charakterisierung der Lackoberfläche beschrieben. Hierbei wird nicht detailliert die grundlegende Theorie der verwendeten Methoden wiedergegeben, sondern der besondere Stellenwert der Methode zur Beurteilung der Lackoberfläche. Die resultierenden Ergebnisse werden bei Betrachtung der jeweiligen Kapitel vorgestellt und diskutiert.

##### 4.4.1 Oberflächenmorphologie

Zur Evaluierung der anwendungsspezifischen Eigenschaften der Beschichtungssysteme werden die oberflächenstrukturierten Oberflächen vor den jeweiligen Tests mittels bildgebender Verfahren untersucht. Zur quantitativen Charakterisierung der Oberflächenmorphologie werden die Oberflächenaufnahmen mit einer Bildanalysesoftware „ImageJ“ analysiert. Dazu wurde für die Beurteilung, ob eine Oberfläche homogen belegt ist, ein wesentliches Kriterium eingeführt. Die Oberfläche wird dann als homogen belegt bezeichnet, wenn dies über das gesamte beschichtete Substrat zu beobachten ist. Um eine repräsentative Datenauswertung zu gewährleisten, wurde eine Fünf-Punkt-Messmethode entwickelt. In der Abbildung 29 sind die zu messenden Positionen dargestellt.

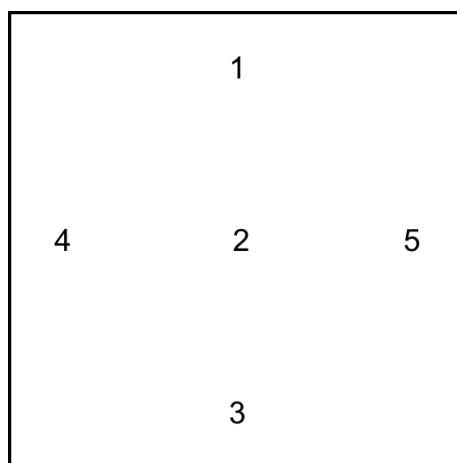


Abbildung 29: Darstellung der fünf Messpositionen.

Das Lichtmikroskop (Nikon Labphot-2) ist ein schnelles und mit wenig präparativem Aufwand verbundenes bildgebendes Verfahren. Das Lichtmikroskop diente hauptsächlich dazu eine Aussage über die Homogenität

der Verteilung der Silikondomänen auf der Oberfläche der harten Matrix zu treffen.

Zur Beurteilung der Topographie der mikrophasenseparierenden Beschichtungen wurde das konfokale 3D-Laserscanningmikroskop der Firma Keyence (Modell VK-X1100) verwendet. In der Abbildung 30 ist die Topographie einer mikrophasenseparierenden Oberfläche an zwei Messpositionen dargestellt.



Abbildung 30: Aufnahme der Topographie einer mikrophasenstrukturierten Oberfläche an zwei Messpositionen mit dem Laserscanningmikroskop Keyence VK-X1100.

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (Zeiss Neon 40) können sehr scharfe Bilder aufgenommen werden, die mit dem Bildbearbeitungsprogramm ImageJ analysiert werden. Mit dem Programm können eindeutige Aussagen bezüglich der Größenverteilung und des Belegungsgrades der Silikondomänen auf der Oberfläche getroffen werden.

#### 4.4.2 Chemische und physikalische Eigenschaften

Die elementare und chemische Zusammensetzung der Beschichtungsoberflächen wurde mit der EDX-Analyse und der 3D-ToF-SIMS Messung durchgeführt.

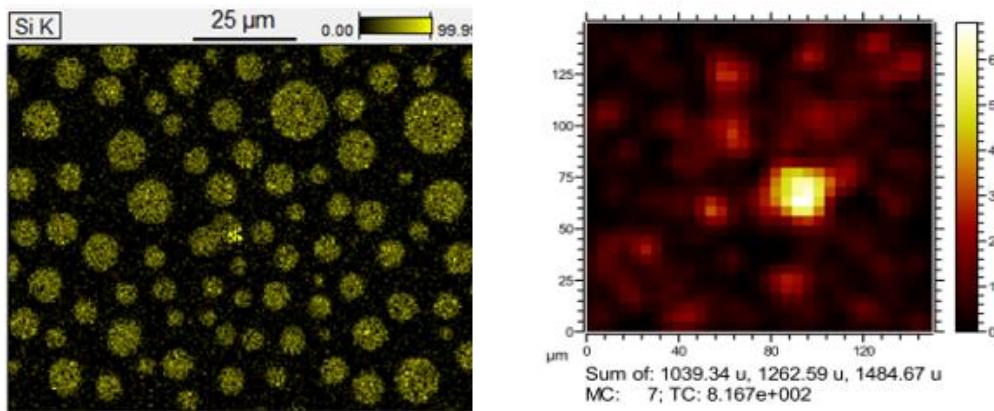


Abbildung 31: Element Mapping von Silizium (gelb) an Epoxid-PDMS-Beschichtungen via EDX-Analyse (links); 3D-ToF-SIMS Messung zur Lokalisierung des reaktiven PDMS auf der Oberfläche der harten Polymermatrix (rechts).

Mit diesen Verfahren können die Silikonphasen eindeutig lokalisiert werden. Zudem besteht der Vorteil der 3D-ToF-SIMS Messung darin die chemische Zusammensetzung der obersten 1-3 Monolagen mit einer Nachweisgrenze im ppm-Bereich zu erfassen.

### 4.4.3 Anwendungsspezifische Eigenschaften

Die PDMS-haltigen Beschichtungssysteme wurden in dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Antifouling-Eigenschaften untersucht. Die Tests werden im Folgenden beschrieben.

#### 4.4.3.1 Biologische Tests

Die Evaluierung von Biofouling auf den mikrophasenseparierenden Beschichtungen erfolgte bei dem Institut für Limnische und Marine Forschung (Limnomar). Die potentiell „inerten“ Testflächen werden auf der Insel Norderney in der Nordsee ausgelagert und bezüglich ihrer bewuchshemmenden Wirksamkeit, in speziell dafür vorgesehenen standardisierten Feldtests, bewertet. Die Bewertungsmethoden werden anschließend am Ende dieses Kapitels vorgestellt und beschrieben.

##### Freilandtests zur Bestimmung der Antifouling-Eigenschaften der mikrophasenseparierenden Beschichtung

Um die Antifouling-Eigenschaften von Beschichtungen praxistauglich bewerten zu können, müssen diese im Meerwasser, wie in diesem Fall in der Nordsee, ausgelagert werden. Dort sind Beschichtungen nicht wie bei Laborexperimenten unter konstanten Bedingungen nur einer einzigen Spezies ausgesetzt, sondern müssen mit einer Vielzahl von Meeresorganismen- bzw. Spezien interagieren. Hieraus resultiert zusätzlich durch die diversen Umgebungseinflüsse ein ganz anderer Bewuchsdruck als in den Laborexperimenten, die unter konstanten Bedingungen durchgeführt werden.<sup>52,53</sup>

Die Wirksamkeit von Antifouling-Beschichtungen kann mit kleinen Testflächen auf Schiffsrümpfen getestet werden. Allerdings sind diese Freilandtests für den Lackhersteller langwierig, aufwendig und teuer. Je nach Schiffstyp kann es bis zu 60 Monaten dauern bis das Schiff andockt und inspiziert werden kann. Daher wird eine vorgeschaltete statische und dynamische Auslagerung durchgeführt. Der statische Test stellt das Anlegen eines Schiffs im Hafen nach, wo der Besiedlungsprozess hauptwiegend stattfindet und beim dynamischen Test wird gerade bei biorepulsiven Beschichtungen der Selbstreinigungseffekt bei unterschiedlichen Schiffsgeschwindigkeiten getestet. Alle Feldversuche werden mit einer unbehandelten PVC-Platte als Negativreferenz und mit einem

kommerziellen Markenprodukt verglichen.<sup>155–157</sup> Die Auslagerung in der Nordsee erfolgt saisonal von Mai – September, da zu diesem Zeitpunkt der Bewuchsdruck am höchsten ist. Zur Vergleichbarkeit der Antifouling-Performance der Beschichtungssysteme werden unter realen Bedingungen standardisierte Bewertung bzw. - Auslagerungsverfahren eingesetzt. Die Auslagerungs- und Bewertungsverfahren werden in den weiteren folgenden Unterkapiteln detailliert beschrieben.

## Cyprislarven Test

Ein neues und bewährtes Schnelltestverfahren zur Bestimmung der Antifouling-Eigenschaften ist der Cyprislarven-Test. Dieser den Standard-Testverfahren vorgesetzter Test erlaubt nach einer sehr kurzen Zeitspanne aussagekräftige Ergebnisse und ist zudem im Vergleich zu den anderen Feldtests sehr kostengünstig. Die Beschichtungen werden in einer bestimmten Offshore Station auf Norderney mit einem besonders erhöhten Vorkommen von Cyprislarven ausgelagert. In der Abbildung 32 ist die Versuchsstation für den Schnelltest abgebildet.<sup>57,155</sup>

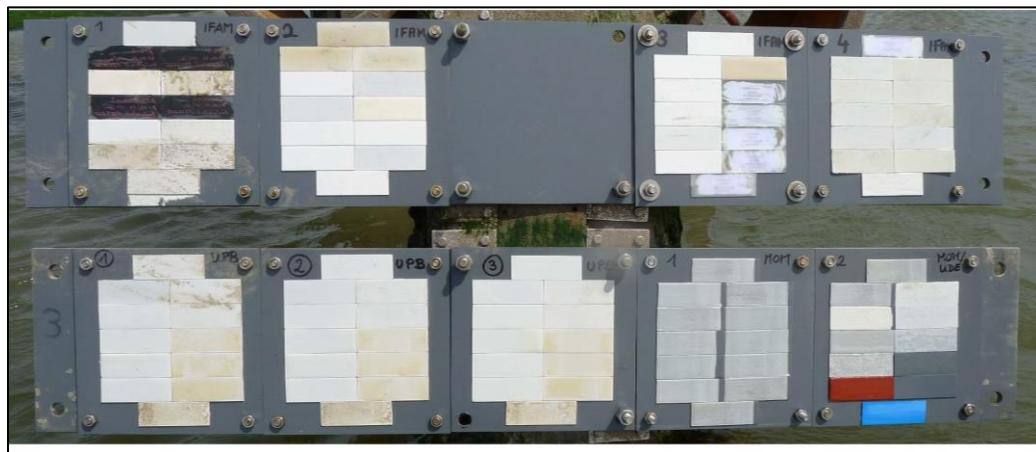
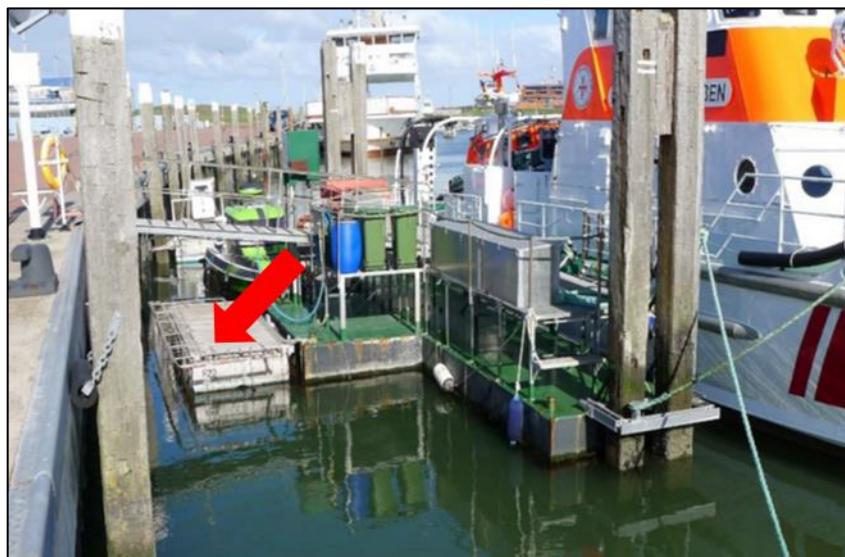


Abbildung 32: Norderney Offshore Station für den Cyprislarven Schnelltest.

Für jedes entwickelte Beschichtungssystem werden 3 Replikate von Objekträgern lackiert und den Cyprislarven ausgesetzt. Nach 7 Tagen werden die angesiedelten Cyprislarven ausgezählt und mit den Referenzen verglichen.<sup>57,158</sup>

### Statische Freilanduntersuchung

Der statische Test, welcher den absoluten Härtetest für Beschichtungen zur Ermittlung des Biofoulings darstellt, wird im Hafen von Norderney durchgeführt.<sup>156</sup> Der statische Test stellt das Anlegen eines Schiffs im Hafen nach. Als Substrat werden hierfür geprimerte 10x10 PVC-Platten verwendet. In der Abbildung 33 ist die Versuchsstation der Firma Limnomar im Hafen von Norderney abgebildet.



**Abbildung 33: Statische Versuchsstation (s. rote Markierung) im Hafen von Norderney übernommen mit Erlaubnis von B. Daehne, Testmethoden zur Erprobung innovativer Antifouling-Systeme, Vortrag, 2020.<sup>3</sup>**

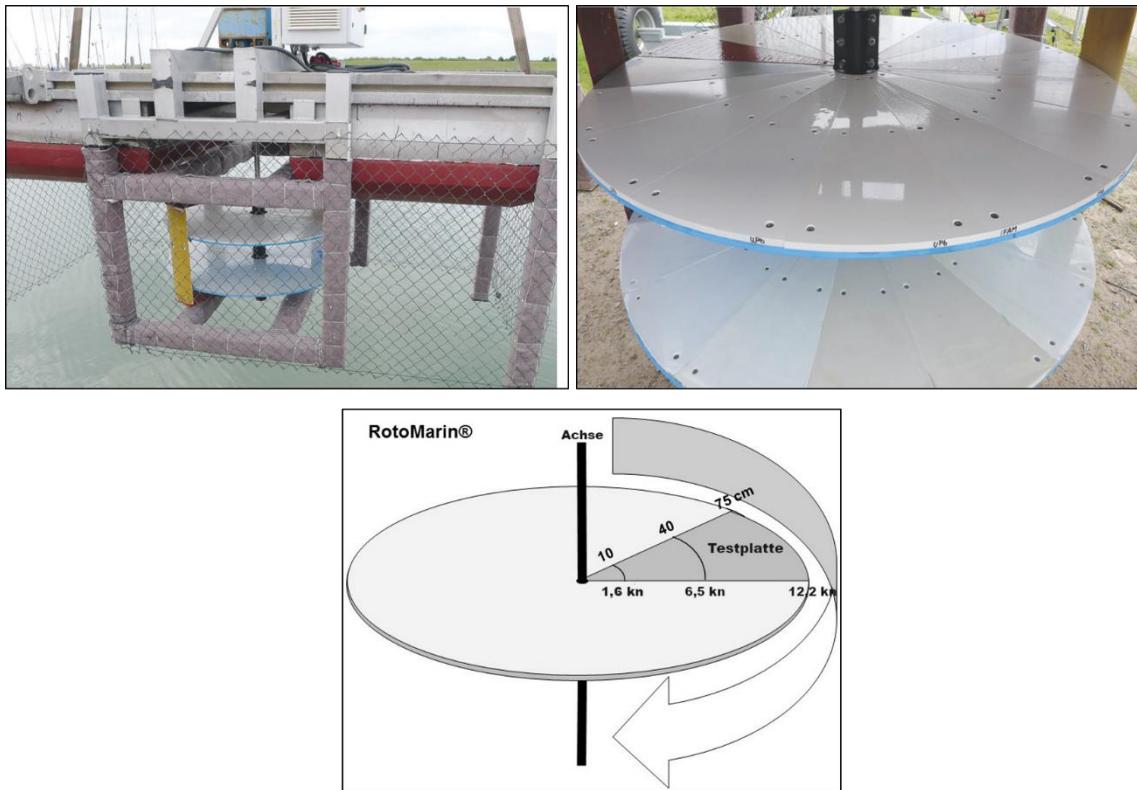
In einem Vier Wochen Zyklus werden über sechs Monate (April - September) die beschichteten Versuchsplatten inspiziert. Im Rahmen der Inspektion nach der ASTM gehören noch folgende Serviceleistungen:

- Fotografische Dokumentation
- Ausführliche schriftliche Dokumentation der Ergebnisse<sup>159</sup>

### Dynamischer Antifouling-Test mit dem RotoMarin®

Genau wie beim statischen Freilandtest der Versuchsplatten werden beim dynamischen Test die Versuchsplatten nach der ASTM Methode in einem Vier Wochen Zyklus über sechs Monate (April - September) inspiziert. Im Gegensatz zu dem statischen Test wird eine beschichtete tortenförmige PVC-Platte in eine radiale Bewegung versetzt. Im Tages- oder Wochenrhythmus kann durch die radiale Bewegung der Testflächen Geschwindigkeiten von 2,5 kn – 12,2 kn

nachgestellt werden<sup>155</sup> Die Versuchsanlage und die Skizze des Prüfstandes sind in der Abbildung 34 dargestellt.



**Abbildung 34: Dynamische Versuchsanlage RotoMarin® und Skizze des Prüfstandes übernommen mit Erlaubnis von B. Daehne, Testmethoden zur Erprobung innovativer Antifouling-Systeme, Vortrag, 2020.<sup>3</sup>**

#### Bewertung der Versuchsplatten nach ASTM Standards D 6990-05 (2011)

Die Testbeschichtungen werden während der saisonalen realen Auslagerungen (Mai-September) mittels der ASTM – Standards D 6990-05 (2011) Methode ausgewertet. Mit dieser ASTM wird das Bewertungsverhalten von der Entwicklung des Bewuchses auf Testflächen unter genormten Bedingungen international standardisiert. Dazu wird die Foulingrate (FR) im Bereich von 0-100 festgelegt. Im Vier Wochen Rhythmus erfolgt die visuelle Untersuchung der im Meerwasser ausgelagerten Testplatten. Ist die gesamte Testfläche der Beschichtung frei von Bewuchs, wird diese mit einer FR von 100 bewertet. Ein sich bildender Biofilm wird unabhängig vom prozentualen Anteil zur Gesamtfläche der Beschichtung mit dem Wert 99 bewertet bzw. 1 Foulingpunkt von den 100 abgezogen. Die Besiedlung von Makrofoulern wird dann prozentual von der Gesamtfläche der Beschichtung abgezogen, d.h. wenn das Makrofouling

50 % der Gesamtfläche der Beschichtung einnimmt, werden von der Foulingrate (100) 50 Foulingpunkte abgezogen.<sup>160</sup>

## 5 Auswertung

Durch gezielte Strukturausbildungen wurde die Korrelation zwischen der Antifouling-Wirksamkeit und der Morphologie der mikrophasenseparierenden Beschichtungen untersucht. Auf Basis dieser Experimente soll auf Grundlage der erschlossenen lacktechnologischen Schlüsselparameter ein allgemeingültiger zeitaufgelöster Bildungsmechanismus von phasenseparierenden Beschichtungen formuliert werden. Mit diesem Verständnis könnte je nach gefordertem Eigenschaftsprofil eine gezielte Strukturierung von Silikondomänen, wie in diesem Fall auf der Epoxidharzmatrix, ermöglicht werden. In der Praxis wäre damit zusätzlich zu dem Einsatz im Antifouling-Bereich die Erschließung von weiteren hochpotenten Anwendungsfeldern wie unter anderem der Anti-Eis Sektor zu bedienen.

Zur Erschließung des Bildungsmechanismus von mikrophasenseparierenden PDMS-basierten Beschichtungen und deren biorepulsiven Wirksamkeit wird daher die Auswertung in vier Oberkapitel unterteilt. Zusätzlich folgt ein Kapitel, in dem der Bildungsmechanismus der phasenseparierenden Beschichtungen erläutert wird. In dem Kapitel 5.1 werden zunächst die grundlegenden Lackformulierungsparameter identifiziert. Im Kapitel 5.2 wird eine additivierte Basisrezeptur entwickelt, um gezielt PDMS Domänen homogen auf der Epoxidharzmatrix zu adressieren. Zur Beurteilung der Homogenität der Oberfläche wird ein wesentliches Kriterium eingeführt. Die Oberfläche wird dann als homogen belegt bezeichnet, wenn dies über das gesamte beschichtete Substrat zu beobachten ist. Das Kapitel 5.4 beinhaltet die Anpassung der verfahrenstechnischen Parameter, um die Reproduzierbarkeit der Lacksysteme zu verbessern. Zusätzlich werden die lackformulierungstechnischen Einflussgrößen zur Steuerung der Größenordnung der PDMS-Domänen auf der Epoxidharzmatrix untersucht. In der Abbildung 35 sind übersichtshalber alle möglichen Ursachenfaktoren dargestellt, die einen Einfluss auf die Ausbildung der Oberflächenstrukturierung haben können.

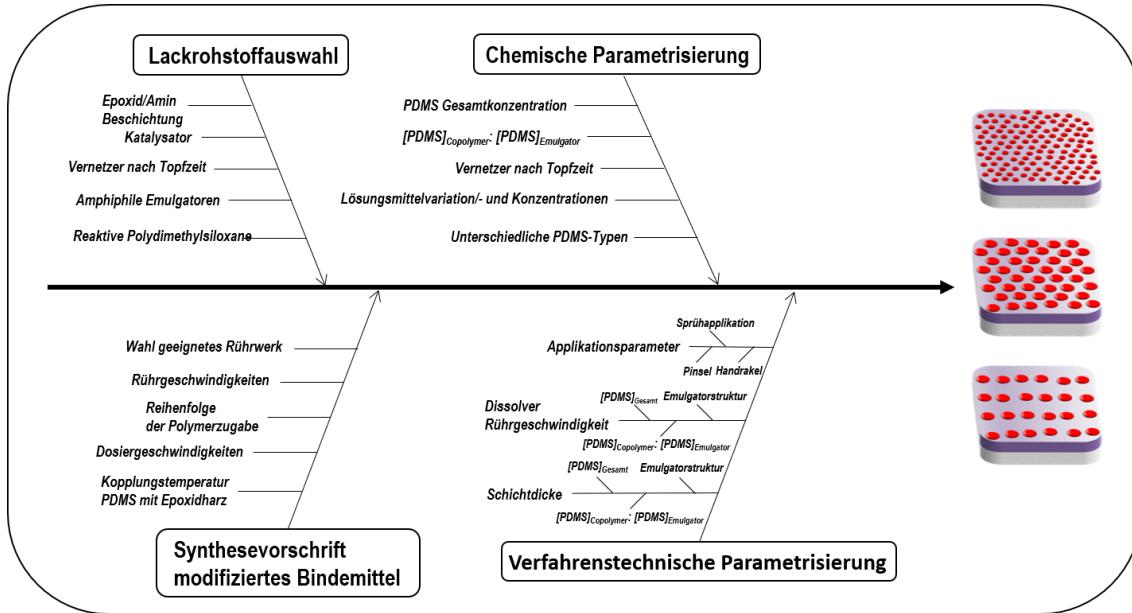


Abbildung 35: Ursachenscreening zur Ermittlung der kontrollierten Steuerung der PDMS Domänen auf einer harten Polymermatrix.

In Kapitel 5.6 werden die Beschichtung massenspektrometrisch charakterisiert und die Reinigungsfähigkeit der mikrophasenseparierenden Beschichtungen getestet.

Am Ende der Dissertation wird eine Toolbox an speziellen Parametern erschlossen, die eine präzise Vorhersage (s. Kapitel 5.7) zulässt mit der je nach möglichem Anwendungsfeld die gewünschten Größenordnungen, aber auch die Domänenformen (konvex, konkav), gezielt hergestellt werden konnten.

## **5.1 Identifizierung der grundlegenden Prozess- und Rezepturparameter zur Herstellung einer PDMS basierten mikrophasenseparierenden Beschichtung**

Ziel des Kapitels ist es über Phasenseparationsvorgänge sphärische PDMS-Phasen mit maximalem Belegungsgrad herzustellen.

Im Rahmen des Kapitels 5.1.1 wird zunächst ein unreaktives Silikonöl eingesetzt, um daraus Erkenntnisse zu gewinnen, die zur Formulierung einer Basisrezeptur für die Herstellung des mikrophasenseparierenden Lacks essentiell sind. Anschließend wird in Kapitel 5.1.2 basierend auf diesen Erkenntnissen eine Basisrezeptur mit einer reaktiven PDMS-Komponente formuliert. Auf Grundlage dieser Basisrezeptur wurden Screeningversuche unternommen, um die Ausbildung silikonreicher Domänen gezielt auf der Oberfläche der Epoxidharzmatrix zu kontrollieren und damit eine homogene Oberflächenstrukturierung zu generieren. Da die Ausbildung von Phasentrennungen auch von der Viskosität  $\eta$  des umgebenden Mediums abhängig ist, werden in Kapitel 5.1.3 in der Basisformulierung Vernetzer mit unterschiedlichen Topfzeiten eingesetzt. Das Ziel dabei ist es die Separationszeit konstant zu halten und die Topfzeit des Lacksystems zu variieren.

Am Ende des Kapitels wird die Lackformulierung um einen Phasenvermittler erweitert. Ziel dieses Unterkapitels ist es eine mit Phasenvermittler instabile Emulsion zu erzeugen bei der das Aufrahmen mit bestimmten Prozess- und Rezepturparametern verlangsamt und besser kontrolliert werden kann.

Zur Beurteilung der homogenen Ausbildung der Oberflächenstrukturen wurden die Beschichtungssystem parallel zur Entwicklung einem Antifouling-Test unterzogen.

### 5.1.1 Formulierung des Startsystems mit einem unreaktiven Silikonöl

In diesem Kapitel wurde zunächst ein Startsystem formuliert, welches ein unreaktives bzw. nicht kovalent gebundenes PDMS als disperse Phase enthält. Das PDMS-Öl wurde ohne Zusatz eines Emulgators bzw. Phasenvermittlers mit einem hohen mechanischen Eintrag fein in der kontinuierlichen Phase dispergiert. Darauf aufbauend wurden sukzessiv Versuche unternommen, um eine Basisrezeptur zu entwickeln mit der eine kontrollierte, homogene Oberflächenstrukturierung ausgebildet werden kann. Da die Beschichtungssysteme bei niedrigen Temperaturen vernetzen sollen und eine gute Haftwirkung auf allen möglichen Substraten aufweisen sollen, ist die Wahl auf ein Epoxidharz gefallen. In dieser Arbeit wird ein reaktivverdünntes Epoxidharz eingesetzt, da diese einfacher verarbeitbar sind und eine bessere Handhabung mit der Lackformulierung während der Applikation ermöglichen. In der folgenden Tabelle sind die ausgewählten Basisrohstoffe für das Lacksystem tabellarisch dargestellt.

**Tabelle 7: Rohstoffauswahl für das Basislacksystem.**

Rohstoff	Beschreibung	Lieferant	Äquivalentgewicht [g]
Beckopox EP 128	Epoxid Flüssigharz	Allnex	195
Beckopox EH 637	Cycloaliphatisches Polyaminaddukt	Allnex	100
N,N-Dimethylbenzylamin	Katalysator	Adrich	-

Zur Identifikation der Probe wird die Referenz als R-300 bezeichnet. Dabei steht das R für den Versuchscode und die 300 für die Nassschichtdicke mit der das System appliziert bzw. gerakelt wurde. Bei dieser Rohstoffauswahl beträgt die Topfzeit des Lacksystems ca. 60 Min. Die Herstellung der Lacksysteme erfolgte in einem 100 ml Dreihalskolben. Zum Rühren wurde ein handelsüblicher KPG Rührer mit einem Löffelrührblatt verwendet.

Bei der Herstellung des Epoxidharzes/PDMS-Blends wurden ein Screening zur Ermittlung der optimalen Verfahrensparameter durchgeführt. Es wurden folgende Parameter variiert:

- Dosiergeschwindigkeiten (10, 30 und 60 Min.) des Silikonöls über den Tropftrichter
- Nassschichtdicken (20 µm, 50 µm, 100 µm und 300 µm)
- Rührgeschwindigkeiten nach Vernetzerzugabe (120 U/min, 150 U/min und 180 U/min)
- Vorvernetzungszeit (10 Min., 20 Min., 30 Min.)
- Verzweigte Silikonöle und lineare Silikonöle mit unterschiedlichen Molmassen
- Unterschiedliche PDMS-Konzentrationen (5 wt%, 10 wt% und 15 wt%) bezogen auf die Epoxidharzmenge

Ab einer PDMS Konzentration von über 10 wt% entmischt sich das System auch während der mechanischen Dispergierung makroskopisch. Daher wurde der Einsatz von höheren PDMS-Mengen nicht weiter untersucht. Allgemein konnten aber während des Parameterscreenings keine bedeutenden Unterschiede in der Oberflächenstrukturierung beobachtet werden. Daher wurden zur besseren Vergleichbarkeit der noch anstehenden Systeme bestimmte Rezepturparameter festgelegt.

Die Lackformulierungen wurden mit einer 300 µm Rakel aufgetragen, um sich ungefähr in dem für die Schifffahrt üblichen Schichtdickenbereich zu befinden. Zur einfacheren Handhabung des Flüssiglacks während des Rackelns wurde das System nach einer Vorvernetzungszeit von 30 Min. aufgetragen. Weitere festgelegte Parameter zur Synthese dieses Lacksystems sind weiter unten in der Rezeptur aufgeführt.

Zur Identifikation der Probe wird das Startsystem als V0-300-X bezeichnet. Dabei steht das V0 für die Versuchsnummer, die 300 für die Nassschichtdicke mit der das System appliziert wurde und das X für die Vorvernetzungszeit. Für eine differenzierte Vergleichbarkeit mit den anstehenden Systemen wurde als unreaktive PDMS-Komponente ein lineares Silikonöl (Wacker AK 10) mit einer Molmasse von 1200 g/mol verwendet. In der folgenden Abbildung ist die Struktur des unreaktiven Polydimethylsiloxans dargestellt.

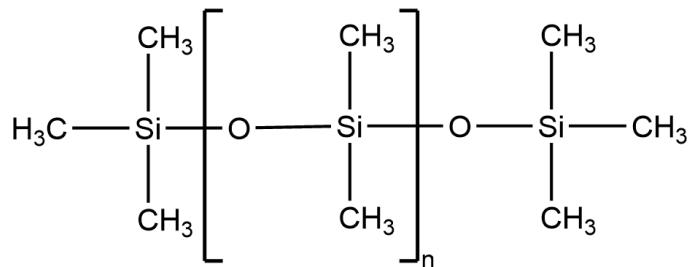


Abbildung 36: Polymerstruktur des unreaktiven linearen Polydimethylsiloxans (Wacker AK 10).

In der Tabelle 8 ist die Rezeptur zur Herstellung des Referenzsystems dargestellt.

Tabelle 8: Rezeptur zur Herstellung der mikrophasenseparierenden Epoxid-Amin Beschichtung mit einer unreaktiven linearen PDMS-Komponente (V0-300).

Stammlack (Komponente A)				
Pos. Nr.	Rohstoff	Beschreibung	Masse	Lieferant
1	Beckopox EP 128	Epoxidharz	40,0	Allnex
2	Dimethylbenzylamin	Katalysator	0,4	Aldrich
3	Wacker AK 10	Lineares Siliconöl (unreaktiv)	4,0	Wacker
Härter (Komponente B)				
4	Beckopox EH 637	Polymainhärter	20,5	Allnex

Die Herstellung des Lacks erfolgt in zwei Stufen:

### Stufe 1

Die Reaktion wird unter N<sub>2</sub>-Schutzgas in einem 100 ml Dreihalskolben durchgeführt. Beckopox EP 128 (40 g) und Dimethylbenzylamin (0,4 g) wird zusammen vorgelegt und mit einer Rührgeschwindigkeit von 180 U/min (KPG-Rührer, Löffelrührblatt) gerührt.

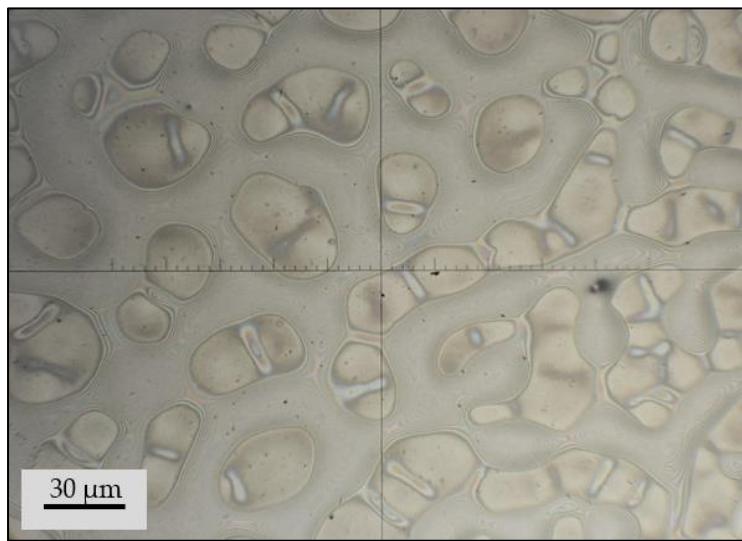
10 wt% des unreaktiven Siliconöls Wacker A 10 (4 g), bezogen auf die Epoxidharzmenge, werden mit einem Tropftrichter über einen Zeitraum von 10 Min. hinzugeropft und für weitere 3 h gerührt.

### Stufe 2

Nach 3 h wird 20,5 g (1 äq.) des Beckopox EH 637 langsam hinzugegeben und für weitere 30 Min. gerührt. Nach der Reaktionszeit von 30 Min. weist das

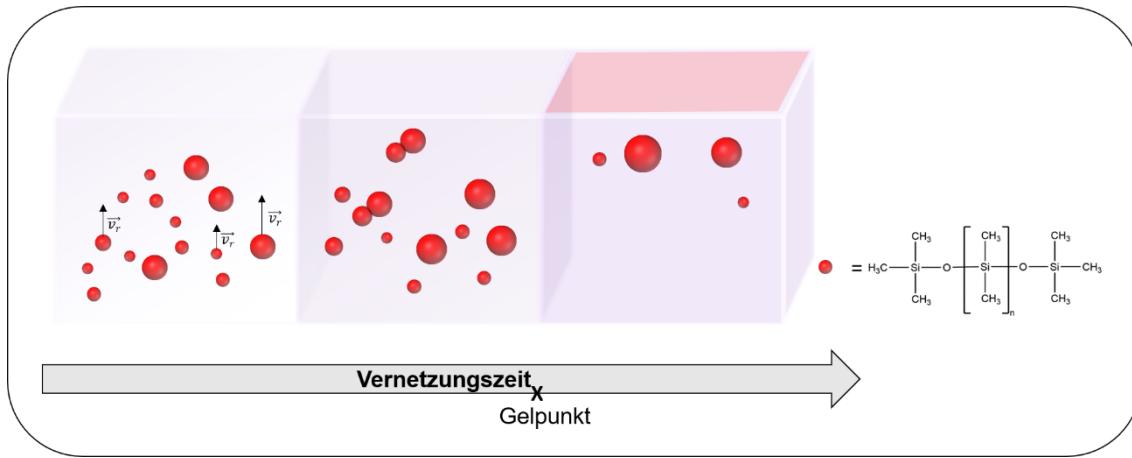
Reaktionsprodukt eine besser verarbeitbare Viskosität auf. Mit einer 300 µm Rakel wird am Ende das Lacksystem auf ein Stahlblech aufgetragen und bei Raumtemperatur ausgehärtet. Die Beschichtungen werden nach einer Trocknungszeit von ca. 48 h bei Raumtemperatur mit einem bildgebenden Verfahren ausgewertet.

In der Abbildung 37 ist exemplarisch eine lichtmikroskopische Aufnahme der Probe mit einer unreaktiven PDMS-Komponente dargestellt.



**Abbildung 37: Oberflächenstrukturierung einer mikrophasenseparierenden Oberfläche mit einer unreaktiven PDMS-Komponente (V0-300-30).**

Wie zu erwarten, bildet sich auf der Oberfläche des ausgehärteten Epoxidharzes eine flüssige PDMS-Schicht aus. Da das PDMS-Öl keine reaktiven Gruppen aufweist, migriert das PDMS-Öl trotz der Vernetzung des Beschichtungssystems fast vollständig und unkontrolliert an die Oberfläche. Das Rühren des Beschichtungssystems bewirkt zwar während der Vernetzung die Ausbildung und feine Verteilung von Silikontropfen im Epoxidharzsystem, allerdings koaleszieren die feinen PDMS-Tropfen unmittelbar zusammen. Es kommt zu einer Phasentrennung bzw. unkontrolliertem Aufrahmen einer PDMS-Schicht auf der Beschichtungsoberfläche. Die während des Separationsprozesses stattfindende Vernetzung bzw. Viskositätsverhöhung ist im Vergleich dazu viel zu langsam und kann die unkontrollierte Ausbildung eines PDMS Films nicht verhindern. In der Abbildung 38 ist dieser theoretisch mögliche Entmischungsprozess schematisch dargestellt.



**Abbildung 38: Schematische Darstellung des Separationsprozesses von ungebundenem PDMS-Öl in einer vernetzenden Epoxidharzmatrix ( $t_{Vernetzung} \ll t_{Separation}$ ).**

Diese Probe (V0-300-30) wurde in der Nordsee statisch ausgelagert. Der statische Antifouling-Test findet auf Epoxid-grundierte PVC-Platten (10 x 10 cm) statt. Als Negativreferenz wurde eine unmodifizierte Epoxid Amin Beschichtung (Probenbezeichnung R) mitgetestet. Zum besseren Vergleich mit dem Testsystem wurde die Negativreferenz mit einer Nassschichtdicke von 300 µm appliziert. Die Rezeptur zur Herstellung der Referenzprobe ist in Tabelle 7 dargestellt. Als Positivreferenz wurde eine kommerzielle Silikonelastomerfolie getestet. Die Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee werden in der folgenden Abbildung präsentiert. Hierbei wird die Foulingrate (100 = keine Bewuchsentwicklung; 0 = vollständig bewachsen) der Expositionszeit in der Nordsee in Tage zugeordnet.

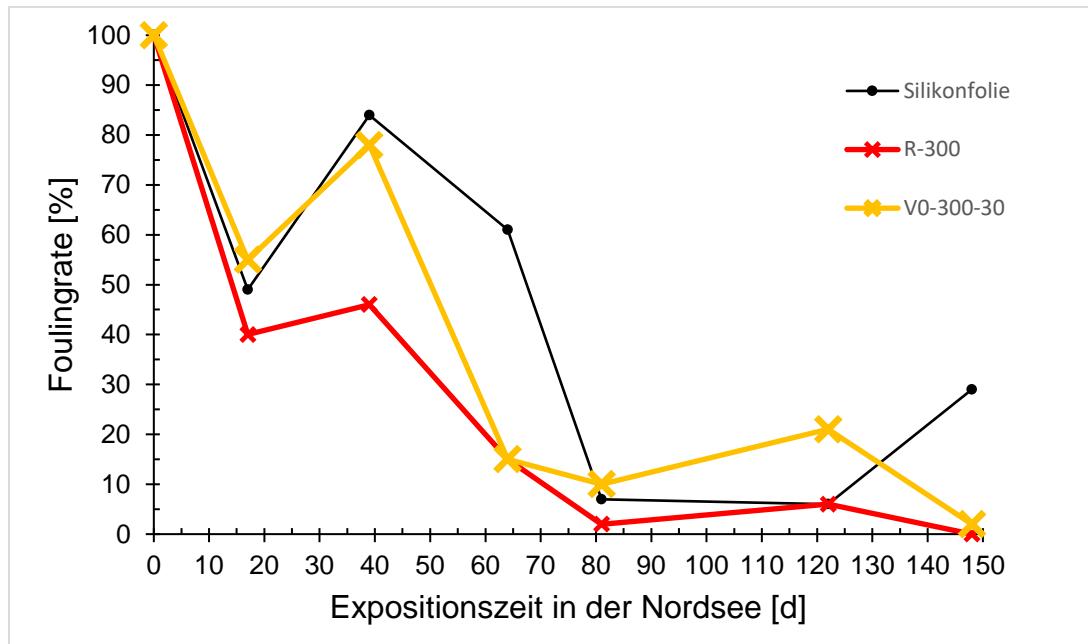


Abbildung 39: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee.

Das eingesetzte Silikonöl ist nicht an der Beschichtungsmatrix gebunden. Während und bereits vor der Auslagerung migriert es kontinuierlich aus der Oberfläche der Beschichtung aus. Gerade am Anfang ist die Wirkung derartiger Leachingsysteme sehr gut, da die Matrixoberfläche kontinuierlich mit einem flüssigen ungebundenem Silikonfilm belegt ist. Den Organismen wird damit eine flüssige Oberfläche suggeriert auf denen diese de facto nicht haften können. Da aber das Leaching der unreaktiven Komponente nicht kontrolliert verläuft, nimmt die Performance dementsprechend fortlaufend drastisch ab. Diese Systeme sind in ihrer Langzeitwirkung limitiert und daher für die Antifouling-Anwendung nicht geeignet. Des Weiteren ist der Ausstoß von reinem Silikonöl in die Meere aus Umweltaspekten kritisch zu sehen. Die Positivreferenz (Silikonelastomerfolie) zeigt im Vergleich dazu einen ähnlichen Verlauf. Diese unbefriedigende Bewuchsverzögerung der Positivreferenz ist typisch für Silikonelastomerfolien. Aufgrund der unzureichenden Oberflächenhydration von Silikonelastomeren stellen diese keinen ausreichenden und langfristigen Schutz vor Biofouling dar. Nach 148 h Tagen der Exposition scheint jedoch die Wirksamkeit der Positivreferenz besser zu werden. Dies ist in diesem Fall darauf zurückzuführen, dass während der Inspektion durchaus große Spezies durch einen mechanischen Eintrag von der Probe abgetragen werden können.

Die auf- und absteigende Foulingrate, gerade zu Beginn der statischen Auslagerung, ist in dieser Arbeit ein häufig zu beobachtendes Phänomen. Ein anfänglicher Befall einer Spezies erhöht die Foulingrate. Diese erzielen jedoch keine langfristige Haftung und fallen bis zur nächsten Inspektion wieder ab.

### 5.1.2 Einsatz eines reaktiven linearen Polydimethylsiloxan-Öls zur homogenen Adressierung von Silikondomänen

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 5.1.1 wird in diesem Kapitel der Einsatz eines reaktiven bifunktionellen PDMS (s. Abbildung 40) auf die Oberflächenstrukturierung untersucht.

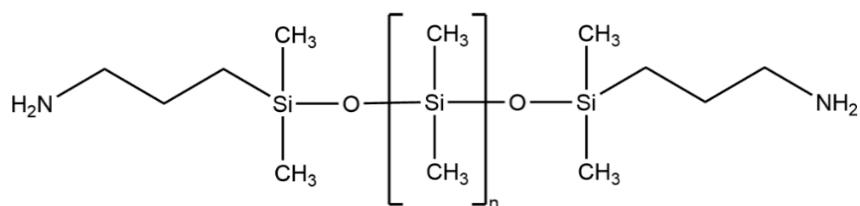


Abbildung 40: Polymerstruktur des Bis(3-aminopropyl) terminierten PDMS ( $M_w = 900 - 1000 \text{ g/mol}$ ).

Des Weiteren wird die Konzentration des reaktiven PDMS zusätzlich als Lackformulierungstechnischer Parameter variiert, um zusätzliche Strukturierungseinflüsse zu identifizieren. Durch die kovalente Anbindung des PDMS an die Epoxidharzmatrix sollte die Separationszeit der PDMS-Phasen verlangsamt werden. Dies sollte eine makroskopische Entmischung aufgrund der Topfzeit von 60 Min. verhindern. Da prinzipiell der Gewichtsanteil der Lackmatrixkomponenten in den Lackformulierung viel größer als der PDMS-Anteil ist, sollte die disperse Phase sowohl im Bulk als auch auf der Oberfläche Kugelmorphologien (s. Kapitel 2.6) aufzeigen. In der folgenden Abbildung ist dieser theoretisch mögliche Entmischungsprozess schematisch dargestellt.

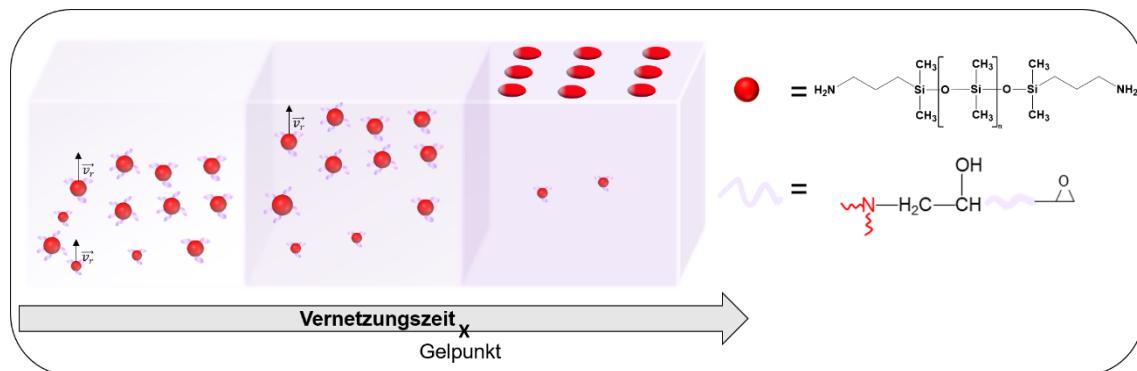


Abbildung 41: In situ Stabilisierung der PDMS Phasen durch die Reaktion des Epoxidharzes mit dem Bis(3-aminopropyl) terminierten PDMS ( $t_{\text{Vernetzung}} \leq t_{\text{Separation}}$ ).

Der Einsatz von Bis(3-aminopropyl) terminierten Polydimethylsiloxanen, welche höhere Molmassen als 1000 g/mol (3000 g/mol, 5000 g/mol etc) aufwiesen, waren aufgrund ihrer Reaktionsträgheit für die Herstellung von mikrophasenseparierenden Beschichtungen nicht geeignet.

Die Herstellung der mikrophasenseparierenden Beschichtung folgte in zwei Schritten (s. Abbildung 42). Im ersten Schritt wurde das Epoxidharz mit dem Bis(3-aminopropyl) terminierten PDMS modifiziert. Anschließend wurde das modifizierte Harz bei Raumtemperatur mit der entsprechenden Nassschichtdicke mittels Handrakel appliziert.

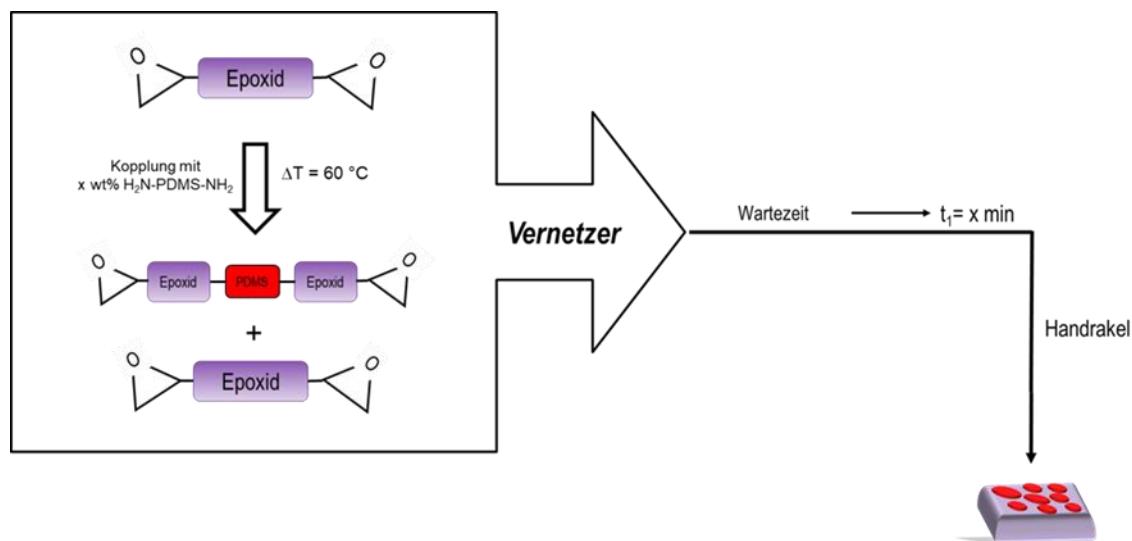


Abbildung 42: Übersicht zur Herstellung des modifizierten Epoxidharzes.

In der Tabelle 9 ist die Rezeptur zur Herstellung einer mikrophasenseparierenden Epoxidharz Beschichtung mit einem Anteil von 10 wt%, bezogen auf die Epoxidharzmenge, dargestellt.

**Tabelle 9: Rezeptur zur Herstellung einer mikrophasenseparierenden Epoxidharz Beschichtung (10 wt% - Bis(3-aminopropyl) terminiertes PDMS).**

<b>Stammlack (Komponente A)</b>				
<b>Pos.</b>	<b>Rohstoff</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Masse [g]</b>	<b>Lieferant</b>
<b>1</b>	Beckopox EP 128	Epoxidharz	40,0	Allnex
<b>2</b>	Dimethylbenzylamin	Katalysator	0,40	Aldrich
<b>3</b>	Bis(3-aminopropyl) terminiertes PDMS	Reaktives bifunktionelles PDMS	4,0	Wacker
<b>Härter (Komponente B)</b>				
<b>4</b>	Beckopox EH 637	Polyaminhärter	18,91	Allnex

### Schritt 1

In einem 100 ml Glasreaktor wird das Epoxidharz Beckopox EP 128 (40 g) und N,N-Dimethylbenzylamin (0,4 g) vorgelegt und unter N<sub>2</sub>-Schutzgas mit einer Rührgeschwindigkeit von 120 U/min (KPG-Rührer, Löffelrührblatt) gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf 60 °C erhitzt. Parallel dazu wird ab 40 °C (10 wt%) des aminopropyl terminierten PDMS ( $\bar{M}_w = 1000$  g/mol; m = 4 g), bezogen auf die Epoxidharzmenge, über einen Tropftrichter hinzutropft. Die PDMS-Zugabe erfolgt über einen Zeitraum von (1 h) über einen Tropftrichter. Nach weiteren 3 h Reaktionszeit wird das modifizierte Epoxidharz auf Raumtemperatur abgekühlt und für weitere 24 h mit einer Rührgeschwindigkeit von 80 U/min gerührt.

### Stufe 2

Nach 24 h werden 18,91 g (1 äq.) des Beckopox EH 637 langsam hinzugegeben und danach für weitere 30 Min. mit einer Rührgeschwindigkeit von 80 – 120 U/min gerührt. Nach der Reaktionszeit von 30 Min. weist das Reaktionsprodukt eine besser verarbeitbare Viskosität auf. Mit einer 300 µm Rakel wird das Lacksystem dann auf Stahlbleche (10\*10 cm) bzw. geprimerte PVC-Platten (10\*10 cm) aufgetragen. Die Beschichtungen werden nach einer Trocknungszeit von ca. 48 h bei Raumtemperatur mit einem bildgebenden Verfahren ausgewertet.

Für die bildgebende und den anschließenden biologischen Wirksamkeitstest ist übersichtshalber in der Tabelle 10 die Probenbezeichnung der hergestellten und untersuchten Beschichtungen dargestellt. Die Proben sind mit der Versuchsnummer V1 bzw. V2 gekennzeichnet. Darüber hinaus ist in dem Probencode sowohl die Nassschichtdicke als auch die Vorvernetzungszeit angegeben.

Tabelle 10: Probenbezeichnung der mikrophasenseparierenden Beschichtungssysteme.

Probenbezeichnung	Anteil Bis aminopropyl PDMS [wt %]	Vernetzer	Nassschichtdicke [µm]
V1-300-30	20	Beckopox EH 637	300
V2-300-30	10	Beckopox EH 637	300

Spektroskopische Verfahren, unter anderem MS und NMR, sind aufgrund der Phasentrennung im Flüssiglack zur Umsatzbestimmung der Epoxid-Amin Reaktion nicht geeignet. Deshalb wurde der Nachweis der Reaktion zwischen dem reaktiven PDMS und dem Epoxidharz mit der Autotitration durchgeführt. In der Abbildung 43 ist exemplarisch die Umsatzkurve der Epoxidgruppen mit 10 wt% Bis(3-aminopropyl) terminiertem PDMS, bezogen auf die Epoxidharzmenge, dargestellt.

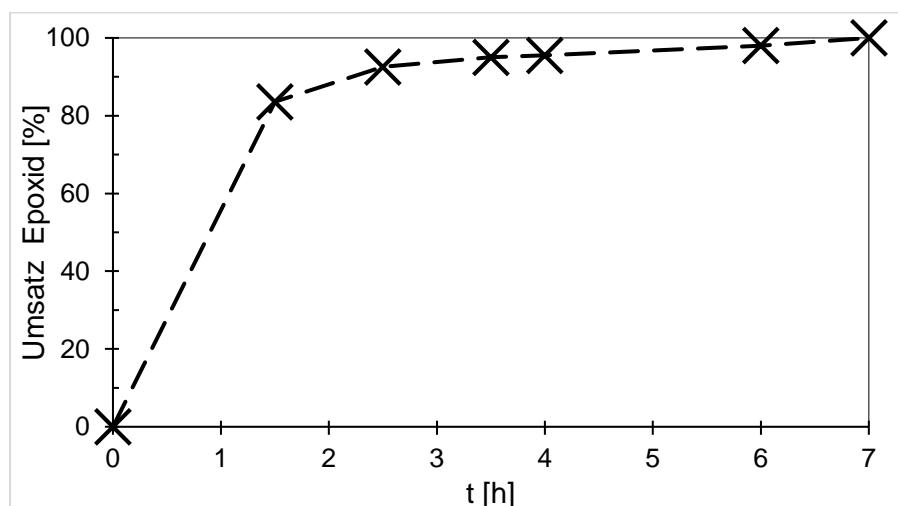
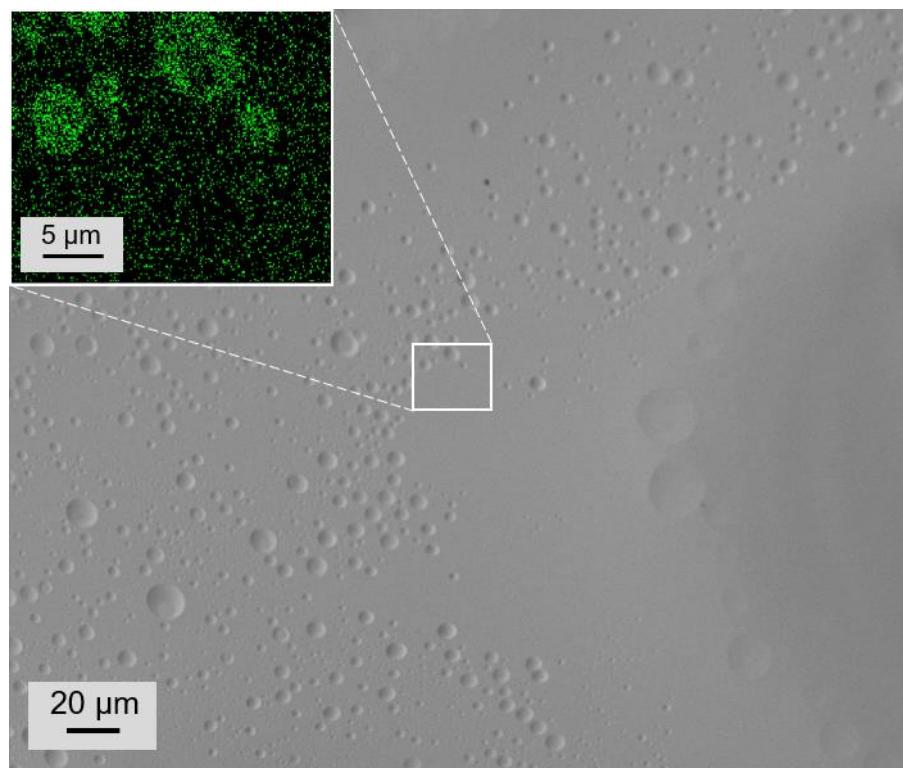


Abbildung 43: Umsatzkurve Beckopox EP 128 mit 10 wt % Bis(3-aminopropyl) terminiertem Polydimethylsiloxan.

Aufgrund der kurzen Reaktionszeit (7 h) und keiner repräsentativer Unterschiede in der Oberflächenstrukturierung wurden in der Arbeit die Versuche weiterhin mit einem Anteil von 10 wt% PDMS, bezogen auf das Epoxidharz, durchgeführt (s. Tabelle 9). In der Abbildung 44 ist exemplarisch die Oberflächenstruktur der Beschichtung V2-300-30 mittels einer REM-Aufnahme dargestellt.



**Abbildung 44: REM-Aufnahme von der Probe V2-300-30 zur Darstellung von inhomogenen Morphologien an der Position 2. EDX-Analyse (s. Markierung) zeigt eine hohe Konzentration von Silikon (grün) in den kreisrunden Strukturen.**

Durch die Anbindung des aminopropyl-terminierten PDMS an die Epoxy-Amin-Matrix konnte eine makroskopische Phasentrennung der dispersen Phase verhindert werden.

Vereinzelt bilden sich auf der Oberfläche des Beschichtungssystems lokal PDMS Strukturierungen aus (s. Abbildung 44). Allerdings dominieren Freiflächen die Oberfläche. Diese Freiflächen werden in dieser Arbeit als Oberflächendefekte bezeichnet. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass an diesen Stellen gar keine Domänenstrukturierung ausgebildet ist.

Die Größenordnung der Domänen ist uneinheitlich und variiert je nach Ort der Aufnahme signifikant. Diese unterschiedlichen Domänendimensionen und lokalen Aufkonzentrationen sprechen für eine kinetisch unzureichend stabilisierte

Emulsion. Die Viskosität, die aufgrund der Vernetzung des Systems erhöht wird, ist in diesem Falle der einzige großenbestimmende Parameter zur Regulierung des Wachstums der Domänendurchmesser an der Oberfläche bzw. auch der PDMS-Tröpfchen im Bulk. Eine kovalente Anbindung des Epoxidharzes an die PDMS-Polymeren bewirkt zwar eine Kompatibilisierung der PDMS-Mizellen, diese wachsen aber im Mittel unkontrolliert aufgrund von Koaleszenz und Ostwaldreifung zu größeren Tröpfchen heran. Die Ausbildung der kleinen Domänen auf der Oberfläche ist höchstwahrscheinlich auf die schnelle Viskositätserhöhung während der Vernetzung zurückzuführen. Die größeren Tropfen können während des Separationsprozesses Formdeformationen unterlaufen und zerreißen je nach Viskosität bzw. Reibung im aushärtenden Film an den Kanten zu kleineren Tröpfchen heran.<sup>161</sup> Dazu wurde eine REM-Aufnahme entlang eines Risses auf der Oberfläche durchgeführt. In der Abbildung 45 ist deutlich zu erkennen, dass in der Bulkphase der Beschichtung eingelagerte kugelförmige PDMS-Phasen mit einem Durchmesser von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  verweilen. Diese weisen zum Teil die gleichen Größenordnungen wie die Domänen auf der Oberfläche auf. Dies erklärt die charakteristischen Fehlstellenbildungen und vereinzelte Ausbildung lokaler Strukturausbildungen mit einer Größenordnung von bis zu 80  $\mu\text{m}$ .

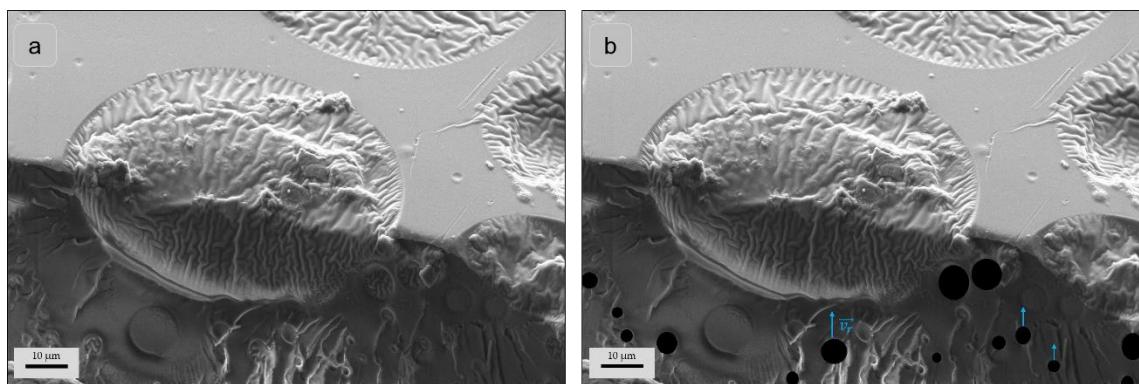


Abbildung 45: Rasterelektronenaufnahme entlang eines Risses a) Originalbild b) Markierung der Bulk-Domänen.

Zudem weisen die Oberflächen der mit Silikon angereicherten Domänen aufgrund ihrer niedrigen Glasübergangstemperatur eine charakteristische Struktur auf. Sie werden ausschließlich während der REM-Messung (Hochvakuum und

hoch energetisierte Strahlung) erzeugt und sind in der Literatur<sup>162</sup> als „gewinkelte“ Strukturen bereits bekannt.

Die Beschichtungssysteme wurden nach der bildgebenden und elementaren Analyse auf ihre biorepulsive Wirkung getestet. In der Abbildung 46 sind die statischen Auslagerungsergebnisse abgebildet.

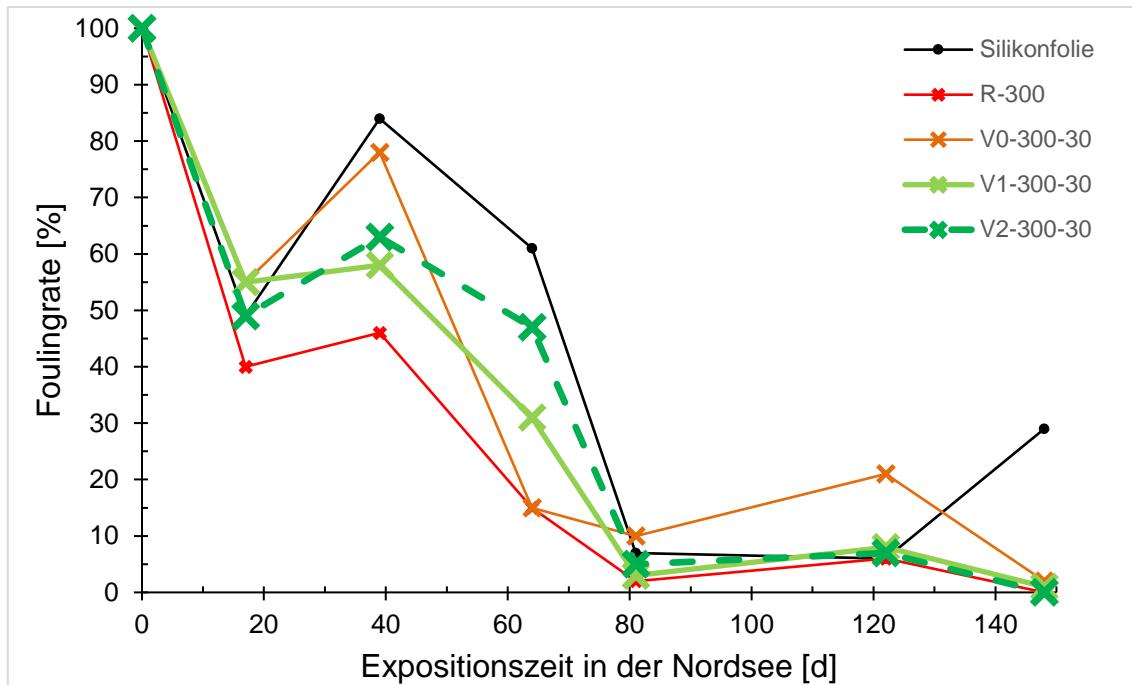


Abbildung 46: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee.

Hierbei ist erkennbar, dass das mit dem reaktiven PDMS modifizierten Epoxidharzes bis zu einer Expositionszeit von 64 Tagen eine bessere Performance aufweist als die Referenz mit unreaktivem PDMS-Öl. Anschließend gleicht sich die Antifoulingwirkung aller Proben an, weil keine Beschichtung dem hohen Bewuchsdruck standhalten kann.

Die Probe V2-300, die mit einem Anteil von 10 wt % Bis aminopropyl terminiertem PDMS modifiziert wurde, zeigt im Vergleich zur Probe V1-300 bis zu einer Expositionszeit von 39 Tagen einen nahezu identischen Verlauf der Antifouling-Performance. Nach 69 Tagen der Exposition scheint das System V2-300-30 eine bessere biorepulsive Wirksamkeit aufzuweisen. Bei Betrachtung des Verlaufs der Foulingrate fällt dennoch auf, dass die Performance der Proben V2-300 und V1-300 nach 64 Tagen der Exposition einbrechen. Dies ist auf den niedrigen Belegungsgrades der PDMS-Domänen auf der Oberfläche der Epoxidharzmatrix zurückzuführen. Die Organismen können problemlos auf den Freifläche der

Epoxidharzmatrix anhaften. Damit kann der biologische Bewuchs ungehindert ausgebildet werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Stabilisierung durch bloße Reaktion des Bindemittels an die reaktiven PDMS-Polymeren nicht ausreicht, um eine homogene Verteilung von gleichmäßig großen Domänen auf der Oberfläche zu erzielen. Weiter zeigen die statischen Auslagerungstests, dass die Rezepturentwicklung zur Ausbildung einer homogenen Oberflächenstrukturierung mit einem Anteil von 10 wt% PDMS weitergeführt werden kann.

### 5.1.3 Untersuchung des Einflusses der Topfzeit des Vernetzers auf die Strukturausbildung

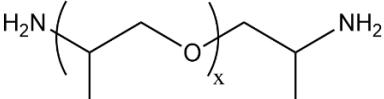
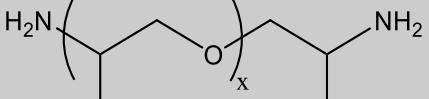
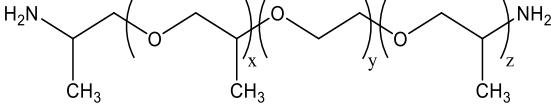
In Kapitel 5.1.2 wurde eine reaktive PDMS-Komponente eingesetzt, um die Silikomizellen bzw. silikonreichen Phasen vor dem unkontrollierten Wachstum und damit einhergehenden inhomogenen Oberflächenstrukturierung zu verhindern. Parallel zu der Mikrophasenseparation findet die Vernetzung der Beschichtungssystems statt. In diesem Kapitel wird der Einfluss der Topfzeit von Polyaminen auf die Strukturausbildung der silikonmodifizierten Epoxidharz Beschichtung untersucht. Dazu werden unterschiedliche Polyamin-Vernetzer eingesetzt, die sich in den Topfzeiten unterscheiden (s. Tabelle 11). Die Herstellung der entsprechenden Beschichtungssysteme entspricht der Vorschrift aus Kapitel 5.1.2. Je nach Wahl des Vernetzers muss die Zeit bis zum Rakeln variiert werden, um den Lack besser verarbeiten zu können. Zur besseren Übersicht sind die Proben mit der Versuchsnummer V2 bzw. V3 etc. bezeichnet. Darüber hinaus ist in dem Probencode sowohl die Nassschichtdicke ( $SD_{Nass}$ ) als auch die Vorvernetzungszeit (VVZ) angegeben.

**Tabelle 11: Polymain-Vernetzern mit unterschiedlichen Topfzeiten und Verarbeitungszeiten (Bezugssharz Beckopox EP 128)**

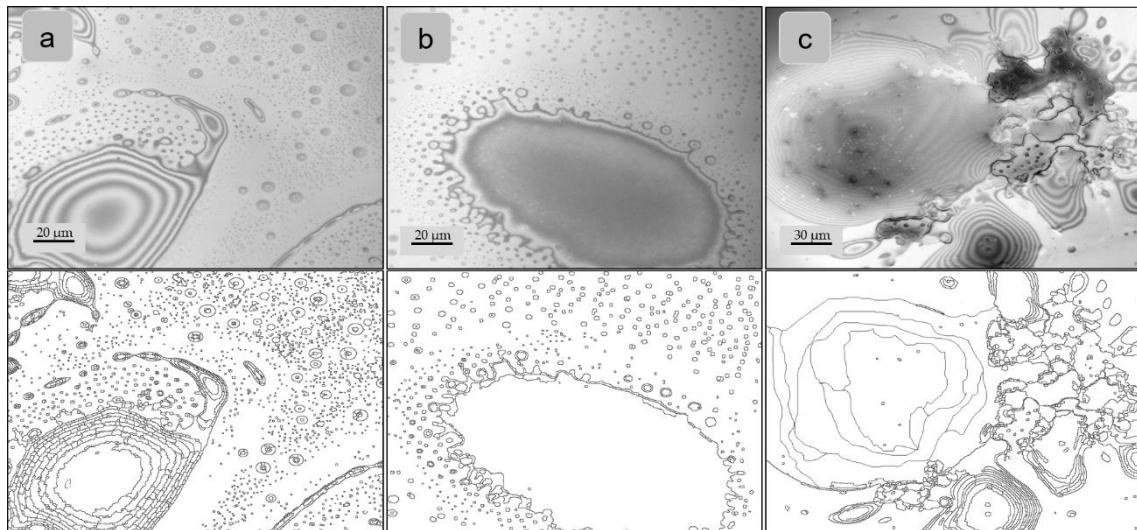
Probenbez.	Vernetzer	Topfzeit [min]	Zeit bis zum Verarbeiten [min]	Anteil Bis aminopropyl PDMS [wt %]	$SD_{Nass}$ [ $\mu$ m]
<b>V2-300-30</b>	Beckopox EH 637	55	30	10	300
<b>V3-300-30</b>	Jeffamine D 230	280	120	10	300
<b>V4-300-30</b>	Jeffamine D 400	480	160	10	300
<b>V5-300-30</b>	Jeffamine ED 900	840	300	10	300

Die chemischen Strukturen der Polymainvernetzer sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 12: Chemische Struktur der eingesetzten Polyaminvernetzer.

Name	Struktur	Molmasse $M_w$ [ $\frac{g}{mol}$ ]	H-aktiv-Äquivalent [ $\frac{g}{Äquiv.}$ ]
<b>Beckopox EH 637</b>	Cycloaliphatisches Polyaminaddukt	-	100
<b>Jeffamine D 230</b>	 $x \approx 2,5$	230	60
<b>Jeffamine D 400</b>	 $x \approx 6,1$	430	115
<b>Jeffamine ED 900</b>	 $y \approx 12,5; (x+z) \approx 6$	900	250

Der Einsatz von Polymainvernetzern mit unterschiedlichen Topfzeiten hatte keinen positiven Einfluss auf die Kontrolle zur Ausbildung einer homogenen Struktur auf der Oberfläche der harten Polymermatrix. Auffällig sind lokal sehr vergrößerte Domänen, die charakteristisch für diese Oberflächen sind. Dazu werden exemplarisch Lasermikroskopaufnahmen von den Oberflächen in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abbildung 47: Morphologie der mikrophasenseparierenden Beschichtungen a) V3-300 b) V4-300 c) V5-300 (oben: Lasermikroskopaufnahmen; unten: Morphological Segmentation mittels ImageJ).**

Der Einsatz von hydrophilen Polyaminen führt zu einer langsameren Vernetzung. Damit bleibt die Beschichtung länger flüssig und das unkontrollierte Wachstum der gebildeten PDMS-Phasen führt deshalb, wie auch bereits in 5.1.2 gezeigt, zu den lokalen Aufkonzentrierungen der PDMS-Phasen auf der Lackoberfläche. Zudem härten diese Systeme nicht vollständig aus und bilden einen weichen Lackfilm, der zum Teil bei geringer mechanischer Belastung z.B. mit dem Finger eingedrückt werden können. Diese Systeme wurden dennoch statisch in der Nordsee ausgelagert, um die biorepulsiven Eigenschaften zu ermitteln. Wie zu erkennen, weisen die Systeme im Auslagerungstest ähnliche Verläufe auf (s. Abbildung 48).

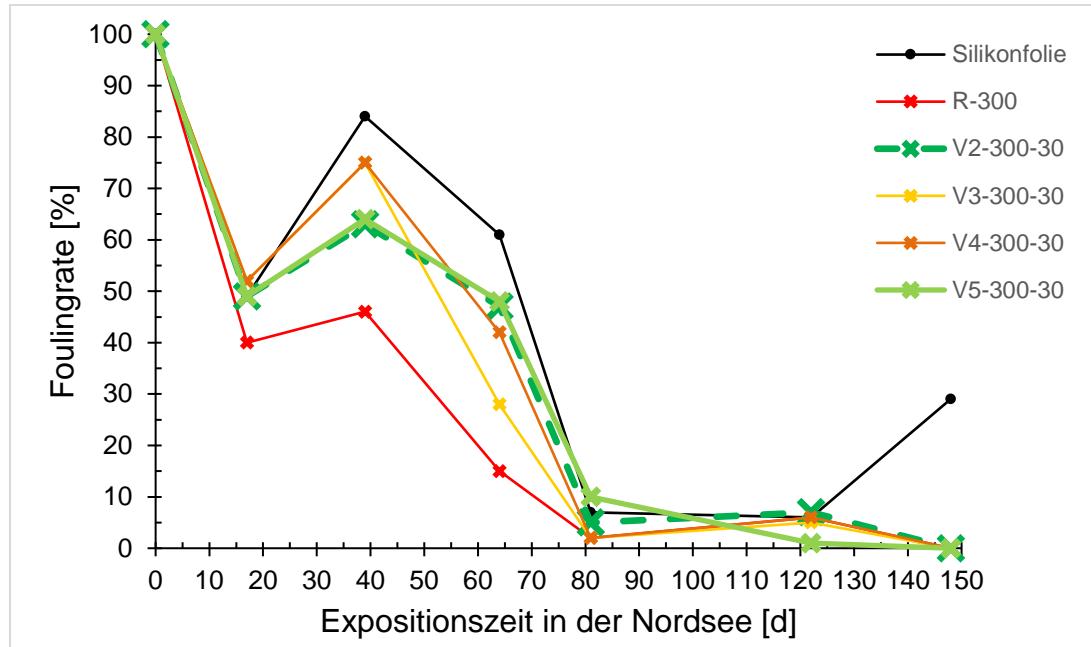


Abbildung 48: Ranking der Antifouling-Performance nach einer Expositionszeit von 148 Tagen in der Nordsee.

Die modifizierten mikrophasenseparierenden Epoxidharze weisen im Vergleich zu der Referenz R-300 und Probe V0-300-30 gerade nach 64 Tagen der Exposition eine bessere Antifouling-Performance auf. Den besten Verlauf zeigen die Proben V2-300-30 und V5-300-415. Hier muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die Systeme, die mit dem Jeffamine ED 900 vernetzt worden sind, mechanisch nicht stabil waren. Daher wurde der Fokus im weiteren Verlauf der Arbeit entsprechend dieser Ergebnisse auf die Basisrezeptur V2-300-30 gelegt.

## 5.2 Homogene Adressierung von Silikondomänen auf einer PDMS-basierten mikrophasenseparierenden Beschichtung

In Kapitel 5.1 wurde eine reaktive PDMS-Komponente eingesetzt, um die Silikomizellen bzw. silikonreichen Phasen vor dem unkontrollierten Wachstum und damit einhergehenden inhomogenen Oberflächenstrukturierung zu verhindern. Lokal konnte damit eine Oberflächenstrukturierung erzeugt werden. Allerdings ist insgesamt die Ausbildung von Freiflächen dominierend.

In herkömmlichen Emulsionen wird das Aufrahmen der dispersen Phase, die mit einer makroskopischen Phasentrennung einhergeht mit geeigneten Emulgatoren verhindert. Zur Ausbildung einer homogenen PDMS-basierten Oberflächenstrukturierung wird deshalb die Basisrezeptur aus Kapitel 5.1.2 um einen maßgeschneiderten amphiphilen Phasenvermittler auf Polyisocyanat-Basis erweitert. Ziel dieses Kapitels ist es eine mit Phasenvermittler instabile Emulsion zu erzeugen bei der das Aufrahmen mit bestimmten Prozess- und Rezepturparametern verlangsamt und besser kontrolliert werden kann. Der Einsatz des Phasenvermittlers setzt die Grenzflächenspannung herab und bewirkt damit generell zusätzlich die Erzeugung kleinerer Emulsionstropfen. Einerseits sollte dadurch die Destabilisierung der Emulsion und andererseits aufgrund der kleinen Tröpfchendurchmessers die Aufstiegsgeschwindigkeiten der Tröpfchen verlangsamt werden. Dies sollte die Domänenbildung auf der Oberfläche positiv beeinflussen und bestenfalls eine Oberflächenstruktur mit Silikondomänen ausbilden mit der ein maximaler Belegungsgrad erzeugt werden kann. Dieser theoretisch mögliche Mechanismus ist in der Abbildung 49 schematisch dargestellt.

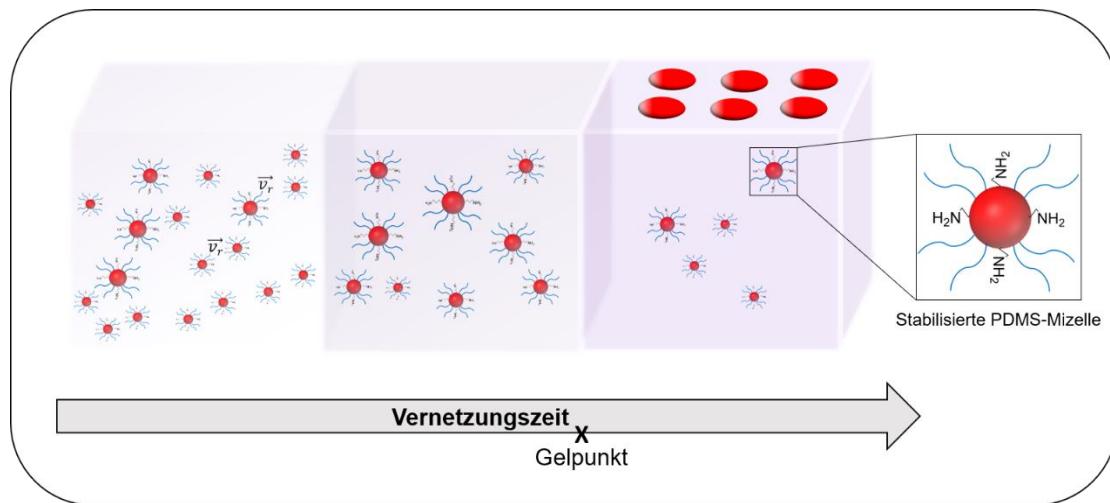


Abbildung 49: Generierung einer homogenen PDMS-basierten Oberflächenstrukturierung durch den Einsatz eines Phasenvermittlers ( $t_{\text{Vernetzung}} > t_{\text{Separation}}$ ).

### 5.2.1 Einfluss der Phasenvermittlerkonzentration auf die Antifouling-Performance

Als Phasenvermittler werden amphiphile Polymere eingesetzt. In dieser Arbeit werden dafür hydrophile Polyisocyanate von Covestro mit monofunktionellen PDMS-Komponenten modifiziert. In der folgenden Abbildung ist die Strukturformel des Polyisocyanats dargestellt.

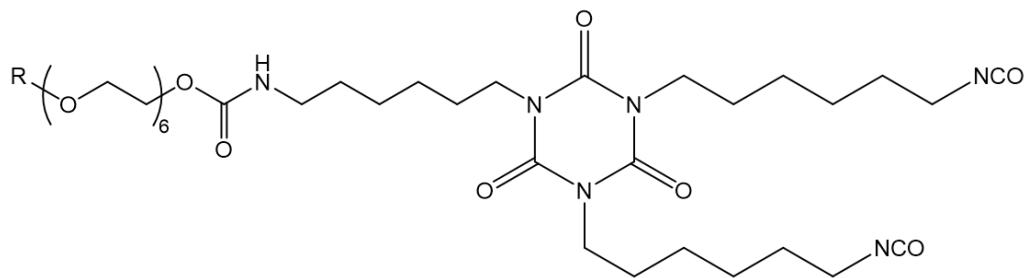


Abbildung 50: Polymerstruktur des hydrophilen Polyisocyanats (Bayhydur® 3100).

Ein wesentlicher Grund zur Auswahl der Polyisocyanat-Komponente ist der vergleichsweise geringe Syntheseaufwand und die einfache Reaktionskontrolle mittels FTIR. Im Folgenden wird die Lackformulierung der additivierten Systeme vorgestellt. Die Herstellung der additivierten mikrophasenseparierenden Beschichtung folgt in drei Schritten. In der Tabelle 13 sind die unterschiedlichen Einwaagen der jeweiligen Rezepturen dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Proben mit der Versuchsnummer V6, V7 und V8 bezeichnet. Darüber hinaus

ist in dem Probencode sowohl die Nassschichtdicke als auch die Vorvernetzungszeit angegeben.

**Tabelle 13: Rezeptur zur Herstellung der maßgeschneiderten additivierten mikrophasenseparierenden Epoxidharz Beschichtung (gerakelt).**

Probenbezeichnung		V6-300-30	V7-300-30	V8-300-30
<b>Stammlack (Komponente A)</b>				
Pos. Nr.	Rohstoff			
1	Bayhydur® 3100	1,0	1,0	1,0
2	BuAc	0,4	0,4	0,4
3	DBA	0,01	0,01	0,01
4	M <sub>1</sub> -PDMS	2,5	2,5	2,5
5	Beckopox EP 128	40,0	40,0	40,0
6	BuAc	1,0	1,0	1,0
7	DBA	0,4	0,4	0,4
8	BA-PDMS	1,0	2,0	4,0
9	Beckopox EH 637	20,1	19,7	18,9

Im Folgenden wird die detaillierte Herstellung des additivierten Systems vorgestellt:

### Stufe 1

In einem Dreihalskolben (100 ml) werden Bayhydur® 3100 (m = 1,0 g), Dimethylbenzylamin (m = 0,01 g) und BuAc (m = 0,4 g) unter N<sub>2</sub>-Schutzgas vorgelegt. Anschließend wird das Gemisch mit einem Magnetrührer mit einer Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min für 10 Min. gerührt. Nach 10 Min. wird das monocarbinol-terminierte PDMS (M<sub>1</sub>-PDMS; m = 2,5 g) in einem Tropftrichter vorgelegt. Anschließend wird die Substanz über einen Zeitraum von 30 Min. in das Reaktionsgefäß zugetropft. Nach dem Zutropfen des monocarbinol-terminierten PDMS wird das Gemisch für weitere 24 h gerührt. Nach 24 h bei

---

Raumtemperatur ist die erste Stufe beendet. Der Umsatz wurde mittels FTIR kontrolliert (s. Kapitel 8.3).

### Stufe 2

In der zweiten Stufe werden Beckopox EP 128 (40 g) und Dimethylbenzylamin (0,4 g) im ersten Schritt mit Butylacetat (1 g) in einem 100 ml Dreihalskolben vorgelegt und über einen Zeitraum von 10 Min. mit einer Rührgeschwindigkeit von 80 U/min (KPG-Rührer, Löffelrührblatt) gerührt.

Nach 10 Min. wird die erste Stufe über einen Tropftrichter zugetropft (30 Min.; Rührgeschwindigkeit 180 U/min). Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 40 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Reaktionsgemisch auf 60 °C erhitzt. Parallel dazu wird ab 40 °C das aminopropyl-terminierte PDMS (BA-PDMS;  $\overline{M_w} = 1000 \frac{g}{mol}$ ) über einen Tropftrichter über 60 Min. hinzugegeben. Nach dem Zutropfen des aminopropyl-terminierten PDMS wird das Gemisch noch für weitere 2 h bei dieser Reaktionstemperatur gerührt. Nach 1,5 h wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und für weitere 24 h mit einer Rührgeschwindigkeit von 80 U/min gerührt.

### Stufe 3

In der letzten Stufe wird der Vernetzer (Beckopox EH 637) langsam zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Das Gemisch wird anschließend mit einer Rührgeschwindigkeit von 110 U/min gerührt. Nach 30 Min. wird die fertige Lackformulierung mit einer 300 µm Rakel auf verzinktem Stahl (10\*10 cm) und den geprimerten PVC-Platten (10\*10 cm) appliziert und für 48 h bei Raumtemperatur ausgehärtet. Die Beschichtungen werden nach einer Trocknungszeit von ca. 48 h bei Raumtemperatur mit einem bildgebenden Verfahren ausgewertet.

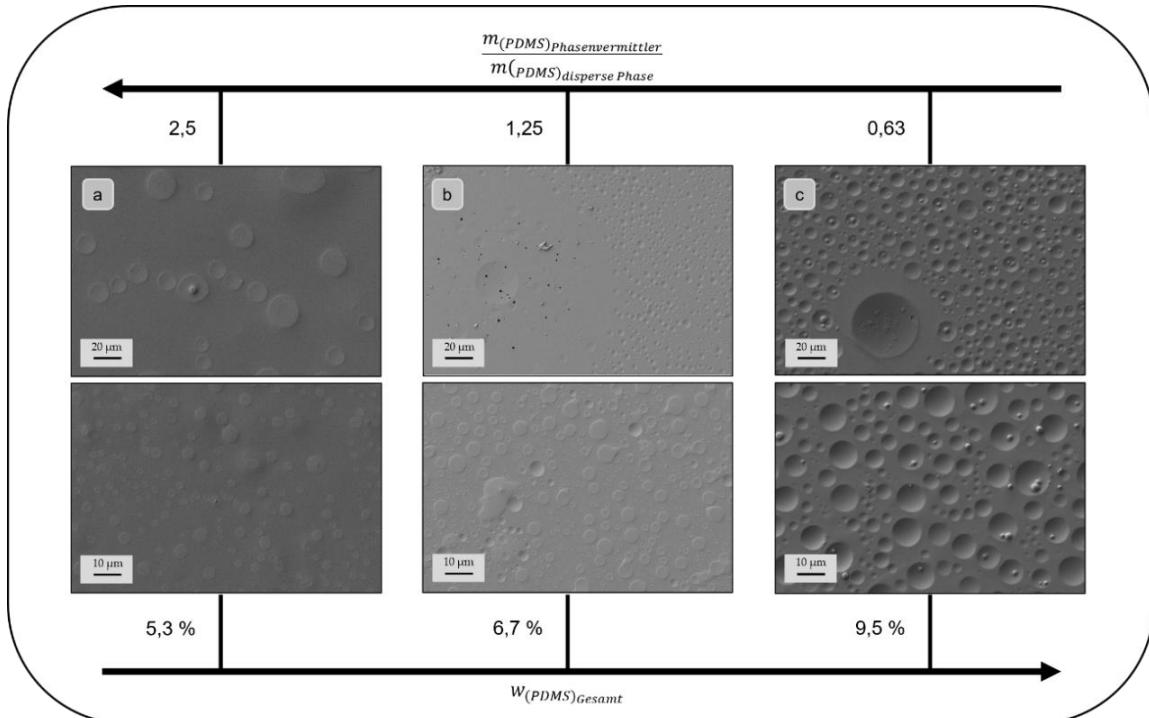
Aufgrund der Vielzahl an Parametern, die im weiteren Verlauf der Arbeit noch vorgestellt werden, wird in der Screeningphase das Verhältnis vom Phasenvermittler zur dispersen Silikonphase variiert. Rezepturtechnisch wurde dafür der Gewichtsanteil vom M<sub>1</sub>-PDMS bezogen auf das Epoxidharz konstant

gehalten und ausschließlich die Menge an BA-PDMS variiert. Des Weiteren wurde die Vorvernetzungszeit zunächst einfachhalber ebenfalls konstant gelassen, um die Einflüsse gering zu halten. In der Tabelle 14 sind die quantitativen Zusammenhänge in den Rezepturen dargestellt.

**Tabelle 14: Quantitative Beschreibung der additivierten Lackzusammensetzungen.**

Probenbezeichnung	$W_{(PDMS)_{BA-PDMS}}$	$W_{(PDMS)_{M_1-PDMS}}$	$W_{(PDMS)_{Gesamt}}$
bezogen auf Epoxidharzmenge			bezogen auf Gesamtlack
<b>V6-300-30</b>	2,5 %	6,3 %	5,3 %
<b>V7-300-30</b>	5,0 %	6,3 %	6,7 %
<b>V8-300-30</b>	10 %	6,3 %	9,5 %

Zur Untersuchung und Bewertung der Oberfläche wurden für die REM-Untersuchung die Positionen 2 (1x1 cm) von den verzinkten Stahlblechen ausgeschnitten. Die Oberfläche wurde abgerastert und im Folgenden wird zur besseren Übersicht exemplarisch die Oberflächenmorphologie an 2 Positionen gezeigt (s. Abbildung 51).



**Abbildung 51: Rasterelektronenaufnahmen der beschichteten Substrate (1x1 cm) von der Position 2 zur Beurteilung der Homogenität der Silikonbelegung auf der harten Polymermatrix**  
**a) Probe V6-300-30 b) Probe V7-300-30 c) V8-300-30.**

Zur Beurteilung der Oberflächen wurde das Kriterium der Homogenität angewendet und es ist ersichtlich, dass die Oberfläche der Probe V8-300-30 eher einem homogenen Erscheinungsbild entspricht, als die Proben V6-300-30 und V7-300-30. Diese Systeme wurden ebenfalls im Langzeit-Feldtest statisch ausgelagert. Die Ergebnisse der statischen Auslagerung sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

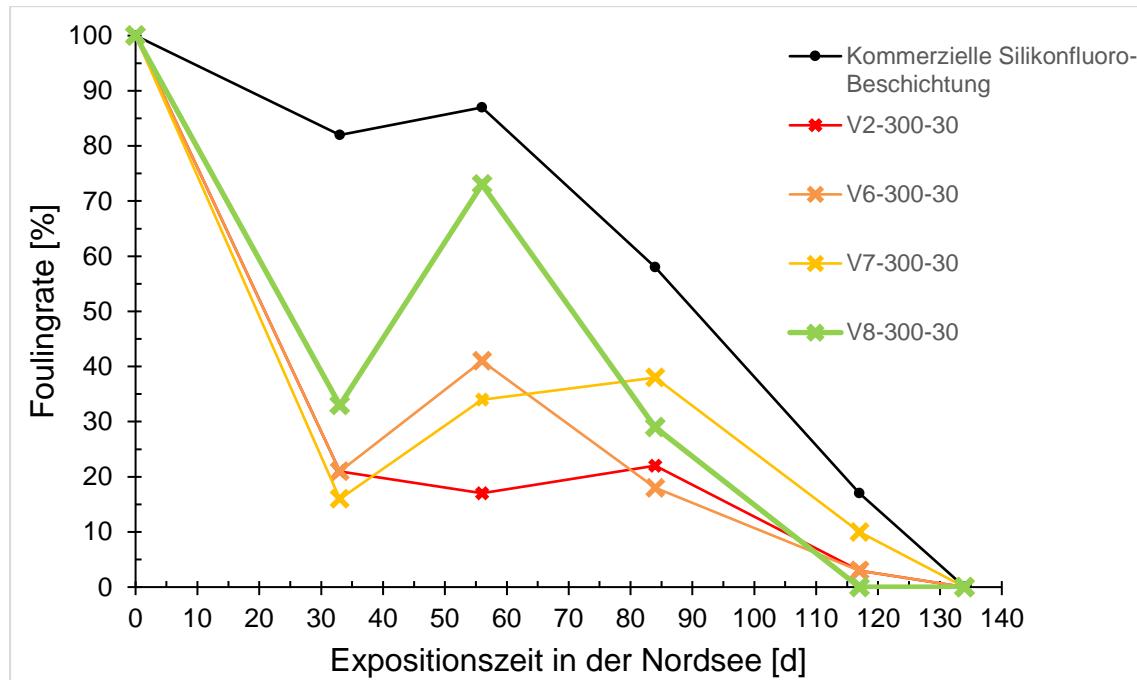


Abbildung 52: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee.

Zur Evaluierung der Antifouling-Performance der additivierten Systeme wird zusätzlich zur kommerziellen Silikonfluoro-Beschichtung die nicht additivierte Probe V2-300-30 als Referenz betrachtet. Die Proben wurden in einem Zeitraum von 114 Tagen statisch in der Nordsee ausgelagert. Der Verlauf der Wirksamkeit der Negativreferenz ist schlechter als im vorherigen Jahr (s. Kapitel 5.1). Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Bewuchsdruck im Gegensatz zur vorherigen Auslagerungsperiode stark zugenommen hat. Daher fällt bei Betrachtung des Gesamtverlaufs der Antifouling-Ergebnisse auf, dass sowohl die Performance der mikrophasenseparierenden Beschichtungen als auch die der Positivreferenz einbrechen und vollständig bewachsen sind. Eine gültige Aussage über die Antifouling-Performance bzw. der Verzögerung des biologischen Bewuchses auf den Testplatten kann allerdings nur bis 56 Tage der Exposition getroffen werden. Die Wirksamkeitstests bestätigen die zuvor

getroffenen Aussagen. Die Probe V8-300-30 zeigt bis zu 56 Tagen mit Abstand den besten Verlauf in der Foulingrate und verzögert im Vergleich zum nicht additivierten System (V2-300-30) deutlich länger das Aufwachsen des Bewuchses. Nach 84 Tagen scheint das System V7-300-30 eine bessere Wirkung zu erzielen als die homogenere Probe V8-300-30. Dies ist allerdings damit zu begründen, dass während der Inspektion durch einen mechanischen Eintrag große Spezies von der Probe abgetragen worden sind. Um die biologische Wirksamkeit der additivierten Probe (V8-300-30) hinsichtlich der homogeneren Strukturierung zu untermauern, wurden zusätzlich zum statischen Langzeittest ein spezieller Schnelltest durchgeführt. Dazu zählt der besonders aussagekräftige Cyprislarven-Test, der in der Abbildung 53 dargestellt ist.

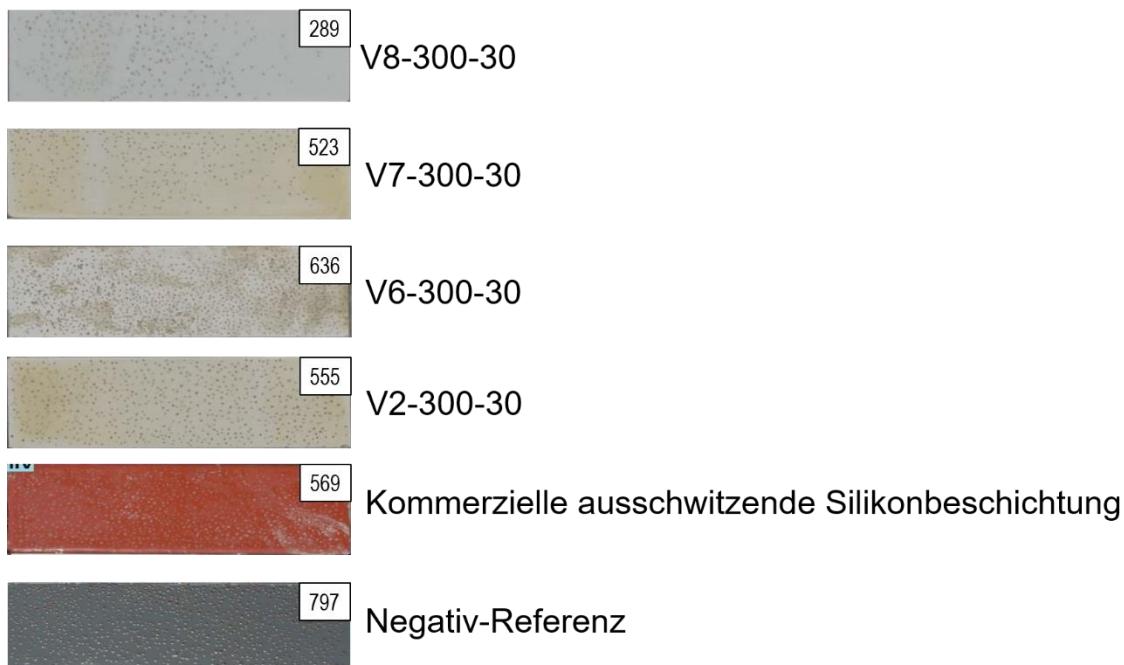


Abbildung 53: Schnelltest mit juvenilen Seepocken nach 7 Tagen Exposition in der Nordsee.

Aus diesem Schnelltest wird ersichtlich, dass die biologische Wirksamkeit der additivierten mikrophasenseparierende Oberfläche (V8-300-30) mit durchschnittlich 289 anhaftenden Cyprislarven sogar eine kommerziell erhältliche ausschwitzende Silikonbeschichtung (569) weit übertrifft. Ein Vergleich der Ergebnisse von den Proben V6, V7- und V8-300-30 zeigt eindeutig, dass eine homogene Strukturierung eine direkte Wirkung auf die Haftung und damit Ansiedlung der Organismen, in diesem Fall die Cyprislarve, hat. Das liegt daran, dass der Cyprislarve durch eine erhöhte Domänenbelegung und den verringerten

Abständen zwischen den silikonreichen Domänen auf der polymeren Matrix keine Ankerpunkte für ihre Haftung zur Verfügung gestellt werden.

### 5.2.2 Einfluss der Vorvernetzungszeit auf Antifouling-Performance

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Vorvernetzungszeit auf die Morphologieausbildungen untersucht. Mit der Basisrezeptur V8 (s. Tabelle 13) konnten homogenere Oberflächen erzeugt werden. Ausgehend von dieser Rezeptur wurde anschließend die Vorvernetzungszeit als Ursachenfaktor zur Größensteuerung bzw. homogeneren Belegung auf der Polymermatrix untersucht. Dazu wurde die Lackrezeptur V8 unter denselben Bedingungen hergestellt. Die Applikation erfolgte mittels einer 300 µm Handrakel und die Lackformulierung wurde nach Zugabe des Vernetzers nach einer Wartezeit von 10, 20 und 30 Min. gerakelt. Zur Untersuchung und Bewertung der Oberfläche wurden für die REM-Untersuchung die Position 2 (1x1 cm) von den verzinkten Stahlblechen ausgeschnitten. Die Oberfläche wurde abgerastert und im Folgenden wird zur besseren Übersicht exemplarisch die Oberflächenmorphologie an 2 Positionen gezeigt (s. Abbildung 54).

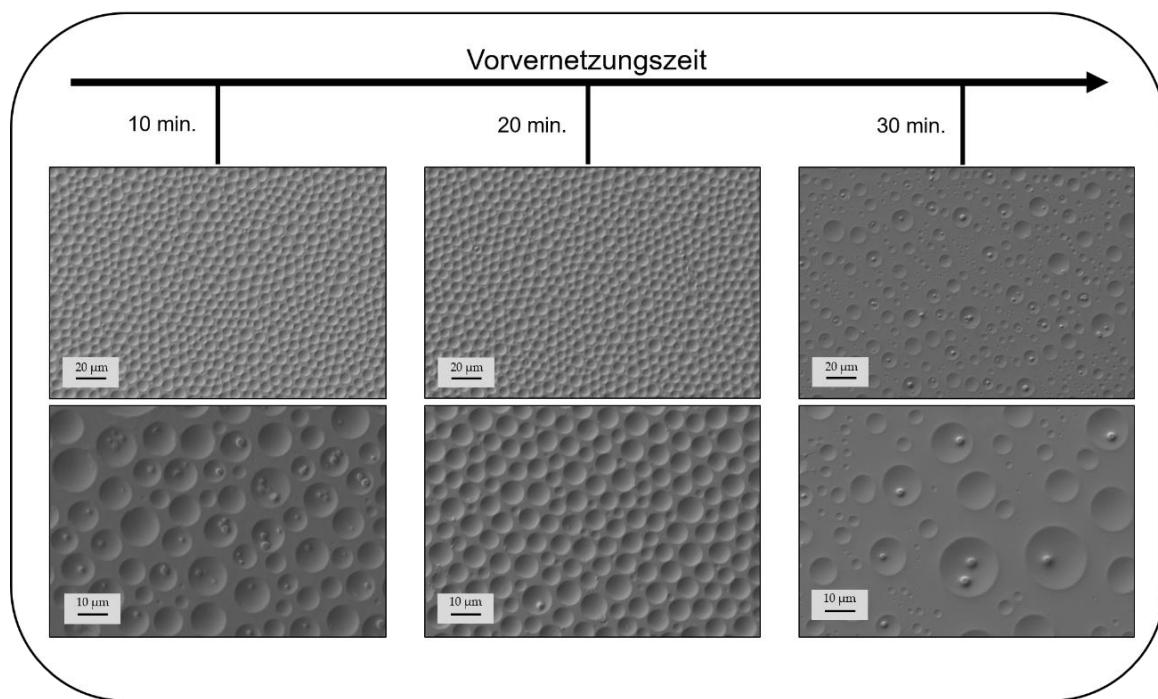


Abbildung 54: Rasterelektronenaufnahmen der beschichteten Substrate (1x1 cm) von der Position 2 zur Beurteilung der Homogenität der Silikonbelegung auf der harten Polymermatrix  
a) Probe V8-300-10 b) Probe V8-300-20 c) V8-300-30.

Die aufgenommenen REM-Bilder wurden mit der Partikelanalysensoftware „ImageJ“ analysiert. Im Folgenden werden sowohl die klassierten relativen Häufigkeitsverteilungen der Domänendurchmesser als auch die normierten Verteilungskurven dargestellt (s. Abbildung 55). Da die Bildanalyse sehr aufwendig ist wurden je Probe fünf Oberflächenaufnahmen an bestimmten Positionen aufgenommen und analysiert.

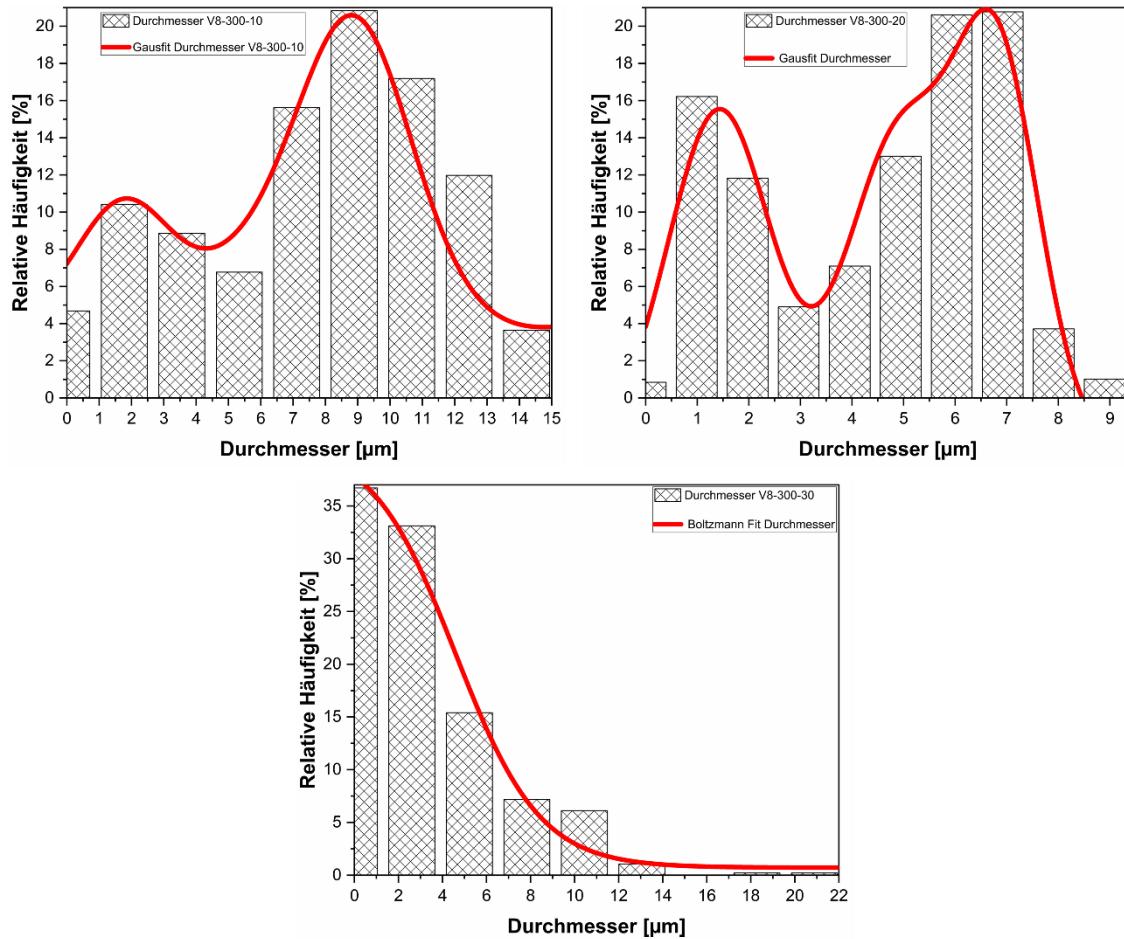
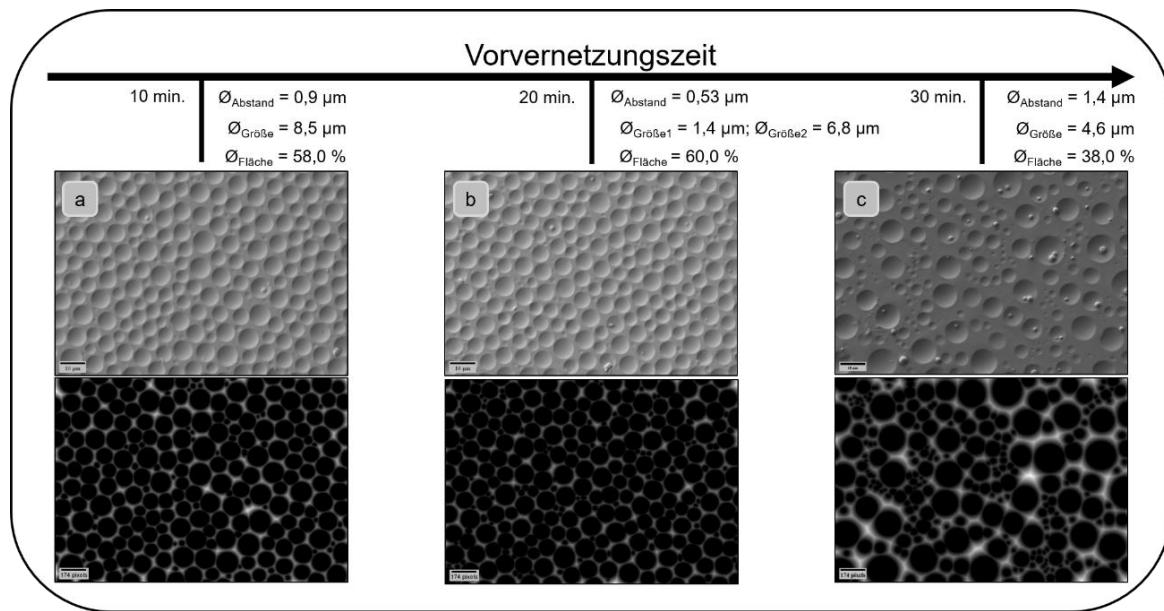


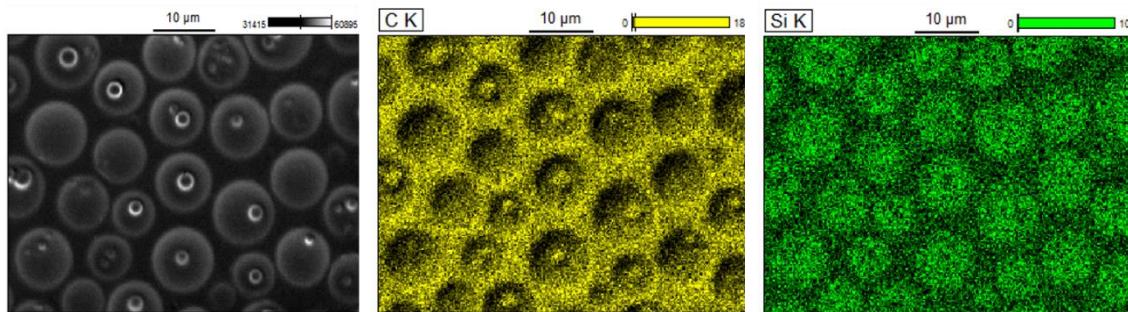
Abbildung 55: Domänengrößenverteilung der Proben V8-300-10, V8-300-20 und V8-300-30 in Abhängigkeit von der Vorvernetzungszeit.

Zur Charakterisierung der Domänengrößenverteilung wurde der mittlere Durchmesser, der mittlere Abstand und der Belegungsgrad verwendet. Die Bestimmung des mittleren Abstandes zwischen den Domänen wurde mit der Funktion Abstandsmapping in ImageJ durchgeführt. Die Abbildung 56 zeigt die bestimmten Charakterisierungsgrößen mit den dazugehörigen REM- und Abstandsaufnahmen.



**Abbildung 56: Rasterelektronenaufnahmen der Proben mit den dazugehörigen Abstandsmapping-Aufnahmen.**

Vor der Auslagerung wurden die Beschichtungen zur Beurteilung der elementaren Zusammensetzung der konkaven PDMS-Domänen an einer passenden Position mittels EDX-Mapping untersucht. In der Abbildung 57 ist exemplarisch die EDX-Aufnahme eines Ausschnitts von der Probe V8-300-10 dargestellt.



**Abbildung 57: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mit EDX Mapping von der Probe V8-300-10.**

Die EDX-Aufnahmen zeigen, wie im Kapitel 5.1.2 bereits nachgewiesen, dass es sich bei den oben gezeigten Strukturierungen auch tatsächlich um silikonreiche Domänen handelt.

Diese quantitativ charakterisierten Oberflächen (s. Abbildung 56) wurden ebenso gezielt auf ihre biologische Wirksamkeit überprüft und daher statisch ausgelagert. Dazu werden im Folgenden die Ergebnisse der statischen Auslagerung zwischen

dem Nicht additivierten System und der additivierten Systeme miteinander verglichen. Als Positivreferenz wurde die kommerzielle biorepulsive Silikonfluoro-Beschichtung verwendet, da diese in der Praxis als non-leaching System eingesetzt wird.

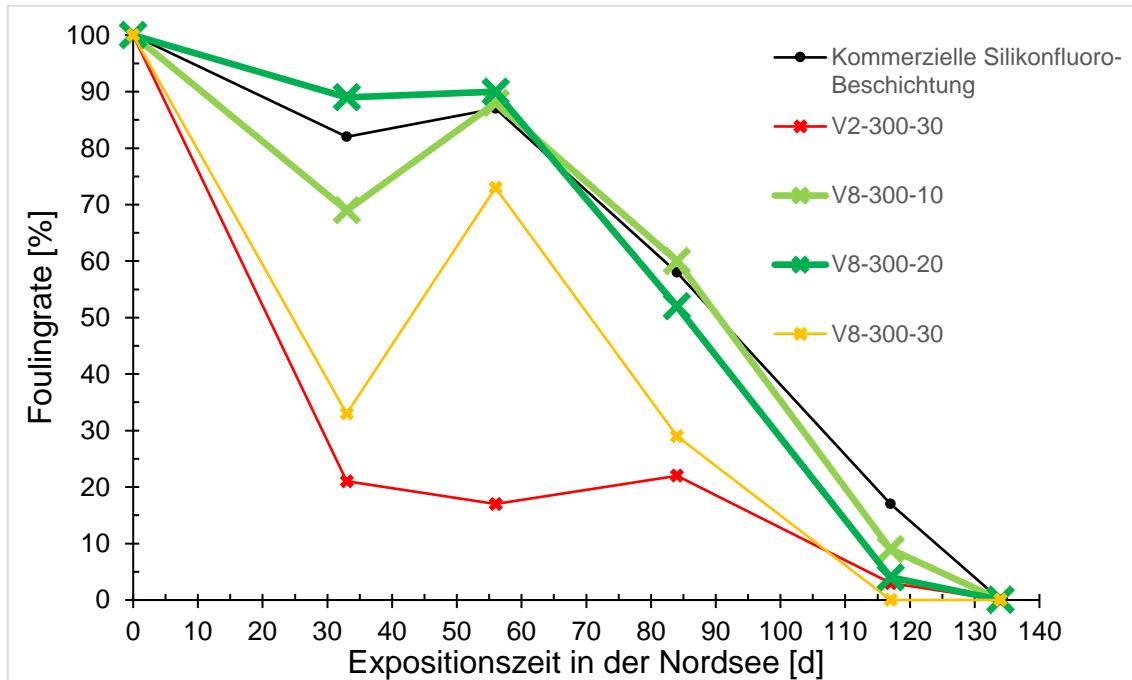


Abbildung 58: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass bis zu 117 Tagen die additivierten Systeme eine bessere Verzögerung der Ansiedlung von biologischem Bewuchs aufweisen als das nicht additivierte Referenzsystem. Dies hängt im Wesentlichen mit der Homogenität und damit mit dem Belegungsgrad der Silikondomänen auf der Oberfläche der mikrophasenseparierenden Beschichtungssysteme zusammen. Die Größenordnung der Domänen der Probe V2-300-30 variiert lokal signifikant und es konnte daher keine quantitative Aussage über den Belegungsgrad, den mittleren Abstand und die Domänengrößeverteilung getroffen werden. Der Verlauf der Probe V8-300-30 zeigt jedoch, dass der Belegungsgrad mindestens 38 % betragen muss, um eine Verbesserung im Vergleich zu den inhomogenen Oberflächen zu erzielen. Den besten Verlauf in der statischen Auslagerung zeigen die Proben V8-300-10 und V8-300-20. Eine gültige Aussage über die Antifouling-Performance bzw. der Verzögerung des biologischen Bewuchses auf den Testplatten kann allerdings nur bis 84 Tage der Exposition getroffen werden, da nach 114 Tagen die Systeme mitsamt den Referenzen dem Bewuchs nicht

mehr standhalten konnten. Auffallend bei der Probe V8 ist die Ausbildung konkaver Domänen, die neben der Größenordnung und dem Belegungsgrad ein entscheidender Faktor für die biorepulsive Wirkung ist. Dies führt zu einer Abnahme der Foulingrate. Im Kapitel 5.4 wird dieser Zusammenhang nochmal aufgegriffen. In der Abbildung 59 ist exemplarisch die Oberflächentopographie des Systems V8-300-20 mittels eines Lasermikroskops dargestellt.

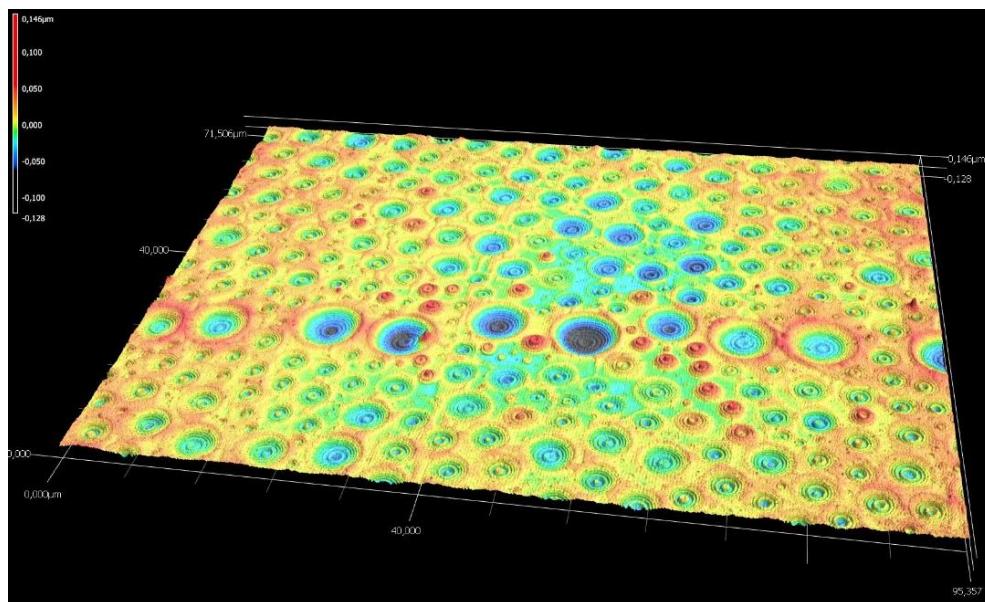


Abbildung 59: Exemplarische 3D-Lasermikroskopaufnahme des Systems V8-300-20.

Interessant sind die Ausprägungen der ausgebildeten „Mikrokrater“. Diese weisen auf dieser Probe eine Tiefe von 145 nm auf und werden im weiteren Verlauf der Arbeit als konkave Silikondomänen bezeichnet. Durch die Strukturierung kann scheinbar zwar der Bewuchs für eine gewisse Zeit verzögert werden. Langfristig aber sind diese nach der Auslagerung vollständig bewachsen. Zur Erklärung dieses Sachverhalts wird die Cyprislarve bzw. die Seepocke als Modelorganismus nochmals genauer betrachtet. Die Adhesiondisks der Cyprislarve haben eine Größenordnung von ca.  $20 \times 30 \mu\text{m}$ . Wird die oben gezeigte Oberfläche abgetastet, sind wahrscheinlich noch genügend Haftungspunkte zur harten Polymermatrix vorhanden, die langfristig eine Haftung der Cyprislarve auf der Oberfläche ermöglichen. In der Abbildung 60 ist

graphisch die Haftung einer Cyprislarve (s. schwarze Ellipse) auf der exemplarischen Oberfläche dargestellt.

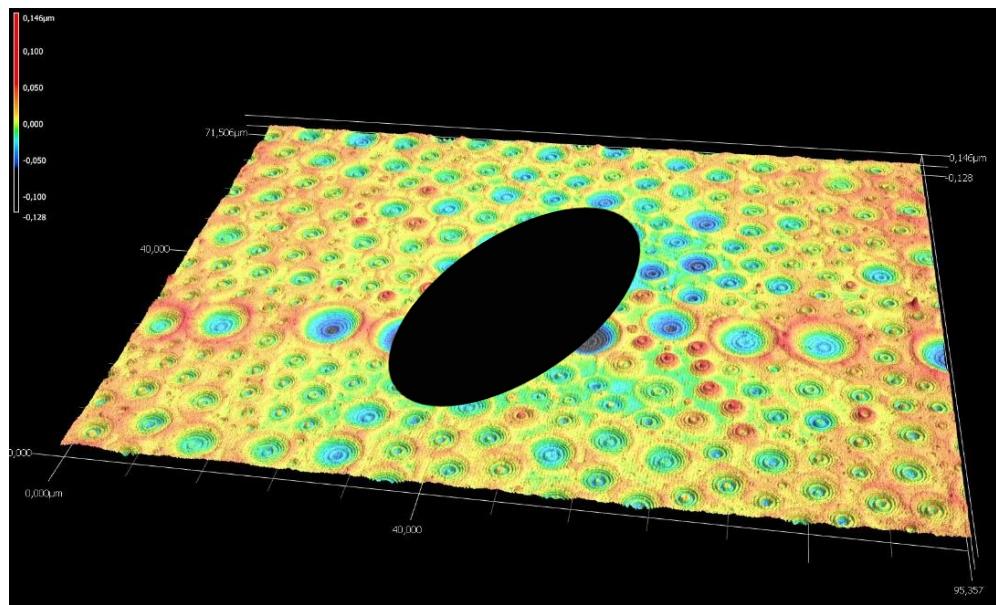


Abbildung 60: Exemplarische 3D-Lasermikroskopaufnahme zur Darstellung einer mikrophasenseparierenden Oberfläche, die von Cyprislarven (schwarze Markierung) befallen ist (V8-300-20).

Des Weiteren können natürlich auch lokale Morphologiedeffekte die Haftung der Cyprislarve fördern.

Das System V8-300-10 zeigt nach 56 Tagen einen marginal besseren Verlauf in der Wirksamkeit gegenüber dem biologischen Bewuchs als die Probe V8-300-20. Auffällig ist, dass die Probe V8-300-20 im Vergleich zur Probe V8-300-10 eine höhere prozentuale Ansiedlung von Seepocken aufweist, die einen basalen Durchmesser im Größenbereich von 4-9 mm aufweisen und dies nach 56 Tagen zu dem geringfügigen Unterschied in der Foulingrate führt. Beide Proben weisen einen ähnlichen Belegungsgrad von ca. 60 % auf. Die Proben unterscheiden sich jedoch signifikant in der Domänengrößenverteilung, die wiederum mit dem Abstand der Domänen korreliert und damit weniger Haftungspunkte auf der harten Polymermatrix zur Verfügung stehen. Die relativen Häufigkeitsverteilungen der klassierten Domänengrößen von den Proben V8-300-10 und V8-300-20 sind übersichtshalber gesondert in der folgenden Abbildung dargestellt.

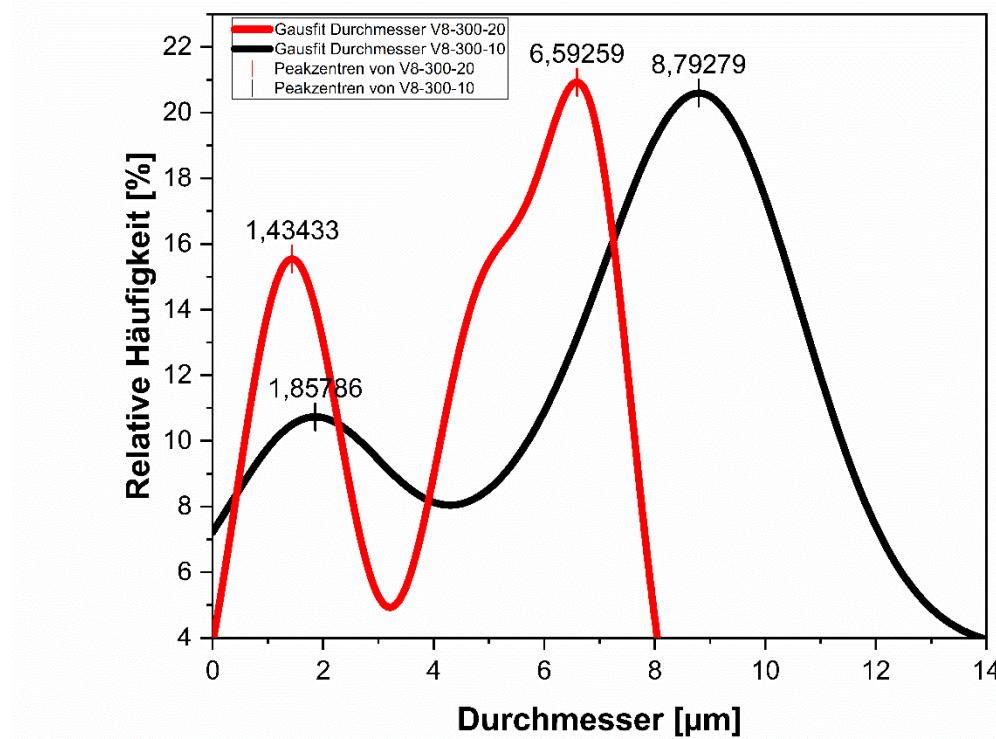
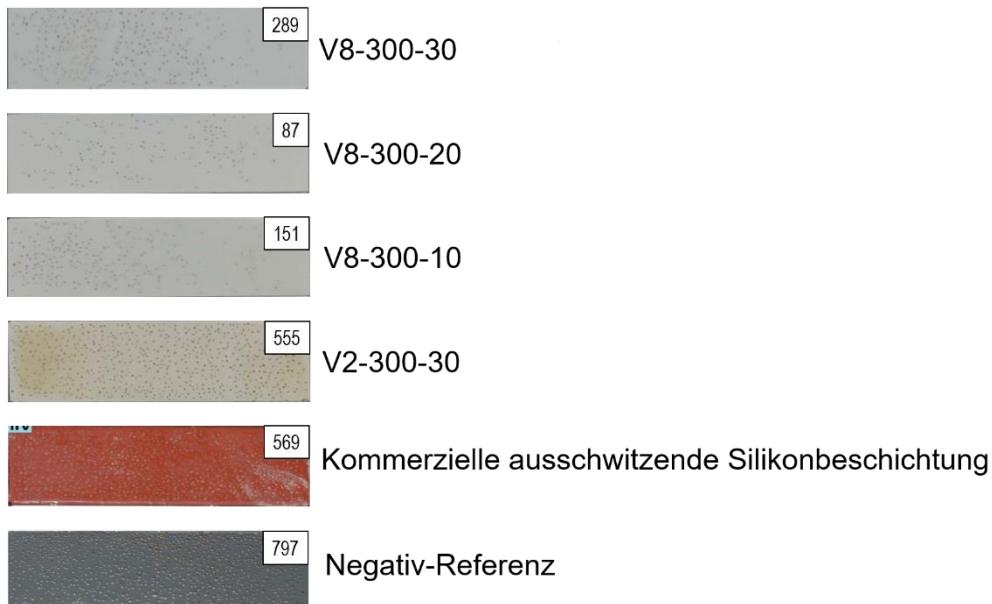


Abbildung 61: Domänengrößeverteilung in Abhängigkeit von der Vorvernetzungszeit.

Die Probe V8-300-20 zeigt beide eine bimodale Domänengrößeverteilung auf. Das System V8-300-20 weist erkennbar eine erhöhte Anzahl an kleineren Domänengrößen auf und damit einen kleineren mittleren Domänenabstand von 0,53  $\mu\text{m}$ . Um eine eindeutigere Aussage über die biologische Wirksamkeit der additivierten Proben hinsichtlich der entscheidenden Einflussfaktoren wie des Silikonbelegungsgrades und des mittleren Abstandes zwischen den Domänen zu untermauen, wurden zusätzlich zum statischen Langzeittest der Seepockenlarventest durchgeführt. In der Abbildung 62 sind die Ergebnisse des Cyprislarven-Tests dargestellt.



8

Abbildung 62: Anzahl der durchschnittlichen festhaftenden Seepockensaat nach 7 Tagen Exposition.

Das mit Abstand beste Ergebnis erzielt das System V8-300-20 mit durchschnittlich 87 anhaftenden juvenilen Seepocken. Die Ergebnisse zeigen, dass die Oberfläche des Systems V8-300-20 unattraktiver für die Ansiedlung der juvenilen Cyprislarven ist als die Probe V8-300-10. Die erhöhte Anzahl an kleineren Domänengrößen ( $\bar{O}_{\text{Größe}} = 1,43 \mu\text{m}$ ) auf der Probe V8-300-20 scheint maßgebliche für die bessere Performance im Seepockenlarventest verantwortlich zu sein. Dies führt zu einem verringerten mittleren Abstand zwischen den Domänen und geht mit der Reduzierung der Freiflächen auf der Epoxidharzmatrix einher. Dies erschwert bzw. verzögert den Organismen das Haften auf den Freiflächen der Epoxidharzmatrix. Der Seepockenlarventest widerspricht insofern dem statischen Langzeit, da dort die Ansiedlung gerade nach 56 Tagen höher war. Generell kann aber die Aussage getroffen werden, dass die Oberfläche der Probe V8-300-20 anfänglich für die Cyprislarven unattraktiver ist als die Oberfläche der Probe V8-300-10. Der statische Langzeittest ist jedoch als Antifouling-Test der aussagekräftigere als der Seepockenlarventest. Aufgrund des geringen Stichprobenumfangs, der Fehler bei der Schätzung der Foulingrate seitens des unabhängigen Prüflabor Dr. Brill & Partner und der nicht zu verhinderten Zufälle bei der Besiedlung von Oberflächen im Meerwasser kann kein klares Ranking für die Proben V8-300-10

und V8-300-20 erstellt werden. Die statischen Schnell und- Langzeittests deuten jedoch auffällig darauf hin, dass der Belegungsgrad und der Abstand der Domänen, der wiederum mit der Größenverteilung der Domänen zusammenhängt, die entscheidenden Einflussfaktoren sind von der die Antifouling-Performance einer mikrophasenseparierenden Beschichtung abhängig ist. Die formulierten Proben V8-300-10-und 20 weisen bis zu 114 Tagen lediglich nur ca. 50 % Bewuchs auf. Wohingegen die Negativreferenz (V2-300-20) einen Bewuchs von mindestens 75 % aufweist. Damit ist die Wirksamkeit der Proben laut der Leitlinie der ECHA (European Chemicals Agency) bis zu 114 Tagen bewiesen.<sup>163</sup> Allerdings fällt nach 114 Tagen die Foulingrate auf das Niveau der Negativreferenz ab. Damit ist kein Bewuchsschutz mehr vorhanden.

### **5.2.3 Dynamische Auslagerung am RotoMarin®**

Nach 56 Tagen folgte parallel zum statischen Auslagerungstest der dynamische Test mit dem RotoMarin®. Das System V8-300-20 hatte im statischen Test nach 56 Tagen der Exposition im Vergleich zu den anderen additivierten Systemen (s. Abbildung 58) den besseren Verlauf in der Bewuchs hemmenden Wirkung. Deshalb wurde im dynamischen Test das System V8-300-20 unter Fahrtgeschwindigkeit getestet. Durch die radiale Bewegung der „tortenförmigen“ Testplatten konnten mitunter Geschwindigkeiten von 1,6 – 12,2 Knoten nachgestellt werden. Die Ermittlung der Foulingrate der Testplatte wird in einen Außen- und Innenbereich eingeteilt. In der Abbildung 63 ist der RotoMarin® schematisch mit den nachgestellten Fahrtgeschwindigkeiten von 1,6-12,2 Knoten abgebildet.

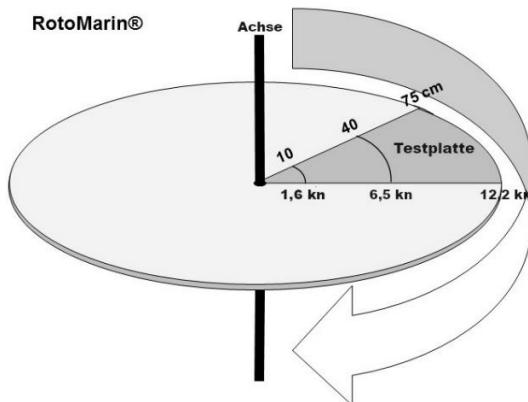


Abbildung 63: Schematische Darstellung der tortenförmigen PVC-Platte mit den angegebenen Radialgeschwindigkeiten von 1,6 – 12,2 kn Skizze übernommen mit Erlaubnis von Bernd Daehne.

Das Beschichtungssystem wurde aufgrund des tortenförmigen Zuschnitts des Substrates mit einer Nassschichtdicke von ca. 300 µm gepinselt. Die Einstellung der Nassschichtdicke von 300 µm wurde mittels eines Schichtdickenkamms kontrolliert. Als Referenzen wurden eine PVC-Platte (Negativreferenz) und eine kommerziell erhältliche leachende Silikonbeschichtung (Positivreferenz) verwendet. Zur Untersuchung und Bewertung der Oberfläche vor der Exposition in der Nordsee wurden Lasermikroskopaufnahmen aufgenommen. Aufgrund der unpraktischen Plattengröße- und Form wird zur besseren Übersicht exemplarisch die Oberflächenmorphologie an 2 Positionen gezeigt. In der folgenden Abbildung ist die Oberflächenstrukturierung der Oberfläche der Probe V8-300-20 für den dynamischen Test dargestellt.

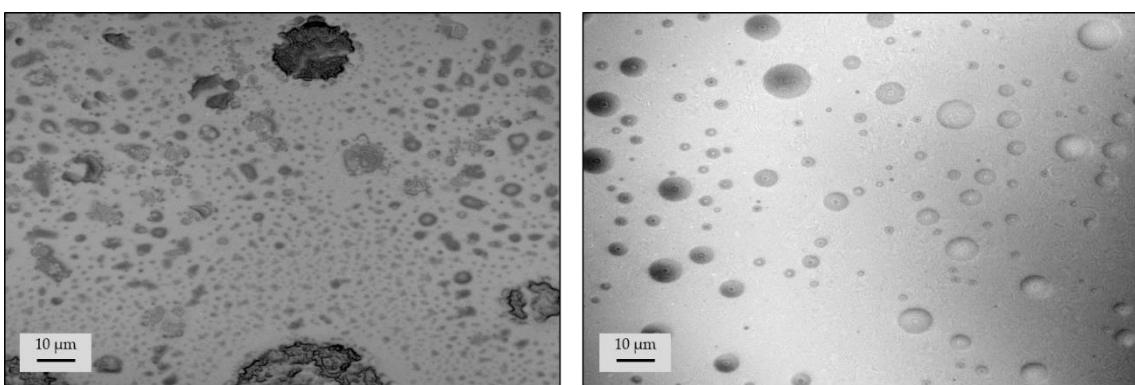


Abbildung 64: Exemplarische Lasermikroskopaufnahmen der Probe V8-300-20 für den dynamischen Test.

Auffällig ist, dass die gepinselte Lackformulierung (V8-300-20) nach dem Aushärten eine erhöhte Anzahl an lokal inhomogenen PDMS-Strukturierungen

aufweist, die de facto zur Minderung der Performance bei der dynamischen Auslagerung führen wird.

Bei einer nachgestellten „Fahrtgeschwindigkeit“, die größer als 6,5 Knoten ist, liefert die Beschichtung nach 114 d eine mittelmäßige Antifouling-Performance im Vergleich zur ausschätzenden Silikonbeschichtung von 34 FR (s. Abbildung 65, außen).

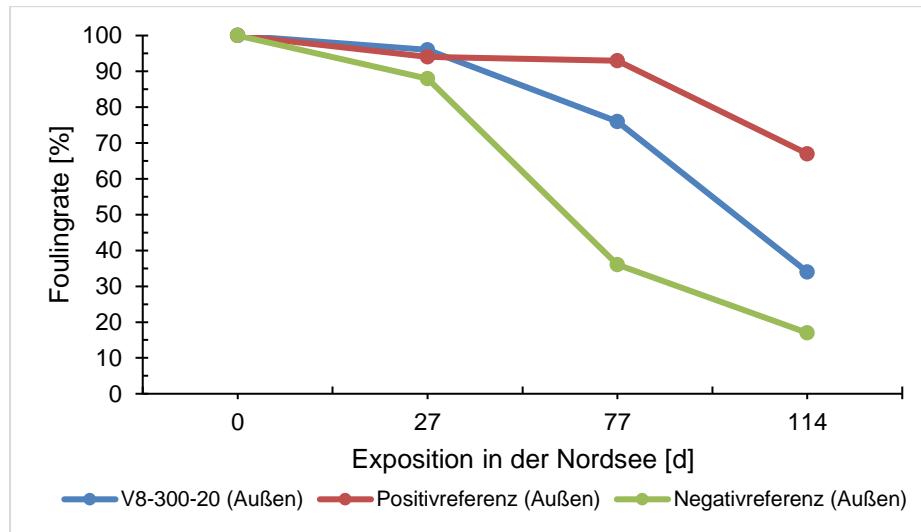


Abbildung 65: Ergebnisse der dynamischen Auslagerung (außen) mit einer Radialgeschwindigkeit 6,5 – 12,2 Knoten.

Wird die „Fahrtgeschwindigkeit“ des Objektes auf 1,6 - 6,5 Knoten verringert, fällt erwartungsgemäß die Foulingrate weiter ab und erreicht nach 114 Tagen der Exposition den absoluten Wert von 0 FR (s. Abbildung 66).

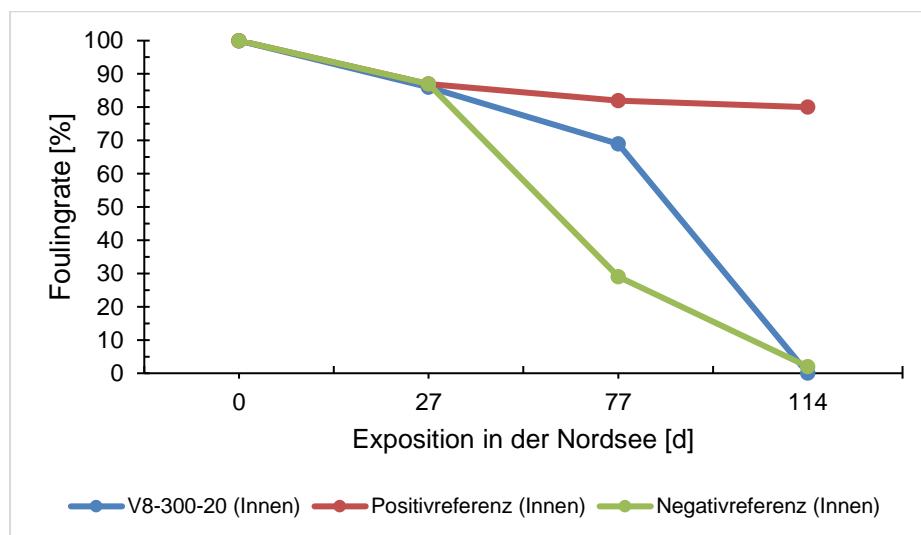
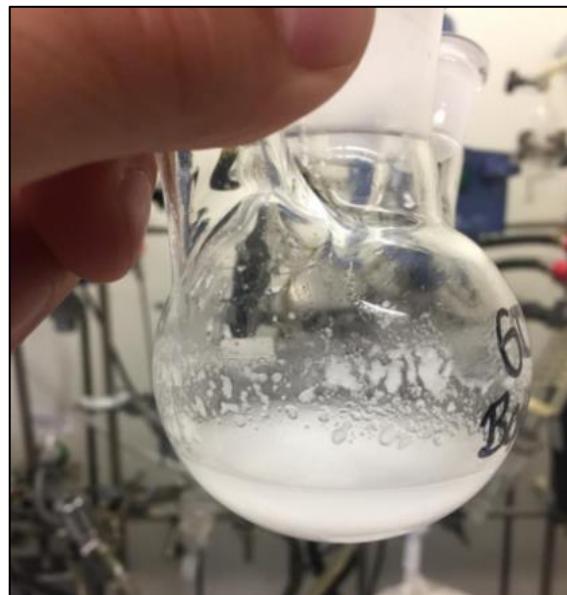


Abbildung 66: Ergebnisse der dynamischen Auslagerung (innen) mit einer Radialgeschwindigkeit 1,6 - 6,5 Knoten.

Das System V8-300-20 zeigt im Vergleich zur statischen Auslagerung in der dynamischen Auslagerung ein unzureichendes Ergebnis. Dies war aber aufgrund der erhöhten Anzahl an Inhomogenitäten auf der Oberfläche zu erwarten.

Damit die Applikationsmethode für die Erzeugung der Inhomogenitäten ausgeschlossen werden kann, wurden diese Systeme wiederholt in Testversuchen unter denselben Bedingungen mit einer 300 µm Rakel appliziert und bewertet. Die hergestellten Beschichtungen weisen häufig wie bei dem gepinselten System ähnliche Inhomogenitäten auf. Um die Ursache für die Inhomogenitäten auf der Oberfläche möglichst schnell zu identifizieren, wurden die Systeme parallel hergestellt und damit mögliche Einflussgrößen möglichst klein gehalten. Bei der visuellen Kontrolle des Lacksystems V8 sind vor der Hinzugabe des Vernetzers „gelartige“ Partikel aufgefallen. Diese haben höchstwahrscheinlich zu den Unverträglichkeiten der verschiedenen Lackkomponenten geführt. Damit konnte der Phasenvermittler seine Wirkung nicht entwickeln und bewirkte die Ausbildung von charakteristischen Morphologiedefekten. Zur Veranschaulichung der Inhomogenitäten in der Lackformulierung sind in Abbildung 67 die Inhomogenitäten photographisch abgebildet.



**Abbildung 67: Erzeugung von auskristallisierten „Phasenvermittlerpartikeln“ bei der Herstellung des Systems V8.**

Aufgrund der gleichbleibenden Bedingungen bei der Versuchsdurchführung kann das Pinseln als Applikationsart nicht die Ursache für die Inhomogenitäten sein.

Ein grundsätzlicheres Problem bei der Herstellung der additivierten Systeme ist die Auskristallisation von blockierten Polyisocyanaten. Der Phasenvermittler bildet Urethan- oder Harnstoffgruppen aus und neigt zu einer hohen Verfestigung durch Auskristallisation.<sup>164</sup> Durch die Auskristallisation des Phasenvermittlers kann dieser nicht mehr seine Funktion erfüllen und führt zu einem inhomogenen Reaktionsgemisch. Daraus resultiert wiederum, dass die Phasenvermittler ihre Wirkung verlieren und die Beschichtungen nicht reproduziert werden können. Aufgrund dessen musste nicht nur die Lackformulierung als Ursache untersucht werden, sondern auch der Lackherstellungsprozess angepasst werden. Somit ist der Einsatz von entsprechenden Rührapparaten entscheidend für die Erzielung einer optimalen Oberflächenstrukturierung. Dies sollte in weiteren Versuchsansätzen überprüft werden. Ein möglicher Lösungsansatz wäre der Einsatz eines Dissolvers kurz vor der Applikation der Beschichtung und die Verwendung eines Ankerrührers während der ersten und zweiten Stufe der Lacksynthese. Darüber hinaus wird ein Sprühsystem als Applikationsverfahren verwendet, um die äußeren Einflüsse möglichst konstante zu halten.

### 5.2.4 Korrelation zwischen Benetzungseigenschaften der Oberfläche und der Antifoulingwirkung

Die Feldtests zur Ermittlung der biologischen Wirkung der entwickelten Beschichtungen ist zeitintensiv und deshalb besteht großes Interesse an schnellere Tests. Im Folgenden Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen der Benetzbarkeit und der Antifouling-Performance der mikrophasenseparierenden Beschichtungen ermittelt. Die folgende Abbildung zeigt das Histogramm in dem die Oberflächenspannung Messwerte und die dazugehörigen Belegungsgrade aufgelistet sind.

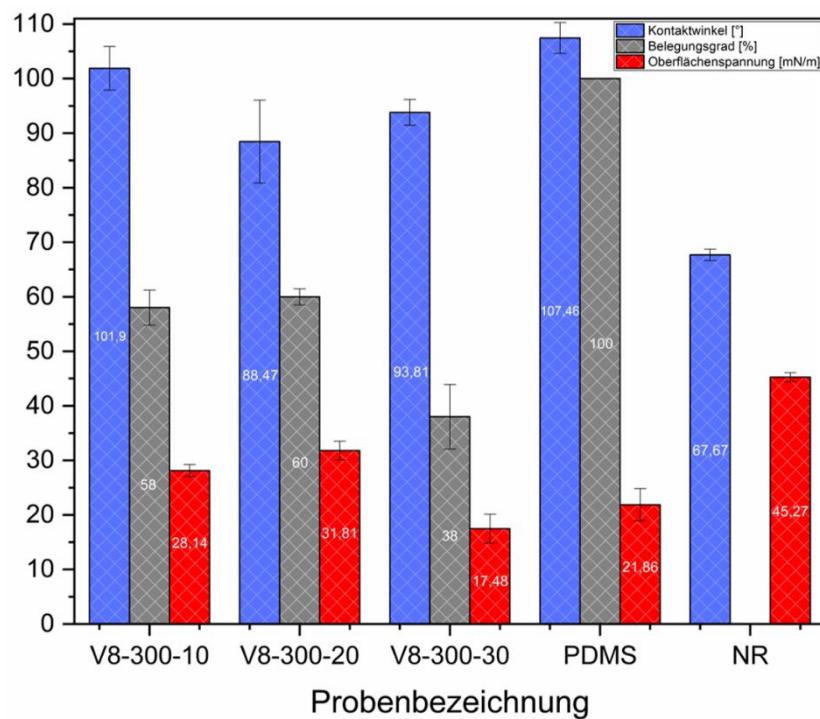


Abbildung 68: Auswirkung des Belegungsgrades der konkaven Silikondomänen auf die Benetzbarkeit der Oberfläche.

Das Histogramm zeigt keine Korrelation zwischen der Benetzbarkeit und der Antifouling-Performance. Beispielhaft werden dazu die Systeme V8-300-20 und V8-300-30 näher betrachtet. Das System V8-300-20 weist im Vergleich zum System V8-300-30 einen deutlich höheren Belegungsgrad auf. Die Antifouling-Performance ist dieses Systems ist dementsprechend auch besser. Allerdings wäre hier auch zu erwarten, dass dieses System sowohl einen höheren Kontaktwinkel als auch eine niedrigere Oberflächenspannung als die Probe V8-300-30 aufweist. In Kapitel 5.6.1 werden diese unstimmigen Ergebnisse nochmals aufgegriffen.

### 5.3 Zwischenfazit

Bei vielen mikrophasenseparierenden Modellsystemen können zwar ortsspezifisch begrenzt Domänenstrukturen homogen ausgebildet werden, allerdings ist es bisher nicht möglich diese homogen auf der gesamten Oberfläche Substrats zu strukturieren. Im Rahmen der Kapitel 5.1 - 5.2 wurde daher intensiv die Herstellung einer mikrophasenseparierenden Basisrezeptur erforscht mit der gezielt homogene Oberflächenstrukturen ausgebildet werden können.

Generell weisen PDMS Polymere eine Unverträglichkeit mit Epoxidharzsystemen auf und bestreben deshalb dazu Mizellen zu bilden. Werden die Mizellen nicht durch geeignete chemische Mittel stabilisiert, wachsen diese unkontrolliert zu größeren PDMS-Öl Tropfen zusammen. Dies führt zu lokalen Aufkonzentrationen von PDMS auf der Oberfläche der ausgehärteten Polymermatrix. In sukzessiven Schritten wurde versucht die Mizellen mithilfe chemischer Hilfsmittel zu stabilisieren und damit kontrolliert Domänen auf der Oberfläche zu adressieren. Für die Beurteilung, ob eine Oberfläche homogen belegt ist, wurden bildgebende Verfahren eingesetzt. Dazu wurde ein wesentliches Kriterium eingeführt. Die Oberfläche wird dann als homogen belegt bezeichnet, wenn dies über das gesamte beschichtete Substrat zu beobachten ist. Die Maße der beschichteten Substrate (PVC oder Stahl), die in den Kapitel 5.1 - 5.2 verwendet wurden, betrugen 10 x 10 cm. Um eine repräsentative Datenauswertung zu gewährleisten, wurde eine Fünf-Punkt-Messmethode entwickelt.

Die Ergebnisse bezüglich der biorepulsiven Eigenschaften der Beschichtungen zeigen deutlich, dass die Homogenität einer mikrophasenseparierenden Oberfläche (s. z. B. System V8-300-10) maßgeblich das hier fokussierte Eigenschaftsprofil der Beschichtung beeinflusst. Die Probe V8-300-10 konnte den biologischen Bewuchs im statischen Auslagerungstest genauso gut wie die Positivreferenz verzögern. Basierend auf die formulierte additivierte Lackrezeptur gilt der Einsatz von Phasenvermittler zur Kontrolle der Mikrophasenseparation in einem Beschichtungssystem als „Ultima Ratio“. Die formulierten Proben V8-300-10-und 20 weisen bis zu 114 Tagen lediglich nur ca. 50 % Bewuchs auf. Wohingegen die Negativreferenz (V2-300-20) einen Bewuchs von mindestens 75 % aufweist. Damit ist die Wirksamkeit der Proben laut der Leitlinie der

ECHA (European Chemicals Agency) bis zu 114 Tagen bewiesen.<sup>163</sup> Allerdings fällt nach 114 Tagen die Foulingrate auf das Niveau der Negativreferenz ab. Damit ist kein Bewuchsschutz mehr vorhanden. Der Grund für den starken Abfall unterhalb von einer FR von 25 ist mit der Domänenform zu begründen. Auffällig ist, dass die wirksamsten Beschichtungen eine konkave Domänenstruktur aufweisen. Die maritimen Organismen neigen vorzugsweise dazu konkave bzw. nach innen gewölbte Strukturen nach einer gewissen Zeit zu Überschichten als konvexe bzw. gefüllte Strukturen. In der Abbildung 69 ist eine REM-Aufnahme mit konkaven Silikondomänen abgebildet.

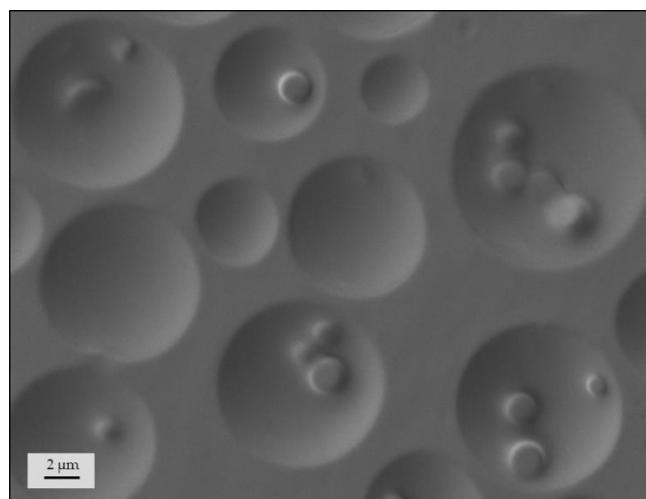


Abbildung 69: REM-Aufnahme mit konkaven Domänenformen.

Um die bewuchshemmende Wirkung noch deutlich zu verbessern, müssen sich konvexe Silikondomänen auf der Polymermatrix ausbilden. Damit sollte die Antifouling-Performance deutlich verbessert werden und die Akkumulation von Mikro- und Makrofouling deutlich länger verzögern.

Um die Ausbildung der Oberflächenstrukturen gezielt zu kontrollieren und damit den Mechanismus sowie die Parametrisierung eindeutig aufzuklären, muss die Reproduzierbarkeit der additivierten Rezeptur gegeben sein. Dazu werden in dem nächsten Kapitel die Rezeptur upgescaled und sowohl die verfahrenstechnischen als auch die chemischen Einflussfaktoren untersucht.

## **5.4 Kontrolle zur Ausbildung von mikrophasenseparierenden PDMS Oberflächen mit unterschiedlicher Größenordnung**

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass der Einsatz eines maßgeschneiderten amphiphilen Phasenvermittlers auf polyisocyanat Basis in der Lackformulierung grundsätzlich zu einer homogenen Adressierung von Silikondomänen auf der Lackoberfläche führt. Allerdings neigen diese Phasenvermittler zur Auskristallisation. Durch die Auskristallisation des Phasenvermittlers kann dieser seine Funktion nicht erfüllen und führt zu einem inhomogenen Reaktionsgemisch. Nach der Aushärtung der Beschichtung sind als Konsequenz zahlreiche Morphologiedefekte auf der mikrophasenseparierenden Beschichtung zu beobachten. Weiterhin führt dieser Effekt auch dazu, dass mit diesen Lackformulierungen die hochstrukturierten Oberflächen nicht reproduzierbar hergestellt werden können. Für die Formulierung des Bildungsmechanismus der mikrophasenseparierenden Beschichtung ist die Reproduzierbarkeit der angestrebten Oberflächenstrukturen eine Grundvoraussetzung. Aufgrund dessen musste nicht nur die Lackformulierung als Ursache untersucht werden, sondern auch der Lackherstellungsprozess angepasst werden.

Dazu werden in diesem Kapitel zunächst die verfahrenstechnischen Parameter im Rahmen eines Scale-ups untersucht. Vor der Applikation werden die Flüssiglacke mittels eines Dissolvers dispergiert. Zusätzlich wird zur Synthese des Lacks ein Ankerrührer eingesetzt. Für den industriellen Einsatz der Lackformulierungen müssen die Beschichtungen schnell und gleichmäßig aufgetragen werden. Daher wird ein Sprühsystem als Applikationsverfahren verwendet, um die Applikationseinflüsse möglichst gering zu halten. Hierzu wurde die Hochdrucklackierpistole Satajet 5000B RP von der Firma Sata eingesetzt.

Anschließend wird in Kapitel 5.4.2 der Fokus auf die chemischen bzw. rezepturtechnischen Einflussfaktoren zur Steuerung der Größenordnung der Silikondomänen gelegt. Außerdem wird in diesem Kapitel die Korrelation zwischen der Strukturausbildung der Domänen (Größenordnung, Belegungsgrad und Domänenform) und ihrer biorepulsiven Wirkung untersucht.

#### 5.4.1 Formulierung einer reproduzierbaren additivierten mikrophasenseparierenden Lackrezeptur

Die Herstellung der Lackformulierung im Labormaßstab ist zwar effizient, allerdings kann in diesen spezifischen Laborversuchen gerade im Lackbereich keine homogene Durchmischung gewährleistet werden. Um die Reproduzierbarkeit zu optimieren, muss die Homogenisierung mit geeigneten Rührapparaten erfolgen. Deshalb wird der Löffelrührer für die Bindemittelmodifikation durch einen Ankerrührer ersetzt. Nach Zugabe des Vernetzers erhöht sich die Viskosität des Lacksystems, sodass ein Dissolver zur Dispergierung benötigt wird. Zusätzlich ist eine Maßstabsvergrößerung (Scale-Up) erforderlich, damit der Lack mittels Spritzapplikation aufgetragen werden kann. Unter Berücksichtigung der veränderten Misch- und Dosierzeiten, veränderter Reaktionszeiten, anderer Lokalkonzentrationen sowie die veränderte Wärmezufuhr und Abführung wird die Rezeptur (V8) mit dem Faktor 5 multipliziert.<sup>165</sup> Die resultierende Rezeptur (V9) ist in der Tabelle 15 dargestellt. Darüber hinaus wurde der Einfluss des Verhältnisses von der Masse des PDMS im Phasenvermittler zu der Masse des PDMS im Copolymer untersucht. Die Einwaagen sind ebenfalls in der folgenden Tabelle dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Proben mit einem Probencode V9, V10 und V11 bezeichnet. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird die Probencodierung zusätzlich mit der Schichtdicke und der Vorvernetzungszeit gekennzeichnet.

**Tabelle 15: Rezeptur zur Herstellung der maßgeschneiderten additivierten mikrophasenseparierenden Epoxidharz Beschichtung (Spritzapplikation).**

Probenbezeichnung		V9-60-30	V10-60-30	V11-60-30
<b>Stammlack (Komponente A)</b>				
Pos. Nr.	Rohstoff			
<b>1</b>	Bayhydur® 3100	2,52	2,52	2,52
<b>2</b>	BuAc	1,0	1,0	1,0
<b>3</b>	DBA	0,03	0,03	0,03
<b>4</b>	M <sub>1</sub> -PDMS	10,44	6,25	10,44
<b>5</b>	Beckopox EP 128	200,0	200,0	200,0
<b>6</b>	BuAc	5,0	5,0	5,0
<b>7</b>	DBA	2,0	2,0	2,0
<b>8</b>	BA-PDMS	8,33	10,0	12,0
<b>9</b>	Beckopox EH 637	99,23	98,56	97,76

Im Folgenden wird die detaillierte Herstellung des additivierten Systems vorgestellt:

### Stufe 1

In einem Dreihalskolben (100 ml) werden Position 1 – 3 unter N<sub>2</sub>-Schutzgas vorgelegt. Anschließend wird das Gemisch mit einem Magnetrührer mit einer Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min für 10 Min. gerührt. Nach 10 Min. wird das monocarbinol-terminierte PDMS ( $\overline{M_w} = 1000 \text{ g/mol}$ , asymmetrisch), auch als M<sub>1</sub>-PDMS bezeichnet, in einem Tropftrichter vorgelegt. Anschließend wird die Substanz über einen Zeitraum von 60 Min. in das Reaktionsgefäß gegeben. Nach dem Zutropfen des monocarbinol-terminierten PDMS wird das Gemisch für weitere 24 h gerührt. Nach 24 h bei Raumtemperatur ist die erste Stufe beendet. Der Umsatz wird mittels FTIR kontrolliert (s. Kapitel 8.3).

### Stufe 2

In der zweiten Stufe wird Beckopox EP 128 ( $m = 200,0 \text{ g}$ ) und Dimethylbenzylamin ( $m = 2,0 \text{ g}$ ) im ersten Schritt mit Butylacetat ( $m = 5,0 \text{ g}$ ) in einem 500 ml Glasreaktor unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas vorgelegt und über einen Zeitraum von 10 Min. mit einer Rührgeschwindigkeit von 80 U/min (KPG-Rührer, Ankerrührblatt) gerührt. Nach 10 Min. wird die erste Stufe über einen Tropftrichter zugetropft (30 Min; Rührgeschwindigkeit 150-200 U/min). Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 40 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das aminopropyl terminierte PDMS (Pos. 8, BA-PDMS) über einen Zeitraum von 1 h hinzugeropft. Anschließend wird das modifizierte Bindemittel für 48 h bei 140-200 U/min gerührt.

### Stufe 3

In der letzten Stufe wird das modifizierte Bindemittel in einen 500 ml PE-Becher umgefüllt. Anschließend wird das Gemisch mit einem Dissolver bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 250 U/min gerührt. Nach ca. 2 Min. wurde der Vernetzer (Beckopox EH 637) langsam zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die fertige Lackformulierung wurde dann für 30 Min. bei einer Geschwindigkeit von z.B. 700 U/min dispergiert. Hierbei ist es wichtig das Gemisch zwischendurch mit einem Spatel auch von den Seiten und vom Boden her aufzurühren, damit sich der eingesetzte Härter besser verteilen kann. Die Applikation erfolgte mit einer Spritzpistole auf verzinktem Stahl (20\*20 cm). Die Einstellungen der Spritzpistole sind in Kapitel 4.3.2 dargestellt. Nach der Applikation wurden die Lackierungen für 48 h bei Raumtemperatur ausgehärtet. Die Beschichtungen werden nach einer Trocknungszeit von ca. 48 h bei Raumtemperatur mit einem bildgebenden Verfahren ausgewertet.

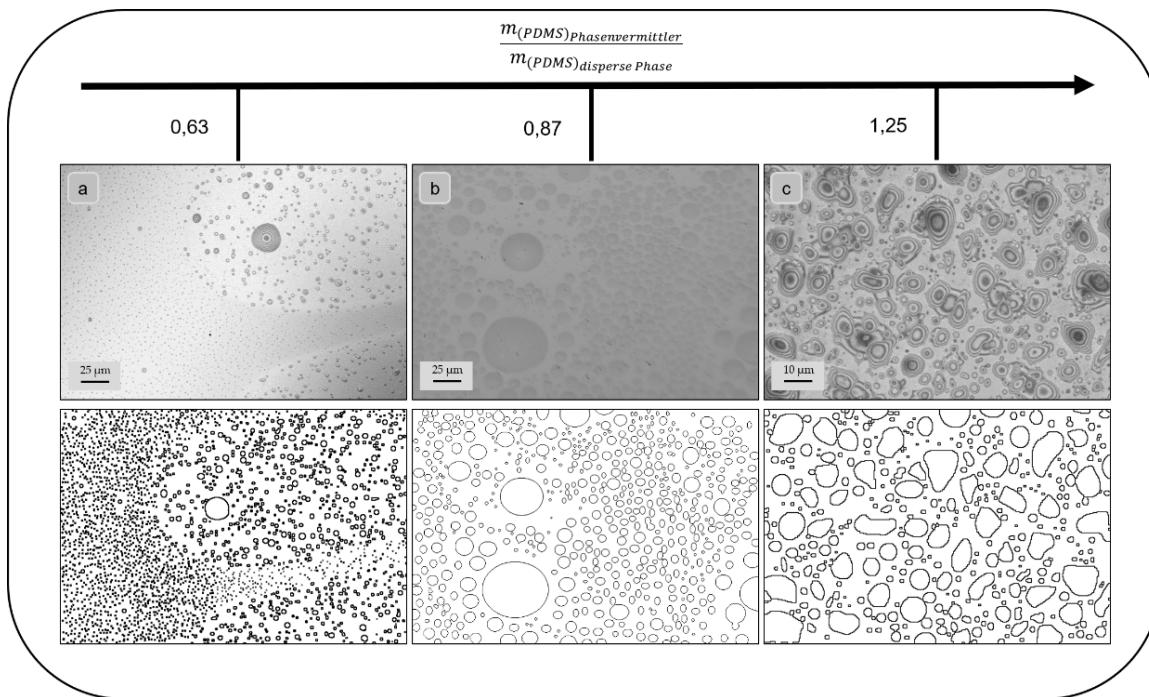
Rezepturtechnisch wurde dafür der Gewichtsanteil vom M<sub>1</sub>-PDMS bezogen auf das Epoxidharz konstant gehalten und ausschließlich die Menge an BA-PDMS variiert. Des Weiteren wurde die Vorvernetzungszeit zunächst einfachhalber ebenfalls konstant gelassen, um die Einflüsse gering zu halten. In der Tabelle 14 sind die quantitativen Zusammenhänge in den Rezepturen dargestellt.

Aufgrund der Vielzahl an Parametern, die bei der Herstellung einer mikrophasenseparierenden Beschichtung zu berücksichtigen sind, wurde in der Screeningphase des Upscalings ausschließlich das Verhältnis vom Phasenvermittlers zur dispersen Silikonphase (aminopropyl terminiertes PDMS) variiert. Dazu wurde der Gewichtsanteil vom aminopropyl terminiertem PDMS, bezogen auf die Epoxidharzmenge, variiert. Gleichzeitig wurde die Menge an eingesetztem monocarbinol PDMS angepasst, um unterschiedliche Verhältnisse von der Masse des monocarbinol PDMS zu der Masse des aminopropyl PDMS zu erhalten (s. Tabelle 16). Die Vorvernetzungszeit und die Trockenschichtdicke (60 µm) sind konstant gehalten worden.

**Tabelle 16: Quantitative Beschreibung der additivierten Lackzusammensetzungen.**

Probenbezeichnung	$W_{(PDMS)_{BA-PDMS}}$	$W_{(PDMS)_{M_1-PDMS}}$	$\frac{m_{M_1-PDMS}}{m_{BA-PDMS}}$	$W_{(PDMS)_{Gesamt}}$
	bezogen auf Epoxidharzmenge			bezogen auf Gesamtzahl
<b>V9-60-30</b>	4,2 %	5,2 %	1,25	5,7 %
<b>V10-60-30</b>	5,0 %	3,1 %	0,63	5,0 %
<b>V11-60-30</b>	6,0 %	5,2 %	0,87	6,8 %

Zur Untersuchung und Bewertung der Oberfläche der gespritzten Lacksysteme wurden die Proben an der Position 2 (1x1 cm) ausgeschnitten. Die Oberflächen wurden anschließend mit einem bildgebenden Verfahren (Lasermikroskop) abgerastert und untersucht. Zur Darstellung des Einflusses der oben genannten Rezepturparametern wird exemplarisch die Oberflächenmorphologie an einer repräsentativen Stelle auf der zugeschnittenen Lackmatrix dargestellt. In der Abbildung 70 sind Lasermikroskopische Aufnahmen der Oberflächen und zur besseren Übersicht segmentierte Lasermikroskopaufnahmen abgebildet.



**Abbildung 70: Morphologie der mikrophasenseparierenden Beschichtungen a) V10-60-30 b) V11-60-30 c) V9-60-30 (oben: Lasermikroskopaufnahmen; unten: Morphological Segmentation mittels ImageJ) mit einer Dissolvergeschwindigkeit vor der Applikation von 700 U/min.**

Die Screeningversuche im Scale-up zeigen, wie bereits auch in Kapitel 5.2 gezeigt, dass das Verhältnis von der Masse des PDMS im Phasenvermittler zu der Masse des PDMS im Copolymer die Oberflächenmorphologie deutlich beeinflusst. Ausfällig ist, dass bei einem Verhältnis von 0,63 und 0,87 „inselartige“ Inhomogenitäten auf der Oberfläche erzeugt werden. Im Gegensatz dazu führt ein Verhältnis von 1,25 zu einer homogenen Belegung auf der Lackmatrixoberfläche. Da jedoch die Domänenform bei diesem Verhältnis ungleichförmig erscheint, wurde in weiteren Versuchen zunächst der Einfluss der Schichtdicke unter gleichen Rezeptur- und Applikationsbedingungen untersucht. Grundsätzlich ist bei diesen Experimenten folgendes festzuhalten. Ab einer Schichtdicke von über ca. 100 µm bilden sich auf der Lackmatrixoberfläche des Systems V9 wieder „inselartige“ Inhomogenitäten, die bereits auch bei den Systemen V10 und V11 beobachtet worden sind. In der Abbildung 71 ist eine repräsentative Lasermikroskopaufnahme von der Probe V9 zur Darstellung der „inselartigen“ Fehlstellen abgebildet.

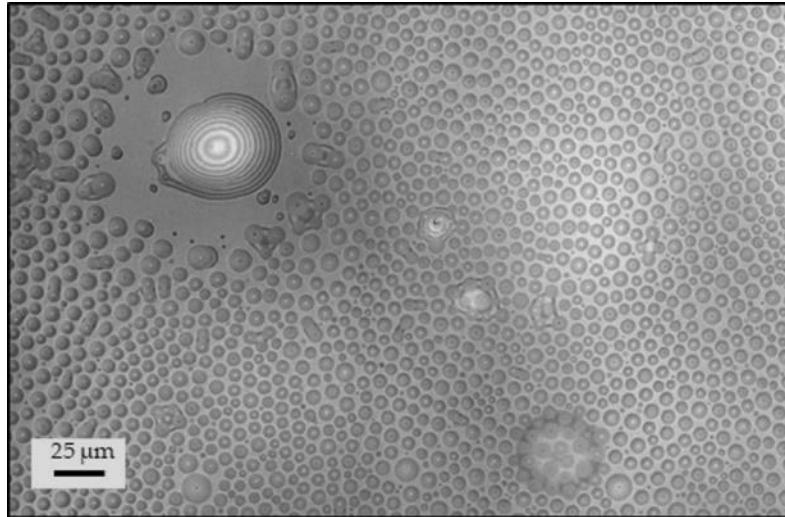


Abbildung 71: Lasermikroskopaufnahme des Lacksystems V9 zur Darstellung der Ausbildung von „inselartigen“ Fehlstellen ab einer Schichtdicke von 100 µm.

In Kapitel 5.7 wird der phänomenologische Hintergrund der inselartigen Fehlstellen, die sich auf der Lackmatrixoberfläche ausbilden, näher erläutert.

#### 5.4.2 Untersuchung der lacktechnischen Parameter im Hinblick auf die Oberflächenstrukturausbildungen und die Antifouling-Performance

In diesem Kapitel werden die lacktechnischen Parameter überprüft, die eine Auswirkung auf die Strukturausbildung der mikrophasenseparierenden Lackierung V9 haben. Bei diesen Parametern handelt es sich dabei um die Schichtdicke der Lackierung und der Dissolvergeschwindigkeit. Zur Validierung der Schichtdicke wurde auf jedem beschichteten Substrat eine Fünf-Punkt-Messmethode durchgeführt (s. Abbildung 72).

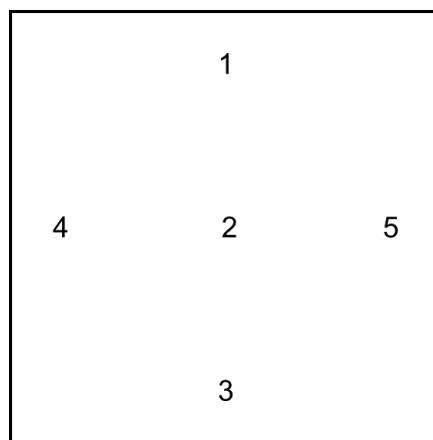


Abbildung 72: Darstellung der fünf Messpositionen zur Bestimmung der Schichtdicke.

Die Schichtdicke ist in einer Dreifachbestimmung gemessen worden. Entsprechend der Applikationsmethode ist ein gewisse Schichtdickenschwankung nicht zu verhindern. Daher werden einfachheitshalber im Folgenden die absoluten gemessenen und gemittelten Mittelwerte der Schichtdicken des Probensystems V9 angegeben.

In der Abbildung 73 sind exemplarische Lasermikroskop Aufnahmen und zusätzlich zur besseren Übersicht segmentierte Lasermikroskopaufnahmen dargestellt.

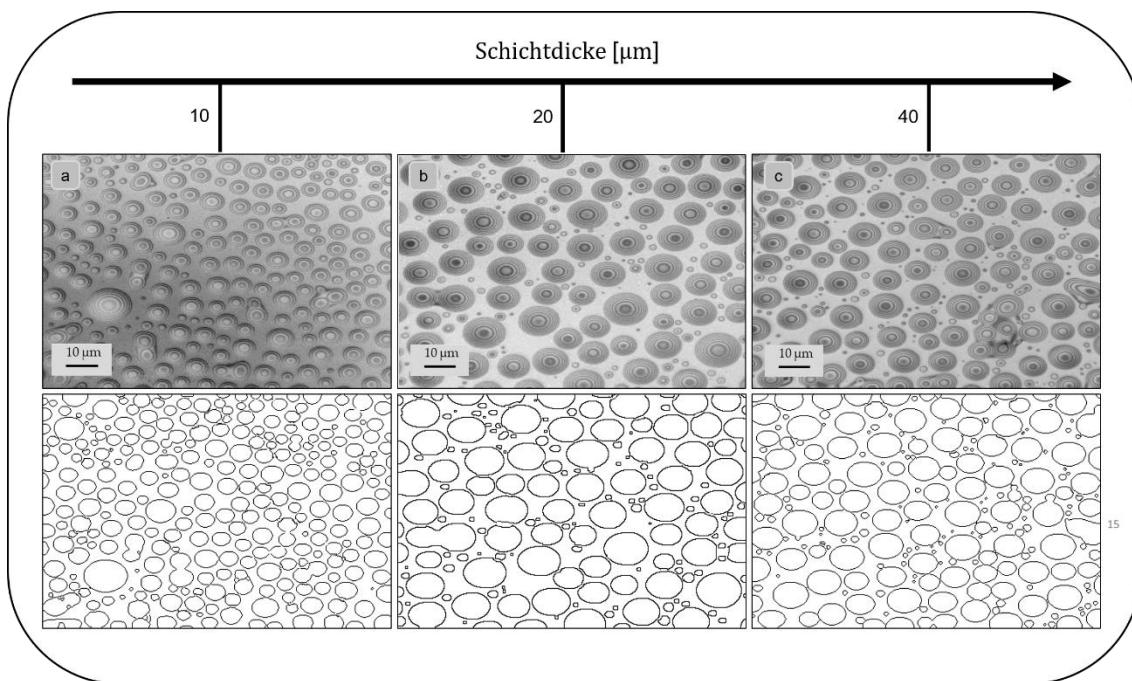
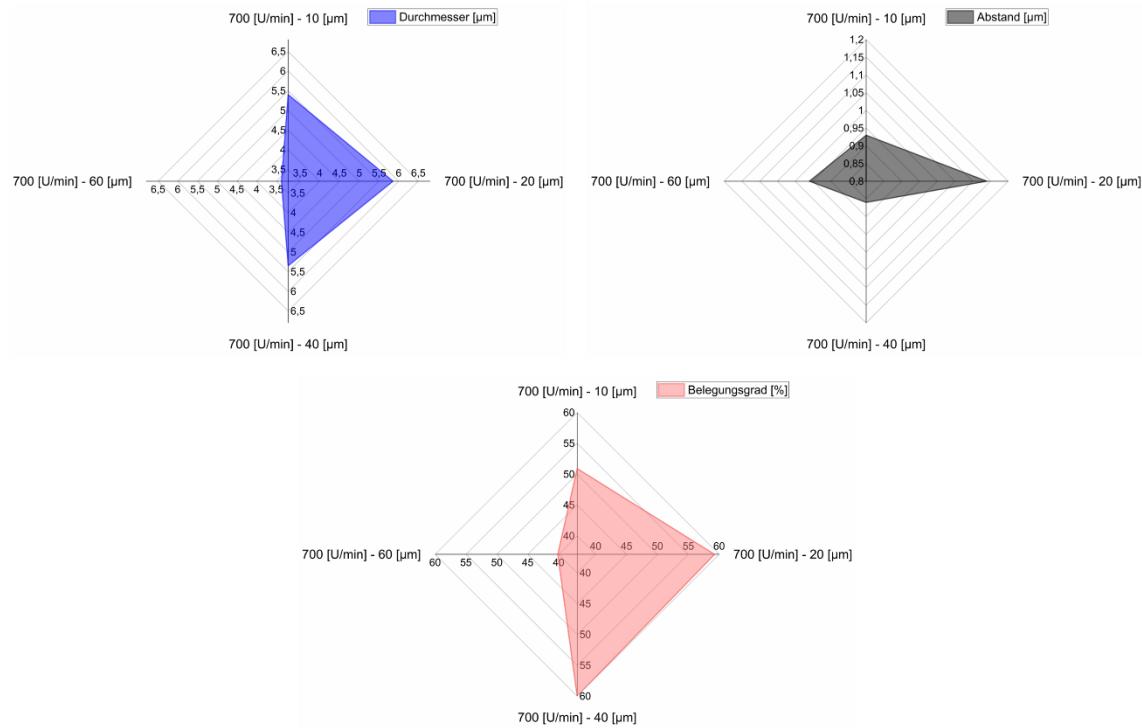


Abbildung 73: Morphologieeinfluss der Schichtdicke a) V9-10-30 b) V9-20-30 c) V9-40-30 (Dissolvergeschwindigkeit = 700 U/min).

Die Proben weisen im Schichtdickenbereich von 10 bis 40  $\mu\text{m}$  in der Regel eine äußerst homogene Oberfläche auf. Im seltenen Fall können Inhomogenitäten auftreten. Es können aufgrund der Sprühapplikation lokal signifikante Schichtdickenschwankung auftreten, die dann zu einer „inselartigen“ Fehlstelle führen können.

Jedes System wurde in einer Mehrfachbestimmung mit der Fünf-Punkt-Messmethode bildgebend untersucht und mit der Partikelanalysensoftware „ImageJ“ analysiert. Übersichtthalber wird der Einfluss der Schichtdicke auf die charakteristischen Größen wie mittlerer Durchmesser, Abstand und Belegungsgrad der Domänen in einem Netzdigramm dargestellt

(s. Abbildung 74). Die Rührgeschwindigkeit des Dissolvers wurde, wie bereits oben in der Rezeptur dargestellt, konstant bei 700 U/min gehalten.



**Abbildung 74: Netzdigramme zur Darstellung der Domänengrößenordnung in Abhängigkeit von der Schichtdicke [µm] bei konstanter Dissolvergeschwindigkeit 700 U/min.**

Die Netzdigramme zeigen, dass die Domänengrößenordnungen auf der Oberfläche einer mikrophasenseparierenden Beschichtung durchaus mit Veränderung der Schichtdicke beeinflusst wird. Auffällig ist, dass der Belegungsgrad und der mittlere Durchmesser der Silikondomänen im relativen Vergleich bei einer mittleren Schichtdicke von 60 µm den geringsten Wert aufweisen. Hier kann folgender Trend aus der Erhöhung der Schichtdicke abgeleitet werden. Je höher die Schichtdicke, desto geringer der Belegungsgrad und der Durchmesser der Domänen. Ab ca. 100 µm sinkt zum Beispiel der Belegungsgrad bis weit unter 30 %. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich eine Vielzahl von Fehlstellen auf der Oberfläche ausbilden und damit den Belegungsgrad deutlich beeinflussen. Die Auswirkung der Schichtdickeinstellung auf den Abstand zwischen den Domänen zeigt keine klare Tendenz auf. Werden die relativen Häufigkeitsverteilungen der klassierten Domändurchmesser als auch die normierten Verteilungskurven dargestellt

(s. Abbildung 75), ist eine unterschiedliche Verteilung der Domänendurchmesser zu erkennen.

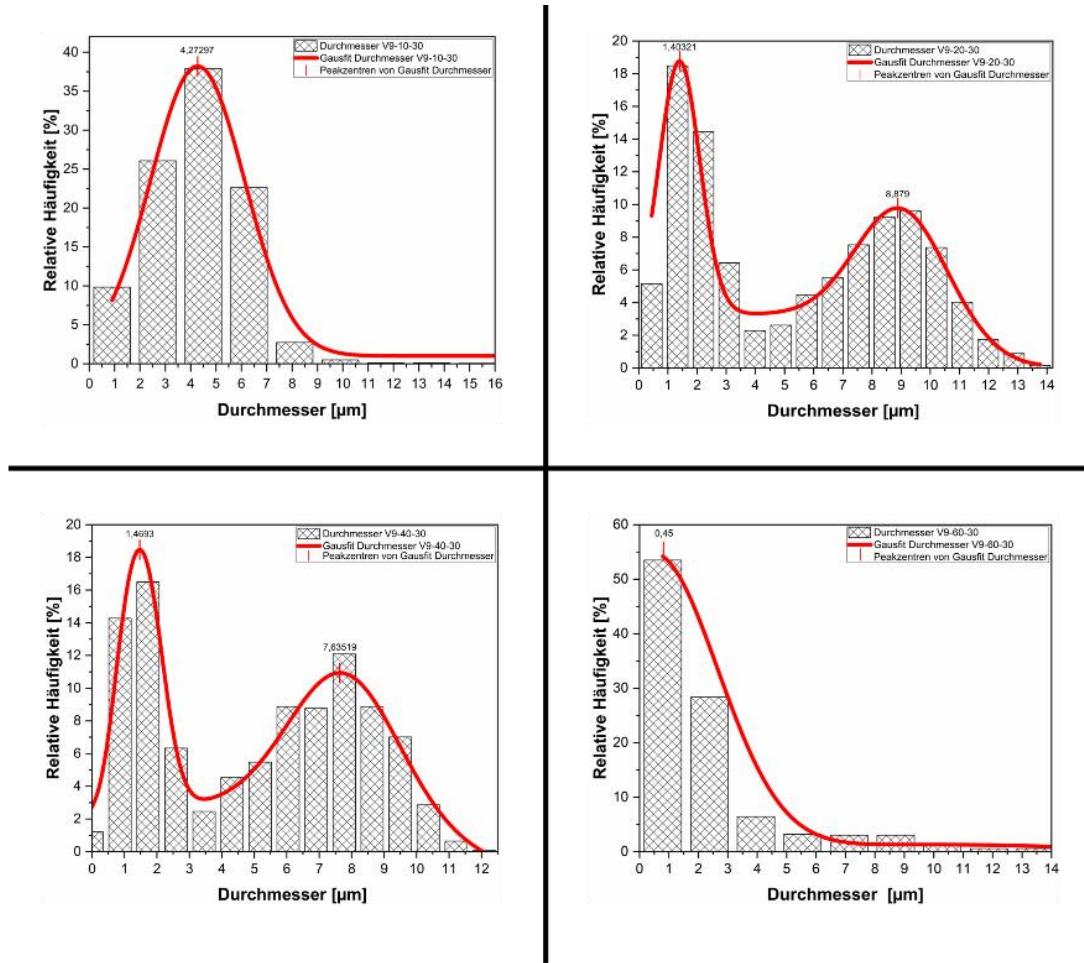


Abbildung 75: Domänengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei einer Dissolvergeschwindigkeit von 700 U/min.

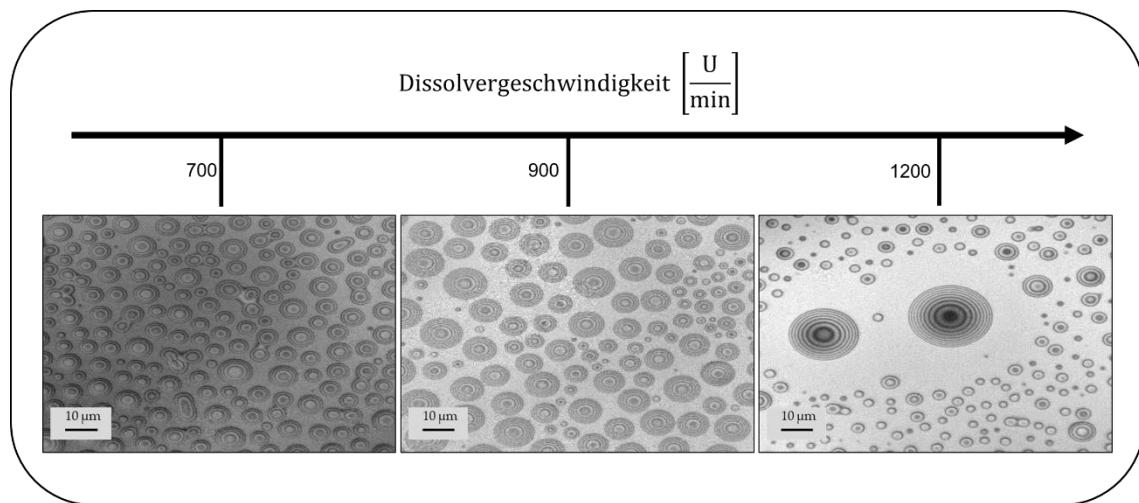
Generell ist hier der Trend, dass die Verteilung der Domänendurchmesser von 1-10 μm und ab ca. 60 μm einer monomodalen Verteilungskurve gehorcht. Im Vergleich dazu tendiert die Verteilung der Domänendurchmesser zwischen 20 und 40 μm Schichtdicke zu einer bimodalen Häufigkeitsverteilung.

Um weitere Erkenntnisse bzw. Beobachtungen für die Ausarbeitung der Arbeitshypothese zu erarbeiten, wurde der Einfluss der Rührcharakteristik und der Materialdicke bei konstanter Rezepturzusammensetzung näher evaluiert. Experimentell wurde dazu die fertige Lackformulierung V9 nach Zugabe des Vernetzers mit der jeweiligen Umdrehungsgeschwindigkeit dispergiert und anschließend mit der festgelegten Schichtdicke appliziert. Die Versuchsmatrix wird in der folgenden Tabelle dargestellt.

**Tabelle 17:** Darstellung der Versuchsmatrix zur Evaluierung des Einflusses der Dissolvergeschwindigkeit und der Schichtdicke (Probe V9).

Dissolvergeschwindigkeit [U/min]	Schichtdicke [μm]		
700	10	20	40
800	10	20	40
900	10	20	40
1200	10	20	40

Im Folgenden werden die besonders relevanten Aspekte der Ergebnisse zum Einfluss der verfahrenstechnischen Parameter auf die Oberflächentopographie des Lacksystems V9 betrachtet und dargelegt. In der Abbildung 76 sind exemplarische Lasermikroskopaufnahmen zur Darstellung des Einflusses der Dissolvergeschwindigkeit auf die Morphologie der mikrophasenseparierenden Beschichtung V9-10-30 dargestellt.

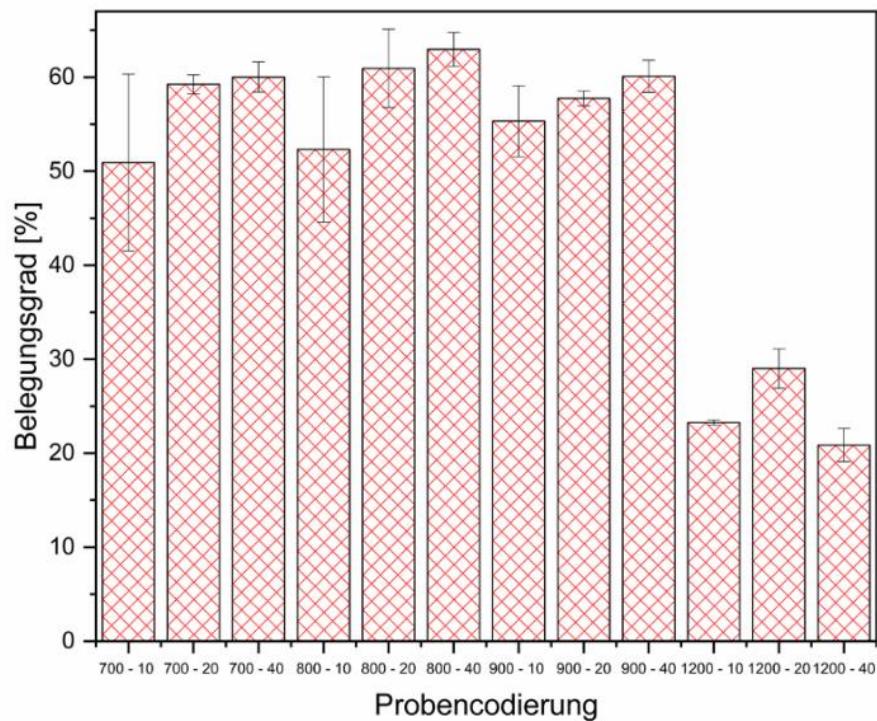


**Abbildung 76:** Lasermikroskopaufnahmen zur Darstellung des Einflusses der Dissolvergeschwindigkeit auf die Morphologie der mikrophasenseparierenden Beschichtung V9-10-30 bei einer konstanten Schichtdicke von 10 μm.

Grundsätzlich können hier zwei Tendenzen festgestellt werden. Durch die Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit, wie exemplarisch an diesem Beispiel von 700 auf bis zu 1200 U/min bei einer Schichtdicke von 10 μm, resultieren Inhomogenitäten ab einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1200 U/min. Die „inselartigen“ Inhomogenitäten weisen dabei, wie bereits zuvor schon gezeigt, ein charakteristisches Erscheinungsbild auf. Es bilden sich vereinzelte oder auch mehrere relativ große Domänen Zentren, die einen Durchmesser von bis zu 50 μm erreichen können. Um diese Zentren bilden sich

mit einem relativ großen Abstand wiederum Zentren von einer homogenen Belegungsdichte. Die Domänen weisen in diesen Bereichen einen mittleren Durchmesser von unter 3,5  $\mu\text{m}$  auf.

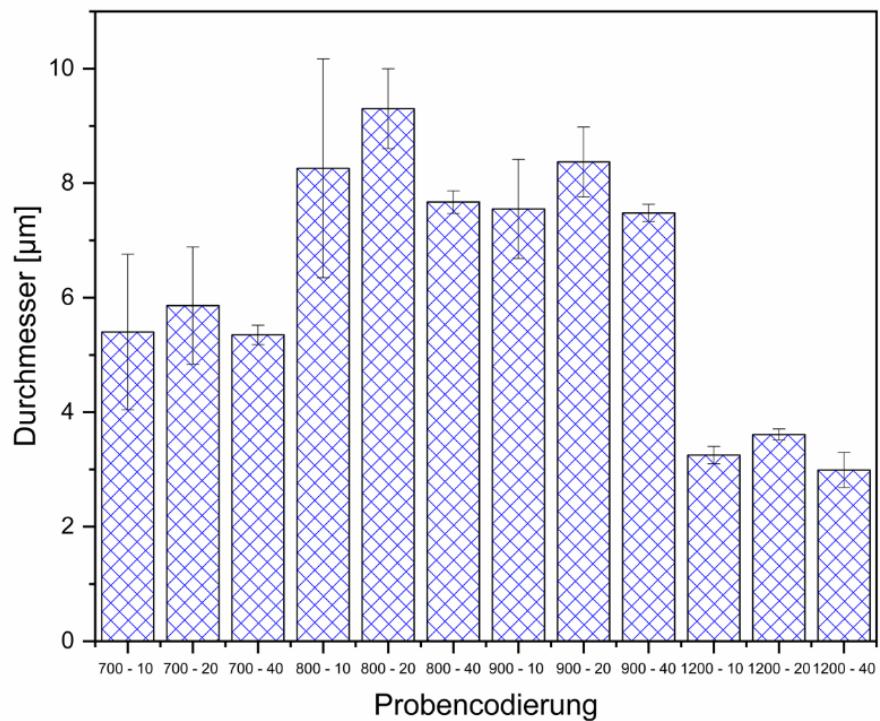
Bei einer Erhöhung der Dissolvergeschwindigkeit bis zu 900 Umdrehungen pro Minute pendelt sich der Belegungsgrad zwischen 50 und 65 % ein. Bei einer weiteren Erhöhung der Dissolvergeschwindigkeit auf 1200 U/min sinkt der Belegungsgrad sprunghaft auf mit bis unter 30 % ab (s. Abbildung 77). Die X-Achse des Graphen ist mit Versuchscodierungen gekennzeichnet bei der die erste Zahl für die Dissolvergeschwindigkeit und die zweite Zahl für die Schichtdicke steht.



**Abbildung 77:** Darstellung des Domänenbelegungsgrades [ $\mu\text{m}$ ] in Abhängigkeit von der Dissolvergeschwindigkeit und der Schichtdicke.

In der Abbildung 78 sind die mittleren Domänendurchmesser in Abhängigkeit von der Dissolvergeschwindigkeit und der Schichtdicke dargestellt. Bei 700 U/min konnten Silikondomänen mit einem Durchmesser im Bereich von 5 - 6  $\mu\text{m}$  generiert werden. Mit einer zunehmenden Dissolvergeschwindigkeit steigt der Domänendurchmesser zunächst an und sinkt bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1200 U/min wieder auf einen Minimalwert von unter 4  $\mu\text{m}$  ab. Die X-Achse des Graphen ist mit Versuchscodierungen

gekennzeichnet bei der die erste Zahl für die Dissolvergeschwindigkeit und die zweite Zahl für die Schichtdicke steht.



**Abbildung 78: Darstellung des mittleren Domänendurchmesser [μm] in Abhängigkeit von der Dissolvergeschwindigkeit und der Schichtdicke.**

Unabhängig von der Dissolvergeschwindigkeit nimmt der mittlere Durchmesser der Silikondomänen bei einer Schichtdicke von 18-20 μm einen Maximalwert an. Bei Betrachtung der Domänengrößenverteilung ist ein typischer schichtdickenabhängiger Verlauf zu erkennen. Unabhängig von Dissolvergeschwindigkeit gehorcht der Domänendurchmesser entweder einer monomodalen oder bimodalen Verteilungskurve. In der Abbildung 79 wird dies exemplarisch anhand der Dissolvergeschwindigkeit von 800 U/min gezeigt.

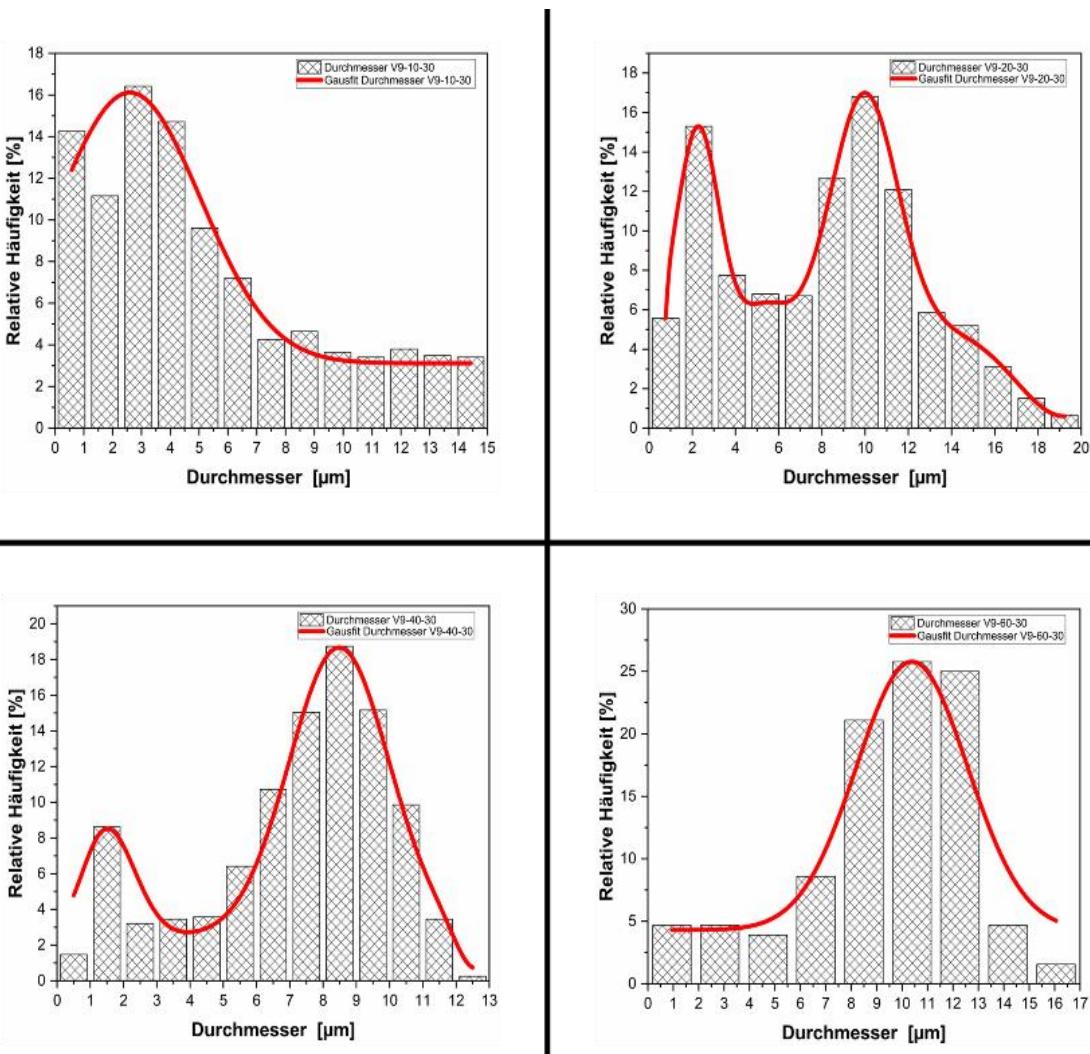
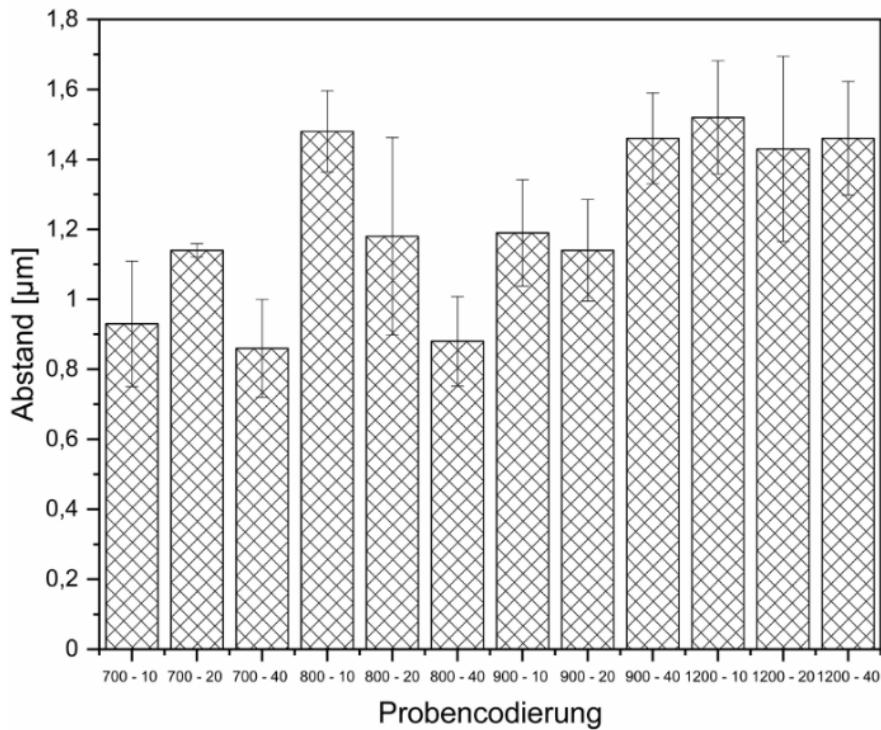


Abbildung 79: Domänengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei einer Dissolvergeschwindigkeit von 800 U/min.

Der Abstand zwischen den Domänen schwankt zunächst bis auf einen Ausreißer (800-10) zwischen 0,8 und 1,2 μm. Bei Erhöhung der Dissolvergeschwindigkeit auf 1200 U/min sind Abstände ab 1,4 μm zu beobachten (s. Abbildung 80). Die X-Achse des Graphen ist mit Versuchscodierungen gekennzeichnet bei der die erste Zahl für die Dissolvergeschwindigkeit und die zweite Zahl für die Schichtdicke steht.



**Abbildung 80: Darstellung des Domänenabstands [μm] in Abhängigkeit von der Dissolvergeschwindigkeit und der Schichtdicke.**

Besonders interessant ist die Domänenform, die mit diesen Systemen erzeugt worden ist. Im Vergleich zu den konkaven Domänenformen aus Kapitel 5.2 weisen diese Systeme ausschließlich konvexe Domänenformen auf. Damit kann der Einfluss der Domänenform auf die biorepulsive Wirkung der mikrophasenseparierenden Beschichtungen ermittelt werden. Hier ist allerdings zu beachten, dass die Oberflächen zur besseren Vergleichbarkeit ähnliche Größenordnungen bzw. Domänengrößeverteilungen aufweisen sollten. Als Referenzsysteme wurden die Lacksysteme V8-300-10, V8-300-20 und V8-300-30 aus Kapitel 5.2.2 (s. Abbildung 54 und Abbildung 55) ausgewählt. Als Vergleichssysteme wurden die Proben V9-40-30, V9-20-30 und V9-60-30 ausgelagert (s. Abbildung 73 und Abbildung 75). Ihre biologische Wirksamkeit wurde in einer statischen Auslagerung überprüft. In der Abbildung 81 ist die statische Auslagerung graphisch dargestellt.

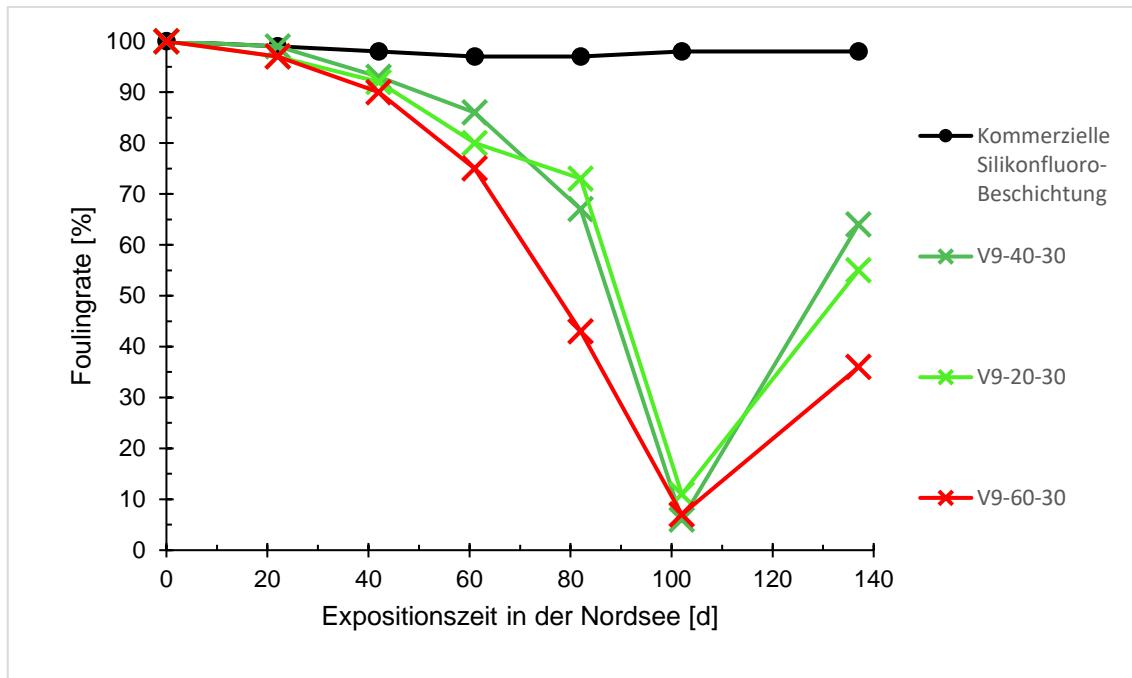


Abbildung 81: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee der Lacksysteme V9-40-30, V9-20-30 und V9-60-30.

Nach 137 Tagen weisen die ausgelagerten Systeme eine Foulingrate von über 37 auf. Die Referenzsysteme (V8-300-10, V8-300-20 und V8-300-30) waren nach einer vergleichbaren Auslagerungszeit mit einer Foulingrate von 0 bewertet (s. Abbildung 58). Es ist allerdings schwierig die absoluten Foulingraten der verschiedenen Auslagerungen miteinander zu vergleichen, da sich der Bewuchsdruck von Jahr zu Jahr ändern kann. Grundsätzlich kann jedoch als Trend festgehalten werden, dass die konvexe Domänenform einen positiven Effekt auf die Langzeitwirkung der mikrophasenseparierenden Beschichtungen hat. In diesem Auslagerungsjahr konnte nicht auf die ursprüngliche Positivreferenz zurückgegriffen werden. Die neue Positivreferenz zeigt im Vergleich zur vorherigen Auslagerung ein sehr gute Antifouling-Performance. Allerdings ist die Wirksamkeit der Proben in diesem Auslagerungsjahr laut der Leitlinie der ECHA (European Chemicals Agency) bis zu 137 Tagen als nicht bewiesen, da die Negativreferenz (V9-60-30) einen Bewuchs von 36 % anstatt der maximalen 25 % aufweist.

Auffällig ist jedoch, dass das System V9-60-30 mit am schlechtesten abschneidet. Dies ist auf die monomodale Größenverteilung der Domänen zurückzuführen. Zum einen weist diese Beschichtung im Vergleich zu den anderen Systemen viel kleinere Domänendurchmesser auf, zum anderen aber

auch Bereiche bei denen Aufkonzentrierungen von Silikomdomänen stattfinden. Dies führt zu Inhomogenitäten bei denen große Freiflächen erzeugt werden. Diese Freiflächen begünstigen, wie bereits in Kapitel 5.1 - 5.2 dargestellt, den Bewuchs.

Die Lacksysteme V9-40-30 und V9-20-30 weisen einen ähnlichen Verlauf bezüglich ihrer Anitfouling-Wirkung auf. Mit einer Foulingrate von 64 nach 137 Tagen der Exposition hat die Probe V9-40-30 allerdings die beste Antifouling-Performance. Die Proben zeigen beide eine bimodale Domänengrößenverteilung auf. Allerdings ist der mittlere Abstand zwischen den Domänen der Probe V9-40-30 mit 0,86 µm gering. Im Vergleich dazu ist der mittlere Abstand zwischen Domänen der Probe V9-20-30 1,14 µm. Aufgrund des kleineren Abstands zwischen den Domänen ist die Dimension der Freiflächen geringer und erschwert bzw. verzögert das Haften des Bewuchses besser.

### 5.4.3 Einfluss der Lackzusammensetzung auf die Oberflächenstrukturausbildungen

Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Domänengrößenordnung ist die Variation der rezepturtechnischen Einflussgrößen. Daher wurden zunächst in sukzessiven Schritten die Einflussgrößen identifiziert und anschließend untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt bei denen eine Auswirkung zur Größensteuerung der Domänen eindeutig ist. Für die mögliche Steuerung der Domänengrößenordnung wurde zunächst die Veränderung der Phasenvermittlerstruktur untersucht. Hierzu wurde zur Herstellung des Phasenvermittlers ein symmetrisches „T-shaped“ monocarbinol terminiertes PDMS mit einer Molmasse von 550 - 650 g/mol eingesetzt. Die Polymerstruktur des PDMS ist in Abbildung 82 dargestellt.

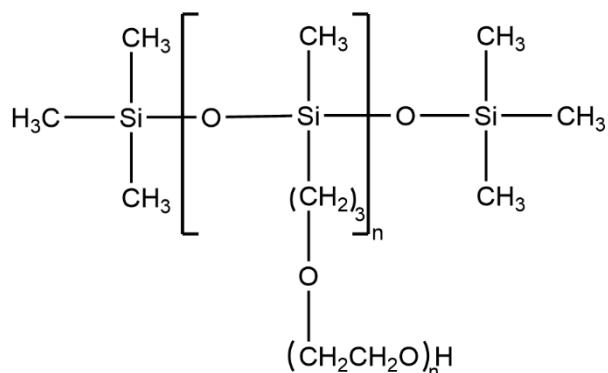


Abbildung 82: Polymerstruktur des „T-shaped“ monocarbinol terminierten PDMS ( $\bar{M}_w = 550 - 650 \text{ g/mol}$ ).

Die Herstellung der Beschichtung erfolgt analog Kapitel 5.4.2 und wird mit dem Versuchscode V12 bezeichnet. Die IR-Spektren zur Umsatzkontrolle sind dem Anhang beigelegt (s. Kapitel 8.3). Als Vergleichssystem wird das System V9 ausgewählt, die bei einer Dissolvergeschwindigkeit von 700 U/min vor der Applikation dispergiert wurde. Einfachheitshalber wurde die Dissolvergeschwindigkeit vor der Applikation in diesen Versuchen mit konstant gehalten, damit die verfahrenstechnischen Einflüsse möglichst klein gehalten werden.

Eine Domänenausbildung findet bei dem Lacksystem V12 erst ab einer Schichtdicke von ca. 40 µm statt. Um den Morphologieeinfluss der Phasenvermittlerstruktur deutlich hervorzuheben, wird exemplarisch das System mit dem Probencode V12-40-30 mit dem Lacksystem V9-40-30 verglichen

(s. Abbildung 83). Beide Lackformulierungen wurden mit einer Dissolvergeschwindigkeit von 700 U/min vor der Applikation dispergiert und weisen eine Trockenschichtdicke von 40 µm auf.

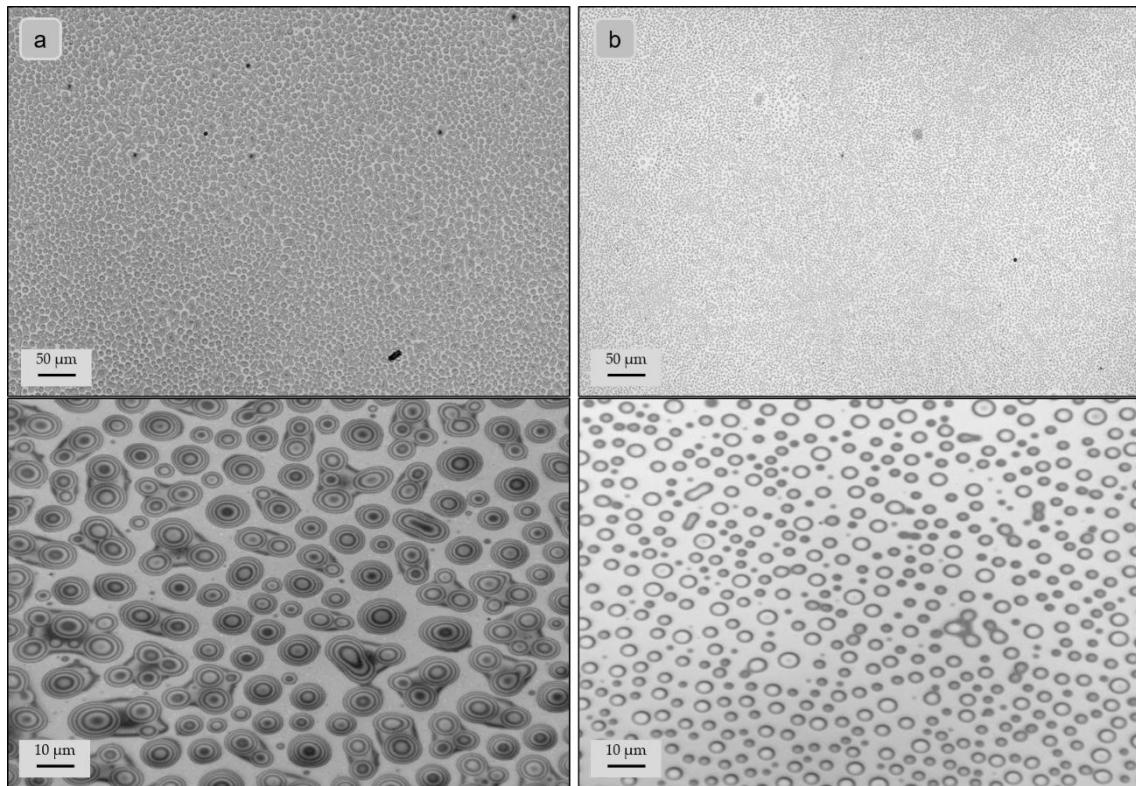


Abbildung 83: Morphologeeinfluss der Phasenvermittlerstruktur bei konstanter Dissovergeschwindigkeit von 700 U/min a) oben: V9-40-30 (20-fache Vergrößerung); unten: V9-40-30 (100-fache Vergrößerung) b) oben: V12-40-30 (20-fache Vergrößerung); unten: V12-40-30 (100-fache Vergrößerung).

Bei der Beschichtung V12 kann generell folgende Aussage festgehalten werden. Die Domänengrößen sind deutlich kleiner als die Systeme mit der lineareren PDMS-Komponente als Phasenvermittlerbestandteil. Die unterschiedlichen Größenordnungen deuten darauf hin, dass der „T-shaped“ Phasenvermittler generell stabilere Emulsionstropfen bildet und diese im Mittel kleinere Emulsionstropfen bilden. Dementsprechend separieren diese im Mittel langsamer an die Oberfläche und es bilden sich kleinere Domänen. Das würde auch den Einfluss der Schichtdicke erklären. Unter einer Schichtdicke von unter 40 µm ist aufgrund der langsamen Separationszeit und der vergleichsweise schnellen Vernetzung keine Oberflächenstrukturierung erfolgt. Erst ab 40 µm separieren die Emulsionstropfen gerade so schnell an die Oberfläche, sodass

diese aufgrund dem Vernetzungsfortschritt nicht im Bulk miteinvernetzen. Dieser Zusammenhang wird allerdings ausführlich in 5.7 erklärt.

Im Folgenden wird der quantitative Einfluss des Gesamtsilikongehalts in der Rezeptur auf die Strukturausbildungen bestimmt. Auf Grundlage des Systems V9 (s. Tabelle 15) wurden Formulierungen mit kleiner werdendem Gesamtsilikongehalt hergestellt (s. Abbildung 84). Die Schichtdicke (20 µm) und die Dissolvergeschwindigkeit (700 U/min) wurden in diesen Experimenten konstant gehalten.

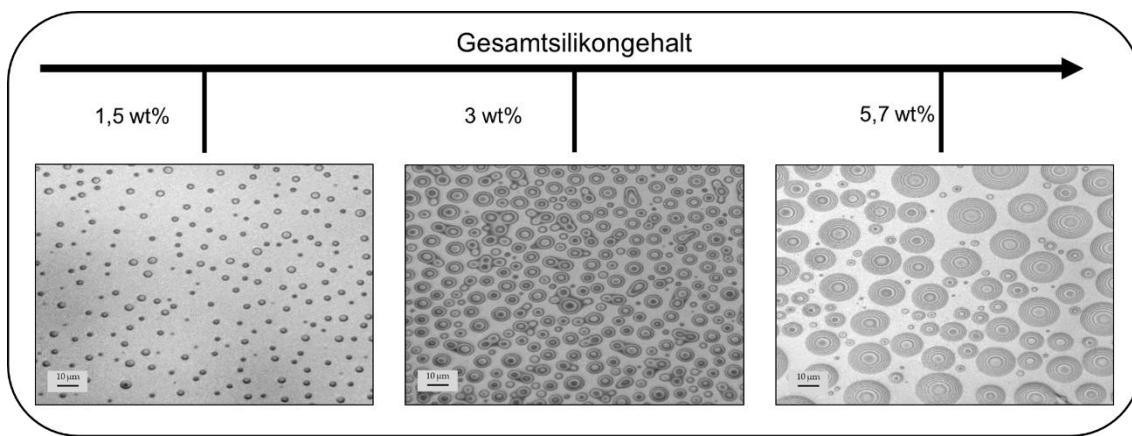


Abbildung 84: Morphologieeinfluss des Gesamtsilikongehalts in der Lackformulierung (Basisrezeptur V9).

Bei genauer Betrachtung werden die Domänendurchmesser mit kleiner werdendem Silikongehalt kleiner und der Abstand zwischen ihnen wird größer. Zudem ist ersichtlich, dass auch der Belegungsgrad bei kleiner werdendem Gesamtsilikongehalt in der Rezeptur sinkt. Die phänomenologischen Hintergründe zur Ausbildung der unterschiedlichen Strukturausbildungen werden in 5.7 aufgegriffen und genauer erläutert.

Ein weiterer Parameter der untersucht wurde, war der Einfluss des Lösungsmittels auf die Domänenstruktur. Hierzu wurden zahlreiche Versuche mit einer großen Auswahl an unterschiedlichen Lösungsmitteln und Lösungsmittelkompositionen durchgeführt. Die Versuche haben gezeigt, dass das Lösungsmittel der entscheidende Faktor zur Steuerung der Domänenform ist. Dies wird in dem 5.7 nochmal aufgegriffen.

## 5.5 Zwischenfazit

In der Literatur (s. Kapitel 2.3) werden viele mikrophasenseparierende Systeme vorgestellt bei denen zwar ortsspezifisch begrenzt Domänenstrukturen ausgebildet werden, allerdings ist es bisher nicht möglich diese homogen auf der gesamten Oberfläche des Substrats zu strukturieren. Im Rahmen der Kapitel 5.1 - 5.4 konnten die PDMS-Phasen bzw. Domänen in definierten Abständen und Größen homogen auf der Oberfläche einer ausgehärteten Epoxidharzmatrix integriert werden. Zudem ist es möglich neben den konkaven Domänenformen konvexe Silikondomänen homogen auf der Oberfläche zu adressieren. Die zentralen Schlüsselparameter u.a. die lacktechnischen und Lackformulierungsparameter zur Steuerung der Strukturausbildungen wurden identifiziert und verstanden.

Basierend auf diesen gewonnenen Erkenntnissen wurde die Antifouling-Performance der mikrophasenseparierenden Beschichtungen in Relation zu den unterschiedlichen Größenordnungen und der Domänenform gesetzt. Tendenziell wirkt sich eine Verringerung des Domänenabstands positiv auf die Antifoulingwirkung aus. Die konvexe Domänenform hat einen weiteren positiven Effekt auf die Langzeitwirkung der mikrophasenseparierenden Beschichtungen. Die Antifouling-Ergebnisse (s. Abbildung 81) zeigen, dass die Makroorganismen aufgrund des geringen Abstandes zwischen den Silikondomänen und des quasiflüssigen Charakters der konvexen Silikondomänen keinen festen Halt auf der Oberfläche finden und deshalb am Ende der Saison wieder abfallen.

Die Bildung des Biofilmes konnte mit den bisherigen Beschichtungen nicht verhindert werden. Dies deutet darauf, dass die Abstände zwischen den Domänen und die nach außen gewölbten Domänen nicht ausreichend sind, um die Biofilmbildung zu unterbinden. Um auch diese Problematik anzugehen, bedarf es weiterer Untersuchungen.

Aus der wirtschaftlichen Perspektive sollte die eingesetzte Gesamtmenge der Silikone möglichst geringgehalten werden. Hierbei konnte folgendes festgestellt werden. Mit einem hohen Silikongehalt kann je nach Wahl der Parameter eine breite Justierung des Belegungsgrad und der Domänenendurchmesser generiert werden. Umgekehrt ist das nicht möglich. Das heißt, dass bei einer niedrigen Gesamtsilikonkonzentration im Lack nur ein nach oben begrenzter

Belegungsgrad und Domänendurchmesser möglich ist. Die Entscheidung wie viel Silikon in der Gesamtformulierung verwendet wird, wird über das geforderte Eigenschaftsprofil der Beschichtung entschieden.

## 5.6 Charakterisierung der mikrophasenseparierenden Beschichtung

In den folgenden Kapiteln wird die mikrophasenseparierende Beschichtung massenspektrometrisch und mechanisch charakterisiert. Mit der massenspektrometrischen Untersuchung soll die Wirkung des Phasenvermittlers eindeutig nachgewiesen werden. Des Weiteren wurden die Beschichtungen auf ihre Reinigungsfähigkeit unter Erhaltung der Oberflächenstruktur untersucht.

### 5.6.1 Massenspektrometrische Charakterisierung der mikrophasen-separierenden Beschichtung

In den Kapiteln 5.2 und 5.4 konnte experimentell bereits gezeigt werden, dass die Zugabe eines synthetisierten Triiblockcopolymers auf PDMS-Basis (s. Abbildung 86) zur Basisrezeptur zu homogenen Oberflächenstrukturen führt. Das Ziel dieses Kapitels ist die massenspektrometrische Untersuchung der phasenvermittelnden Wirkung des synthetisierten Triiblockcopolymers. Um die phasenvermittelnde Wirkung des synthetisierten PDMS haltigen Blockcopolymers nachzuweisen, sollte der Polyisocyanatrest massenspektrometrisch an der Grenzfläche zwischen der Domäne und der Lackmatrix lokalisiert werden können (s. Abbildung 85). Dazu wird die Lackoberfläche um und in einer charakteristischen Silikondomäne hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung mittels der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) analysiert.

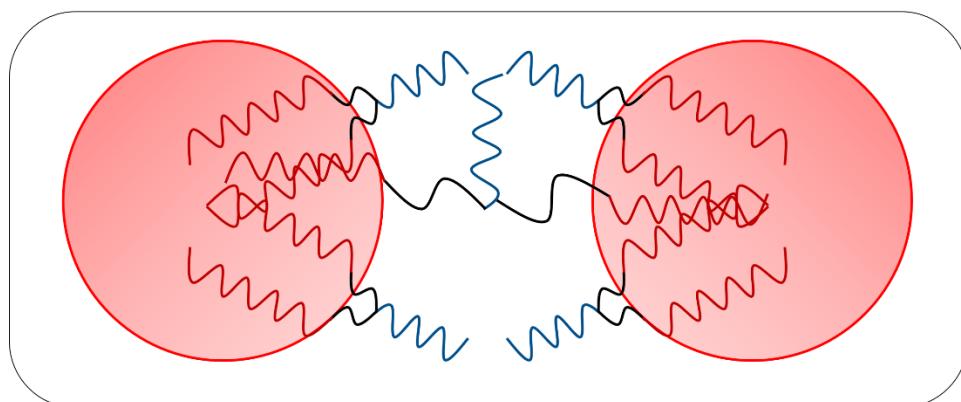


Abbildung 85: Sterische Stabilisierung der dispersen PDMS-Phase mit einem amphiphilen Triiblockcopolymer (blau = Hydrophiler Schwanz; rot = hydrophobe Kopfgruppe).

In der Abbildung 86 ist die Polymerstruktur des Phasenvermittlers mit der Markierung des Backbones vom Bayhydur® 3100 dargestellt. Übersichtshalber

sind zusätzlich die hydrophilen und hydrophoben Sequenzen des Phasenvermittlers farblich hervorgehoben.

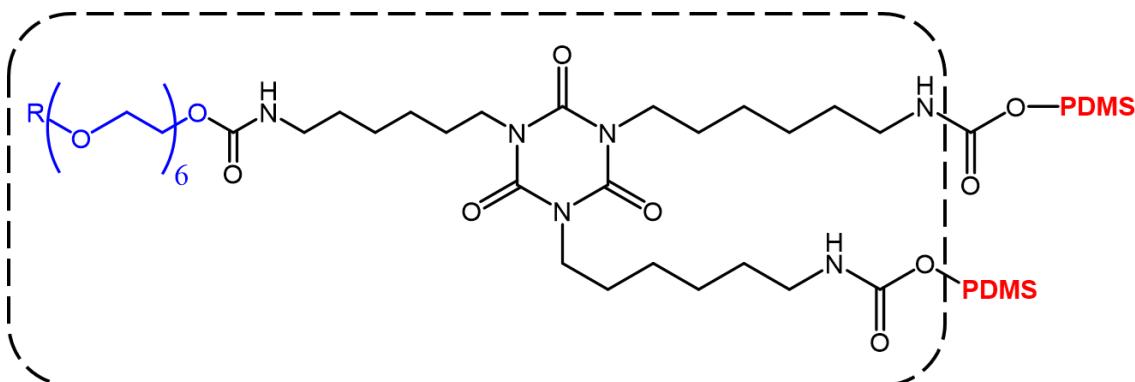


Abbildung 86: Polymerstruktur des synthetisierten Phasenvermittlers mit Markierung (gestrichelte Linie) des Bayhydur® 3100 Backbones.

Das Bayhydur® 3100 ist ein hydrophiles Polyisocyanat auf Basis des Hexamethylendiisocyanats. Die Grundstruktur der hydrophilen Komponente basiert auf die Verbindung Hexaoxanonadecan-19-ol. Vor dem chemischen Screening der Oberfläche wurden separat dazu Referenzmessungen (ToF-SIMS) an den Flüssigkomponenten des Bayhydur® 3100, Bis(3-aminopropyl) terminierten PDMS ( $\overline{M_w} = 900 - 1000 \text{ g/mol}$ ) und des monocarbinol-terminierten PDMS ( $\overline{M_w} = 1000 \text{ g/mol}$ ) durchgeführt. Die entsprechenden Spektren der Silikone befinden sich im Anhang (s. Kapitel 8.4.). Dies erleichtert die Identifizierung charakteristischer Massenpeaks, die in der Oberflächenmessung auf der ausgehärteten Lackierung mit einer hohen Wahrscheinlichkeit generiert werden.

Im ToF-SIMS-Massenspektrum der positiven Sekundärionenpolarität der Reinsubstanz Bayhydur® 3100 sind im Bereich von 31,02 u und 41,04 u charakteristische Massensignale zu erkennen. Laut Literatur<sup>166,167</sup> sind diese charakteristischen Peakverteilungen Fragmenten des Hexaoxanonadecan-19-ol und Hexamethylendiisocyanat zuzuordnen. In der Abbildung 87 ist ein Ausschnitt aus dem Massenspektrum des Bayhydur® 3100 dargestellt. Die Zuordnung der einzelnen charakteristischen Massensignale erfolgte mithilfe von Literaturquellen zur Fragmentierung organischer Verbindungen.<sup>168-170</sup> Das vollständige Massenspektrum dieser Verbindung ist dem Anhang (s. Kapitel 8.4) beigefügt.

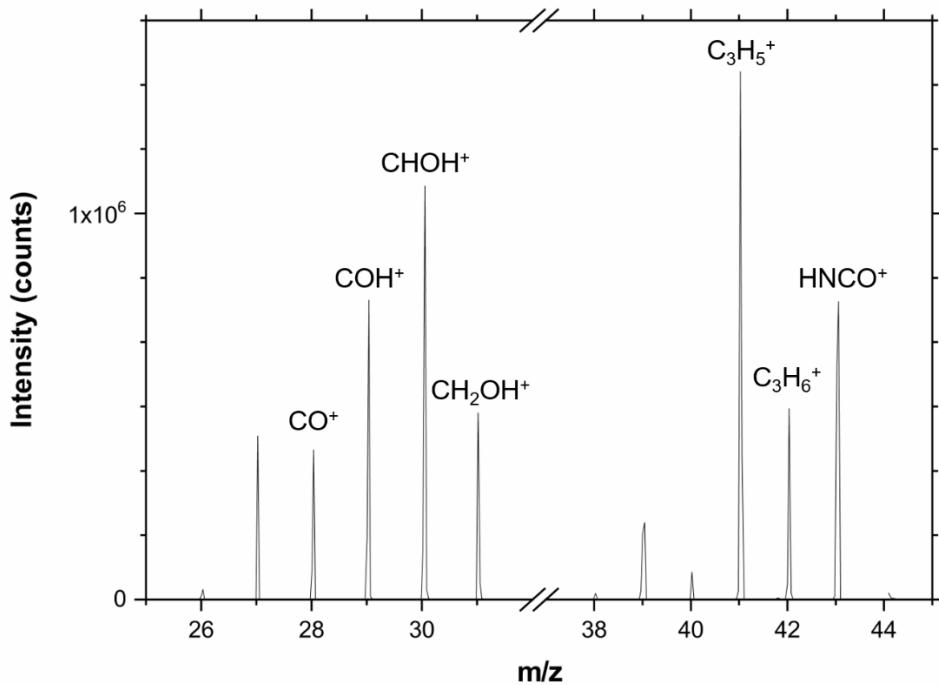


Abbildung 87: Ausschnitt des ToF-SIMS Massenspektrums vom Bayhydrur® 3100 (positive Sekundärionenpolarität).

Die Messung der Lackoberfläche und der Flüssigkomponente Bayhydrur® 3100 wurden von der Tascon GmbH mit dem Analysegerät IONTOF „TOF.SIMS<sup>5</sup>“ durchgeführt. Die Probe wird dabei mit dem Analyseion  $Bi_3^+$  mit einer Energie von 30 kV beschossen. Vor der Messung wurde das lackierte Blech mit einer Markierung versehen in der die Messung durchgeführt wird (Abbildung 88).

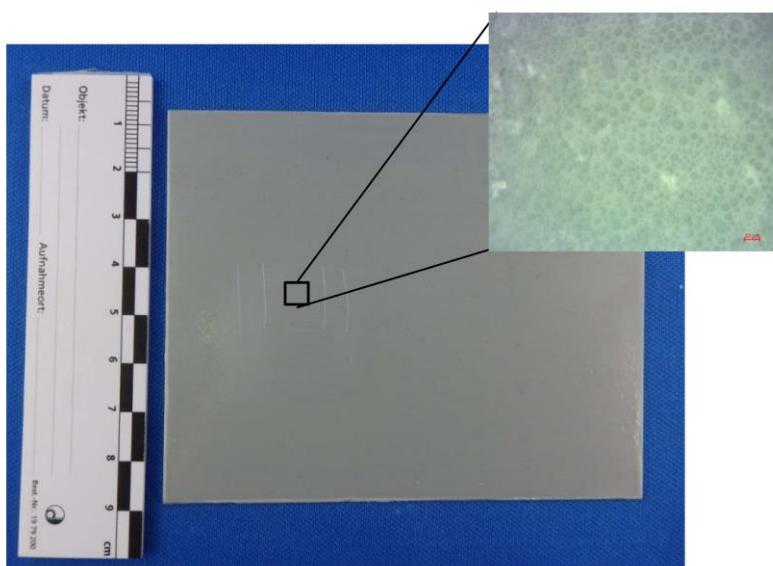


Abbildung 88: Analysierte Probe mit Markierung des analysierten Messbereiches für die 3D-TOF-SIMS Messung.

Nach der Reinigung der Oberfläche mittels Argon-Cluster-Ionen wurde die Analyse an zwei Messpositionen durchgeführt. In der folgenden Abbildung sind die gesamten detektierten Ionen an den jeweiligen Messpositionen bildgebend dargestellt.

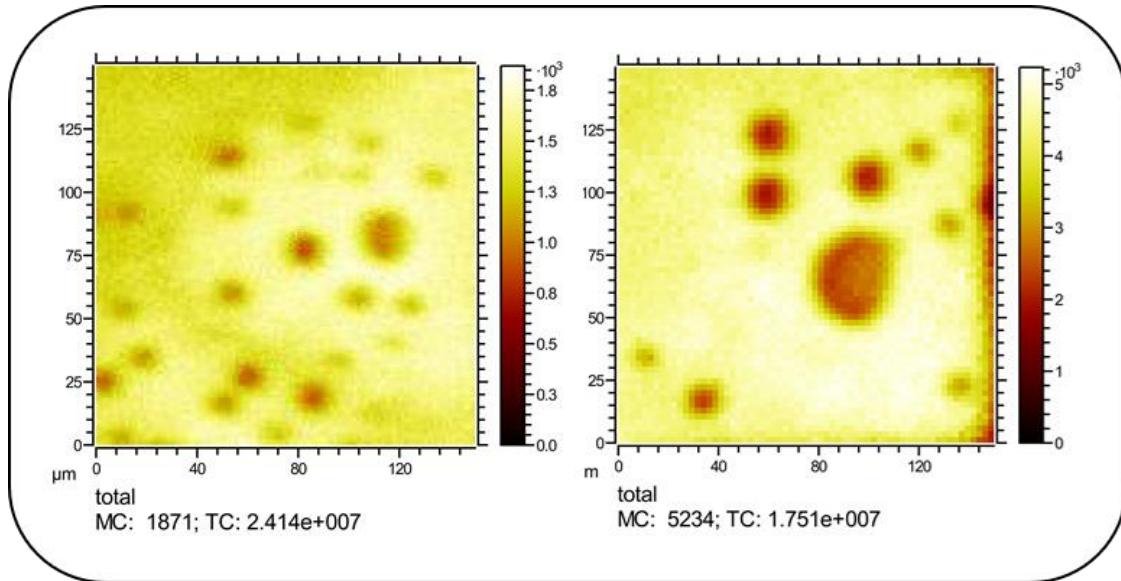


Abbildung 89: 2D-Darstellung der lateralen Intensitätsverteilungen der detektierten Gesamtionen  
links: Messposition 1 (positive Sekundärionenpolarität); rechts: Messposition 2  
(negative Sekundärionenpolarität).

Die zuvor detektierten Signale der spezifischen Fragmente der drei Lackkomponenten konnten in der Lackmatrix identifiziert werden. In Abbildung 90 werden farblich die lateralen Intensitätsverteilungen für die einzelnen Komponenten spezifischer Fragmente bildgebend dargestellt. Zudem werden die lateralen Verteilungen der Fragmente jeweiligen Komponenten als RGB-Korrelationsanalyse dargestellt.

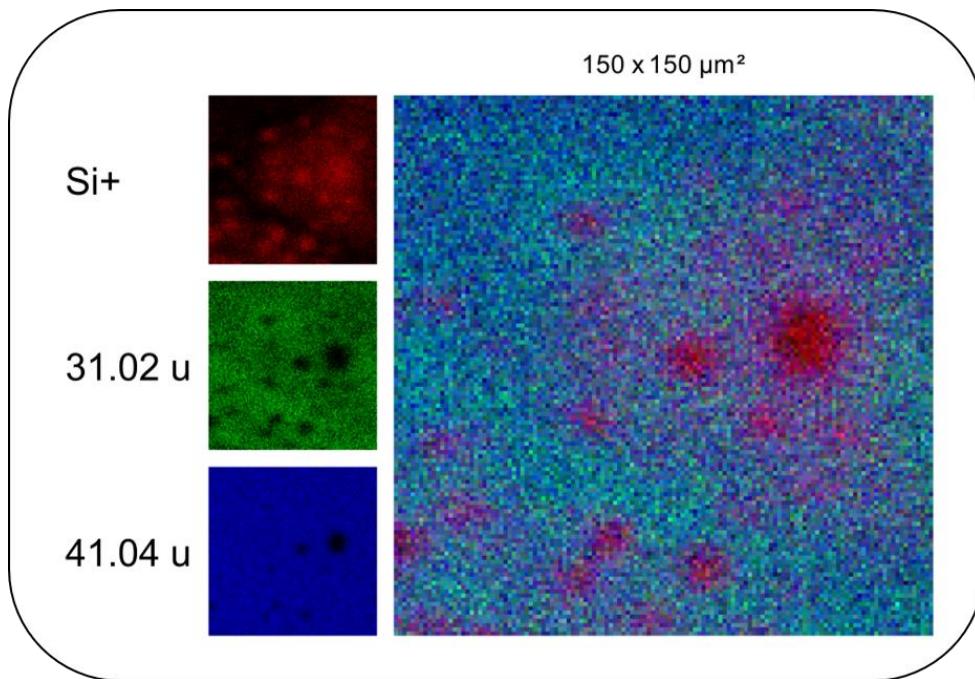


Abbildung 90: 2D-Darstellung der Lateralverteilung der identifizierten Fragmente (positiver Scan).

Die kreisrunden Strukturierungen sind durch die  $\text{Si}^+$ -Fragmente dominiert. Die Referenzmessungen der flüssigen PDMS-Proben zeigen, dass beide Komponenten in das  $\text{Si}^+$ -Ion (28 u) fragmentieren. Dies lässt darauf schließen, dass in den Domänen beide PDMS-Komponenten lokalisiert sind. Hier muss auch darauf hingewiesen werden, dass keine weiteren silikonhaltigen Additive in der Lackformulierung verwendet worden sind. Dies ist ein zusätzliches Indiz dafür, dass die  $\text{Si}^+$ -Fragmente zu beiden PDMS-Komponenten gehören. Die zum Teil diffuse Verteilung der punktförmigen Verteilung der  $\text{Si}^+$ -Fragmente außerhalb der Domänen ist auf topographische Effekte zurückzuführen.

Des Weiteren konnten für das Bis(3-aminopropyl) terminierte PDMS in Reinform Massensignale von 1078 u, 1269 u und 1491 u ermittelt werden. Die bildgebende Darstellung der massenspektrometrischen Ergebnisse der negativen Sekundärionenpolarität auf der zweiten Messposition bestätigt, dass das aminopropyl-PDMS in der Domäne konzentriert ist (s. Abbildung 91). Die Referenzsignale der Flüssigkomponente unterscheidet sich dabei um ein Lithium- bzw. Kaliumion. Kalium- und Lithiumverbindungen werden für die Herstellung der PDMS-Komponenten als Katalysatoren eingesetzt.

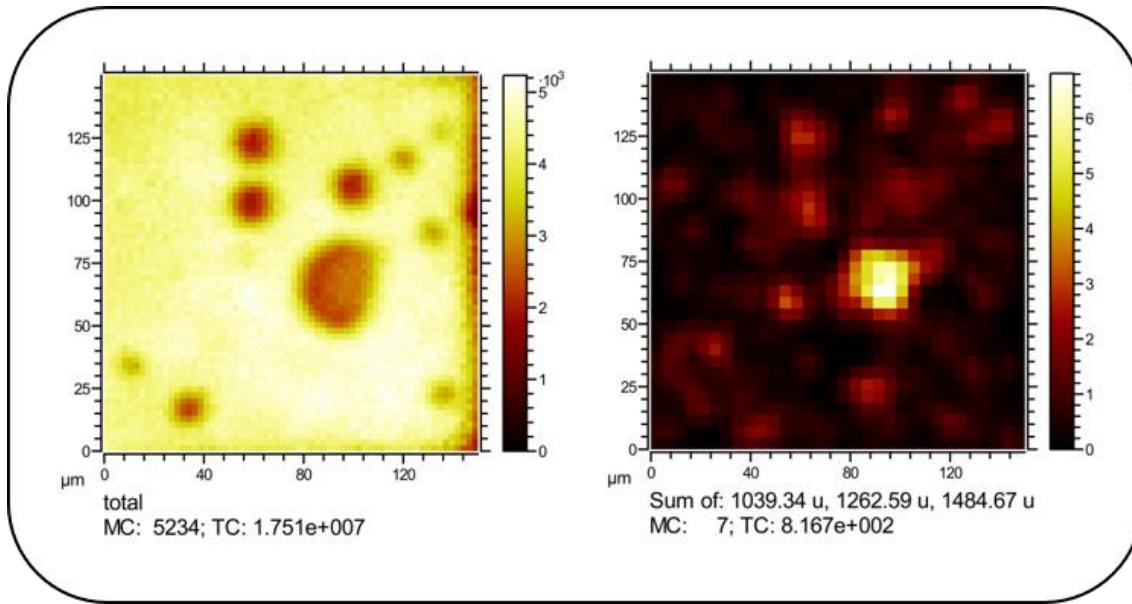


Abbildung 91: 2D-Darstellung der lateralen Intensitätsverteilungen an der Messposition 2 links: Gesamtionen (negative Sekundärionenpolarität); rechts: Laterale Verteilung der Fragmente von dem aminopropyl-PDMS mit den Massen 1039 u, 1262 u und 1484 u.

Die charakteristischen Massensignale des monocarbinol terminierten PDMS im höheren Massenbereich konnten in der Domäne nicht nachgewiesen werden. Vermutlich ist für das monocarbinol terminierte PDMS die Nachweigrenze unterschritten, zumal die Konzentration des monocarbinol terminierten PDMS im Vergleich zum aminopropyl PDMS in der Domäne niedriger sein sollte.

Die Massen um 31 u und 41 u sind außerhalb der Domänen lokalisiert. Dies bestätigt die Annahme, dass der hydrophile Polyisocyanat-Rest als nichtionischer Stabilisator wirkt. Dies ist ein starker Nachweis für die phasenvermittelnde Wirkung des synthetisierten Blockcopolymers.

In Kapitel 5.2 wurden die Benetzungseigenschaften der vielversprechenden Oberflächen gemessen und in Relation zur Antifouling-Performance gesetzt. Die Ergebnisse sind unstimmig und es ist keine klare Tendenz bzgl. des Belegungsgrades der Silikondomänen etc. zu erkennen. Die Ursache dafür konnte mittels der ToF-SIMS Messung identifiziert werden. Wird die Oberfläche der mikrophasenseparierenden Beschichtung einer ToF-SIMS Messung ohne Sputterreinigung unterzogen, kann lokal die Ausbildung einer Silikonschicht beobachtet werden. Mit Hilfe von Referenzmessungen an den Flüssigkomponenten konnte diese Silikonschicht dem monocarbinol-terminierten PDMS zugeordnet werden. In Abbildung 92 ist die bildliche Darstellung der

lateralen Verteilung des zum monocarbinol-terminierten PDMS gehörenden charakteristischen Fragments  $\text{SiCH}_3\text{H}_9^+$  auf der mikrophasenseparierenden Beschichtung dargestellt.

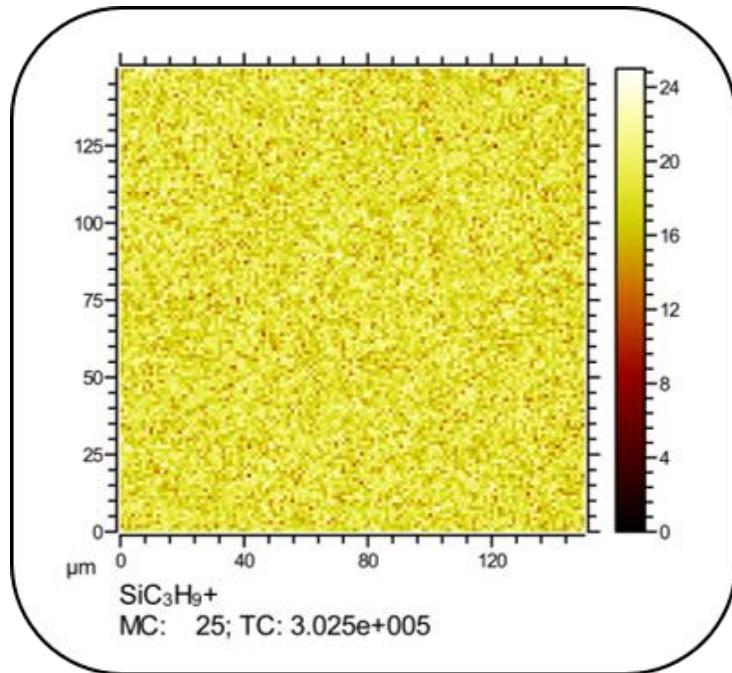


Abbildung 92: 2D-Darstellung der Lateralverteilung des identifizierten monocarbinol terminierten PDMS-Fragments (positiver Scan) vor der Sputterreinigung.

Wie aus der massenspektrometrischen Messung ersichtlich, ist das monocarbinol-terminierte PDMS vor der Sputterreinigung lokal auf der Oberfläche homogen verteilt. Eine Erklärung dafür könnte die amphiphile Grundstruktur des Phasenvermittlers sein. Der Phasenvermittler besitzt aufgrund seines amphiphilen Charakters einen hydrophilen Baustein (Hexaoxononadecan-19-ol) und ist daher zum Teil in der Epoxidharzmatrix löslich. Zudem kann der Phasenvermittler chemisch nicht mit dem Gesamtsystem reagieren und konzentriert sich daher zum Teil während des Aushärtungsprozess an der Oberfläche. Dies würde die unstimmigen Ergebnisse bezüglich der Benetzbarkeit der Oberflächen erklären und bedeutet im Umkehrschluss, dass die Benetzbarkeit mit dieser Lackformulierung nicht mit der Antifouling-Performance in Relation gesetzt werden kann.

## 5.6.2 Mechanische Charakterisierung der mikrophasenseparierenden Beschichtungen

Der Einsatz von Silikonen im Antifouling-Bereich als umweltfreundliche Beschichtung oder auch als Additiv ist unumgänglich. Der entscheidende Nachteil von Silikonen ist jedoch, dass übliche silikonbasierte Systeme schwierig zu applizieren sind und auf vielen Untergründen nicht haften. Darüber hinaus sind sie mechanisch unbeständig. Hier gilt deshalb die Kombination von einer reinigungsfähigen silikonbasierten Beschichtung mit einer biorepulsiven Oberfläche als „Ultima Ratio“. Möglich könnte dies durch die gezielte Strukturierung und feste chemische Anbindung von Silikondomänen auf einer harten Raumtemperatur härtenden Polymermatrix werden. Die feste Anbindung von den Domänen auf der Lackoberfläche klassifiziert die Beschichtung zusätzlich als umweltfreundlich ein, da keine schädlichen Komponenten in die Umwelt ausgeleached werden können.

Daher wurden in diesem Kapitel die Beschichtungen auf ihre Reinigungsfähigkeit unter Erhaltung der Oberflächenstruktur untersucht. Die Beschichtungen wurden auf Ihre Beständigkeit gegen Druckwasserstrahl geprüft. Dies wurde anlehnend an die internationale Norm DIN ISO 16925:2014 mit einem handelsüblichen Hochdruckreiniger der Firma Kärcher durchgeführt (s. Kapitel 2.4).

Das Ziel dieses Kapitels ist es den Zusammenhang zwischen der Domänenform (konvex und konkav) und ihrer Reinigungsfähigkeit zu untersuchen. Bevor die Ergebnisse der Reinigungsfähigkeit vorgestellt werden, erfolgt im Folgenden ein Einschub zur Beschaffenheit der Domänen. Dazu wurde eine zuvor mit einem Hochdruckreiniger gereinigte Oberfläche bildgebend mit dem Rasterelektronenmikroskop entlang eines Risses untersucht. In Abbildung 93 ist die REM-Aufnahme entlang des Risses dargestellt.

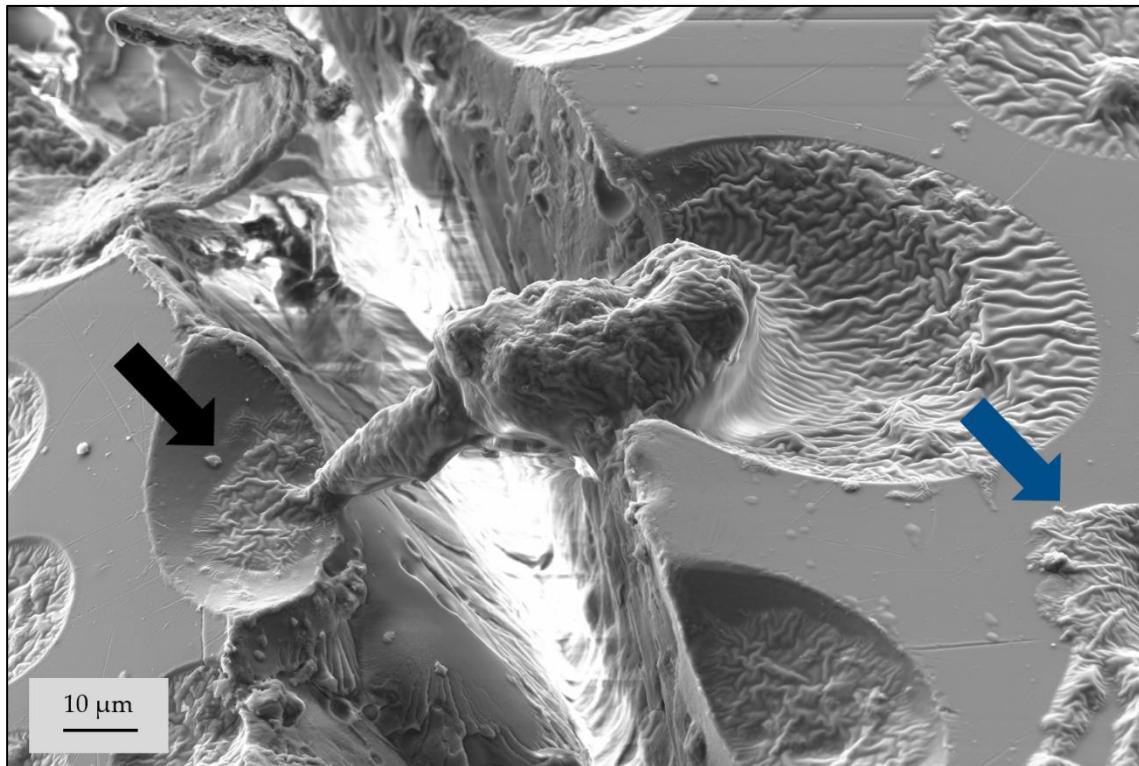


Abbildung 93: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer intakten Domäne entlang eines Risses. Die Anbindung des PDMS Auswuchses ist mit einem schwarzen Pfeil markiert.

Besonders interessant ist der „PDMS-Auswuchs“, der zuvor in dem Mikrokrater eingelagert war und scheinbar mit der harten Polymermatrixoberfläche verankert ist (s. schwarze Markierung in der Abbildung 93). Die Domäne ist während des Reinigungsprozesses zwar in Takt, jedoch sind im Randbereich des Bildes „PDMS-Fetzen“ zu erkennen, die sich aufgrund des hohen Wasserdrucks aus dem Mikrokrater abgelöst haben (s. blaue Markierung in der Abbildung 93). Dazu wird des Weiteren noch eine REM-Aufnahme gezeigt, in dem dieser Effekt besser sichtbar ist. In Abbildung 94 ist eine weitere REM-Aufnahme entlang des Risses dargestellt.

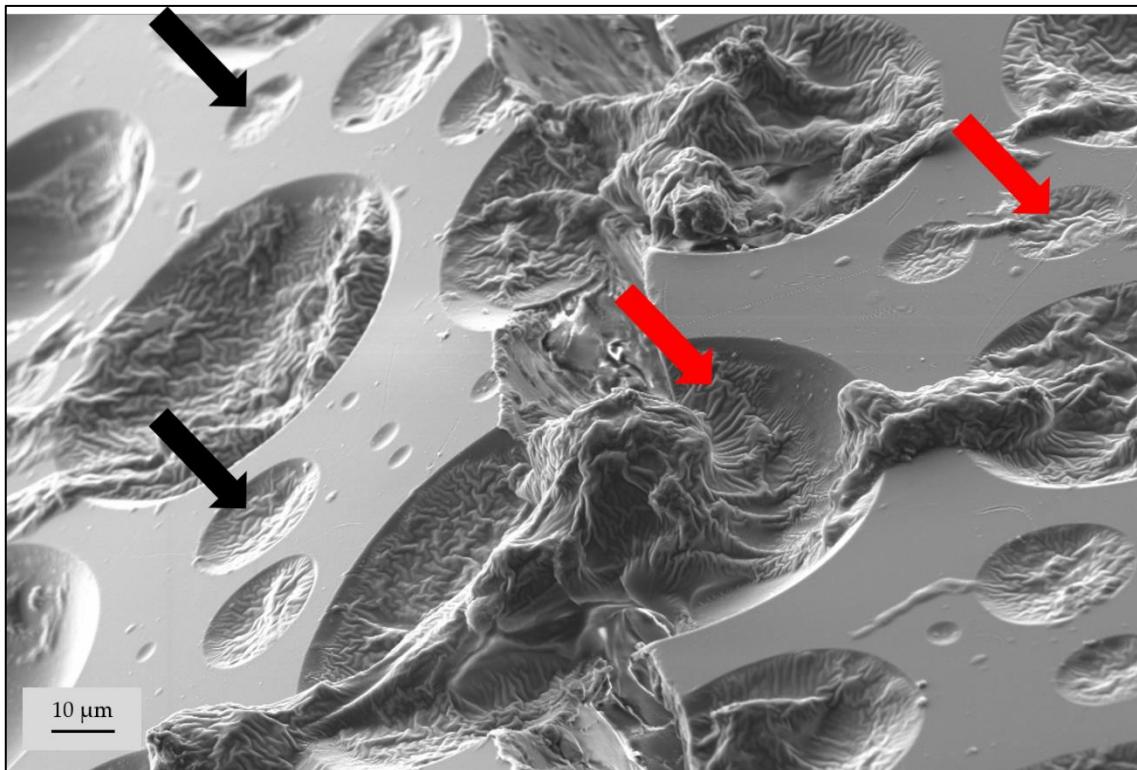


Abbildung 94: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer intakten Domäne entlang eines Risses (schwarze Markierung = konkave Silikondomänen; rote Markierung = konvexe Silikondomänen).

Die schwarzen Markierungen markieren in der Abbildung konkave Domänen. Diese können im Gegensatz zu den konvexen Domänen dem Wasserstrahl bei den zuvor festgehaltenen Bedingungen standhalten (s. Abbildung 94). Daraus lässt sich schließen, dass die konkaven Domänen generell mechanisch beständiger sind. Im Hinblick auf eine gute Antifouling-Performance sind die konvexen Strukturen jedoch unumgänglich. Daher sollte der Fokus auf schonendere bzw. stufenweise Reinigungen gelegt werden. Durch die Verankerung der PDMS-Auswüchse an der Matrix besteht zwar eine kovalente Anbindung der PDMS-Phasen mit der Matrixoberfläche, allerdings sind diese ab einer Größenordnung von 15  $\mu\text{m}$  nicht ausreichend, um so einem hohen Druck standzuhalten (s. rote Markierungen Abbildung 94). Dieses Verhalten sollte in der Praxis jedoch kein Problem darstellen. Die Beschichtungen werden aufgrund der üblichen langen Reinigungsintervallen immer nur mit aufgewachsenem Bewuchs gereinigt. So würde der erste Makrobewuchs mit einem erhöhten Druck gereinigt werden und die letzte Foulingschicht (Biofilm) mit einem passenden Reinigungsverfahren wie z.B. der Reinging mittels Kavitation durchgeführt.

werden. Ein weiteres Konzept wäre das „Grooming“ also Pflegen der Beschichtung vor der Exposition im Meereswasser.<sup>16</sup> Die Reinigung erfolgt hier gemäß der Strategie „Clean before you leave“.<sup>171</sup> Hierzu könnte das beschichtete Schiff vor der Fahrt mit einem schonenderen Wasserstrahl gereinigt werden. Die Domänen sollten dadurch keinen Schaden erfahren und könnten ihre Wirksamkeit weiter aufweisen und damit die Treibstoffkosten des Reeders reduzieren.

## 5.7 Modellentwicklung für den Bildungsmechanismus von PDMS-Mikrophasen

Zur Steuerung der Oberflächenstrukturierung von mikrophasenseparierenden PDMS basierten Beschichtungen wird in diesem Kapitel der zugrundeliegende Bildungsmechanismus postuliert. Die Postulate wurden durch experimentelle Ergebnisse fundiert.

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 5.1 – 5.6 sind zunächst die zugrunde liegenden Randbedingungen festzuhalten. Die Separation der PDMS-Mizellen bzw. Tröpfchen stehen in einem 2K-Lack in Konkurrenz zur Aushärtung der Matrix. Aufgrund der Aushärtung des Beschichtungssystems nimmt die Viskosität des Gesamtsystems kontinuierlich zu. Ab dem Gelpunkt, der den Zeitpunkt des Übergangs vom flüssigen in den glasartigen Zustand des Harzsystems beschreibt, ist die applizierte Beschichtung nicht mehr fließfähig und die Separation kommt zum Erliegen. Dementsprechend finden sowohl die Oberflächenstrukturausbildungen als auch die Destabilisierungsmechanismen der PDMS-Tröpfchen in der Bulkphase vor Erreichen dieses Zustandes statt.

Wie in der Theorie bereits erwähnt, sind die phänomenologischen Grundlagen zur Strukturausbildung auf einer mikrophasenseparierenden Beschichtung analog zum Aufrahmen einer Emulsion. Vereinfacht gesagt, handelt es sich bei einer mikrophasenseparierenden Beschichtung um eine instabile „aushärtende“ Öl in Wasser Emulsion, die nach der Applikation aufgrund der Dichte- und Oberflächenspannungsdifferenzen zum Aufrahmen tendiert. Zunächst müssen die Emulsionstropfen im Flüssiglack durch einen hohen mechanischen Eintrag (z.B. Dissolver) mit Zusatz eines Phasenvermittlers für eine gewisse Zeitspanne vor der Koaleszenz geschützt werden. Die Phasenvermittler konzentrieren sich an den Grenzflächen und setzen die Grenzflächenspannung herab. Dadurch werden wiederum kleinere Tröpfchen bzw. Mizellen erzeugt, die homogen in dem Flüssiglack verteilt werden. Es stellt sich dabei je nach verwendetem Phasenvermittler und der Art des Dispergierens eine charakteristische Größenverteilung ein. In der Abbildung 95 ist die Wirkungsweise des Phasenvermittlers in einer phasenseparierenden Beschichtung schematisch dargestellt.

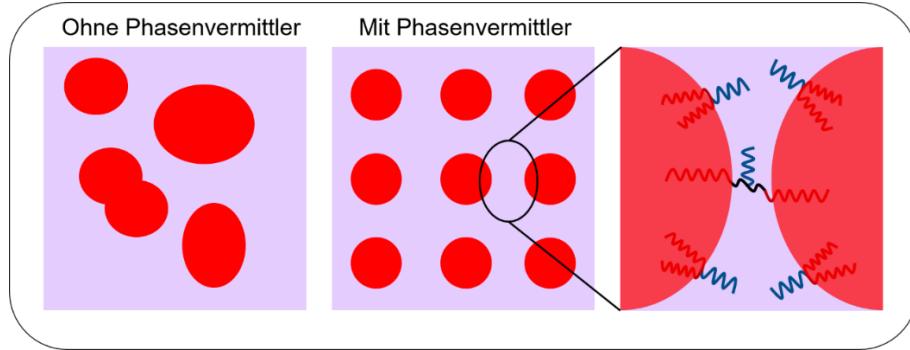


Abbildung 95: Schematische Darstellung zur Wirkungsweise des Phasenvermittlers in einem PDMS-haltigen Flüssiglack.

Die sterische Stabilisierung des Dispersionsmediums verzögert zeitlich das Zusammenfließen der Tröpfchen. Den Startpunkt der Separation an die Oberfläche der Lackmatrix stellt die Applikation der Beschichtung dar. Die gebildeten Tröpfchen separieren an die Oberfläche der aushärtenden Matrix bis der Gelpunkt des Gesamtsystems erreicht ist. Dabei finden mehrere Prozesse zeitgleich statt. Übersichtshalber werden die Prozesse zunächst in vertikaler Separationsrichtung beschrieben.

An dieser Stelle kann bereits das **erste Postulat** formuliert werden. Im ersten Zustand der Phasenseparation an die Oberfläche der Lackmatrix bilden sich zunächst konkave Silikondomänen aus. Dieser Teilprozess ist schematisch in drei Zustände gegliedert und folgt einer charakteristischen Abfolge (s. Abbildung 96).

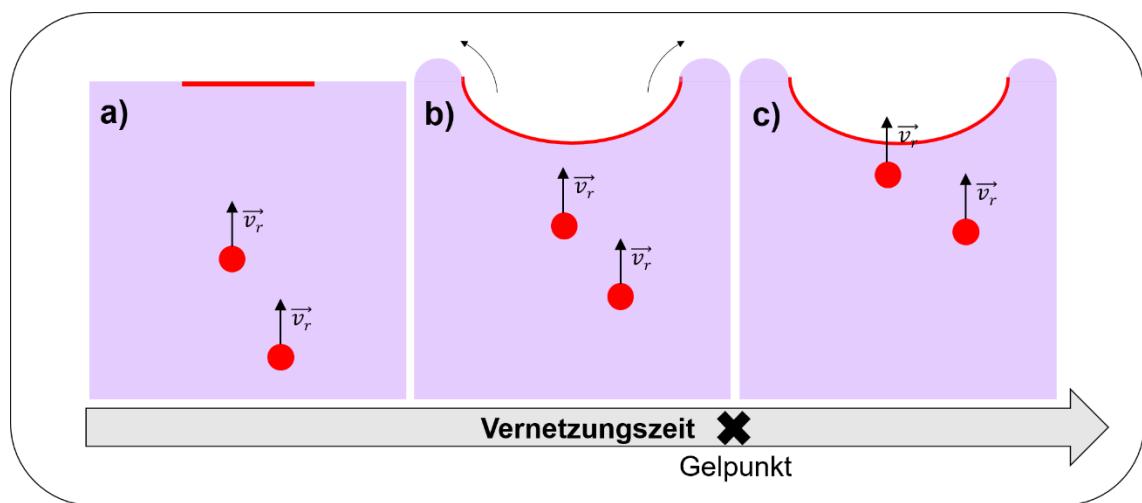


Abbildung 96: Schematische Darstellung zum Bildungsmechanismus der Silikondomänen a) Kraterbildung initiiert durch erste Silikonphase b) Ersetzen der hochenergetischen Oberfläche der Lackmatrix durch die niedrigerenergetische Oberfläche c) Ausbildung einer konkaven Silikondomäne.

Nachdem die erste Silikonphase an die Oberfläche gelangt, findet zunächst aufgrund der Differenzen in den Oberflächenspannungen zwischen der Silikonphase und der umgebenden Lackmatrix ein Überschichtungsprozess statt. Dabei wird die hochenergetische Oberfläche der Lackmatrix durch die niederenergetische Silikonphase ersetzt. Bei heterogenen Oberflächen versuchen niederenergetische Bereiche die hochenergetischen Bereiche zu überschichten. Dadurch werden typischerweise „Mikrokrater“ erzeugt, die wie oben schon erwähnt in dieser Arbeit auch konkave Silikondomänen klassifiziert werden. Die Krater weisen in der Regel eine Größenordnung von ca. 120-500 nm auf. Ein entscheidender Betrag zur Kratertiefe liefert die Dispergierung. So können die Krater bei einer „richtigen“ Dispergierung 2-120 nm tief sein.

Bei der Separation von Silikonphasen an die Oberfläche der Lackmatrix ist die Aufstiegsgeschwindigkeit  $\vec{v}_r$  proportional zum Tröpfchendurchmesser. Dazu betrachten wir im Folgenden stark vereinfacht zwei unterschiedlich große Tropfen. Bewegen sich die Tropfen während der Separation aufeinander zu, kann eine Tropfenkollision und damit die Koaleszenz stattfinden. Der vergrößerte Tropfen separiert anschließend mit einer bestimmten Aufstiegsgeschwindigkeit an die Oberfläche und bildet ebenso einen charakteristischen „Mikrokrater“ aus oder füllt den Krater weiter aus. In der Abbildung 97 ist das Wachstum der Silikondomänen im Bulk während der Separation an die Oberfläche durch Tropenkoaleszenz dargestellt.

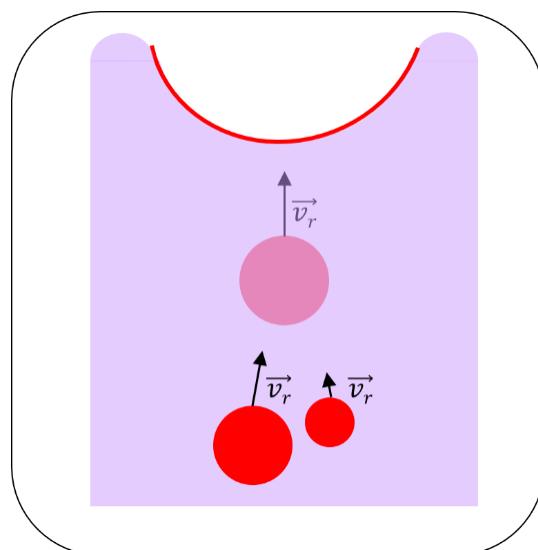
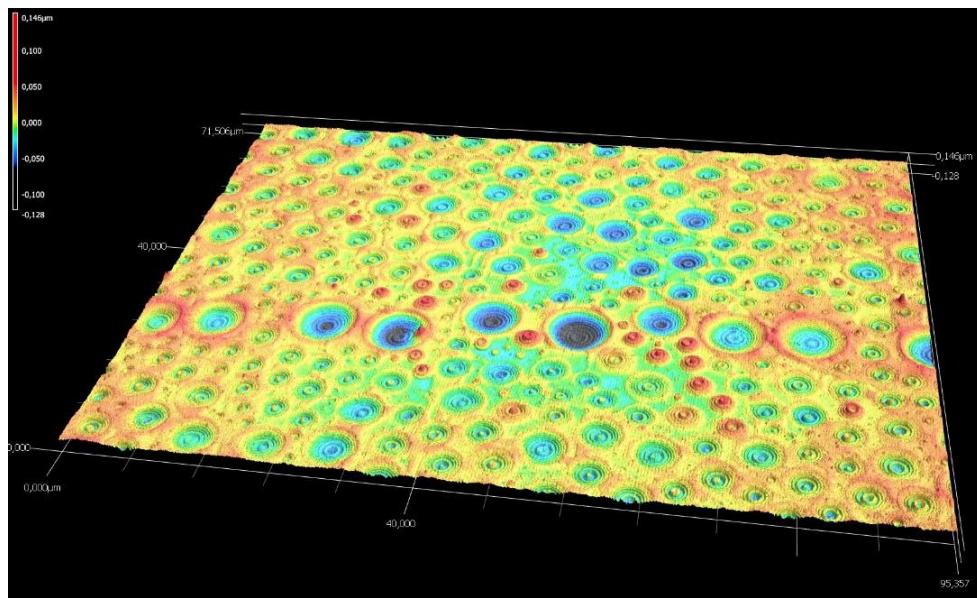


Abbildung 97: Schematische Darstellung zum Wachstum von zwei Tropfen während der Separation an die Oberfläche.

Exemplarisch wird im Folgenden ein 3D-Laserkonfokalbild einer konkaven Domänenstruktur dargestellt.



**Abbildung 98: 3D-Lasermikroskopaufnahme zur Darstellung der konkaven Strukturausbildungen einer mikrophasenseparierenden Beschichtung.**

Die Domänenform wurde bei diesem System durch die Schichtdicke und die schnelle Aushärtung limitiert. Diese repräsentative Lackierung wies eine Trockenschichtdicke von ca. 200 µm auf und war bereits nach 60 Min. nicht mehr fließfähig. Ist der Gelpunkt des Lacksystems noch nicht erreicht, schreitet die Separation weiter voran. Der Gelpunkt kann, wie hier in der Arbeit durchgeführt, durch den Einsatz eines Lösungsmittels z.B. Butylacetat hinausverzögert werden. Während der Bildung des Kraters separieren kontinuierlich PDMS-Tröpfchen in den Krater nach und füllen diesen langsam auf bis anschließend eine konvexe Silikondomäne ausgebildet ist. Dazu wird folgender Mechanismus vorgeschlagen, der in vier Teilschritte gegliedert ist (s. Abbildung 99).

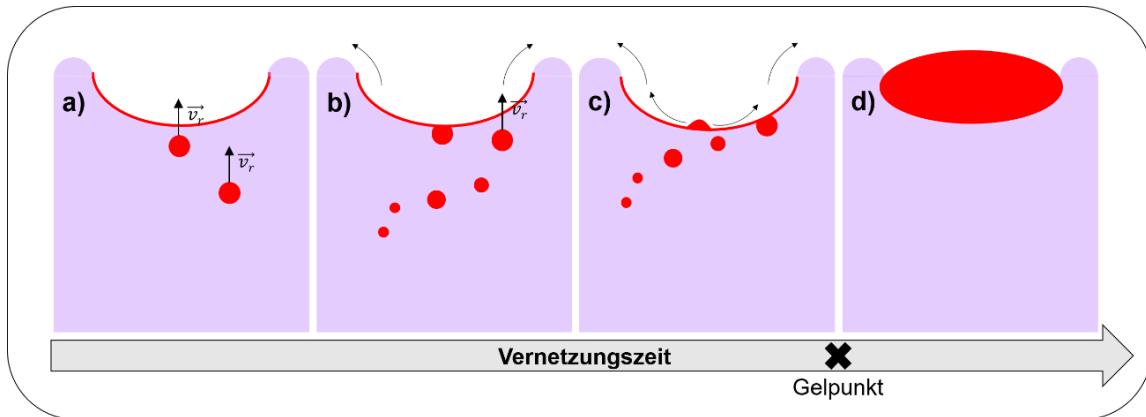


Abbildung 99: Schematische Darstellung des Bildungsmechanismus von konvexen Silikondomänen in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit a) Kraterbildung initiiert durch die erste Silikonphase b) Beginn des Füllprozesses c) Beginn der Ausbildung einer konvexen Domäne d) konvexe Domäne im Endstadium

Als experimenteller Nachweis wurden von den verschiedenen Stufen REM-Aufnahmen gemacht und zusätzlich noch FIB-Schnitte durchgeführt. In Abbildung 100 ist beispielhaft der dritte Zustand c) in einer REM-Aufnahme und zusätzlich noch der FIB-Schnitt dargestellt.

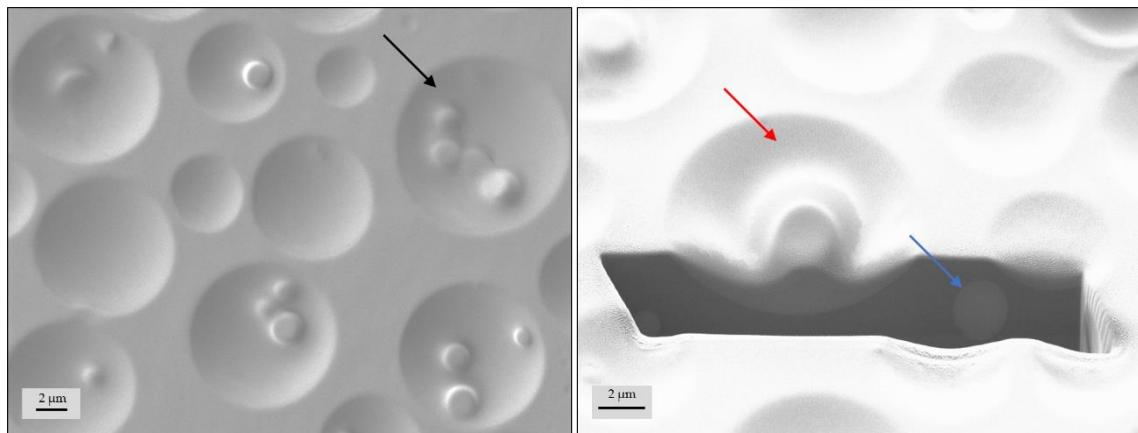
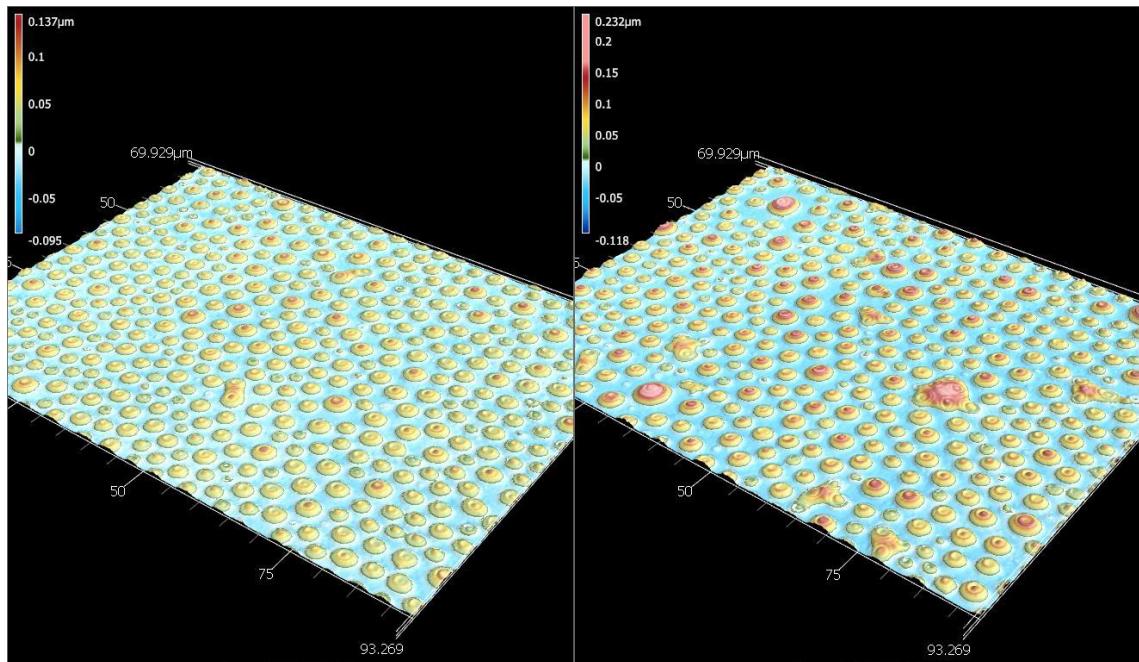


Abbildung 100: Links: Exemplarische REM-Aufnahme eines teilweise gefüllten Kratersystems rechts: FIB-Schnitt.

Auf der REM-Aufnahme sind neben den Mikrokratern bereits gefüllte Krater zu erkennen (s. schwarze Markierung). Die nachgelieferten PDMS-Phasen benetzen den Krater. Diese nachgelieferten PDMS-Phasen weisen reaktive Gruppen auf und können mit der Matrix kovalente Bindungen eingehen. Weiterhin kann aus dem REM-Bild folgende Schlussfolgerung erschlossen werden. Die kleineren PDMS-Phasen können je nach Gelpunkt des Systems zusätzlich wiederum im entstandenen Krater miteinander koaleszieren (s. schwarzer Pfeil). Auffällig im FIB-Schnitt (rot markiert) ist, dass der

nachgelieferte PDMS-Tropfen den Krater benetzt und untermauert damit zusätzlich den ausgearbeiteten Bildungsmechanismus von Silikondomänen. In Abbildung 101 ist beispielhaft der vierte Zustand d) (s. Abbildung 99) an zwei Positionen mittels einer 3D-Lasermikroskopaufnahme dargestellt. Die Erhebungen weisen eine Größenordnung von bis zu 240 nm auf.



**Abbildung 101: Lasermikroskop Aufnahmen zur Darstellung der konvexen Strukturausbildungen einer mikrophasenseparierenden Beschichtung.**

An dieser Stelle lässt sich das **zweite Postulat** formulieren. In Abhängigkeit vom Gelpunkt der Lackmatrix findet nach der Ausbildung von konkaven Domänen nach und nach die Transformation zur konvexen Domäne statt.

Der Wachstumsprozess der Domänen kann in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad der Lackmatrix auf der Oberfläche noch weiter fortschreiten. Dies wird schematisch in der nächsten Abbildung dargestellt. Treten zwei Domänen unabhängig von ihrer Form aufeinander, kann dies zu einer Koaleszenz bzw. Vergrößerung des Domänendurchmessers führen. Hierzu wurden folgende Beobachtungen gemacht. Die Koaleszenz auf der Oberfläche ist unabhängig von der Form der Domäne. Konvexe Domänen koaleszieren dabei sowohl mit konvexen als auch mit konkaven und umgekehrt. Zudem wachsen auch die konkaven Domänen zu größeren Domänen, sobald sie einer Destabilisierung unterliegen. In der folgenden Abbildung ist der

Wachstumsprozess der Silikondomänen auf der Oberfläche der noch nicht ausgehärteten Lackmatrix dargestellt.

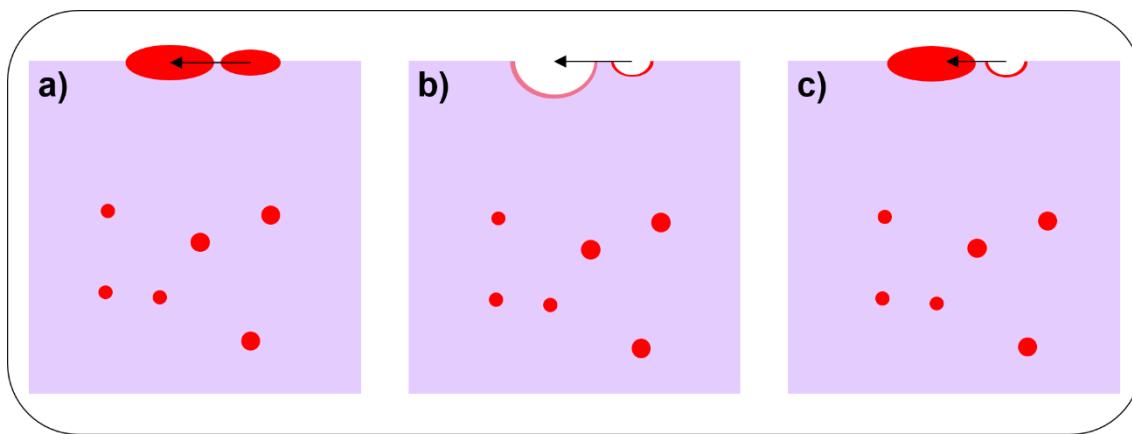


Abbildung 102: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses von Silikondomänen auf der Oberfläche einer mikrophasenseparierenden Beschichtung.

Dieses Phänomen wurde anhand von repräsentativen Oberflächen festgehalten. Dazu werden in der Abbildung 103 REM-Aufnahmen von den Oberflächen gezeigt. Zur Darstellung des Domänenwachstumsprozess auf der Oberfläche sind die REM-Bilder an den entsprechenden Stellen auf der Lackmatrix mit einem schwarzen Pfeil markiert. Der Wachstumsprozess der bereits auf der Oberfläche ausgebildeten Domänen wurde in diesen Beispielen ebenfalls die die Aushärtung des Lacks gestoppt.

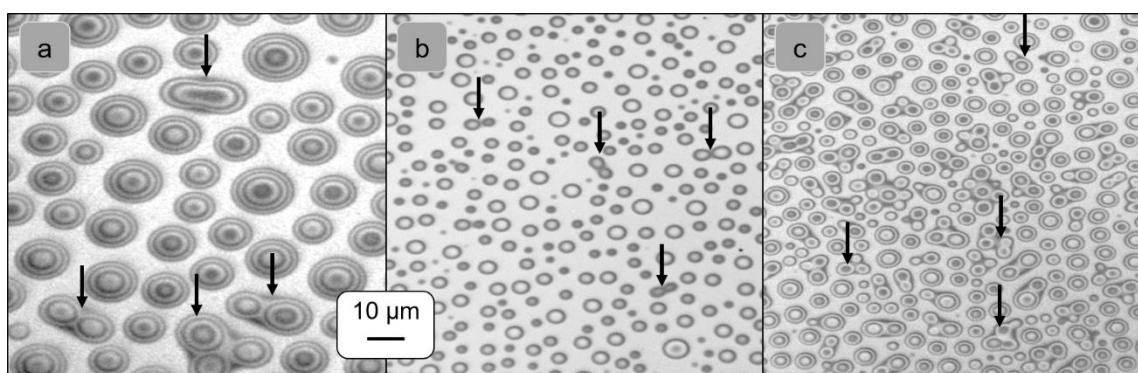


Abbildung 103: REM-Aufnahmen zur Darstellung der Wachstumsprozesse von Silikondomänen auf der Oberfläche einer mikrophasenseparierenden Beschichtung a) Koaleszenz zweier konvexer Domänen b) Koaleszenz zweier konkaver Domänen c) Koaleszenz zwischen konvexer und konkaver Domäne.

Der Koaleszenzprozess der Domänen auf der Oberfläche der Matrix ist abhängig von der Aushärtungszeit und findet solange statt bis das System den Gelpunkt erreicht hat. Im Extremfall kann lokal aufgrund von Schichtdickenschwankungen und Lösungsmittelleinschlüssen an einigen Stellen auf der Oberfläche der

Lackmatrix die Vernetzung noch nicht vollständig abgeschlossen sein. Damit schreitet der Koaleszenzprozess auf der Oberfläche weiter voran. Dies führt zu den charakteristischen Morphologiedefekten, die bisher in dieser Arbeit als Fehlstellen deklariert worden sind. Dazu wird in der Abbildung 104 eine exemplarische 3D-Lasermikroskopaufnahme eines solchen charakteristischen Morphologiedefekts abgebildet.

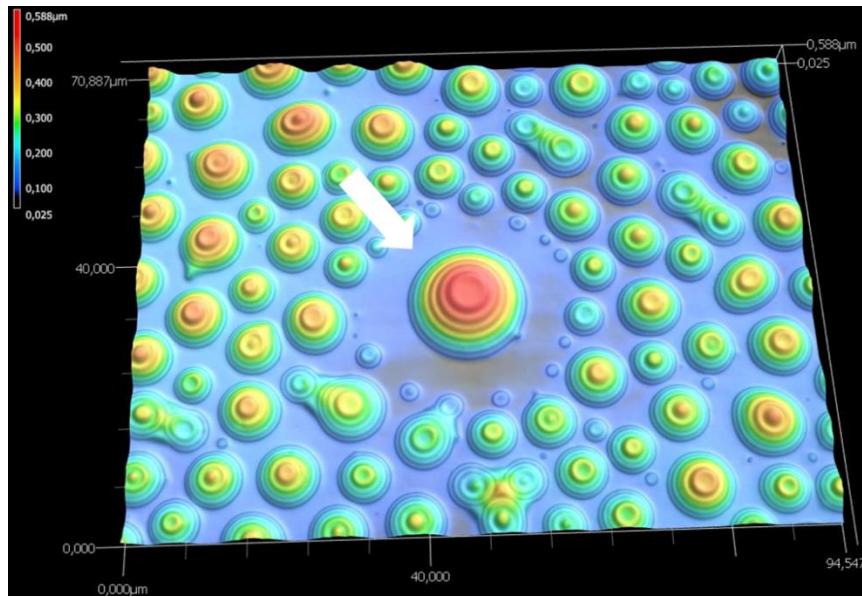


Abbildung 104: 3D-Lasermikroskopaufnahme zur Darstellung der charakteristischen Morphologiedefekte einer mikrophasenseparierenden Beschichtung (weiße Markierung).

Am Ende dieses Kapitels wird der Einfluss der Schichtdicke nochmal genauer erläutert. Dies wird beispielhaft anhand einer Beispielrezeptur aus Kapitel 5.4.3 untersucht.

Generell wurden die Rezepturen nach dem Scale-up vor der Applikation für 30 Min. dispergiert. Abhängig von der Lackrezeptur stellt sich damit eine charakteristische Größenverteilung der Bulkdomänen ein. In Kapitel 5.4.3 wurden auf Grundlage des Systems V9 (s. Tabelle 15) Formulierungen mit kleiner werdendem Gesamtsilikongehalt (5,7 wt%, 3 wt% und 1,5 wt%) hergestellt (s. Abbildung 84). Einfachheitshalber wurde die Dissolvergeschwindigkeit (700 U/min) in diesen Experimenten konstant gehalten. Entsprechend der Oberflächenaufnahmen (REM) konnte folgender Trend festgestellt werden. Mit abnehmendem Gesamtsilikongehalt in der Lackrezeptur nimmt der Domänendurchmesser ab und der Abstand zwischen den Domänen nimmt zu.

Von den Lacksystemen mit 3 wt% und 5,7 wt% Gesamtsilikongehalt wurden zusätzlich FIB-Schnitte durchgeführt (s. Abbildung 105). Die Trockenschichtdicken liegen bei 19 µm (3 wt% Gesamtsilikongehalt) und 15 µm (5,7 wt% Gesamtsilikongehalt).

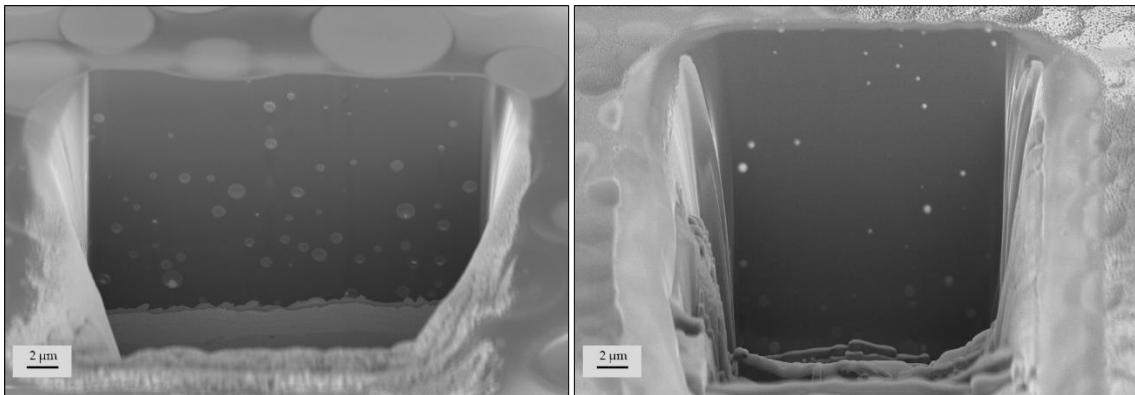


Abbildung 105: Links: FIB-Schnitt (Rezeptur V9 mit einem Gesamtsilikongehalt von 5,7 wt%); rechts: FIB-Schnitt (Rezeptur V9 mit einem Gesamtsilikongehalt von 3 wt%) – Dissolvergeschwindigkeit = 700 U/min.

Interessant ist der Unterschied in der Anzahl der Domänen und im Durchmesser, die hier nur qualitativ erläutert werden. Das System mit einem höheren Silikonanteil weist mehr Bulkdomänen auf und diese erscheinen im Mittel größer zu sein. Bei diesem System muss die Schichtdicke möglichst klein gewählt werden. Eine zu hohe Schichtdicke führt zu einer langsameren Durchhärtung der Beschichtung. Das Zusammenfließen der PDMS-Phasen kann sowohl im Bulk als auch auf der Oberfläche vergleichsweise länger stattfinden. Dadurch entstehen wiederum die charakteristischen Inhomogenitäten bzw. Morphologiedefekte.

Anders sieht es bei dem Lacksystem mit geringerem Silikongehalt aus. Bei einer niedrigen Schichtdicke sind noch nicht genug bzw. wenige kleinere Bulkdomänen ausgebildet. Diese haben eine geringe Aufstiegsgeschwindigkeit und benötigen eine gewisse Schichtstärke um aufzuwachsen bzw. an die Oberfläche zu separieren. Je höher die Schichtstärke ist, desto homogener die Oberfläche. Allerdings führt auch hier eine allzu hohe Nassschichtdicke zu Inhomogenitäten. Aufgrund des niedrigeren Gesamtsilikongehalts können generell weniger Bulkdomänen ausgebildet werden. Angenommen es separieren bei einer hohen Schichtstärke alle Domänen an die Oberfläche, wachsen diese lokal aufgrund des verzögerten Härtungsprozesses ebenso wieder auf der Oberfläche nach und

nach zusammen. Aufgrund der generellen niedrigen Anzahl an Domänen ist deren Domänendurchmesser begrenzt. Daraus lässt sich folgende Schlussfolgerung festhalten. Mit einem hohen Gesamtsilikongehalt in der Lackrezeptur können je nach Wahl der verfahrenstechnischen Parameter kleinere Domänen und damit ein niedriger Belegungsgrad erreicht werden. Umgekehrt ist das nicht möglich. Mit einer Rezeptur, die eine niedrige Gesamtsilikongehalt aufweist, kann ein nach oben begrenzter Belegungsgrad und Domänendurchmesser generiert werden.

## 6 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

In der Literatur (s. Kapitel 2.3) werden viele mikrophasenseparierende Systeme vorgestellt bei denen ortsspezifisch begrenzt Domänenstrukturen ausgebildet werden. Allerdings ist es bisher nicht möglich diese homogen auf der gesamten Oberfläche des Substrats zu strukturieren. Die Ausbildung von homogenen Oberflächenstrukturierungen auf Basis von Entmischungsprozessen stellt gerade in der Praxis eine große Herausforderung dar. Mit den theoretischen Kenntnissen (s. Kapitel 2.6) über das Aufrahmen einer instabilen Emulsion, die in Analogie zur Phasenseparation in Polymermischungen steht, wurden im Rahmen dieser Arbeit in sukzessiven Schritten Oberflächen mit einer homogenen Oberflächenstrukturierung hergestellt. Zusätzlich konnte der zeitaufgelöste Bildungsmechanismus (s. Kapitel 5.7) zur Ausbildung der Oberflächenstrukturen formuliert werden. Dabei stellt der Gelpunkt des Gesamtsystems die entscheidende Rahmenbedingung bzgl. des Separationsfortschritts dar. In der Abbildung 106 sind die lacktechnologischen Schlüsselparameter dargestellt mit denen die Größe, der Abstand und die Form (konvex, konkav) der integrierten Silikondomänen auf der gesamten harten Polymermatrix steuerbar sind.

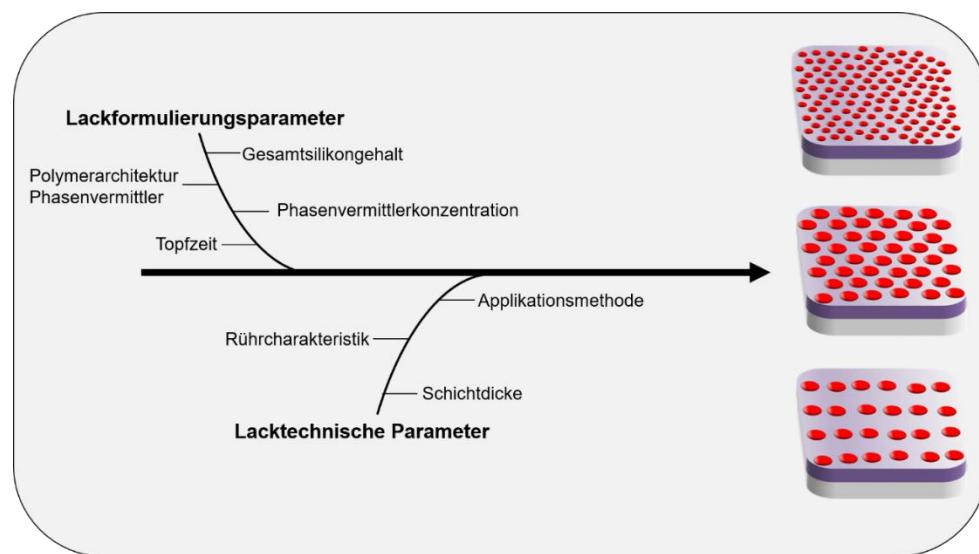


Abbildung 106: Schematische Darstellung der zentralen Schlüsselparameter zur Steuerung der Oberflächenstruktur.

Basierend auf diesen gewonnenen Erkenntnissen wurde die Antifouling-Performance der mikrophasenseparierenden Beschichtungen in Relation zu den unterschiedlichen Größenordnungen und der Domänenform gesetzt.

Grundsätzlich kann für die untersuchten Systeme folgendes als Trend festgehalten werden. Mit geringerem Abstand der Domänen zueinander steigt die Antifouling-Wirkung des Beschichtungssystems. Um möglichst geringe Abstände zwischen den Domänen zu generieren, müssen die Domänen eine bimodale Durchmesserverteilung auf der Oberfläche der Lackmatrix aufweisen. Entscheidender für die Antifouling-Wirksamkeit ist allerdings die Domänenform. Die konvexen Domänen wirken sich diesbezüglich besonders positiv auf die Langzeitwirkung der mikrophasenseparierenden Beschichtungen. Dies wird durch die statische Auslagerung der Probe V9-40-30 (s. Abbildung 107) bestätigt.

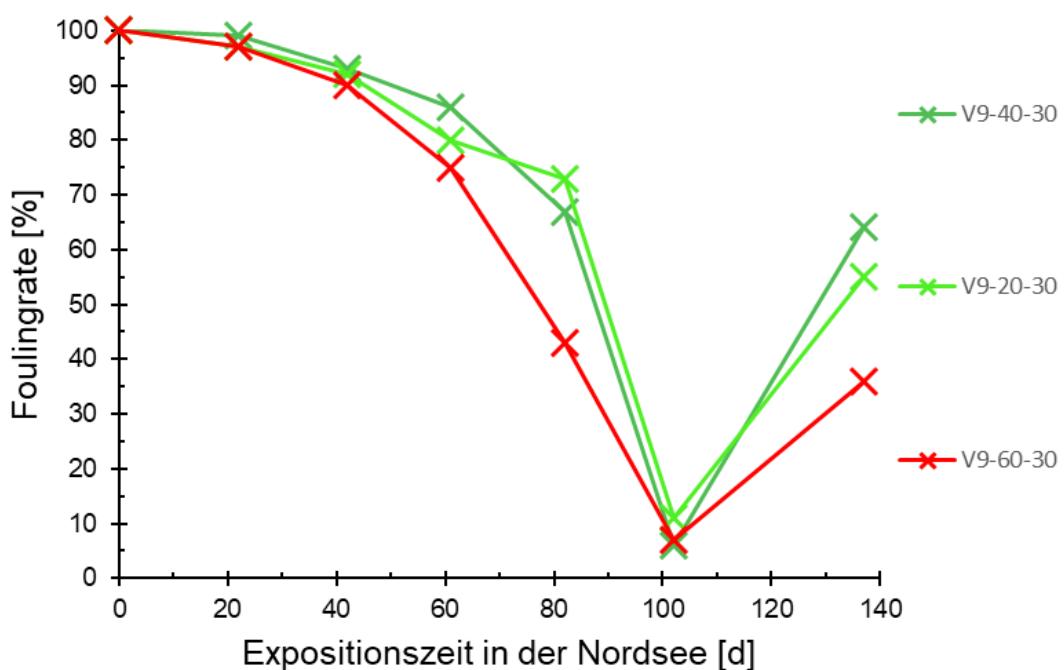


Abbildung 107: Ergebnisse der statischen Auslagerung in der Nordsee der Lacksysteme V9-40-30, V9-20-30 und V9-60-30.

Diese Probe zeigt mit Abstand das beste Antifouling-Ergebnis. Das System V9-40-30 wies nach dem statischen Langzeit-Feldtest (137 Tage) in der Nordsee eine Foulingrate von 64 auf. Interessant ist hier der Verlauf der Foulingrate während der gesamten Expositionszeit. Zunächst nimmt die Foulingrate kontinuierlich ab und steigt am Ende der Expositionszeit sprunghaft an. Dies ist Hinweis darauf, dass die Kontaktfläche der Lackmatrix gerade groß genug ist, um Interaktionsmöglichkeiten mit den Makroorganismen zu ermöglichen. Allerdings sind diese Interaktionsmöglichkeiten aufgrund des „quasi“ flüssigen

Charakters der konvexen Domäne auf Dauer betrachtet nicht ausreichend für eine langfristige Haftung.

Die Bildung des Biofilmes konnte mit den bisherigen Beschichtungen nicht verhindert werden. Dies deutet darauf, dass die Abstände zwischen den Domänen und die nach außen gewölbten Domänen nicht ausreichend sind, um die Biofilmbildung zu unterbinden. Lokal kann es dazu kommen, dass die Kontaktflächen der Makroorganismen auf der Lackoberfläche durch die Bildung des zuvor gebildeten Biofilmes begünstigt wird. Um auch diese Problematik anzugehen, bedarf es bezüglich der Größenordnungen und der Höhe der Domänen noch weiterer Untersuchungen.

Ein weiteres Ziel in dieser Arbeit war die Verhinderung von biologischem Bewuchs in Kombination mit der gesteigerten Reinigungsfähigkeit. Hierbei sollte eine bereits bewachsene Oberfläche problemlos mit geeigneten Reinigungsapparaten gereinigt werden. Durch die Verankerung der PDMS-Auswüchse an der Matrix besteht zwar eine kovalente Anbindung der PDMS-Phasen mit der Matrixoberfläche, allerdings sind diese ab einer Größenordnung von 15 µm nicht ausreichend, um z.B. einem Hochdruckwasserstrahl (s. Kapitel 2.4) standzuhalten. Dies sollte aber in der Praxis zu keinen Problemen führen. Die Beschichtungen werden aufgrund der üblichen langen Reinigungsintervallen immer nur mit aufgewachsenem Bewuchs gereinigt. So könnte der Makrobewuchs zunächst mit einem erhöhten Druck gereinigt werden und die letzte Foulingschicht (Biofilm) mit einem passenden Reinigungsverfahren wie z.B. der Reinging mittels Kavitation durchgeführt werden. Ein weiteres Konzept wäre das „Grooming“ also Pflegen der Beschichtung vor der Exposition im Meeresswasser.<sup>16</sup> Die Reinigung erfolgt hier gemäß der Strategie „Clean before you leave“.<sup>171</sup> Hierzu könnte das beschichtete Schiff vor der Fahrt mit einem schonenderen Wasserstrahl gereinigt werden. Die Domänen sollten dadurch keinen Schaden erfahren und könnten ihre Wirksamkeit weiter aufweisen und damit die Treibstoffkosten des Reeders reduzieren.

Aus der wirtschaftlichen Perspektive sollte die eingesetzte Gesamtmenge der Silikone möglichst geringgehalten werden. Hierbei konnte folgendes festgestellt werden. Mit einem hohen Silikongehalt kann je nach Wahl der Parameter eine

breite Justierung des Belegungsgrad und der Domänendurchmesser generiert werden. Umgekehrt ist das nicht möglich. Bei einer niedrigen Gesamtsilikonkonzentration im Lack ist lediglich ein nach oben begrenzter Belegungsgrad und Domänendurchmesser möglich. Die Entscheidung wie viel Silikon in der Gesamtformulierung verwendet wird, wird über das geforderte Eigenschaftsprofil der Beschichtung entschieden.

Ein weiter Mechanismus der Phasenseparation wurde in der Dissertation von Simon Ruthmann im Detail mit einem UV-vernetzenden System aufgeklärt. Außerdem führte der Einsatz von amphiphilen Partikeln zu einer Steigerung der Antifouling-Performance.

Zusammenfassend lässt sich folgendes festhalten. Die mikrophasenseparierenden Beschichtungen können bzgl. ihrer Antifouling-Wirksamkeit mit den derzeit am Markt üblichen giftstoffhaltigen und alternativen biorepulsiven Beschichtungen noch nicht konkurrieren. Die Wirksamkeit ist zwar vorhanden, allerdings müssen diese mit einem passenden Reinigungskonzept kombiniert werden. Damit könnte die Lackierung nach dem derzeitigen Stand z.B. für den Sportbootbereich interessant sein. Zudem sind sie einfach zu applizieren und haften auf jeglichen Untergründen. Durch das Verständnis über den Bildungsmechanismus der mikrophasenseparierenden Beschichtungen können je nach gefordertem Eigenschaftsprofil weitere attraktive Anwendungsfelder bedient werden. Dazu gehört neben der Antifouling- und Anti-Eis-Anwendung (s. Kapitel 8.2) der Einsatz als Easy-to-Clean Lack. Dies bedarf allerdings noch weiterer Untersuchungen. Je nach Anwendungsfeld muss die Lackformulierung angepasst werden und die Schlüsselparameter nachjustiert werden. Erste Ergebnisse bzgl. des Einsatzes von phasenseparierenden Beschichtungen im Easy-to-clean Bereich sind vielversprechend. In Zukunft sollte auch der Einsatz von reaktiven Phasenvermittlern untersucht werden, um die Bildung von lokalen Silikonclustern auf der Oberfläche der Beschichtung zu verhindern.

## 7 Literaturverzeichnis

1. Satheesh, S., Ba-akdah, M. A. & Al-Sofyani, A. A. Natural antifouling compound production by microbes associated with marine macroorganisms — A review. *Electronic Journal of Biotechnology* **21**, 26–35; 10.1016/j.ejbt.2016.02.002 (2016).
2. Pixabay. Unterwasserwelt. Available at <https://pixabay.com/de/illustrations/tauchen-unterwasser-wasser-taucher-1808717/>.
3. Daehne, B. *Testmethoden zur Erprobung innovativer Antifouling-Systeme, Vortrag*, (2020).
4. Bixler, G. D. & Bhushan, B. Biofouling: lessons from nature. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **370**, 2381–2417; 10.1098/rsta.2011.0502 (2012).
5. Warncke, K. Nanopartikel gegen Schiffsbewuchs. Available at <https://www.springerprofessional.de/fertigungstechnik/nanotechnologie/nanopartikel-gegen-schiffsbewuchs/6593810> (2012).
6. Nugroho, B. *et al.* MANAGING INTERNATIONAL COLLABORATIVE RESEARCH BETWEEN ACADEMICS, INDUSTRIES, AND POLICY MAKERS IN UNDERSTANDING THE EFFECTS OF BIOFOULING IN SHIP HULL TURBULENT BOUNDARY LAYERS. *The International Journal of Maritime Engineering* **159**, 291–300 (2017).
7. Trepos, R. *et al.* Innovative approaches for the development of new copper-free marine antifouling paints. *Journal of Ocean Technology* **9**, 7–18 (2014).
8. Daehne, D., Fürle, C., Thomsen, A., Watermann, B. & Feibicke, M. Antifouling biocides in German marinas: Exposure assessment and calculation of national consumption and emission. *Integrated environmental assessment and management* **13**, 892–905; 10.1002/ieam.1896 (2017).
9. Guardiola, F. A., Cuesta, A., Meseguer, J. & Esteban, M. A. Risks of using antifouling biocides in aquaculture. *International Journal of Molecular Sciences* **13**, 1541–1560; 10.3390/ijms13021541 (2012).
10. Über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten. VERORDNUNG (EU) Nr. 528/2012 (2012).

11. Nurioglu, A. G., Esteves, A. C. C. & With, G. de. Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications. *Journal of materials chemistry. B* **3**, 6547–6570; 10.1039/C5TB00232J (2015).
12. The International Institute of Marine Surveying (IIMS). Updated third generation silicone fouling release coatings. Available at <https://www.iims.org.uk/updated-third-generation-silicone-fouling-release-coatings/> (2016).
13. Morra, M. *Water in biomaterials surface science* (Wiley, New York, Chichester, op. 2001).
14. Hempel. *Die intelligente Alternative. Silicone Fouling Release System*, 3. Available at <chrome-extension://oemmndcbldboiebfnladdacbdm/adm/https://www.hempelyacht.de/~media/Sites/hempelyacht-de/Files/Yacht/2017/Silic-One-System-Brochure-DE-2017.pdf>,
15. Thorlaksen, P., Yebra, D. M. & Catala, P. Hydrogel-Based Third Generation Fouling Release Coatings. Marine Engineers, o. D.
16. Tribou, M. & Swain, G. The use of proactive in-water grooming to improve the performance of ship hull antifouling coatings. *Biofouling* **26**, 47–56; 10.1080/08927010903290973 (2010).
17. Demirel, Y. K., Song, S., Turan, O. & Incecik, A. Practical added resistance diagrams to predict fouling impact on ship performance. *Ocean Engineering* **186**, 106112; 10.1016/j.oceaneng.2019.106112 (2019).
18. James A. Callow & Maureen E. Callow. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. *Nat Commun* **2**, 1–10; 10.1038/ncomms1251.
19. Ressel, J. et al. *SELF-STRUCTURING SURFACES THROUGH PDMS PHASE SEPARATIONS IN HARD POLYMER COATINGS*. DE20101039169; WO2011EP63797, C08G18/10 (2011).
20. Ressel, J. Oberflächenstrukturierung und Reibungseigenschaften von Polyamidimid-Polydimethylsiloxan-Copolymeren und Polydimethylsiloxan-Mikrogelen in Polyamidimid Beschichtungen. Dissertation. Universität Paderborn, 2013.

21. Webster, D. C., Pieper, R. J., Ekin, A. & Ekin, A. *Thermoset siloxane-urethane fouling release coatings*. US20070810696;US20060812567P, B32B27/40;C08L75/06 (2007).
22. Baier, R. E. Surface behaviour of biomaterials: the theta surface for biocompatibility. *Journal of materials science. Materials in medicine* **17**, 1057–1062; 10.1007/s10856-006-0444-8 (2006).
23. Webster, D. C. & Majumdar, P. *POLYMERIC MATERIAL THAT FORMS SURFACE MICRODOMAINS*. US20050644355P;US20050743005P;US20050691317P, C08G77/04 (2006).
24. Dogan, D., Bremser, W., Seewald, O. & Ruthmann, S. *Zusammensetzung für eine Oberflächenbeschichtung und Verfahren zum Herstellen einer solchen. Offenlegungsschrift*. Available at chrome-extension://oemmmndcbldboiebfnladdacbdmadadm/https://patentimages.storage.googleapis.com/01/b4/9c/62c074e56ae59b/DE102018121691A1.pdf (2018).
25. Pascal Buskens, Mariëlle Wouters, Corné Rentrop & Zeger Vroon. A brief review of environmentally benign antifouling and foul-release coatings for marine applications. *J Coat Technol Res* **10**, 29–36; 10.1007/s11998-012-9456-0 (2013).
26. Maréchal, J.-P. & Hellio, C. Challenges for the Development of New Non-Toxic Antifouling Solutions. *International Journal of Molecular Sciences* **10**, 4623–4637; 10.3390/ijms10114623 (2009).
27. Peter D. Steinberg, Rocky de Nys & Staffan Kjelleberg. Chemical Cues for Surface Colonization. *J Chem Ecol* **28**, 1935–1951; 10.1023/A:1020789625989 (2002).
28. Magin, C. M., Cooper, S. P. & Brennan, A. B. Non-toxic antifouling strategies. *Materials Today* **13**, 36–44; 10.1016/S1369-7021(10)70058-4 (2010).
29. Flemming, H.-C. *Biofouling bei Membranprozessen* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995).
30. *Statustagung Maritime Technologien. Tagungsband der Statustagung 2019* (Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, 2019).

31. Vinagre, P. A., Simas, T., Cruz, E., Pinori, E. & Svenson, J. Marine Biofouling: A European Database for the Marine Renewable Energy Sector. *Journal of Marine Science and Engineering* **8**, 495; 10.3390/jmse8070495 (2020).
32. Haras, D. Biofilms et altérations des matériaux : de l'analyse du phénomène aux stratégies de prévention. *Mater. Tech.* **93**, s.27-s.41; 10.1051/mattech:2006003 (2005).
33. Wahl, M. Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling: some basic aspects. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **58**, 175–189; 10.3354/MEPS058175 (1989).
34. Chambers, L. D., Stokes, K. R., Walsh, F. C. & Wood, R. Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology* **201**, 3642–3652; 10.1016/j.surfcoat.2006.08.129 (2006).
35. Zhou, F. (ed.). *Antifouling Surfaces and Materials. From Land to Marine Environment* (Springer, Berlin, 2015).
36. Maureen E. Callow, James A. Callow, Jeremy D. Pickett-Heaps & Richard Wetherbee. PRIMARY ADHESION OF ENTEROMORPHA (CHLOROPHYTA, ULVALES) PROPAGULES: QUANTITATIVE SETTLEMENT STUDIES AND VIDEO MICROSCOPY1. *Journal of Phycology* **33**, 938–947; 10.1111/j.0022-3646.1997.00938.x (1997).
37. Roberts, D., Rittschof, D., Holm, E. & Schmidt, A. R. Factors influencing initial larval settlement: temporal, spatial and surface molecular components. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **150**, 203–221; 10.1016/0022-0981(91)90068-8 (1991).
38. LOEB, G. I. & NEIHOF, R. A. Marine Conditioning Films. In *Applied chemistry at protein interfaces. A symposium sponsored by the Division of Colloid and Surface Chemistry at the 166th Meeting of the ACS, Chicago, IL, Aug. 29-31, 1973*, edited by R. E. Baier (ACS, Washington, 1975), Vol. 145, pp. 319–335.
39. Habash, M. & Reid, G. Microbial biofilms: their development and significance for medical device-related infections. *Journal of clinical pharmacology* **39**, 887–898; 10.1177/00912709922008506 (1999).
40. Syring, I. Experimentelle Untersuchung zur Inkrustationsneigung von unbeschichteten und mit amorphen Kohlenstoffen beschichteten

- Harnleiterschienen unter Einfluss von Albumin in künstlichem Urin. Dissertation. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2011.
41. Papukashvili, N. Entwicklung eines in vitro Systems zur Untersuchung der initialen Bakterienadhäsion an selbstanordnenden Monoschichten. Dissertation. Universität Hamburg, 4.12.2009.
42. Nevell, T. G., Edwards, D. P., Davis, A. J. & Pullin, R. A. The surface properties of silicone elastomers Exposed to seawater. *Biofouling* **10**, 199–212; 10.1080/08927019609386280 (1996).
43. Hannah H. Tuson & Douglas B. Weibel. Bacteria–surface interactions. *Soft Matter* **9**, 4368–4380; 10.1039/C3SM27705D (2013).
44. Jain, A. & Bhosle, N. B. Biochemical composition of the marine conditioning film: implications for bacterial adhesion. *Biofouling* **25**, 13–19; 10.1080/08927010802411969 (2009).
45. Yebra, D. M., Kiil, S. & Dam-Johansen, K. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings* **50**, 75–104; 10.1016/j.porgcoat.2003.06.001 (2004).
46. Rosenhahn, A., Schilp, S., Kreuzer, H. J. & Grunze, M. The role of "inert" surface chemistry in marine biofouling prevention. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **12**, 4275–4286; 10.1039/C001968M (2010).
47. Yeginbayeva, I. A. & Atlar, M. An experimental investigation into the surface and hydrodynamic characteristics of marine coatings with mimicked hull roughness ranges. *Biofouling* **34**, 1001–1019; 10.1080/08927014.2018.1529760 (2018).
48. Daehne, B., Watermann, B., Barkmann, U. & Schulze, R. Hydrodynamic effects. *Motor Ship* **No. 4** (2012).
49. Desher, A. A. Biofouling impacts on the environment and ship energy efficiency. Dissertation. Word Maritime University, 2018.
50. Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz. Wasser schützen - Umweltfreundlicher Bewuchsschutz für Sportboote, 09.2017.
51. Hellio, C. & Yebra, D. *Advances in marine antifouling coatings and technologies* (Woodhead; CRC, Oxford, Boca Raton, FL, 2009).

52. Bauer, D.-C. S. V. Hydratation und Antifouling-Oberflächen: Modellsysteme auf Basis zwitterionischer SAMs und Polysaccharide. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
53. Briand, J.-F. Marine antifouling laboratory bioassays: an overview of their diversity. *Biofouling* **25**, 297–311; 10.1080/08927010902745316 (2009).
54. Flemming, H. C. Biofilme und Wassertechnologie. Teil I: Entstehung, Aufbau, Zusammensetzung und Eigenschaften von Biofilmen. *Das Gas- und Wasserfach. Ausgabe Wasser, Abwasser* **132**, 197–207 (1991).
55. Chelsey A. Del Grosso *et al.* Surface hydration for antifouling and bio-adhesion. *Chem. Sci.* **11**, 10367–10377; 10.1039/D0SC03690K (2020).
56. Carsten Matz. Biochemische Interaktionen in Marinem Biofilmen. Kampf, Kommunikation, Kooperation. *Chemie in unserer Zeit* **43**, 160–167; 10.1002/ciuz.200900489 (2009).
57. Gall, K., Fürle, C. & Watermann, D. B. Increased settlement rates of field-caught barnacle larvae in settlement assays adding metamorphosed juveniles. Poster Session ICMCF Toulon 2016. Laboratory for Freshwater, 2016.
58. Pansch, C., Jonsson, P., Pinori, E., Berglin, M. & Elwing, H. New Methods for Evaluation of Antifouling and Biocorrosion. Poster session on at the 17th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, 2014.
59. Martienssen, M. Leistungen immobilisierter Mikroorganismen bei der Eliminierung von Umweltschadstoffen. Habilitation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 10.04.2001.
60. Jucker, B. A., Harms, H. & Zehnder, A. J. Adhesion of the positively charged bacterium *Stenotrophomonas (Xanthomonas) maltophilia* 70401 to glass and Teflon. *Journal of bacteriology* **178**, 5472–5479; 10.1128/jb.178.18.5472-5479.1996 (1996).
61. Gottenbos, B., Grijpma, D. W., van der Mei, H. C., Feijen, J. & Busscher, H. J. Antimicrobial effects of positively charged surfaces on adhering Gram-positive and Gram-negative bacteria. *The Journal of antimicrobial chemotherapy* **48**, 7–13; 10.1093/jac/48.1.7 (2001).

62. Vengadesan, K. & Narayana, S. V. L. Structural biology of Gram-positive bacterial adhesins. *Protein science : a publication of the Protein Society* **20**, 759–772; 10.1002/pro.613 (2011).
63. Renner, L. D. & Weibel, D. B. Physicochemical regulation of biofilm formation. *MRS bulletin* **36**, 347–355; 10.1557/mrs.2011.65 (2011).
64. Doyle, R. J. & Sonnenfeld, E. M. Properties of the Cell Surfaces of Pathogenic Bacteria. In *International review of cytology. A survey of cell biology*, edited by G. H. Bourne, K. W. Jeon & M. Friedlander (Academic Press, San Diego, London, 1989), Vol. 118, pp. 33–92.
65. Brown, C. M., Ellwood, D. C. & Hunter, J. R. Growth of bacteria at surfaces: Influence of nutrient limitation. *FEMS Microbiology Letters* **1**, 163–166; 10.1111/j.1574-6968.1977.tb00605.x (1977).
66. Boer, W. E. de, Golten, C. & Scheffers, W. A. Effects of some physical factors on flagellation and swarming of *Vibrio alginolyticus*. *Netherlands Journal of Sea Research* **9**, 197–213; 10.1016/0077-7579(75)90015-0 (1975).
67. Pratt, L. A. & Kolter, R. Genetic analysis of *Escherichia coli* biofilm formation: roles of flagella, motility, chemotaxis and type I pili. *Molecular microbiology* **30**, 285–293; 10.1046/j.1365-2958.1998.01061.x (1998).
68. Cecile Berne, Courtney K. Ellison, Adrien Ducret & Yves V. Brun. Bacterial adhesion at the single-cell level. *Nat Rev Microbiol* **16**, 616–627; 10.1038/s41579-018-0057-5 (2018).
69. Maciel, N. M. EXTRAZELLULÄRE POLYMERE SUBSTANZEN (EPS) IN VERTIKAL DURCHSTRÖMTEN PFLANZENKLÄRANLAGEN. Dissertation. Technische Universität Berlin, 2004.
70. Maréchal, J.-P. & Hellio, C. Antifouling activity against barnacle cypris larvae: Do target species matter (*Amphibalanus amphitrite* versus *Semibalanus balanoides*)? *International Biodegradation & Biodegradation* **65**, 92–101; 10.1016/j.ibiod.2010.10.002 (2011).
71. Maleschlijski, S., Bauer, S., Aldred, N., Clare, A. S. & Rosenhahn, A. Classification of the pre-settlement behaviour of barnacle cyprids. *Journal of the Royal Society, Interface* **12**, 20141104; 10.1098/rsif.2014.1104 (2015).

72. Nick Aldred, Jens T. Høeg, Diego Maruzzo & Anthony S. Clare. Analysis of the Behaviours Mediating Barnacle Cyprid Reversible Adhesion. *PLOS ONE* **8**, e68085; 10.1371/journal.pone.0068085 (2013).
73. Shiimoto, S., Yamaguchi, Y., Yamaguchi, K., Nogata, Y. & Kobayashi, M. Adhesion force measurement of live cypris tentacles by scanning probe microscopy in seawater. *Polym J* **51**, 51–59; 10.1038/s41428-018-0120-0 (2019).
74. Nott, J. A. Settlement of barnacle larvae: surface structure of the antennular attachment disc by scanning electron microscopy. *Marine Biol.* **2**, 248–251; 10.1007/BF00351147 (1969).
75. Carniello, V., Peterson, B. W., van der Mei, H. C. & Busscher, H. J. Physico-chemistry from initial bacterial adhesion to surface-programmed biofilm growth. *Advances in colloid and interface science* **261**, 1–14; 10.1016/j.cis.2018.10.005 (2018).
76. Moreira, J. M. R. *et al.* The effects of surface properties on *Escherichia coli* adhesion are modulated by shear stress. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* **123**, 1–7; 10.1016/j.colsurfb.2014.08.016 (2014).
77. Zakrisson, J. *et al.* Detecting Bacterial Surface Organelles on Single Cells Using Optical Tweezers. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **32**, 4521–4529; 10.1021/acs.langmuir.5b03845 (2016).
78. Busscher, H. J. & Weerkamp, A. H. Specific and non-specific interactions in bacterial adhesion to solid substrata. *FEMS Microbiology Letters* **46**, 165–173; 10.1016/0378-1097(87)90062-0 (1987).
79. van Oss, C. J., Chaudhury, M. K. & Good, R. J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem. Rev.* **88**, 927–941; 10.1021/cr00088a006 (1988).
80. Marshall, K. C. Adsorption and adhesion processes in microbial growth at interfaces. *Advances in colloid and interface science* **25**, 59–86; 10.1016/0001-8686(86)80002-1 (1986).
81. Krishnan, S., Weinman, C. J. & Ober, C. K. Advances in polymers for anti-biofouling surfaces. *J. Mater. Chem.* **18**, 3405; 10.1039/b801491d (2008).
82. Rosenberg, M. & Kjelleberg, S. Advances in Microbial Ecology. Hydrophobic Interactions: Role in Bacterial Adhesion **9**, 353–393 (1986).

- 83.Bellon-Fontaine, M. N. *et al.* A comparison of thermodynamic approaches to predict the adhesion of dairy microorganisms to solid substrata. *Cell biophysics* **17**, 93–106; 10.1007/BF02989805 (1990).
- 84.Cowan, M. M., van der Mei, H. C., Rouxhet, P. G. & Busscher, H. J. Physicochemical and structural investigation of the surfaces of some anaerobic subgingival bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* **58**, 1326–1334; 10.1128/AEM.58.4.1326-1334.1992 (1992).
- 85.McEldowney, S. & Fletcher, M. Variability of the influence of physicochemical factors affecting bacterial adhesion to polystyrene substrata. *Applied and Environmental Microbiology* **52**, 460–465; 10.1128/AEM.52.3.460-465.1986 (1986).
- 86.van der Mei, H. C., Cowan, M. M., Genet, M. J., Rouxhet, P. G. & Busscher, H. J. Structural and physicochemical surface properties of *Serratia marcescens* strains. *Can. J. Microbiol.* **38**, 1033–1041; 10.1139/m92-170 (1992).
- 87.Eshet, I. *et al.* Chemical and physical factors in design of antibiofouling polymer coatings. *Biomacromolecules* **12**, 2681–2685; 10.1021/bm200476g (2011).
- 88.Akkas, T., Citak, C., Sirkecioglu, A. & Güner, F. S. Which is more effective for protein adsorption: surface roughness, surface wettability or swelling? Case study of polyurethane films prepared from castor oil and poly(ethylene glycol). *Polym. Int* **62**, 1202–1209; 10.1002/pi.4408 (2013).
- 89.Daumann, K. Zwitterionische und vernetzbare Copolymer-Bausteine für Antifouling-Beschichtungen. Dissertation. Universität Duisburg-Essen, 2018.
- 90.Import, M. Stärkster Klebstoff der Natur enträtselft. *Scinexx - Das Wissensmagazin* (2014).
- 91.Gohad, N. V. *et al.* Synergistic roles for lipids and proteins in the permanent adhesive of barnacle larvae. *Nat Commun* **5**, 4414; 10.1038/ncomms5414 (2014).
- 92.Maruzzo, D., Aldred, N., Clare, A. S. & Høeg, J. T. Metamorphosis in the cirripede crustacean *Balanus amphitrite*. *PLOS ONE* **7**, e37408; 10.1371/journal.pone.0037408 (2012).

93. Mohamed, H. A. T. In-situ and ex-situ studies of barnacle proteinaceous cements settled at earlier time points using  $\mu$ -Raman spectroscopy and synchrotron based X-ray microprobe fluorescence techniques. Dissertation. Ruprecht-Karls University Heidelberg, 2014.
94. Aldred, N. & Clare, A. S. The adhesive strategies of cyprids and development of barnacle-resistant marine coatings. *Biofouling* **24**, 351–363; 10.1080/08927010802256117 (2008).
95. Matsumura, K., Nagano, M. & Fusetani, N. Purification of a larval settlement-inducing protein complex (SIPC) of the barnacle, *Balanus amphitrite*. *J. Exp. Zool.* **281**, 12–20; 10.1002/(SICI)1097-010X(19980501)281:1<12::AID-JEZ3>3.0.CO;2-F (1998).
96. Matsumura, K. *et al.* Immunological studies on the settlement-inducing protein complex (SIPC) of the barnacle *Balanus amphitrite* and its possible involvement in larva-larva interactions. *Proceedings. Biological sciences* **265**, 1825–1830; 10.1098/rspb.1998.0508 (1998).
97. Yule, A. B. & Walker, G. Settlement of *Balanus Balanoides* : The Effect of Cyprid Antennular Secretion. *J. Mar. Biol. Ass.* **65**, 707–712; 10.1017/S0025315400052541 (1985).
98. Dreanno, C., Kirby, R. R. & Clare, A. S. Smelly feet are not always a bad thing: the relationship between cyprid footprint protein and the barnacle settlement pheromone. *Biology Letters* **2**, 423–425; 10.1098/rsbl.2006.0503 (2006).
99. Andersson Trojer, M. *et al.* Use of microcapsules as controlled release devices for coatings. *Advances in colloid and interface science* **222**, 18–43; 10.1016/j.cis.2014.06.003 (2015).
100. Peng, Y. L., Lin, C. G. & Wang, L. The Preliminary Study on Antifouling Mechanism of Shark Skin. *AMR* **79-82**, 977–980; 10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.977 (2009).
101. Chiavarini, S., Ubaldi, C. & Cannarsa, S. Biocides in antifouling paints: environmental concentration levels and distribution. *Energia, Ambiente e Innovazione*, 52–56; 10.12910/EAI2014-45 (2014).
102. Buchbach, S. *Oberflächentechnik: Neue Lösungen zu Land und zu Wasser* (2018).

103. Neumann, S. Biozidfreie Beschichtungen schützen Schiffe vor Algen, Seepocken & Co. KAMPF GEGEN BIOFOULING. *ingenieur.de* (2014).
104. Watermann, D. r. n. B., Weaver, L. & Hass, K. Machbarkeitsstudie für neue Umweltzeichen nach DIN EN ISO 14024 zu ausgewählten Produktgruppen Teilvorhaben 3: Biozidfreie Antifouling (AF)-Produkte, 12.2004.
105. Lejars, M., Margaillan, A. & Bressy, C. Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings. *Chemical reviews* **112**, 4347–4390; 10.1021/cr200350v (2012).
106. Deng, R. *et al.* Slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPSSs): a perfect solution to both marine fouling and corrosion? *J. Mater. Chem. A* **8**, 7536–7547; 10.1039/d0ta02000a (2020).
107. Murosaki, T., Ahmed, N. & Ping Gong, J. Antifouling properties of hydrogels. *Science and technology of advanced materials* **12**; 10.1088/1468-6996/12/6/064706 (2011).
108. Alexandros Michelis & George Gouglielidis. Current and Future Trends in Marine Antifouling Coatings and the Study of Energy Efficiency Benefits for a Naval Fleet (2015).
109. Li, J., Ueda, E., Paulissen, D. & Levkin, P. A. Slippery Lubricant-Infused Surfaces: Properties and Emerging Applications. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1802317; 10.1002/adfm.201802317 (2019).
110. Scardino, A. J., Harvey, E. & Nys, R. de. Testing attachment point theory: diatom attachment on microtextured polyimide biomimics. *Biofouling* **22**, 55–60; 10.1080/08927010500506094 (2006).
111. Bers, A. V. & Wahl, M. The influence of natural surface microtopographies on fouling. *Biofouling* **20**, 43–51; 10.1080/08927010410001655533 (2004).
112. Schumacher, J. F. *et al.* Engineered antifouling microtopographies - effect of feature size, geometry, and roughness on settlement of zoospores of the green alga *Ulva*. *Biofouling* **23**, 55–62; 10.1080/08927010601136957 (2007).
113. Schumacher, J. F. *et al.* Species-specific engineered antifouling topographies: correlations between the settlement of algal zoospores and

- barnacle cyprids. *Biofouling* **23**, 307–317; 10.1080/08927010701393276 (2007).
114. Aldred, N., Scardino, A., Cavaco, A., Nys, R. de & Clare, A. S. Attachment strength is a key factor in the selection of surfaces by barnacle cyprids (*Balanus amphitrite*) during settlement. *Biofouling* **26**, 287–299; 10.1080/08927010903511626 (2010).
115. Yan, H., Wu, Q., Yu, C., Zhao, T. & Liu, M. Recent Progress of Biomimetic Antifouling Surfaces in Marine. *Adv. Mater. Interfaces* **7**, 2000966; 10.1002/admi.202000966 (2020).
116. Watermann, B. *Gibt es effektive Bewuchs-Schutz-Systeme für jedes Schiff?* Available at [chrome-extension://oemmndcbldboiebfnladdacbdm/adm/https://www.limnomar.de/eigenedateien/file/korrosch-Tagung-2020.pdf](https://www.limnomar.de/eigenedateien/file/korrosch-Tagung-2020.pdf) (GfKORR Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V., Hamburg, 2020).
117. Daehne, D., Watermann, B. & Hornemann, M. Reinigung als Alternative zu biozidhaltigen Antifouling-Beschichtungen. *Wasser Abfall* **14**, 39–43; 10.1365/s35152-012-0157-x (2012).
118. Watermann, B. *Hull performance management and biosecurity by cleaning*, 3, 18–20. Available at [chrome-extension://oemmndcbldboiebfnladdacbdm/adm/https://www.shipandoffshore.net/fileadmin/pdf\\_Fachartikel/hullperformance\\_spo319.pdf](https://www.shipandoffshore.net/fileadmin/pdf_Fachartikel/hullperformance_spo319.pdf) (Ship & Offshore, ).
119. Cuthbert, R. N. et al. Global economic costs of aquatic invasive alien species. *The Science of the total environment* **775**, 145238; 10.1016/j.scitotenv.2021.145238 (2021).
120. Dogan, D. Mikrophasenseparierendes Beschichtungssystem zur Verhinderung des Biofulings. Masterarbeit. Universität Paderborn, 2016.
121. Majumdar, P. & Webster, D. C. Preparation of Siloxane–Urethane Coatings Having Spontaneously Formed Stable Biphasic Microtopographical Surfaces. *Macromolecules* **38**, 5857–5859; 10.1021/ma050967t (2005).
122. Majumdar, P. & Webster, D. C. Influence of solvent composition and degree of reaction on the formation of surface microtopography in a

- thermoset siloxane–urethane system. *Polymer* **47**, 4172–4181; 10.1016/j.polymer.2006.02.085 (2006).
123. Majumdar, P. & Webster, D. C. Surface microtopography in siloxane–polyurethane thermosets: The influence of siloxane and extent of reaction. *Polymer* **48**, 7499–7509; 10.1016/j.polymer.2007.10.044 (2007).
124. Fuchs, V. O. Zur phasentrennung von polymergemischen in lösung. *Angew. Makromol. Chemie* **1**, 29–41; 10.1002/apmc.1967.050010103 (1967).
125. Thomas, S. (ed.). *Characterization of Polymer Blends. Miscibility, morphology and interfaces* (Wiley, Weinheim, Germany, 2014).
126. Parameswaranpillai, J., Hameed, N., Pionteck, J. & Woo, E. M. (eds.). *Handbook of Epoxy Blends*. 1st ed. (Springer International Publishing, Cham, 2017).
127. Fortelný, I., Jůza, J. & Dimzoski, B. Coalescence in quiescent polymer blends with a high content of the dispersed phase. *European Polymer Journal* **48**, 1230–1240; 10.1016/j.eurpolymj.2012.04.017 (2012).
128. Stenert, M. Entwicklung binärer und ternärer Polymerblends auf der Basis von Polymethylacrylat, Poly(n-butylacrylat), Polystyrol und deren Diblockcopolymeren. Dissertation. Universität GH Essen, 2000.
129. Ziegler, V. E. Grenzflächenspannung und Morphologie fließender zweiphasiger Polymermischungen. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2003.
130. Heindl, M. Einfluss von Dehnströmungen auf die Morphologieausbildung in Polymerblends. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg, 2005.
131. Ajitha, A. R. & Sabu, T. (eds.). *Compatibilization of polymer blends. Micro and nano scale phase morphologies, interphase characterization, and properties* (Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2020).
132. Mari, M. & Macosko, C. W. Block copolymer compatibilizers for polystyrene/poly(dimethylsiloxane) blends. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **40**, 346–357; 10.1002/polb.10098 (2002).

133. Jacobs, U. Untersuchungen zur Dynamik von Blockcopolymeren in der Grenzfläche von Polymerblends mit rheologischen Methoden. Dissertation. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2001.
134. Brown, H. R., Char, K., Deline, V. R. & Green, P. F. Effects of a diblock copolymer on adhesion between immiscible polymers. 1. Polystyrene (PS)-PMMA copolymer between PS and PMMA. *Macromolecules* **26**, 4155–4163; 10.1021/ma00068a014 (1993).
135. Fayt, R., Jérôme, R. & Teyssié, P. Molecular design of multicomponent polymer systems. XIV. Control of the mechanical properties of polyethylene–polystyrene blends by block copolymers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **27**, 775–793; 10.1002/polb.1989.090270405 (1989).
136. Schubert, H. & Armbruster, H. Prinzipien der Herstellung und Stabilität von Emulsionen. *Chemie Ingenieur Technik* **61**, 701–711; 10.1002/cite.330610906 (1989).
137. Schneider, A. Mechanismen der Catastrophic Phase Inversion in Emulsionen aus Polydimethylsiloxanen und Wasser. Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 09.2011.
138. Lagaly, G., Schulz, O. & Zimahl, R. *Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale* (Steinkopff, Heidelberg, 1997).
139. von Bomhard, S. von. Kontinuierliche Herstellung und Aufarbeitung polymerbasierter Nanopartikel sowie Verkapselung hydrophober Substanzen. Dissertation. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2019.
140. Dörfler, H.-D. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie ; mit 579, zum Teil farbigen Abb. und 88 Tabellen* (Springer, Berlin, 2002).
141. Urban, K., Wagner, G., Schaffner, D. & Ulrich, J. Dispergierscheiben, die bessere Alternative zum Hochdruck beim Emulgieren? *Chemie Ingenieur Technik* **78**, 1069–1077; 10.1002/cite.200600040 (2006).
142. Maurath, S. Charakterisierung und Optimierung der Grenzflächenstabilisierung von Wasser-in-Öl-Emulsionen mit Ethylcellulose als Polymeremulgator. Dissertation. Eberhard-Karls-Universität Paderborn, 2007.

143. Menold, R. Disperse Systeme, Grundvorstellungen und offene Fragen. *Phys. Bl.* **33**, 203–212; 10.1002/phbl.19770330503 (1977).
144. Bechthold, N. Polymerisation in Miniemulsion. Dissertation. Universität Potsdam, 2000.
145. Jahny, K. Amphiphile Polyurethan-Makromere als Emulgatoren und Comonomere für die heterphasige Polymerisation hydrophober Monomere. Dissertation. Technische Universität Dresden, 20.02.2001.
146. Münzel, K. E. Ueber pharmazeutische Emulsionen: insbesondere Oel-in-Wasser-Emulsionen für innerlichen Gebrauch. ETH Zurich, 1941.
147. Laurent Aprin, Frederic Heymes, Pierre Lauret, Pierre Slanger & Stephane Le Floch. Experimental characterization of dispersant addition on rising oil droplets in water column. *Chemical Engineering Transactions* **43**, 2287–2292; 10.3303/CET1543382 (2015).
148. Gaitzsch, F. Koaleszenzphänomene in Wasser-in-Öl-in-Wasser-Doppelemulsionen. Dissertation. Technische Universität Berlin, 2014.
149. Zillich, O. Herstellung und Bewertung kosmetischer Emulsionen mit pflanzlichen Polyphenolen. Studien zur Freisetzung, Stabilität und Wirksamkeit. Dissertation. Universität Hamburg, 2015.
150. Everett, D. H. *Grundzüge der Kolloidwissenschaft* (Steinkopff, Heidelberg, s.l., 1992).
151. Narayan, S. *et al.* Insights into the Microscale Coalescence Behavior of Surfactant-Stabilized Droplets Using a Microfluidic Hydrodynamic Trap. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **36**, 9827–9842; 10.1021/acs.langmuir.0c01414 (2020).
152. Chen, Y., Narayan, S. & Dutcher, C. S. Phase-Dependent Surfactant Transport on the Microscale: Interfacial Tension and Droplet Coalescence. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **36**, 14904–14923; 10.1021/acs.langmuir.0c02476 (2020).
153. Fitch, R. M. *Polymer Colloids II* (Springer US, Boston, MA, 1980).
154. Lausen, G. (ed.). *Fahrzeulgäckerer*. 3rd ed. (Handwerk und Technik, Hamburg, 2013).
155. Bernd Daehne, Burkard Watermann & Constanze Fürle. Volle Fahrt voraus! *Farbe und Lack* **08.2018**, 20–25 (2018).

156. Bernd Daehne, Burkard Watermann & Constanze Fürle. Putting Antifouling Coatings to the test. *European Coatings Journal* **03-2018**, 38–42 (2018).
157. European Chemicals Agency. *Transitional Guidance on the Biocidal Products Regulation. Transitional Guidance on Efficacy Assessment for Product Type21 Antifouling Products*, 9–10. Available at chrome-extension://oemmmndcbldboiebfnladdacbdmadadm/https://echa.europa.eu/documents/10162/23492134/tg\_efficacy\_pt21\_superseded\_en.pdf/d5409a80-a143-28fa-3f93-5b9109354cd5 (Helsinki, Finnland, 2014).
158. Gall, K., Fürle, C. & Watermann, B. Increased settlement rates of field-caught barnacle larvae in settlement assays adding metamorphosed juveniles. Limnomar, Juni 2016.
159. Daehne, B. *New simulated field test methods and first results of biocide-free antifouling coatings in the R+D joint project FoulProtect* (Berlin, 2017).
160. ASTM International. *Standard Practice for Evaluating Biofouling Resistance and Physical Performance of Marine Coating Systems*. 03th ed. (West Conshohocken, PA, ).
161. Soligo, G., Roccon, A. & Soldati, A. Breakage, coalescence and size distribution of surfactant-laden droplets in turbulent flow. *J. Fluid Mech.* **881**, 244–282; 10.1017/jfm.2019.772 (2019).
162. Seunghun Lee, Eunyeon Byeon, Sunghoon Jung & Do-Geun Kim. Heterogeneity of hard skin layer in wrinkled PDMS surface fabricated by Ar ion-beam irradiation. *Sci Rep* **8**, 1–8; 10.1038/s41598-018-32378-2.
163. European Chemicals Agency. *Guidance on the Biocidal Products Regulation. Volume III Human Health - Assessment & Evaluation (Parts B+C)*, 3, 244 ff. Available at [https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/biocides\\_guidance\\_human\\_health\\_ra\\_iii\\_part\\_bc\\_en.pdf/30d53d7d-9723-7db4-357a-ca68739f5094](https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/biocides_guidance_human_health_ra_iii_part_bc_en.pdf/30d53d7d-9723-7db4-357a-ca68739f5094) (Helsinki, Finnland, 2018).
164. Thiebes, C. *et al. Verfestigungsstabile blockierte Polyisocyanate. Patentschrift*. Available at <https://patents.google.com/patent/DE10322911A1/de> (2004).

165. Arnold, D. b. h. D. C. C. Scale-Up einer organischen Aufarbeitungsstufe. Available at <https://www.arnold-chemie.de/angebot/planer-anlagenbauer-anlagenbetreiber/scale-up-einer-organischen-aufarbeitungsstufe/> (o. J.).
166. National Institute of Standards and Technology. 3,6,9,12,15,18-Hexaoxanonadecan-1-ol, TMS derivative. Available at <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=U352076&Mask=200> (2021).
167. National Institute of Standards and Technology. Hexane, 1,6-diisocyanato-. Available at <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C822060&Units=SI> (2021).
168. Pilling, S., Neves, R., Santos, A. C. F. & Boechat-Roberty, H. M. Photodissociation of organic molecules in star-forming regions. *A&A* **464**, 393–398; 10.1051/0004-6361:20066275 (2007).
169. Pretsch, E., Buhlmann, P. & Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds* (Springer, Dordrecht, 2009).
170. Ruth, J. M. & Philippe, R. J. Mass Spectra of Isocyanates. *Analytical Chemistry* **38**, 720–723; 10.1021/ac60238a012 (1966).
171. Watermann, B., Broeg, K., Krutwa, A. & Heibeck, N. GUIDE ON BEST PRACTICES OF BIOFOULING MANAGEMENT IN THE BALTIC SEA.

## 8 Anhang

### 8.1 REM-Aufnahmen von einer mikrophasenseparierenden Oberfläche ohne Phasenvermittler

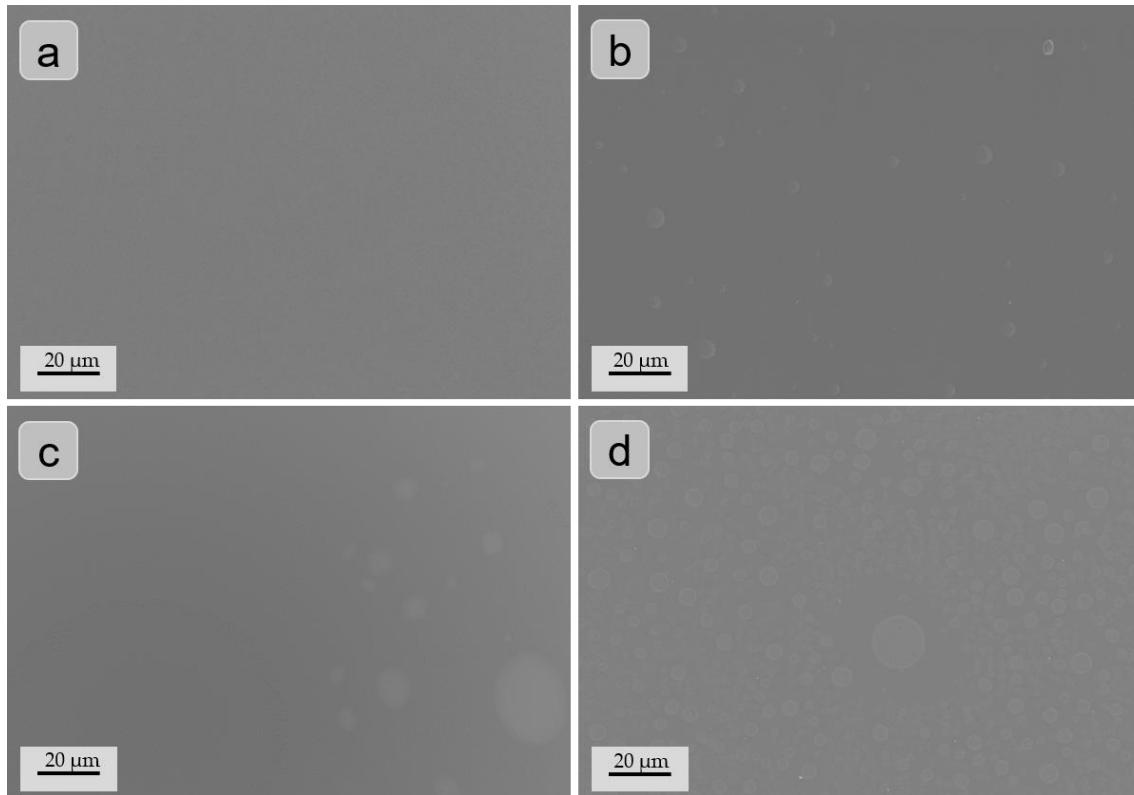


Abbildung 108: REM-Aufnahmen zur Darstellung von inhomogenen Morphologien auf der Probe V2-300-30 an den Position 1 (a), Position 2 (b), Position 3 (c) und Position 4 (d).

### 8.2 Anti-Eis-Test

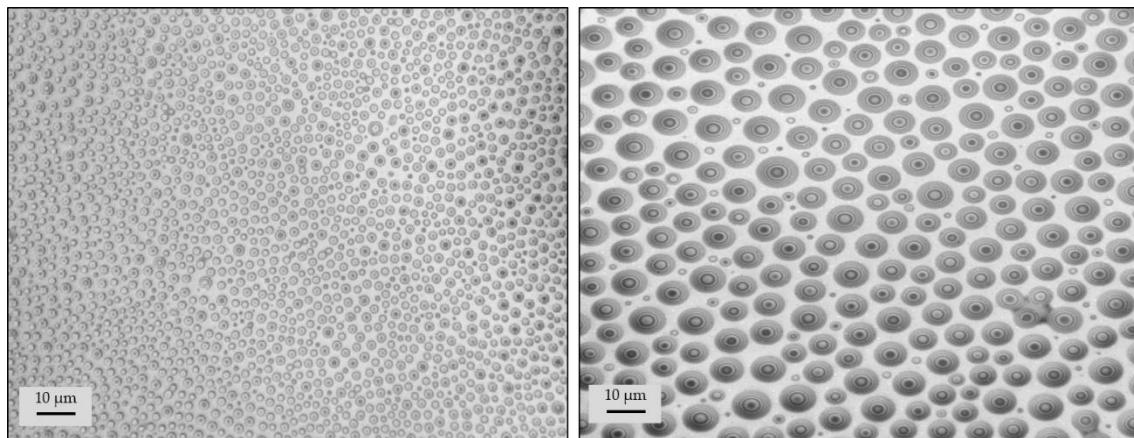


Abbildung 109: Lasermikroskopaufnahmen von zwei unterschiedlich strukturierten Oberflächen einer mikrophasenseparierenden Beschichtung (links: kleine Domänen; rechts: große Domänen)

**Tabelle 18: Ergebnisse des Eisregentests beim Fraunhofer-Institut IFAM Bremen. Eisgrad von 0-5 (0 = kein Eis, 5= vollständige Eisbildung).**

Probe	Eisgrad
Große Domänen	4-5
Kleine Domänen	1
Referenz mit Alkoholausstoß	0

### 8.3 Umsatz IR Phasenvermittler

Umsatz Bayhydur 3100 mit 60 mol% monocarbinol terminiertem PDMS (1000  $\frac{g}{mol}$ , *asymmetrisch*):

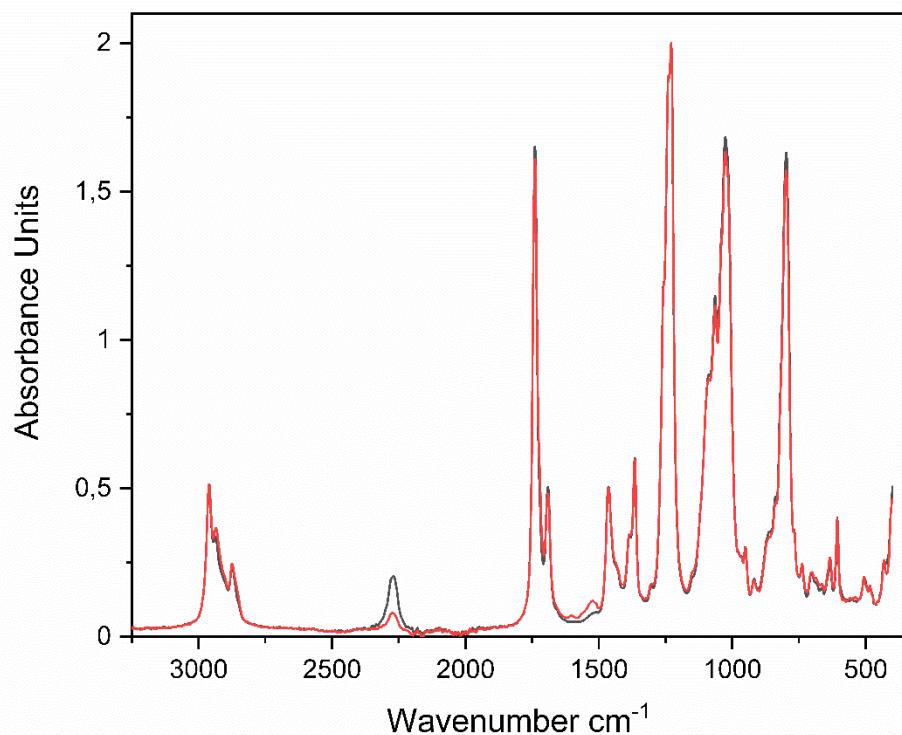


Abbildung 110: Abnahme der NCO-Streckschwingung bei 2260 cm<sup>-1</sup> im Verlauf der Synthese (24 h).

Umsatz Bayhydur 3100 mit einer äquimolaren Menge an monocarbinol terminiertem PDMS (1000  $\frac{g}{mol}$ , *asymmetrisch*):

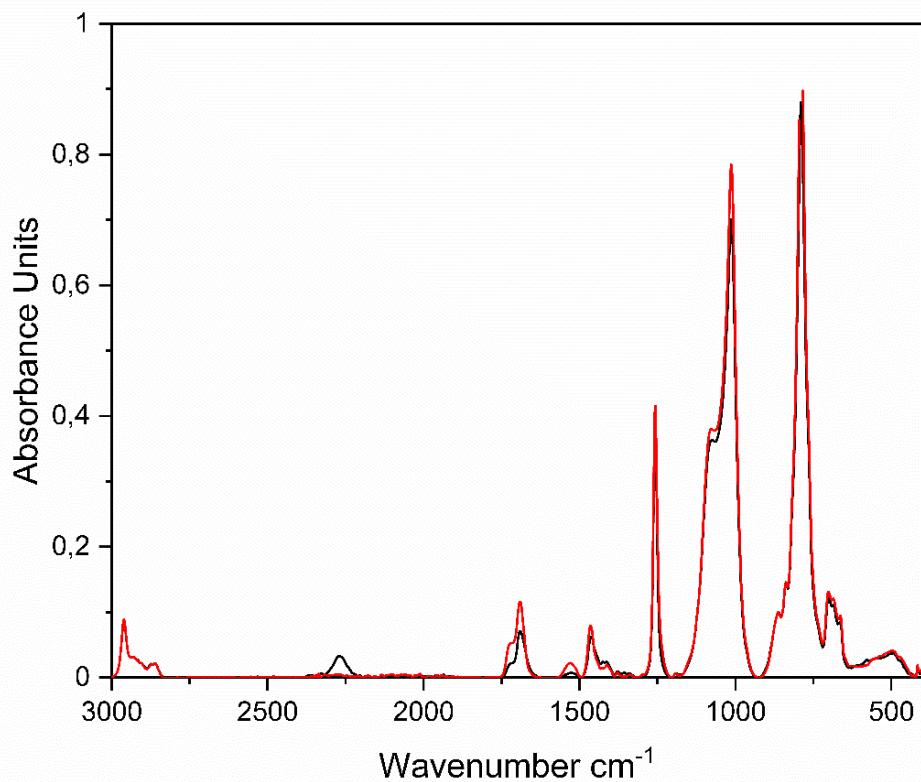


Abbildung 111: Darstellung des IR-Spektrum zur Herstellung des Phasenvermittlers

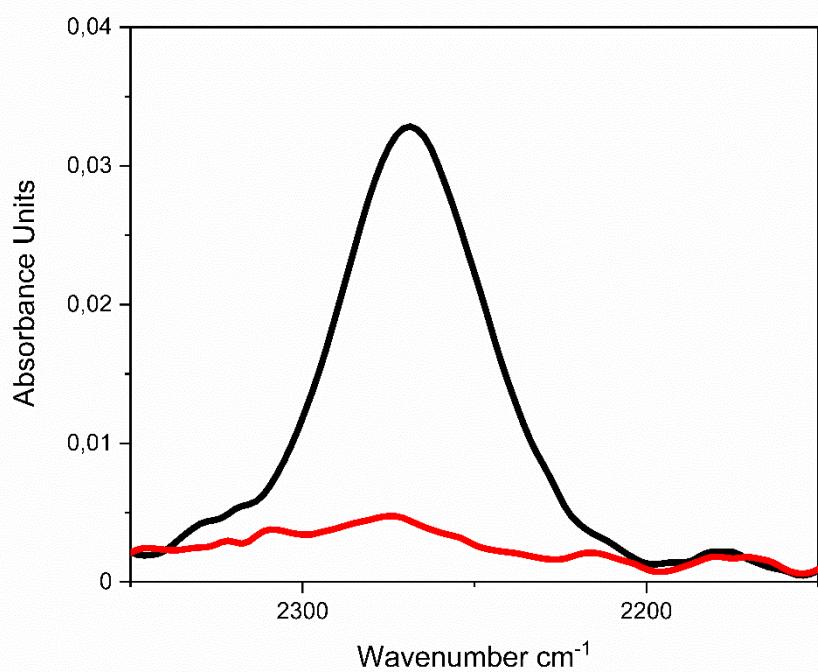


Abbildung 112: Abnahme der NCO-Streckschwingung bei  $2260 \text{ cm}^{-1}$  im Verlauf der Synthese (24 h)

Umsatz Bayhydur 3100 mit einer äquimolaren Menge an monocarbinol terminiertem PDMS (600  $\frac{g}{mol}$ , symmetrisch):

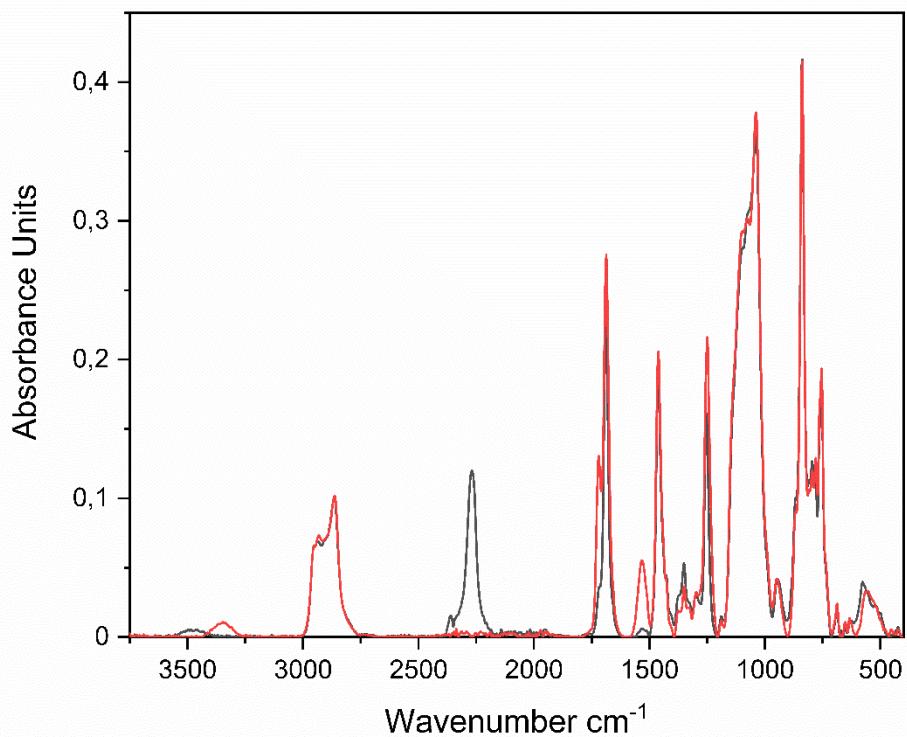


Abbildung 113: Abnahme der NCO-Streckschwingung bei  $2260\text{ cm}^{-1}$  im Verlauf der Synthese (60 Min.)

## 8.4 ToF-SIMS Spektren

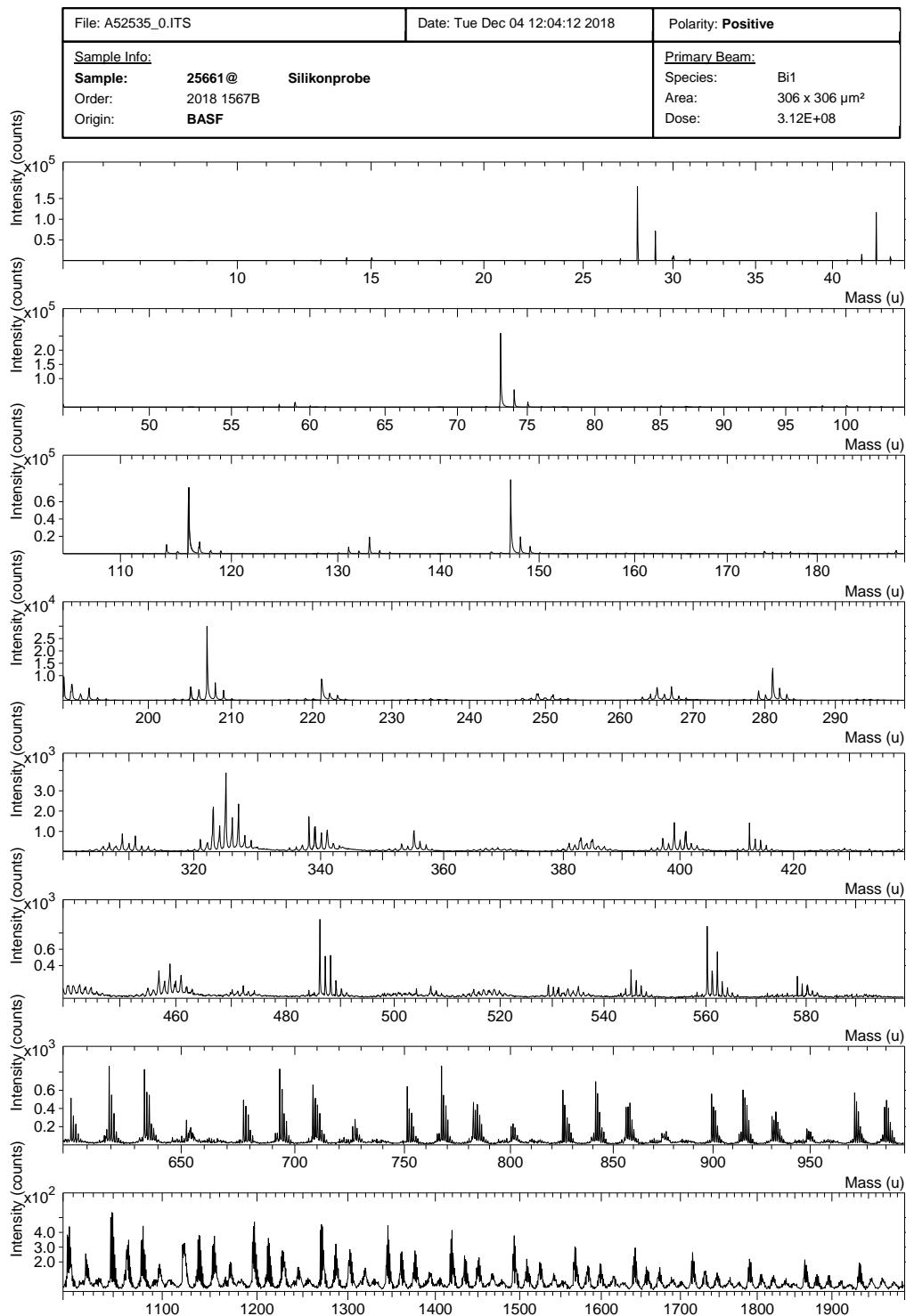


Abbildung 114: ToF-SIMS Spektrum Aminopropyl-terminiertes PDMS, Positivionenspektrum

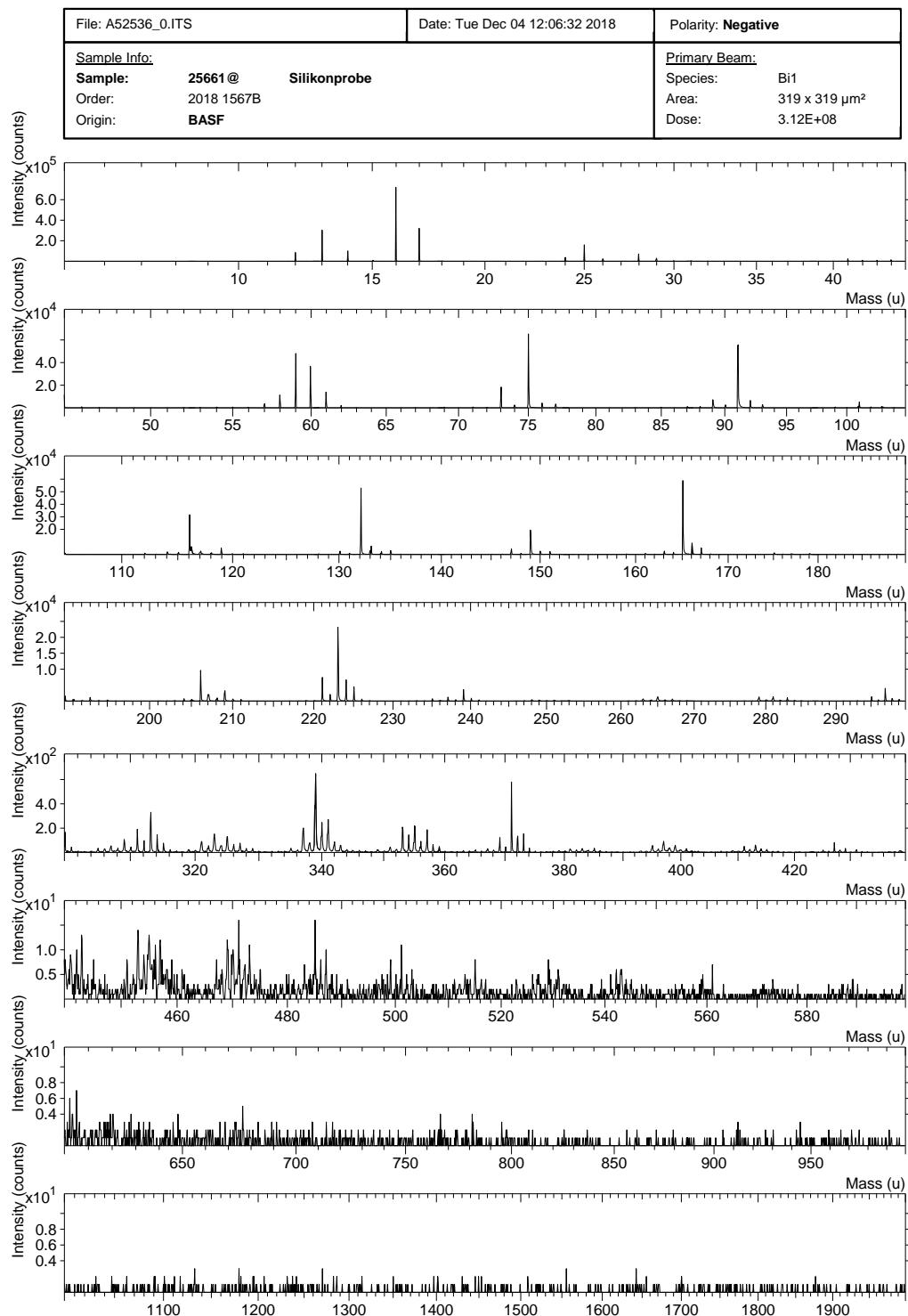


Abbildung 115: ToF-SIMS Spektrum Aminopropyl-terminiertes PDMS, Negativionenspektrum

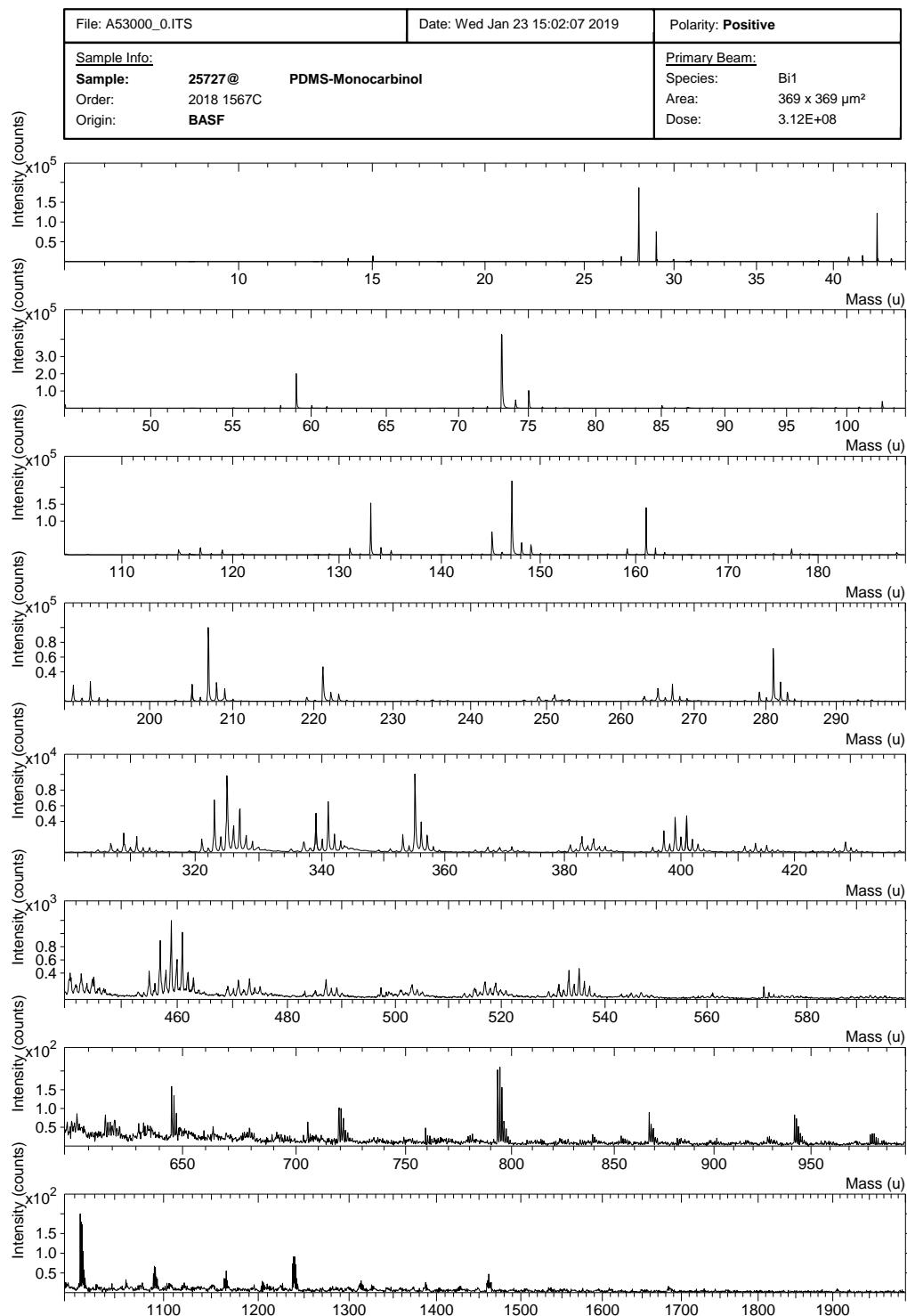


Abbildung 116: ToF-SIMS Spektrum Monocarbinol-terminiertes PDMS, Positivionenspektrum

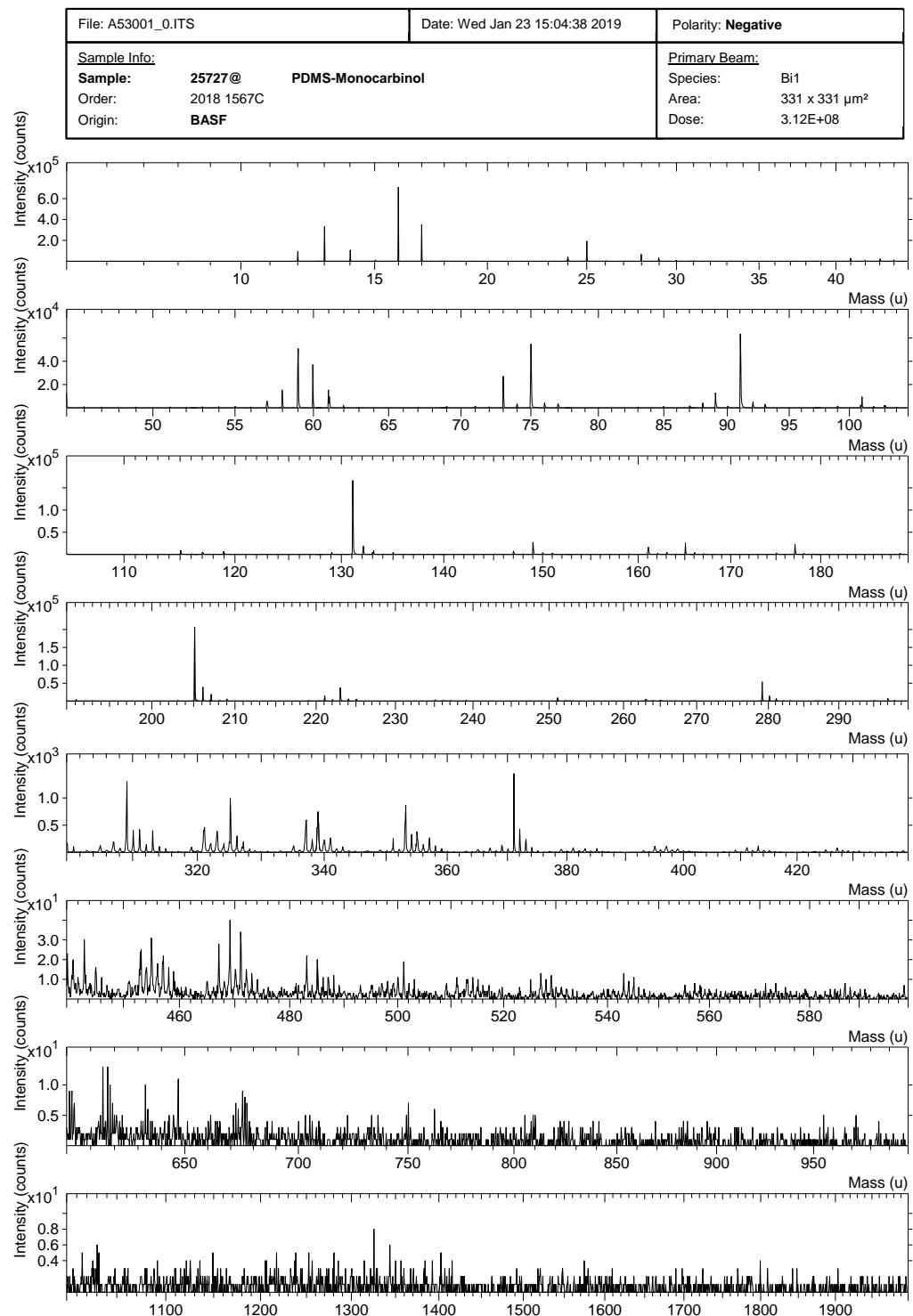


Abbildung 117: ToF-SIMS Spektrum Monocarbinol-terminiertes PDMS, Negativionenspektrum

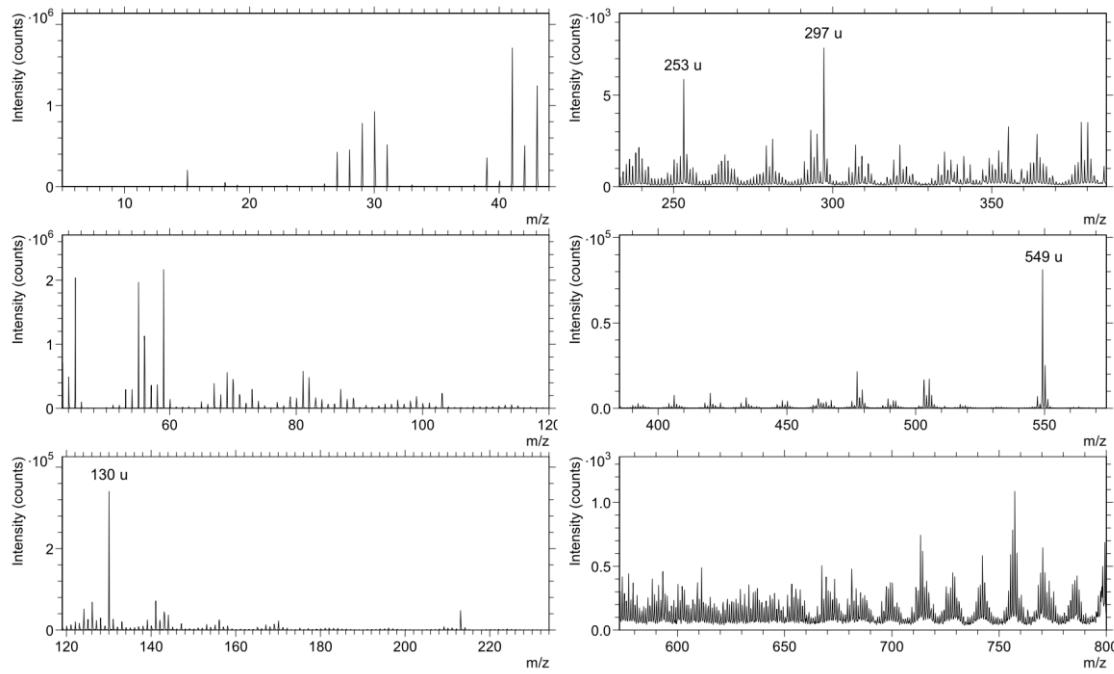


Abbildung 118: ToF-SIMS Spektrum Bayhydr® 3100, Positivionenspektrum

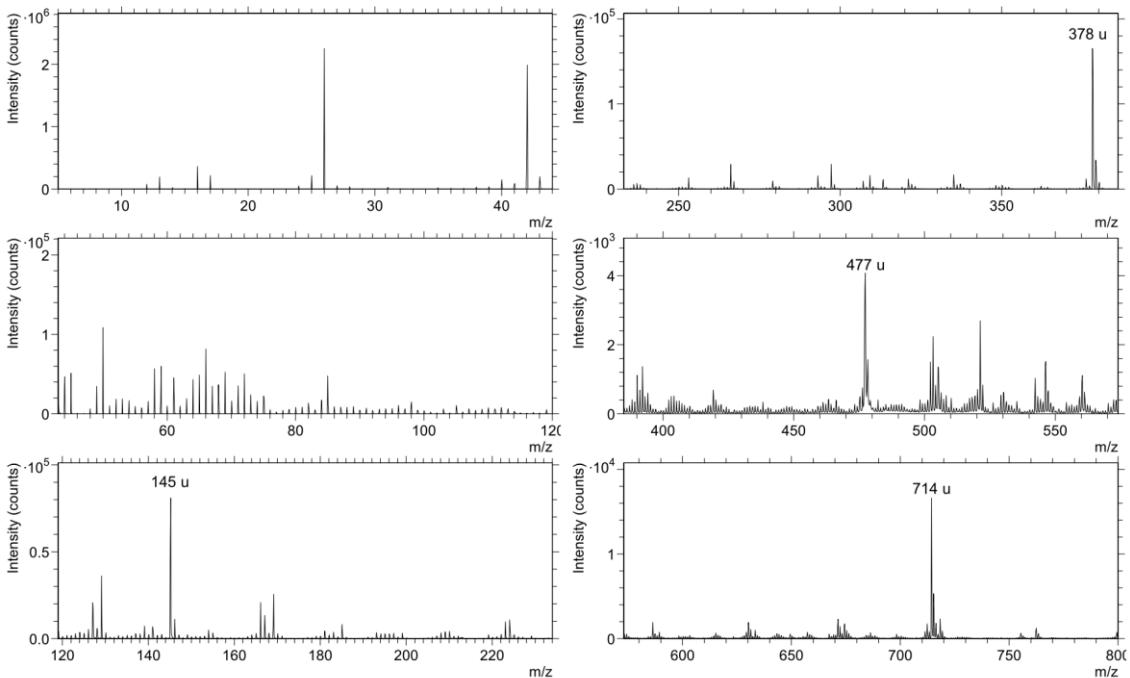


Abbildung 119: ToF-SIMS Spektrum Bayhydr® 3100, Negativionenspektrum