

Manipulation von Phasenseparationsprozessen:

Entwicklung einer Fouling-Release-Beschichtung

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

Eingereicht an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn
vorgelegt von

Simon Henrik Ruthmann

Paderborn, der 12.10.2022

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Heinz-Siegfried Kitzerow

Hauptgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bremser

Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Hans Egold

Drittprüferin: Prof. Dr. Claudia Schmidt

Selbstständigkeitserklärung:

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.



Verl, der 12.10.2022

Danksagung

Während meiner Promotion haben mich meine Familie, Freunde sowie Arbeitskollegen fachlich und auch persönlich unterstützt. Ihnen möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bremser, der mir die Möglichkeiten und Freiheiten gegeben hat, ein spannendes Forschungsthema mit hoher Eigenverantwortung zu bearbeiten. In seinem Arbeitskreis habe ich viele tolle Menschen kennengelernt, mit denen ich gerne zusammengearbeitet habe. Besonders froh bin ich darüber, dass aus einigen Kollegen gute Freunde geworden sind. Auf Deniz Dogan und David Wedegärtner konnte ich mich auch außerhalb der Arbeit immer verlassen.

Tobias Mutz hat mich als Bachelorand und später als studentische Hilfskraft sowie während seines Projektstudiums unterstützt. Ich danke ihm für seine selbstständige Arbeitsweise und sein großes Interesse an der Thematik. Den Auszubildenden Lea Fromme und Katharina Schneider danke ich für ihre praktische Unterstützung.

Ich möchte mich für die anregenden Diskussionen bei Herrn Dr. Oliver Seewald bedanken. Bei allen technischen Fragen konnte ich mich an Nadine Buitkamp und Manuel Traut wenden. Im Labor haben mich Maria Busse und Gisela Jünemann-Held stets unterstützt. Sie alle haben zu einer guten Arbeitsatmosphäre beigetragen.

In dieser Arbeit wurden Analysenmethoden verwendet, die nicht ohne die Hilfe erfahrener Messtechniker hätten durchgeführt werden können. Namentlich möchte ich Dr. Miriam Unger, Marie-Theres Picker, Dr. Dmitry Kushnikovskiy, Sofiane Lansab, Markus Voigt und Tamay Meric erwähnen.

Bernd Dähne, Andreas Brinkmann, Dr. Thorsten Felder sowie allen weiteren beteiligten Projektpartnern möchte ich für die gute interdisziplinäre Zusammenarbeit danken.

Kurzfassung

Es wird ein neuartiges Konzept einer umweltfreundlichen Fouling-Release-Beschichtung für die Anwendung in der maritimen Technik vorgestellt. Im Speziellen wird eine Schiffslackierung entwickelt, deren biorepulsive Oberfläche die Anhaftung von Foulingorganismen erschwert. Das Beschichtungssystem basiert auf einer UV-vernetzbaren Polyurethan-/Acrylatmatrix und einem polydimethylsiloxanhaltigen Antifoulingreagenz. Letzteres bildet Emulsionstropfen aus und separiert in Richtung der Lackoberfläche. Dadurch entstehen kreisförmige antifoulingaktive Domänen, die einen Großteil (etwa 61 %) dieser Oberfläche belegen. In Feldtestversuchen vor Norderney konnte eine Minderung des Foulingbewuchses nachgewiesen werden. Der Antifoulingeffekt soll durch die Erhöhung des Belegungsgrades gesteigert werden. Dazu wird das Lacksystem mit amphiphilen Partikeln additiviert, die die Grenzflächenspannung zwischen Domäne und Matrix senken. Dies führt zur Spreitung der Domänen, wodurch sich das Antifoulingreagenz zusammen mit den Partikeln großflächig auf dem Lackfilm verteilt. Es entstehen spezifische Oberflächenstrukturen in Korrelation zur Partikelpolarität. Die Amphiphilie der Partikel soll die Anhaftung der Organismen zusätzlich hemmen, sodass der Bewuchsschutz optimiert wird. Außerdem sollen die mechanischen Eigenschaften sowie die Haltbarkeit der Beschichtung verbessert werden, wodurch eine reinigungsfähige Oberfläche erzeugt wird.

Die Partikel werden ausgehend vom Stöberprozess synthetisiert. Zur Modifizierung der erhaltenen Silikapartikel wird in einer Hydrosilylierungsreaktion ein monosilanterminiertes Diblockcopolymer hergestellt. Das amphiphile Copolymer bestehend aus Polydimethylsiloxan und Polyethylenglykol (PEG) wird via Dehydrierung an die Silikapartikel gebunden. Die Herstellung der Copolymere wird on-line mithilfe der NMR-Spektroskopie überwacht, sodass die relativen Molmassen der Edukte und Produkte für jeden Versuch ermittelt werden können. Als Einflussparameter werden die Stöchiometrie, die Zudosierungsgeschwindigkeit sowie die Reaktionszeit und -temperatur der Copolymersynthese und der Überschuss an Copolymeren variiert. In Abhängigkeit der Polarität/Grenzflächenaktivität der Partikel entstehen sechs kategorische Oberflächenstrukturen. Einer dieser Strukturtypen stellt ein bicontinuous interfacially jammed emulsion gel (bijel) dar, das ein großes Potential zur Erhöhung des Oberflächenbelegungsgrades aufweist. Wenn die Partikel erfolgreich dispergiert werden, kann ein Belegungsgrad von bis zu 99 % realisiert werden. Zudem steigern die Partikel die Martenshärte der Beschichtung um 11 %.

Es wurden folgende Modelle entwickelt, mit denen die Phasenseparationsprozesse der Emulsionstropfen mechanistisch erklärt werden können. Dazu zählt die Adsorption von Partikeln auf der Tropfenoberfläche und eine resultierende Ausbildung verschiedener Arten von Pickering Emulsionen. Entsprechend werden auch die Koaleszenzvorgänge der Bulkphase beeinflusst. Dies wirkt sich ebenfalls auf die Elastizität respektive Verformbarkeit der Tropfen aus, sodass ringförmige und wurmartige Domänen auf der Beschichtungsoberfläche entstehen können. Partikel, die zur Änderung der Domänenstrukturen geeignet sind, können mit analytischen Methoden effizient vorselektiert werden. Dies ist die Grundvoraussetzung dafür die gleichen Prinzipien universell auf andere Lacksysteme übertragen zu können.

Abstract

A novel concept of environmentally friendly antifouling coatings for maritime applications is presented. In particular, a ship coat is being developed, whose biorepulsive surface impedes the adhesion of fouling organisms. The coating system is based on an UV-crosslinkable polyurethane/acrylate matrix and a polydimethylsiloxane antifouling agent. The latter forms emulsion droplets and separates towards the lacquer surface. Thus circular antifouling active domains arise, that cover the main part (about 61 %) of this surface. In field tests near Norderney the decrease of fouling growth was proven. The antifouling effect is expected to be enhanced by raising the degree of coverage. For this purpose, amphiphilic particles, that lower the interfacial tension between domain and matrix, are added to the coating system. This leads to the spreading of domains whereby antifouling agent as well as particles get extensively distributed over the coating. Specific surface structures are formed in correlation to the particle polarity. The particles amphiphilicity should add to the impediment of foulants adhesion and improve the growth protection. Furthermore, mechanical resistance and the coatings durability are increased to generate a cleanable surface.

The particles are synthesized by means of the Stöber process. A hydrosilylation reaction is employed to modify the silica particles with a monosilane-terminated diblock copolymer. The amphiphilic copolymer made out of polydimethylsiloxane and polyethylene is grafted onto the silica particles via dehydration. This procedure is being monitored by on-line NMR-spectroscopy, enabling the determination of relative molar masses (educts and products) for each experiment. Decisive factors such as stoichiometry, addition time as well as reaction time and temperature of the copolymer synthesis and the excess of copolymer is varied. According to the polarity/interfacial surface activity of the particles six categorical surface structures occur. One of these structure types represents a bicontinuous interfacially jammed emulsion gel (bijel), that has great potential considering the improvement of surface coverage. If the particles are dispersed sufficiently, the degree of coverage can be raised up to 99 %. Moreover, the particles are able to enhance the Martens hardness by 11 %.

Following models have been developed, by which the phase separation processes of the emulsion droplets can be explained mechanistically. One of these models describe the adsorption of particles onto the droplet surface resulting in the formation of several Pickering emulsions types. This changes the coalescence processes inside of the varnish. Thus the elasticity and ductility of the droplets changes so that ring-shaped and wormlike domains arise on the coatings surface. Particles, that are suited to influence

the domain structures, can be efficiently preselected by the use of analytical methods. This is the prerequisite to use similar principals in a universal way, that can be transferred over to other coating systems.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	XX
1 Prolog.....	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Zielsetzung	2
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Biofouling auf marinen Oberflächen	4
2.1.1 Antifouling-Strategien: Stand der Technik	6
2.1.2 Eigener Stand der Technik: Fouling-Release-Beschichtungen	9
2.2 Mischungs- und Separationsmechanismen von Flüssigkeiten	13
2.2.1 Makrophasenseparation.....	14
2.2.2 Phasenseparation von nichtionischen Tensiden.....	16
2.2.3 Emulsionen	18
2.2.4 Pickering Emulsionen.....	21
2.2.4.1 Trägermaterial: Silikapartikel.....	27
2.2.4.2 Trägermaterial: Montmorillonit.....	29
3 Experimenteller Teil.....	31
3.1 Chemikalien	31
3.2 Analysenmethoden	32
3.3 Überblick zur Versuchsführung und Charakterisierung	34
3.3.1 Trägerpartikel.....	35
3.3.2 Blockcopolymere.....	36
3.3.3 Modifizierte Partikel.....	38
3.3.4 Beschichtung	42
4 Fouling-Release-Beschichtungen	46
4.1 Übersicht	46

4.2	Aufbau und Bildung der PDMS-Domänenstrukturen	47
4.2.1	Lacksystem L1	47
4.2.2	Lacksystem L2	54
4.3	Fouling-Release Eigenschaften	58
4.3.1	Lacksysteme L1 und L2	58
4.3.2	Lacksystem L4 in Abhängigkeit der Oberflächenenergie	60
4.4	Zusammenfassung	62
5	Synthese amphiphiler Partikel.....	64
5.1	Übersicht.....	64
5.2	Synthese der Trägerpartikel	65
5.2.1	Silikapartikel.....	65
5.2.2	Vinylierte Silikapartikel	69
5.3	Synthese eines amphiphilen Diblockcopolymers.....	70
5.3.1	Betainbasierte Diblockcopolymere	70
5.3.2	Polyethylenglykolbasierte Diblockcopolymere	72
5.3.2.1	PDMS-PEGmMA Copolymere – GEN ¹	72
5.3.2.2	PDMS-APEG Copolymere – GEN ²	72
5.3.2.3	PDMS-AMPEG Copolymere – GEN ³	75
5.4	Modifizierung der Trägerpartikel mit Blockcopolymeren	81
5.4.1	Komponentenauswahl.....	81
5.4.2	Herstellung amphiphiler Partikel GEN ¹	82
5.4.3	Herstellung amphiphiler Partikel GEN ²	84
5.4.3.1	Hydrosilylierung.....	84
5.4.3.2	Dehydrierung	85
5.4.3.3	Hydrolyse und Kondensation.....	87
5.4.4	Herstellung amphiphiler Partikel GEN ³	89
5.4.5	Herstellung amphiphiler Partikel GEN ⁴ P10.....	92
5.5	Zusammenfassung	98

6	Beschichtungen mit oberflächenmodifizierten Partikeln.....	100
6.1	Übersicht	100
6.2	Entwicklung der Beschichtung L2.1	100
6.2.1	Reproduzierbarkeit des Lacksystems L2.....	100
6.2.2	Prozessschritte der Lackformulierung L2.1.....	101
6.2.3	Partikelfüllgrad	104
6.2.4	Schichtdicke.....	105
6.2.5	Zusammenfassung.....	106
6.3	Beschichtungen auf Basis von kommerziellen Trägerpartikeln.....	106
6.3.1	Silikapartikel: Amphiphile Partikel GEN ¹ P03.....	106
6.3.2	Montmorillonit: Amphiphile Partikel GEN ⁴ P12	109
6.4	Beschichtungen auf Basis von selbst synthetisierten Silikapartikeln	111
6.4.1	Postulierter Phasenseparationsmechanismus.....	111
6.4.2	Parameter zur Manipulation der Phasenseparation.....	122
6.4.2.1	Molmassenverhältnis – P20 Reihe	123
6.4.2.2	Stöchiometrie – P30 Reihe.....	125
6.4.2.3	Zudosierungsgeschwindigkeit – P40 Reihe	126
6.4.2.4	Reaktionstemperatur – P50.....	127
6.4.2.5	Reaktionszeit und Blockcopolymerüberschuss – P60 Reihe	127
6.4.2.6	PDMS-modifizierte Partikel – P70	129
6.4.2.7	Zusammenfassung.....	130
6.4.3	Korrelation: Partikelanalytik und Phasenseparation.....	132
6.4.4	Oberflächenenergien der SSP-Beschichtungen	136
6.4.5	Härte der SSP-Beschichtungen.....	136
6.5	Zusammenfassung	137
7	Epilog	139
7.1	Zusammenfassung	139
7.2	Ausblick	142

Anhang.....	144
Literaturverzeichnis	172

Abkürzungsverzeichnis

)))	Ultraschallbehandlung
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AFM-IR	Rasterkraftmikroskopie-Infrarotspektroskopie
AMPEG	α -Allyl- ω -Methoxy-polyethylenglykol
APC-MS	Advanced polymer chromatography-mass spectrometry
APEG	Monoallylterminiertes Polyethylenglykol
Betain	[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-Sulfopropyl) Ammoniumhydroxid
bijel	Bicontinuous interfacially jammed emulsion gel
BIMCy	1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan
B-Kat.	Tris(pentafluorophenyl)boran
C30B-MMT	Bis(2-hydroxyethyl)methyl-hydrierter Talg-Ammoniumionen modifiziertes Montmorillonit
CDP	Controlled depletion polymers
CMC	Kritische Mizellkonzentration
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DEG	Diethylenglykol
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DTG	Differenzierte Form der thermogravimetrischen Analyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
ESI	Elektrospray-Ionisation
EtOH	Ethanol
FIB	Fokussierter Ionenstrahl
fr	Fouling rating
FRC	Fouling-Release-Beschichtung
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GEN ^x	Generation des Entwicklungsfortschritts einer synthetisierten Komponente
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	Hexagonale Struktur

H'	Inverse hexagonale Struktur
HEA	2-Hydroxyethylacrylat
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HLB	Hydrophilic-hydrophobic-balance
HLD	Hydrophilic lipophilic deviation
HO-PDMS	Monocarbinolterminiertes Polydimethylsiloxan
H-PDMS	Monohydridterminiertes Polydimethylsiloxan
H-PDMS-H	Hydridterminiertes Polydimethylsiloxan
Igracure 651	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
K	Kubische Pm3m-Struktur
K'	Inverse kubische Pm3m-Struktur
K ₁	Kubische Im3m-Struktur
K ₁ '	Inverse kubische Im3m-Struktur
Karstedt-Kat.	Platin-Divinyltetramethylsiloxan Komplex (3-3,5 %)
Kat.	Katalysator oder Kategorie zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Partikelpolarität, Bulkphasenorganisation und Oberflächenstruktur
LCST	Lower critical solution temperature
M	Mizelle
M'	Inverse Mizelle
MMT	Montmorillonit
NH ₃ (25 %)	Wässrige Ammoniaklösung (25 %)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NR	Negativreferenz
o	Öl
p	Partikel
PA	Polyacrylat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PDMS-Silika-KEP	Polydimethylsiloxanmodifizierte Silikapartikel
PEG	Polyethylenglykol
PEGmMA	Polyethylenglykolmonomethacrylat
pÖ	Polare Ölphase
PR	Positivreferenz

PUR	Polyurethan
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Silika-KEP	Kommerziell erworbene Silikapartikel
Silika-SSP	Selbst synthetisierte Silikapartikel
SPC	Self polishing Beschichtung
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TIC	Totalionenstrom
TMPTMA	Trimethylolpropantrimethacrylat
UCST	Upper critical solution temperature
uÖ	unpolare Ölphase
VAc	Vinylacetat
vSilika-KEP	Vinylfunktionelle kommerziell erworbene Silikapartikel
vSilika-SSP	Vinylfunktionelle selbst synthetisierte Silikapartikel
VTMS	Vinyltrimethoxysilan
w	Wasser
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Schema der domänenbelegten Beschichtungsoberfläche.....	2
Abbildung 1.2: Lasermikroskopische Aufnahmen der PDMS-Oberflächenbelegung Θ a) ohne Additiv und b) mit Additivierung (gelbes x).....	3
Abbildung 1.3: Konzept zur Herstellung amphiphiler Core-Multishell Partikel mit hydrophob-hydrophiler Schalenabfolge auf hydrophilen Trägerpartikeln.	3
Abbildung 2.1: Stadien der Ausbildung von Biofouling in Anlehnung an ^[1]	4
Abbildung 2.2: Auslagerungstestplatten der in Vorarbeiten ^[6] selbst entwickelten Antifoulingbeschichtung in Abhängigkeit der Expositionszeit im Meereswasser vor Norderney.	5
Abbildung 2.3: Die Wirkungsmechanismen der Antifoulingbeschichtungen beruhen auf a) dem groben Abtrag der obersten Schicht, b) der kontrollierten Hydrolyse, c) dem Freisetzen von toxischen Additiven bei Erhalt der Beschichtung oder d) einer antihaftenden Oberfläche. ^[5]	6
Abbildung 2.4: Baier-Kurve – Empirischer Zusammenhang des Haftvermögen von Foulern auf Substraten mit unterschiedlichen Oberflächenenergien. ^[23] Reprinted by permission from Springer Nature Customer Service Centre GmbH.	8
Abbildung 2.5: Lasermikroskopische Charakterisierung der hergestellten Fouling-Release-Beschichtung mit konvexem Domämentyp. Darstellung in der 2D- (links) und 3D-Draufsicht mit Höhenprofil (rechts).....	9
Abbildung 2.6: Reaktionsschritt 1: PDMS-Modifizierung der Diisocyanatkomponente.	10
Abbildung 2.7: Reaktionsschritt 2: Polymerisation zum PDMS-PUR Blockcopolymer mit NCO-Funktion.	11
Abbildung 2.8: Reaktionsschritt 3: Herstellung des UV-reaktiven PDMS-PUR Diblockcopolymers durch Vinylierung der restlichen NCO-Gruppen.	11
Abbildung 2.9: Lasermikroskopische Aufnahmen der in Vorarbeiten hergestellten Domänenstrukturen mit Angabe des Lacksystems, der Phasenseparationszeit und des Domämentyps.	12
Abbildung 2.10: Rasterkraftmikroskopisches 3D- (links) und 2D-Profil (rechts) eines Polystyrol/Polyvinylmethylether Blends. Adapted with permission from A. Karim, T. M. Slaweki, S. K. Kumar, et al., Macromolecules, Copyright 1998, American Chemical Society. ^[45]	14

Abbildung 2.11: Phasendiagramm eines Polymerblends mit Entmischung bei Unterschreiten der upper critical solution temperature (UCST) bzw. Überschreiten der lower critical solution temperature (LCST). ^[49]	15
Abbildung 2.12: Übersicht der Phasenseparationsmechanismen zweier entmischender Flüssigkeiten.	16
Abbildung 2.13: Phasendiagramm einer idealisierten Tensidmischung in Anlehnung an ^{[72],[82]}	18
Abbildung 2.14: Gegenüberstellung der Grenzflächenspannung und Emulsionstropfenstabilität in Abhängigkeit der HLD. ^[95]	20
Abbildung 2.15: Phasenseparierte Pickering Emulsionen bestehend aus Trimethylolpropantrimethacrylat-Domänen und a) Polyisobutylen-modifizierten Silikapartikeln bzw. b) paramagnetischen Polystyrolpartikeln. Reprinted (adapted) with permission from H. Xu, W. A. Goedel, Langmuir 2003, 19, 4950. Copyright (2003) American Chemical Society. ^{[106],[107]} Reprinted from P. Tierno, W. A. Goedel, The Journal of Chemical Physics 2005, 122, 94712, with the permission of AIP Publishing. ^{[106],[107]}	21
Abbildung 2.16: Schema der Organisation von grenzflächenaktiven Partikeln zur Herstellung von Pickering Emulsionen nach Energieeintrag	22
Abbildung 2.17: Partikel an einer Öl-Wasser-Grenzfläche mit den auftretenden Grenzflächenspannungen γ_{po} , γ_{pw} und γ_{ow} zwischen den beteiligten Komponenten: Partikel (p), Öl (o) und Wasser (w). Die Gestalt des Öltropfens verformt sich maximal um die Strecke z_c und es wird auf Höhe des Dreiphasenkontaktwinkels Θ die Dreiphasenfläche A_c mit Radius r_c und Winkel ϕ_c gebildet. ^[89]	23
Abbildung 2.18: Benötigte freie Desorptionsenergie (Linie) eines sphärischen Partikels zur Überführung in die wässrige Phase (Quadrat) oder Öl-Phase (Kreise) für einen Partikelradius von 10 nm und eine Grenzflächenspannung $\gamma_{ow}=50$ mN/m. ^[89]	25
Abbildung 2.19: Stabilisierungsmechanismen von Pickering Emulsionen. ^[89]	25
Abbildung 2.20: Bindungszustände von Silikapartikeln. ^[141] Reprinted from Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 173, L.T. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, 1-38, Copyright © (2000), with permission from Elsevier.	29
Abbildung 2.21: Schichtstruktur von Montmorillonit. ^[153] Reprinted by permission from Springer Nature Customer Service Centre GmbH.	30
Abbildung 3.1: Reaktionsführung a) der Synthese amphiphiler Partikel und b) der Herstellung einer Antifoulingbeschichtung	35
Abbildung 3.2: REM-Aufnahme zur Messung einzelner Partikeldurchmesser	36

Abbildung 3.3: Nebenreaktion der Blockcopolymersynthese, die bei der Wahl der Stöchiometrie berücksichtigt werden muss.....	36
Abbildung 3.4: Versuchsaufbau zur Oberflächenenergiemessung der aufgetropften Partikelfilme.....	41
Abbildung 3.5: Untersuchung eines präparierten beschichteten Stahlbleches mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls im Rasterelektronenmikroskop.....	43
Abbildung 3.6: Auslagerungsstation im Hafen von Norderney mit exponierten beschichteten PVC-Substraten.....	44
Abbildung 4.1: EDX-Aufnahme mit Si-Mapping (Magenta) des Domärentyps 1 von L1 nach 5 min Separationszeit.	47
Abbildung 4.2: AFM-Aufnahme des Domärentyps 1 von L1 nach 5 min Separationszeit.	48
Abbildung 4.3: AFM-IR-Aufnahme des Kraters (Blau), Kraterrandes (Grün) und der PA/PUR-Matrix (Rot) von Domärentyp 1 (L1) nach 5 min Separationszeit.....	48
Abbildung 4.4: FIB-Schnitt des Domärentyps 1 von L1 nach 5 min Separationszeit. ..	49
Abbildung 4.5: Verteilung von PDMS-PUR Blockcopolymeren unterschiedlicher Polarität innerhalb einer multiplen pÖ-uÖ-pÖ Emulsion.	50
Abbildung 4.6: REM-Aufnahme der Bulkdomänenverteilung.	51
Abbildung 4.7: FIB-Querschnittstraster der Tropfenseparation und Vorstufe der Kraterbildung.....	51
Abbildung 4.8: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt des Domärentyps 2 von L1 nach 2 h Separationszeit.....	52
Abbildung 4.9: Verteilung der PDMS-PUR Blockcopolymere innerhalb der „Schaum“-ähnlichen Erhebungen am Kratergrund des Domärentyps 2 von L1 nach 2 h Separationszeit.....	53
Abbildung 4.10: AFM-/REM-Aufnahmen des Domärentyps 3 von L1 nach 24 h Separationszeit	53
Abbildung 4.11: EDX-Aufnahme mit Si-Mapping (magenta) des Domärentyps 6 von L2 nach 5 min Separationszeit.	54
Abbildung 4.12: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt des Domärentyps 6.1 und 6.2 von L2 nach 5 min Separationszeit.....	55
Abbildung 4.13: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt des Domärentyps 6.3 von L2 nach 1 h Separationszeit.....	56

Abbildung 4.14: Schematische Querschnitt-Darstellung des konvexen (links) und konkaven Domänentyps (rechts) mit grün markierter Luft/PDMS-Grenzfläche sowie PDMS/Matrix-Kontaktfläche in blau. Die geometrischen Maße der Radien sind mit r_1 , r_2 und a gekennzeichnet.	56
Abbildung 4.15: Fouling rating der Beschichtung mit Domänentyp 6.3 und 2 (lasermikroskopische Aufnahmen) sowie Negativ- und Positivreferenz.	59
Abbildung 4.16: Nicht maßstabsgetreue schematische Darstellung der Domänenbildung von L1 und L2 über 24 h Separationszeit.....	62
Abbildung 5.1: Bestimmung der Reaktionskinetik von Stöberpartikeln anhand des Partikelwachstums von Dispersion S08.....	66
Abbildung 5.2: REM-Aufnahme der Teilchengrößenverteilung von S09.	68
Abbildung 5.3: XPS-Gesamtspektrum von S10.	68
Abbildung 5.4: a) REM-Aufnahme und b) DTG-Kurve der vSilika-SSP auf Basis von S11 Trägerpartikeln.	70
Abbildung 5.5: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS-Betain Copolymersynthese nach 24 Stunden Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.83 (pt, $J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, 1H, 4); 4.64-4.67 (m, 6H, 1); 5.64 (s, 13H, 3); 6.09 (s, 14H, 2).....	71
Abbildung 5.6: ^1H -NMR-Endgruppenanalyse zur Berechnung der zahlenmittleren Molmasse von APEG. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 3.39-3.73 (m, 42H, 2+3); 5.14-5.24 (m, 1H, 1).	73
Abbildung 5.7: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS ₄₅₀ -APEG Copolymersynthese nach drei Stunden Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.57-0.66 (m, 2H, 4); 4.75-4.83 (m, 1.24, 1).	74
Abbildung 5.8: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS ₁₀₅₀ -AMPEG ₃₅₀ GEN ³ -Synthese. a) Nach vollständigem Umsatz der initialen AMPEG-Zugabe ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.57-0.63 (m, 2H, 4); 4.75-4.87 (m, 2.55H, 1). und b) nach vollständigem Umsatz der zweiten AMPEG-Zugabe ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.62-0.72 (m, 2H, 4); 4.84-4.94 (m, 1.04H, 1).....	77
Abbildung 5.9: GPC-Analyse der Blockcopolymere und des vollständig umgesetzten Reaktionsgemisches von GEN ³ -Test mit Chloroform als Eluent und Styrolkalibrierung.	78
Abbildung 5.10: APC-MS-Ergebnisse eines GEN ³ -Test-analogen Blockcopolymeregemisches mit a) Isotopenmuster des ersten Abschnitts einfach geladener Spezies und b) zugehörige relative Massengenauigkeiten $\delta m/m$ sowie c) Isotopenmuster des ersten Abschnitts zweifach geladener Spezies und d) zugehörige	

relative Massengenauigkeiten. Die berechneten einfach ionisierten Diblockcopolymere entsprechen $n=6$ und $m=20$. Für die einfach geladenen Triblockcopolymere ergibt sich $n=8$ und $m=15$, für die zweifach geladenen Diblockcopolymere $n=20$ und $m=21$ und für die zweifach geladenen Triblockcopolymere $n=22$ und $m=16$.	80
Abbildung 5.11: REM-Aufnahme der vSilika-KEP Aggregate.	81
Abbildung 5.12: Hydrosilylierung der vSilika-KEP zur Herstellung amphiphiler Partikel GEN ¹ .	82
Abbildung 5.13: REM-Aufnahme der hydrosilylierten P04.	85
Abbildung 5.14: Dehydrierung der Silika-SSP zur Herstellung amphiphiler Partikel GEN ² .	86
Abbildung 5.15: REM-Aufnahme der dehydrierten P06.	87
Abbildung 5.16: Hydrolyse und Kondensation der Silika-SSP zur Herstellung amphiphiler Partikel GEN ² .	87
Abbildung 5.17: REM-Aufnahme der mittels Hydrolyse und Kondensation hergestellten P08.	89
Abbildung 5.18: Überwachung des Waschvorgangs durch Oberflächenspannungsmessung (hängender Tropfen) des 22-fach aufkonzentrierten Zentrifugats mit dem Referenzwert von Toluol (lila Linie).	90
Abbildung 5.19: REM-Aufnahme zur Bestätigung des erfolgreichen Waschvorgangs III mit a) mehrheitlich vollständig ummantelten Partikeln und b) vereinzelter Partikeln mit mechanischen Kratzern in den fest adsorbierten Modifizierungsschichten.	91
Abbildung 5.20: Veränderung der Silanolbindungszustände von Silikapartikeln durch amphiphile Modifikation mittels Dehydrierungsreaktion.	93
Abbildung 5.21: ²⁹ Si-Festkörper-NMR-Analyse der amphiphilen Partikel GEN ⁴ P10 mit dem Integralverhältnis von Q ₂ , Q ₃ und Q ₄ (-80 bis -130 ppm) zu D ₂ (-13 bis -27 ppm).	94
Abbildung 5.22: XPS-Spektren der amphiphilen Partikel GEN ⁴ P10 mit a) Si 2p Peak und b) C 1s Peak.	95
Abbildung 5.23: Übersicht der Molekulargewichtsverteilung des zur Herstellung von P10 verwendeten H-PDMS-H ₁₀₅₀ und AMPEG ₃₅₀ sowie dem zugehörigen Blockcopolymer.	96
Abbildung 6.1: Lasermikroskopische Aufnahmen des Lacksystems L2 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Verbesserung der Reproduzierbarkeit von Domänenstrukturen durch zusätzliche VAc-Zugabe.	101
Abbildung 6.2: Lasermikroskopische Aufnahmen des Lacksystems L2 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Belegungsgrad Θ in Abhängigkeit der	

Dispergierung mittels a) Ultra-Turrax (4 min, Stufe 1), b) 1000 U/min Dissolver (5 min) und c) 1.))) (1 h), 2. 1000 U/min Dissolver (5 min).....	102
Abbildung 6.3: Überblick der Prozessführung zur Herstellung von L2.1-Beschichtungen.	103
Abbildung 6.4: Lasermikroskopische Aufnahmen des P10-additivierten Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Belegungsgrad Θ in Abhängigkeit des Partikelfüllgrades mit a) 1,25 m%, b) 2,50 m% und c) 5,00 m%. ...	104
Abbildung 6.5: Oberflächenenergie in Relation zum Partikelfüllgrad des P10-additivierten Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke.....	104
Abbildung 6.6: Oberflächenbelegung des P10-additivierten und nichtpartikelhaltigen Lacksystems L2.1 jeweils nach 1 h Separationszeit in Abhängigkeit der Nassfilmschichtdicke.	105
Abbildung 6.7: Fouling ratings der Auslagerungssaison 2017 mit amphiphilen Partikeln GEN ¹ P03 in den Beschichtungen L2_Partikel und L4_Partikel.....	107
Abbildung 6.8: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt einer Bulkdomäne innerhalb der mit amphiphilen Partikeln GEN ¹ P03-additivierten Beschichtung L2_Partikel.	108
Abbildung 6.9: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt der Bulkdomänen innerhalb einer mit unmodifiziertem C30B-MMT-additivierten L2.1-Beschichtung.	110
Abbildung 6.10: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt der Bulkdomänen innerhalb einer mit amphiphil modifiziertem MMT P12-additivierten L2.1-Beschichtung.	110
Abbildung 6.11: S12-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.	112
Abbildung 6.12: P20-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.	113
Abbildung 6.13: P61-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.	113
Abbildung 6.14: P10-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.	114
Abbildung 6.15: P70-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.	114
Abbildung 6.16: P25-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.	115
Abbildung 6.17: Kategorisierung der beobachteten Pickering Emulsionen in Abhängigkeit der Partikelpolarität.	116

Abbildung 6.18.: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt zweier koaleszierter Pickering Emulsionstropfen in der ersten Grenzschicht einer P10-additivierten L2.1-Beschichtung.	118
Abbildung 6.19: REM-Aufnahme der Oberfläche einer P10-additivierten L2.1-Beschichtung.....	119
Abbildung 6.20: Auswirkung der Anzahl grenzflächenaktiver Partikel auf die Tropfenelastizität von Kategorie 3 und 4.	119
Abbildung 6.21: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt der ersten Grenzschicht einer P10-additivierten L2.1-Beschichtung. Domäne 1 mit lokaler Partikelansammlung am Domänenrand und vermutetem nachfolgendem Spreiten in Richtung der Domäne 2 unter Ausbildung eines Domänenastes.	120
Abbildung 6.22: Mechanismus der Domänenastbildung.	121
Abbildung 6.23: Lasermikroskopische Aufnahme einer P61-additivierten L2.1-Beschichtung zur Veranschaulichung der Ringstrukturbildung. Die Vorstufe der Ringstruktur (weiß eingekreist) entsteht aus dem vektoriellen Zusammenfließen der Domänenzentren 2 und 3.	121
Abbildung 6.24: Vorgänge während des Waschvorgangs III: 1) Entfernung von adsorbierten Triblockcopolymeren 2) Entfernung nicht adsorbierter PDMS-Segmente 3) Kovalent gebundene Diblockcopolymere 4) Reorganisierte Diblockcopolymere 5) Kovalent gebundenes PDMS.....	122
Abbildung 6.25: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P20 b) P21 c) P22 d) P23 e) P24 und f) P25 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Blockcopolymermolmassenverhältnis und Kategorie der Beschichtung.....	124
Abbildung 6.26: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P30 b) P31 c) P32 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Stöchiometrie der Blockcopolymersynthese und Kategorie der Beschichtung.	125
Abbildung 6.27: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P40 und b) P41 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen PEG-Zudosierungsgeschwindigkeit und Kategorie der Beschichtung.	126
Abbildung 6.28: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P50 und b) P40 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Reaktionstemperatur und Kategorie der Beschichtung.	127
Abbildung 6.29: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P62 und b) P40 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Reaktionszeit und Kategorie der Beschichtung.	128

Abbildung 6.30: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P60 b) P61 c) P62 und d) P63 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen theoretisch berechnetem relativen Blockcopolymerüberschuss und Kategorie der Beschichtung.	128
Abbildung 6.31: Auswirkung des Blockcopolymerüberschusses auf die Stoffmengen an Di- und Triblockcopolymer im Reaktionsgemisch (Anzahl an Copolymeren ist relativ dargestellt). Erzeugung von hydrophoben bzw. hydrophilen amphiphilen Partikeln bei kleinem respektive großem Blockcopolymerüberschuss.....	129
Abbildung 6.32: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P32 und b) P40 zur Veranschaulichung der Reproduzierbarkeit.....	131
Abbildung 6.33: Lasermikroskopische Aufnahmen des Randbereiches von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P10 und b) ohne Partikel.....	132
Abbildung 6.34: Korrelation zwischen Partikeloberflächenenergie und Kategorie der amphiphilen Partikel mit parabolischer Fitfunktion. P30 und P31 wurden vollständig für Vorversuche verbraucht und konnten nicht untersucht werden.	133
Abbildung 6.35: Korrelation zwischen Zetapotential und Kategorie der amphiphilen Partikel mit kubischer Fitfunktion. P30 und P31 wurden vollständig für Vorversuche verbraucht und konnten nicht untersucht werden.	134
Abbildung 6.36: Eingrenzung (grün markiert) der bijel-erzeugenden amphiphilen Partikel (Kat. 4) über die Korrelation zwischen Zetapotential und Partikeloberflächenenergie. Angaben in der Form Kategorie-Partikelsorte.....	135
Abbildung 6.37: Oberflächenenergie in Relation zum Partikelfüllgrad der P2X-additivierten Lacksysteme L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 300 µm Nassfilmschichtdicke.	136
Abbildung 6.38: Martenshärten HM und deren Mittelwerte (Linien) von jeweils fünf reproduzierten L2.1-Beschichtungen mit P11-Additivierung und ohne Partikelzusatz.....	137
Abbildung 7.1: Fouling rating der L2-Beschichtung mit Domänentyp 6.3 (lasermikroskopische Aufnahme) sowie Negativ- und Positivreferenz.	139
Abbildung 7.2: Zusammenfassung der Kategorien und zugehörigen lasermikroskopischen Aufnahmen, schematischen Vorgänge in der Bulkphase sowie Partikelpolaritäten.....	141
Abbildung 7.3: Reproduktion hoher Belegungsgrade durch 4-minütige Dispergierung von P10-Partikeln im Lacksystem L2.1.	141
Abbildung 7.4: P11-, P12-, und P70-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.....	142

Abbildung A.1: Belastungsprofil der Martenshärtemessungen.....	144
Abbildung A.2: Nachweis der kovalenten Anbindung des monocarbinolterminierten PDMS ($M_w=10.000$ g/mol). Nach 24 Stunden Reaktionszeit verschwinden die Peaks bei $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 3,53 (t, $^3J_{\text{HH}}=4,5$ Hz, 2H, 2'); 3,72 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4,4$ Hz, 2H, 1') zugunsten der Produktpeaks bei 3,60 (t, $^3J_{\text{HH}}=4,3$ Hz, 2H, 2); 4,20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4,5$ Hz, 2H, 1).....	148
Abbildung A.3: REM-Aufnahme/EDX-Analyse des Domäentyps 2 von L1 nach 2 h Separationszeit.....	148
Abbildung A.4: AFM-Untersuchung des Domäentyps 2 von L1 nach 2 h Separationszeit.....	149
Abbildung A.5: Belegungsgrade von L1 und L2 nach 5 min Separationszeit.	149
Abbildung A.6: Belegungsgrad des Domäentyps 6.3 von L2 nach 3 h Separationszeit.....	149
Abbildung A.7: REM-Aufnahmen zur Bestimmung des Partikeldurchmessers.....	150
Abbildung A.8: XPS-Spektren von S10 mit a) Si 2p Peak und b) C 1s Peak.....	151
Abbildung A.9: DTG-Kurve von S10.	151
Abbildung A.10: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der Q-Zustände in Abhängigkeit der Stöbersyntheseparameter von Silikapartikeln GEN ¹ (S10) und GEN ² (S08).	152
Abbildung A.11: Gesamtübersicht des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Betain-PDMS Synthese nach 24 Stunden Reaktionszeit. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: -0.04-0.16 (m, 841H, 2); 0.83 (pt, $J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, 1H, 13); 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, 3H, 15); 1.91 (s, 40H, 5); 2.16-2.25 (m, 41H, 10); 2.87 (t, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 30H, 11); 3.17 (s, 78H, 8); 3.43-3.45 (m, 74H, 7+9); 4.58 (t, $^3J_{\text{HH}}=4.4$ Hz, 27H, 6); 4.64-4.67 (m, 6H, 1); 5.64 (s, 13H, 3); 6.09 (s, 14H, 4). Die H-Atome der Positionen 12 und 14 befinden sich in den nicht vollständig identifizierten Multipletts bei 1.17-1.33 ppm und 2.25-2.65 ppm. Lösungsmittel-Peaks: 1.81 ppm $\text{CH}_2\text{-THF}$; 3.40 ppm $\text{CH}_3\text{-MeOH}$; 3.70 ppm $\text{CH}_2'\text{-THF}$	152
Abbildung A.12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS-PEGmMA Copolymersynthese nach 24 Stunden Reaktionszeit. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: -0.11-0.24 (m, 74H, 2); 0.72 (dd, $^3J_{\text{HH}}=15.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}}=8.5$ Hz, 1H, 9); 1.02 (dd, $^3J_{\text{HH}}=14.7$, $^2J_{\text{HH}}=6.2$ Hz, 1H, 8); 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.4$ Hz, 3H, 11); 2.50-2.63 (m, 2H, 10+?); 3.53-3.60 (m, 6H, 6b+7b); 3.60-3.65 (m, 38H, 6a+7a); 4.77 (q, $^3J_{\text{HH}}=5.3$ Hz, 0.07H, 1); 5.53-5.58 (m, 0.12H, 3); 6.08-6.14 (m, 0.12H, 4). Die Peaks bei 1.15 ppm, 1.98 ppm und 4.20 ppm konnten nicht identifiziert werden. Lösungsmittel-Peaks: 1.83 ppm $\text{CH}_2\text{-THF}$; 3.72 ppm $\text{CH}_2'\text{-THF}$	153

Abbildung A.13: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS₄₅₀-PEGmMA Copolymersynthese nach 24 Stunden Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.72 (dd, $^3J_{\text{HH}}=15.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}}=8.5$ Hz, 1H, 4); 4.77 (q, $^3J_{\text{HH}}=5.3$ Hz, 0.07H, 1); 5.53-5.58 (m, 0.12H, 3); 6.08-6.14 (d, 0.12H, 2). 154

Abbildung A.14: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS₁₀₅₀-PEGmMA Copolymersynthese nach 96 Stunden Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.72 (dd, $^3J_{\text{HH}}=15.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}}=8.7$ Hz, 1H, 4); 4.65-4.70 (m, 10H, 1); 5.52-5.59 (m, 27H, 3); 6.08-6.13 (m, 27H, 2). 154

Abbildung A.15: Gesamtspektrum von APEG. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 2.77 (t, $^3J_{\text{HH}}=6.1$ Hz, 1H, 7); 3.39-3.73 (m, 42H, 5+6); 3.93 (d, $^3J_{\text{HH}}=5.6$ Hz, 2H, 4); 5.00-5.14 (m, 1H, 1) 5.14-5.24 (m, 1H, 2); 5.76-5.90 (m, 1H, 3). 155

Abbildung A.16: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS₄₅₀-APEG Copolymersynthese nach drei Stunden Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.01-0.33 (m, 154H, 2); 0.57-0.66 (m, 2H, 9); 3.50 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, 2H, 11); 3.56-3.97 (m, 56H, 7a+7b+8a+8b); 4.75-4.83 (m, 1.24, 1). Die H-Atome der Position 10 befinden sich in dem nicht vollständig identifizierten Multipllett bei 1.58-1.75 ppm. Es wurden keine Signale der H-Atome von Position 3, 4, 5 und 6 detektiert. Dies beweist den vollständigen Umsatz von APEG. Die Peaks bei 1.38 ppm und 2.72 ppm konnten nicht zugeordnet werden. Lösungsmittel-Peaks: 2.44 CH_3 -Toluol; 7.29 CH-Toluol. 155

Abbildung A.17: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS₁₀₅₀-APEG Copolymersynthese nach einer Stunde Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.58-0.65 (m, 2H, 4); 4.77-4.84 (m, 1.25, 1). 156

Abbildung A.18: ^1H -NMR-Endgruppenanalyse zur Berechnung der zahlenmittleren Molmasse von AMPEG. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 3.49-3.74 (m, 26H, 2+3); 5.50-5.95 (m, 1H, 1). Die Zahl der Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten beträgt durchschnittlich $n=25,78/4=6,44$. Zusammen mit 72 g/mol der Endgruppen ergibt sich $M_n(\text{AMPEG}_{350})=6,44 \cdot 44 \text{ g/mol} + 72 \text{ g/mol} = 356 \text{ g/mol}$ 156

Abbildung A.19: TIC der APC-MS-Messung des Blockcopolymerreaktionsgemisches GEN³-Test. 157

Abbildung A.20: APC-MS-Ergebnisse eines GEN³-Test-anaolgen Blockcopolymergemisches mit a) Isotopenmuster des zweiten Abschnitts einfach geladener Spezies und b) zugehörige relative Massengenauigkeiten $\delta m/m$. Die berechneten einfach ionisierten Diblockcopolymere entsprechen einer Siloxanwiederholungseinheit von $n=2$ und Diethylenglykolwiederholungseinheit von $m=17$. Für die einfach geladenen Triblockcopolymere ergibt sich $n=4$ und $m=12$ 157

Abbildung A.21: REM-Aufnahme der Beschichtungsoberfläche von L2_Partikel. 157

Abbildung A.22: DTG-Kurven der hydrosilylierten vSilika-KEP und Partikelreferenz. . 158

Abbildung A.23: DTG-Kurven der hydrosilylierten vSilika-SSP und Partikelreferenzen.	158
Abbildung A.24: DTG-Kurven der dehydrierten Silika-SSP und Partikelreferenz.	159
Abbildung A.25: DTG-Kurven der mittels Hydrolyse und Kondensation modifizierten Silika-SSP und Partikelreferenz.....	159
Abbildung A.26: FT-IR-Spektroskopie zur Untersuchung des Waschvorgang III.....	160
Abbildung A.27: DTG-Kurven der mittels optimierter Dehydrierung modifizierten Silika-SSP und Partikelreferenz.	160
Abbildung A.28: Lasermikroskopische Aufnahmen des Lacksystems L2 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Verbesserung der Reproduzierbarkeit von Domänenstrukturen 2a) und 2b) nach zusätzlicher Vac-Zugabe und 1a) und 1b) ohne zusätzliche VAc-Zugabe.	161
Abbildung A.29: Lasermikroskopische Aufnahmen des Lacksystems L2 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke und a) Temperaturerniedrigung während der Lagerung auf 5 °C und b) unter kontinuierlichem Rühren bis zur Applikation.	161
Abbildung A.30: Lasermikroskopische Aufnahmen des Lacksystems L2 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Belegungsgrad Θ in Abhängigkeit der Dispergierung mittels a) Ultra-Turrax (4 min, Stufe 1), b) 1000 U/min Dissolver (5 min) und c) 1.))) (1 h), 2. 1000 U/min Dissolver (5 min).	161
Abbildung A.31: Lasermikroskopische Aufnahmen des zeitaufgelösten Voranschreitens der Phasenseparation von L2.1-Formulierungen 1a)-1f) ohne Partikelzusatz und 2a-2f) mit P11-Additivierung.	162
Abbildung A.32: Lasermikroskopische Aufnahmen des P10-additivierten Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Belegungsgrad Θ in Abhängigkeit des Partikelfüllgrades mit a) 1,25 m%, b) 2,50 m% und c) 5,00 m%. ...	163
Abbildung A.33: Lasermikroskopische Aufnahmen des nichtpartikelhaltigen Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit in Abhängigkeit der Nassfilmschichtdicke.	163
Abbildung A.34: Lasermikroskopische Aufnahmen des P10-additivierten Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit in Abhängigkeit der Nassfilmschichtdicke.	164
Abbildung A.35: Lasermikroskopische Aufnahmen der in der Auslagerungssaison 2017 exponierten L2.1-Beschichtungen nach 1 h Separationszeit in Abhängigkeit der Nassfilmschichtdicke.	164
Abbildung A.36: Lasermikroskopische Aufnahmen der L2.1-Beschichtungen mit a) C30B-MMT-Additivierung und b) amphiphil modifiziertem MMT P12.	165

Abbildung A.37: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P32 und b) P40 zur Veranschaulichung der Reproduzierbarkeit.....	171
Abbildung A.38: Lasermikroskopische Aufnahmen des Randbereiches von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P10 und b) ohne Partikel.....	171
Abbildung A.39: Lasermikroskopische Aufnahme einer P10-additivierten 2K-Epoxy-Amin-Beschichtung.	171

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Bezeichnung der in Vorarbeiten ^[16] entwickelten Lacksysteme auf Basis verschiedener PDMS-Molmassen und Anbindungsarten.....	10
Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien zur Herstellung des Lackes.....	31
Tabelle 3.2: Verwendete Chemikalien zur Herstellung der Silikapartikel.....	31
Tabelle 3.3: Verwendete Chemikalien zur Herstellung der Blockcopolymere.....	32
Tabelle 3.4: Verwendete KEP, Montmorillonit und Katalysator zur Partikelmodifizierung.	32
Tabelle 3.5: Verwendete Messgeräte, -methoden und -parameter.	33
Tabelle 4.1: Fouling ratings der Beschichtungen mit Domänentyp 1, 2, 3 und 6.3 sowie Negativ- und Positivreferenzen. Einteilung der Fouling ratings entsprechend der Farbmarkierung von grün zu weiß.	58
Tabelle 4.2: Fouling ratings der additvierten L4-Beschichtungen sowie Negativ- und Domänentyp 6.3-Referenz. Einteilung der Fouling ratings entsprechend der Farbmarkierung von grün zu weiß.	61
Tabelle 4.3: Oberflächenenergien und Martenshärten der additvierten L4-Beschichtungen sowie Negativ- und Domänentyp 6.3-Referenz.	61
Tabelle 5.1: Übersicht der Einwaagen und Versuchsführung zur Herstellung von Stöberpartikeln.	65
Tabelle 5.2: Vergleich der DLS- und REM-Messmethodik zur Bestimmung des Partikeldurchmessers.	66
Tabelle 5.3: Übersicht aller Silikapartikeldispersionen.	67
Tabelle 5.4: Beispiel zur Darstellung der Syntheseparameter hergestellter Blockcopolymere. Die wichtigsten Parameter sind blau unterlegt.	78
Tabelle 5.5: TGA-Messwerte der hydrosilyierten vSilika-KEP.....	83
Tabelle 5.6: TGA-Messwerte der hydrosilyierten vSilika-SSP mit (*) m-Verlust-Differenz des Netto-Blockcopolymeranteils.	84
Tabelle 5.7: TGA-Messwerte der dehydrierten Silika-SSP.....	86
Tabelle 5.8: TGA-Messwerte der mittels Hydrolyse und Kondensation modifizierten Silika-SSP.	88
Tabelle 5.9: TGA-Messwerte der mittels optimierter Dehydrierung modifizierten Silika-SSP.....	91

Tabelle 5.10: Beispiel zur Darstellung der Syntheseparameter hergestellter amphiphiler Partikel GEN ⁴ . Die wichtigsten Parameter sind blau unterlegt.	93
Tabelle 5.11: Atomare XPS-Zusammensetzung der amphiphilen Partikel GEN ⁴ P10 ohne O 1s-Fitting, aufgrund unzureichender Informationen der Peakbestandteile.	96
Tabelle 5.12: Fortschritt der Entwicklung amphiphiler Partikel von GEN ¹ zu GEN ⁴ anhand der Änderung des Zetapotentials und der Partikeloberflächenenergie im Vergleich zu den jeweiligen Referenzpartikeln.	98
Tabelle 6.1: Übersicht der 2017 ausgelagerten Beschichtungen.	107
Tabelle 6.2: Syntheseparameter zur Herstellung von P12 mit (*) der aus Kapitel 2.2.4.2 entnommenen Stoffmenge azider funktioneller Gruppen. ^[165] Die wichtigsten Parameter sind blau unterlegt.	109
Tabelle A.1: Messwerte zur Untersuchung der Reaktionskinetik von Stöberpartikeln anhand des Partikelwachstums von Dispersion S08.	144
Tabelle A.2: Messwerte der Massengenauigkeiten des ersten Abschnitts einfach geladener Spezies.	144
Tabelle A.3: Messwerte der Massengenauigkeiten des ersten Abschnitts zweifach geladener Spezies.	145
Tabelle A.4: Messwerte der Massengenauigkeiten des zweiten Abschnitts einfach geladener Spezies.	145
Tabelle A.5: Messwerte zur Überwachung des Waschvorgangs durch Oberflächenspannungsmessung (hängender Tropfen) des 22-fach aufkonzentrierten Zentrifugats.	145
Tabelle A.6: Messwerte der Oberflächenenergien in Relation zum Partikelfüllgrad des P10-additivierten Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke.	145
Tabelle A.7: Messwerte der Oberflächenbelegung des P10-additivierten und nichtpartikelhaltigen Lacksystems L2.1 jeweils nach 1 h Separationszeit in Abhängigkeit der Nassfilmschichtdicke.	146
Tabelle A.8: Messwerte zur Korrelation zwischen Partikeloberflächenenergie und Kategorie der amphiphilen Partikel mit parabolischer Fitfunktion. P30 und P31 wurden vollständig für Vorversuche verbraucht und konnten nicht untersucht werden.	146
Tabelle A.9: Messwerte zur Korrelation zwischen Zetapotential und Kategorie der amphiphilen Partikel mit kubischer Fitfunktion. P30 und P31 wurden vollständig für Vorversuche verbraucht und konnten nicht untersucht werden.	147

Tabelle A.10: Messwerte der Oberflächenenergien in Relation zum Partikelfüllgrad der P2X-additivierten Lacksysteme L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 300 µm Nassfilmschichtdicke.	147
Tabelle A.11: Messwerte der Martenshärten HM von jeweils fünf reproduzierten L2.1-Beschichtungen mit P11-Additivierung und ohne Partikelzusatz.	147
Tabelle A.12: Syntheseparameter zur Herstellung von P11.	163
Tabelle A.13: Fouling ratings der Auslagerung 2017. Einteilung der Fouling ratings entsprechend der Farbmarkierung von grün zu weiß.	165
Tabelle A.14: Syntheseparameter zur Herstellung von P20.	165
Tabelle A.15: Syntheseparameter zur Herstellung von P21.	166
Tabelle A.16: Syntheseparameter zur Herstellung von P22.	166
Tabelle A.17: Syntheseparameter zur Herstellung von P23.	166
Tabelle A.18: Syntheseparameter zur Herstellung von P24.	167
Tabelle A.19: Syntheseparameter zur Herstellung von P25.	167
Tabelle A.20: Syntheseparameter zur Herstellung von P30.	167
Tabelle A.21: Syntheseparameter zur Herstellung von P31.	168
Tabelle A.22: Syntheseparameter zur Herstellung von P32.	168
Tabelle A.23: Syntheseparameter zur Herstellung von P40.	168
Tabelle A.24: Syntheseparameter zur Herstellung von P41.	169
Tabelle A.25: Syntheseparameter zur Herstellung von P50.	169
Tabelle A.26: Syntheseparameter zur Herstellung von P60.	169
Tabelle A.27: Syntheseparameter zur Herstellung von P61.	170
Tabelle A.28: Syntheseparameter zur Herstellung von P62.	170
Tabelle A.29: Syntheseparameter zur Herstellung von P63.	170
Tabelle A.30: Syntheseparameter zur Herstellung von P70.	171

1 *Prolog*

1.1 Einleitung

Im Meereswasser exponierte Substrate werden innerhalb kürzester Zeit von marinen Organismen unter Ausbildung eines dünnen Biofilms besiedelt. Der biologische Bewuchs (Fouling) verstärkt sich in den folgenden Tagen bis Monaten und durchläuft verschiedene Stadien, in denen nachfolgend auch große Makrofouler wie z.B. Seepocken und Schwämme anhaften. Insbesondere in der Schifffahrtstechnik hat das Fouling negative Auswirkungen auf Strömungsdynamik und Treibstoffverbrauch.^{[1],[2]} Um den Bewuchs zu hemmen, wurden schwermetallhaltige Schiffslackierungen auf Zinnbasis eingesetzt. Seit dem 17.09.2008 hat die Internationale Seeschifffahrts-Organisation der Vereinten Nationen den Gebrauch von Tributylzinn als Biozidwirkstoff in Schiffsbeschichtungen verboten.^[2] Weitere Biozide wie Kupfer(I)-oxid werden aufgrund ihrer Toxizität ebenfalls reguliert werden.^[3] Deshalb besteht ein großer Bedarf an neuartigen umweltfreundlichen Alternativen. Sogenannte Fouling-Release-Beschichtungen verfügen über biorepulsive Oberflächen, die von Foulingorganismen gemieden werden.^[4] Der effektivste Foulingschutz wird erhalten, indem ausleachende Komponenten zugesetzt werden.^[5] Diese Beschichtungen sind mechanisch nicht beständig und verlieren durch Reinigungsverfahren einen Teil ihrer Wirkung.^[5] Es soll eine neue mechanisch stabile Fouling-Release-Beschichtung entwickelt werden, die auf dem Fouling-Release Mechanismus beruht und keine ausleachenden Additive besitzt. Als Ausgangspunkt wird ein selbst konzipiertes Lacksystem verwendet, das den eigenen Stand der Technik darstellt.^[6] Der Antifoulingcharakter wird über eine PDMS-Komponente eingeführt, die mittels kovalenter Bindung fest an eine Polyurethanmatrix gebunden wird. Die Formulierung besitzt phasenseparierende Eigenschaften, sodass nach der Applikation Mikrostrukturen auf den Oberflächen gebildet werden. Durch Manipulation der Phasenseparation können die Mikrostrukturen bezüglich ihrer Polarität und Verteilung gesteuert werden, wodurch die Fouling-Release Wirkung optimiert werden kann.

1.2 Zielsetzung

Phasenseparierende Fouling-Release Beschichtungen zeigen großes Potential für industrielle Anwendungen.^[7] Die Kontrolle der Oberflächenstrukturierung stellt eine Herausforderung dar, weil der vorliegende Phasenseparationsmechanismus aufgrund seiner Komplexität nicht ausreichend aufgeklärt ist. Vernetzungsreaktionen stören die ablaufenden Entmischungsvorgänge. Während der Vernetzung verändern sich die Polaritätsverhältnisse kontinuierlich, wodurch die Tendenz zur Phasenseparation stetig variiert. Es entstehen inhomogen verteilte Domänen verschiedener Größen auf der Oberfläche wie schematisch in Abbildung 1.1 zu sehen ist.

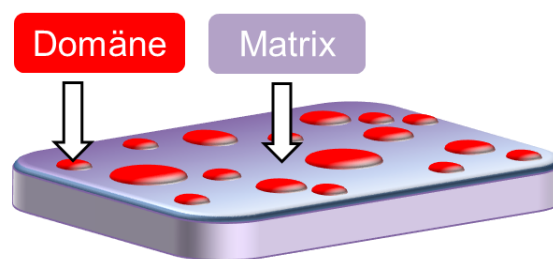


Abbildung 1.1: Schema der domänenbelegten Beschichtungsfläche.

Durch die Einführung eines UV vernetzbaren Lacksystems werden die Prozesse erstmals unabhängig voneinander untersucht. Die unterschiedlichen Stadien der Entmischung werden innerhalb von wenigen Sekunden ohne Vernetzungseinflüsse fixiert. Nachdem ein Überblick über den Separationsprozess erhalten wurde, ist die weitere Manipulation der Phasen im Bulk und auf der Oberfläche möglich.

Hauptziel ist die Entwicklung eines grenzflächenaktiven Lackadditivs, welches zur Kontrolle der Phasentrennung genutzt werden kann. Das Additiv soll den Domänenbelegungsgrad respektive die biorepulsive Wirkung verbessern. Dazu wird die Grenzflächenspannung zwischen Domäne und Matrix gesenkt, damit die Domänen auf der Oberfläche spreiten. Dies führt zu einer Steigerung des Belegungsgrades von 61 % auf 99 %, wodurch ein ganzflächiger Foulingschutz erzeugt wird. Die zugehörigen Musterbeschichtungen sind in Abbildung 1.2 dargestellt.

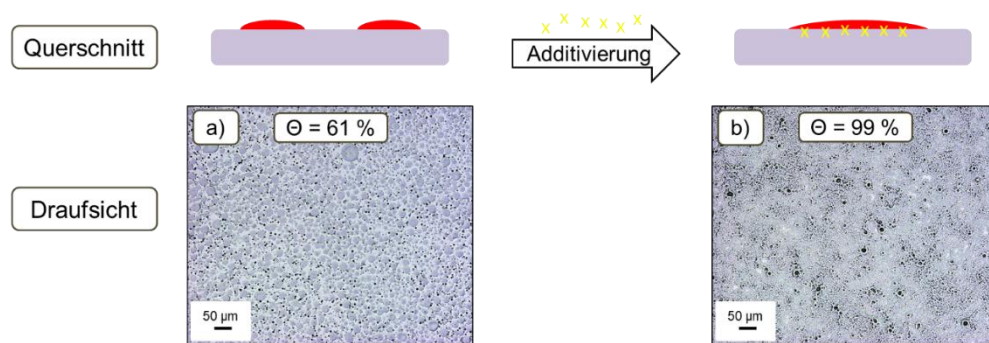


Abbildung 1.2: Lasermikroskopische Aufnahmen der PDMS-Oberflächenbelegung Θ a) ohne Additiv und b) mit Additivierung (gelbes x).

Das Additiv soll zusätzlich aus einer amphiphilen Unterstruktur aufgebaut sein. Es werden stark heterogene Oberflächen mit alternierender Polarität erhalten, die den Antifoulingeffekt zusätzlich verstärken. Als weiteres Konzept wird die innovative Kombination einer umweltfreundlichen und zugleich reinigungsfähigen Lackierung definiert. Dies schließt die Verwendung von Bioziden bei der Additivsynthese aus und setzt härtesteigernde Eigenschaften voraus. Dementsprechend sollte das amphiphile Additiv partikelbasiert sein, damit die durch den Abreinigungsverfahren entstehende Erosion vermindert wird. Zudem ist das Ausleachen größerer Additivpartikel im Vergleich zu freien niedermolekularen Substanzen erschwert. Bei der Wahl von hydrophilen Trägerpartikeln wird eine hydrophob-hydrophile Schalenabfolge benötigt, um amphiphile Core-Multishell Partikel wie in Abbildung 1.3 zu erhalten.

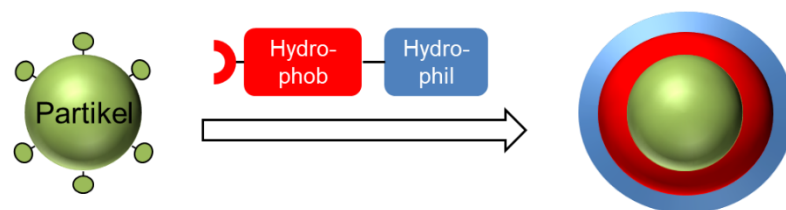


Abbildung 1.3: Konzept zur Herstellung amphiphiler Core-Multishell Partikel mit hydrophob-hydrophiler Schalenabfolge auf hydrophilen Trägerpartikeln.

Die Partikel richten sich an den Domänen in der Bulkphase aus und organisieren sich zu einer Pickering Emulsion. Dies verändert die Phasenseparation, wodurch die gewünschte Spreitung der Oberflächendomänen eingeleitet wird. Sofern verstanden wurde wie die Partikel auf molekularer Ebene modifiziert werden müssen, um den größten Belegungsgrad auf dem Lackfilm zu erzielen, kann dieses Prinzip universell auf andere Beschichtungssysteme übertragen werden. Alternativ wurde in der Dissertation von Herrn Dogan ein PDMS-basierter Epoxid-Amin-Lack entwickelt, in dem ein polymerer Phasenvermittler zur Kontrolle der Oberflächenstruktur eingesetzt wurde.^[8]

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Biofouling auf marinen Oberflächen

Ein Substrat, das in Meereswasser eintaucht, wird von Mikro- und Makroorganismen besiedelt.^[9] Dies geschieht in mehreren Stadien, die teilweise parallel ablaufen.^{[10],[11],[1],[12]} Der gesamte Prozess ist in Abbildung 2.1 schematisch veranschaulicht.

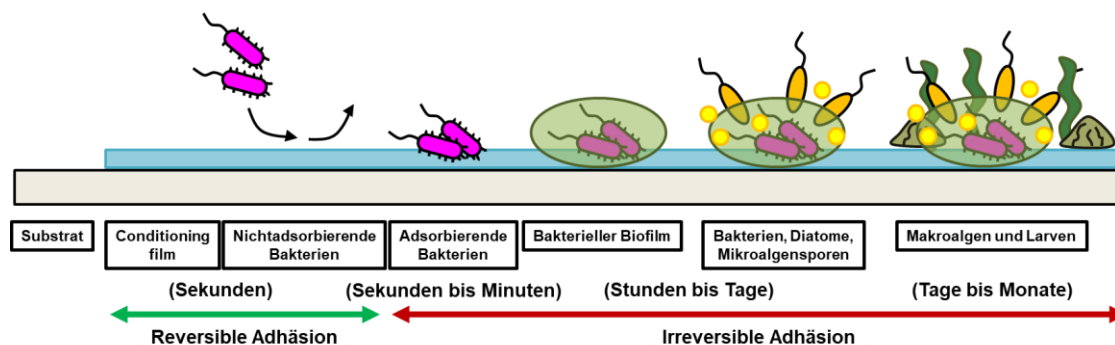


Abbildung 2.1: Stadien der Ausbildung von Biofouling in Anlehnung an ^[1].

Als erstes scheiden sich Makromoleküle wie Proteine, Polysaccharide und Glykoproteine ab.^[13] Diese stellen einen conditioning film dar, auf dem die primäre Kolonisierung stattfindet. Planktonische Bakterien, Protozoen, Viren, Diatomeen und andere Mikroorganismen adsorbieren auf dem conditioning film.^{[10],[1]} Von Bakterien und Algen werden extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) ausgeschieden, die Bioklebstoffe enthalten, sodass insgesamt ein fester Biofilm entsteht.^[14] Dieser wird von Meereswasser und Nährstoffen durchströmt und bietet deshalb den idealen Haftgrund für multizelluläre Spezies wie Sporen und Makroalgen. Die Bildung des Films lässt sich nicht mithilfe von Antifoulingbeschichtungen verhindern. Allerdings kann die weitere Ansiedelung höherer Organismen gehemmt werden. Sobald der Foulingschutz der Lackierung nachlässt, werden im Laufe der sekundären Kolonisierung Mikrofouler in den Biofilm integriert. Abschließend setzt der Prozess der tertiären Kolonisierung (Makrofouling) ein. Zu den Makrofoulern zählen Organismen wie Schwämme, Larven, Nesseltiere, Polychaeta, Mollusken, Seepocken, Moostierchen und Tunikaten. Bisher wurden über 4000 verschiedene Foulingorganismen (Fouler) identifiziert.^{[10],[1]}

Wenn Fouler Schiffsrümpfe bewachsen, wirken sie sich maßgeblich auf Topografie und Strömungsmechanik aus. Im Beispiel von Abbildung 2.2 wurde das Biofouling eines

Substrates mit vorhandenem Antifoulingeffekt über einen Zeitraum von 148 Tagen betrachtet.

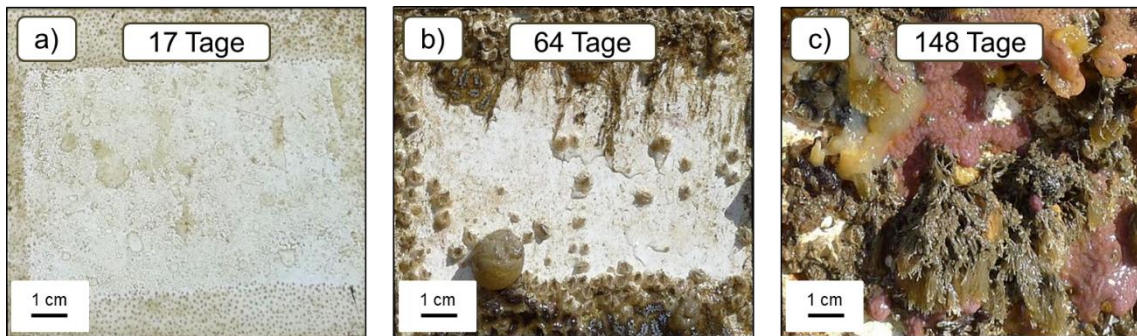


Abbildung 2.2: Auslagerungstestplatten der in Vorarbeiten^[6] selbst entwickelten Antifoulingbeschichtung in Abhängigkeit der Expositionszeit im Meereswasser vor Norderney.

Unter ungünstigen Bedingungen können bis zu 30 cm-dicke Schichten aufwachsen.^[15] Allerdings führt bereits eine Rauigkeitserhöhung von 10 μm zu einem 1 % größeren Strömungswiderstand.^[2] Entsprechend steigt der Treibstoffverbrauch und die Manövrierfähigkeit nimmt ab.^[1] Bei moderatem Fouling sinkt die Geschwindigkeit zusätzlich um 10-18 %.^[2] Außerdem können Arten in andere Gewässer verschleppt werden, was das Ökosystem beeinflussen kann.^[1]

2.1.1 Antifouling-Strategien: Stand der Technik

In Abbildung 2.3 wird eine Übersicht aller relevanten Antifoulingbeschichtungstypen aufgezeigt. Diese können jeweils durch Biozide komplementiert werden.

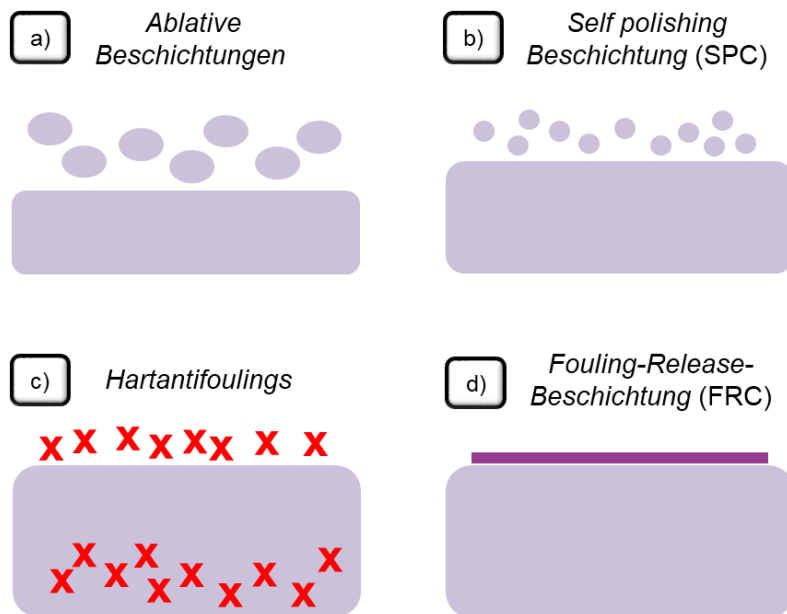


Abbildung 2.3: Die Wirkungsmechanismen der Antifoulingbeschichtungen beruhen auf a) dem groben Abtrag der obersten Schicht, b) der kontrollierten Hydrolyse, c) dem Freisetzen von toxischen Additiven bei Erhalt der Beschichtung oder d) einer antihaftenden Oberfläche.^[5]

Über Jahrzehnte wurde das Biozid Tributylzinn als Antifoulingzusatz in Schiffslackierungen verwendet. Es stand aufgrund seiner umweltgefährdenden Eigenschaften in der Kritik, weshalb Tributylzinn 2008 weltweit von der UN verboten wurde.^[9] Nachfolgend wurde es vorwiegend durch Kupfer(I)-oxid (mit 287 Mio. \$ von 397 Mio. \$ des gesamten Biozid-Marktanteils) substituiert.^[3] Weitere Biozide sind geordnet nach absteigendem Absatz: Zink-Pyrithion, Dichloroctylisothiazolinon, DCMU, Cybutryne, Dithiocarbamate, Dichlofluamid, Organozinnderivate und Triphenylboran-Pyridin.^[3] Auch diese Verbindungen sind oft persistent und als umweltgefährdend eingestuft. Trotzdem werden sie in Antifoulingbeschichtungen eingesetzt, weil deren Haltbarkeit bis zu 60 Monate beträgt. Biozidfreie Lacksysteme können unter bestimmten Bedingungen eine ähnliche Lebensdauer aufweisen. Dabei sind die Wirkungsmechanismen der Beschichtungen zu beachten, wodurch das Anwendungsgebiet von umweltfreundlichen Lacken eingeschränkt ist.^[5] Die vier wichtigsten Beschichtungstypen (siehe Abbildung 2.3), welche ggf. durch Biozide ergänzt werden können, werden im Folgenden vorgestellt.^{[2],[5]}

Ablative Beschichtungen beruhen auf einer löslichen Polymermatrix (z.B. dem Naturharz Kolophonium), die mit einer Rate von 0,2-0,3 μm pro Tag^[16] kontinuierlich zusammen mit dem Fouling ins Meereswasser abgeschieden wird.^[17] Bei Bedarf kann ein Biozid zugesetzt werden, welches in controlled depletion polymers (CDP) kontrolliert über die lösliche Polymermatrix freigesetzt wird. Dieser Beschichtungstyp ist preisgünstig, aber besitzt keinen langfristigen Bewuchsschutz. Ohne Biozid beträgt die Lebensdauer etwa 18 Monate und mit Biozid sind ca. 36 Monate zu erwarten. Eine bessere Antifoulingperformance wird erhalten, indem die Löslichkeitsrate des Polymers verringert wird. Dies wird mithilfe von hydrolysierbaren Polymeren ermöglicht. Durch die Hydrolyse wird die Beschichtung und (falls verwendet) kovalent gebundenes Biozid langsam abgespalten.^{[17],[18]} Es handelt sich um eine *self polishing Beschichtung* (SPC), deren Oberfläche schichtweise während der Fahrt abgetragen wird. Sie besitzt eine Lebensdauer von bis zu 60 Monaten, funktioniert aber nur bei Bewegung des Schiffes. Im Gegensatz zu den beiden genannten Beschichtungstypen bestehen *Hartantifoulings* aus einer unlöslichen Polymermatrix, die mechanisch belastbar ist. Daraus ergibt sich der Vorteil, dass diese Beschichtungen leicht zu reinigen sind ohne dabei beschädigt zu werden.^[19] Hierdurch werden längere Liegeperioden ermöglicht, da entstehender Bewuchs abgereinigt werden kann. Die Antifoulingwirkung basiert auf ausleachenden Bioziden, wobei mit voranschreitender Alterung der Beschichtung keine Biozide nachgeliefert werden können. Der Foulingschutz ist für 24 Monate wirksam. Im Hinblick auf umweltfreundliche Lösungen verfügt der Typ der *Fouling-Release-Beschichtung* (FRC) mit 60-monatiger Haltbarkeit über das größte Potential. 2011 bis 2013 hatten FRCs einen Anteil von 6,3 % aller angebotenen Schiffslackierungen in Deutschland.^{[20]–}^[22] Sie weisen biorepulsive antihafende Eigenschaften auf und können mit biozidfreien ausleachenden Komponenten gefüllt werden, um die Effektivität zu erhöhen. Die Antihafwirkung entspricht dem empirischen Zusammenhang aus Abbildung 2.4.

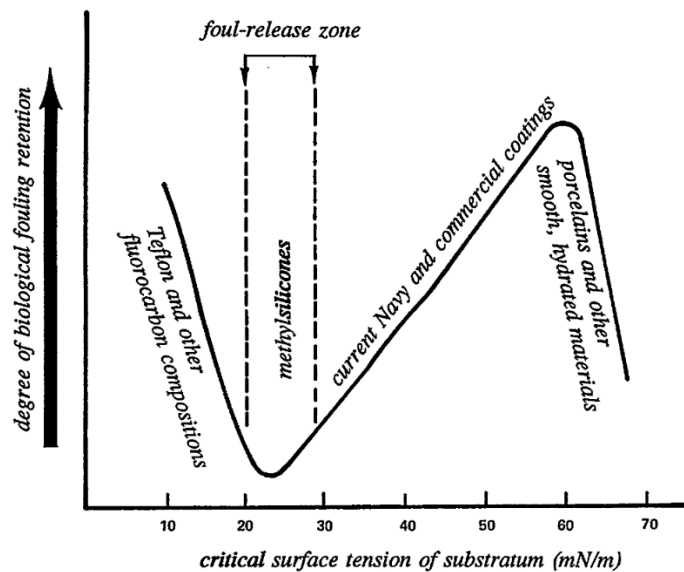


Abbildung 2.4: Baier-Kurve – Empirischer Zusammenhang des Haftvermögen von Foulern auf Substraten mit unterschiedlichen Oberflächenenergien.^[23] Reprinted by permission from Springer Nature Customer Service Centre GmbH.

Nachweislich ist die Haftkraft von Foulern auf einem Untergrund mit 22-24 mN/m stark verringert.^{[23]–[27]} Deshalb eignen sich PDMS und Fluorpolymere als Beschichtungsmaterial.^{[28]–[30]} Nachteilig ist die geringe mechanische Belastbarkeit von PDMS. Mit einem E-Modul von 1-2 MPa^{[31],[32]} ist die Reinigung erschwert und Routen mit Treibeis sollten nicht befahren werden.^{[5],[33]} Fluorpolymere weisen einen E-Modul von 500 MPa^[31] auf, aber zeigen einen schlechteren Foulingschutz.^[34] In beiden Fällen können Organismen und Moleküle der EPS nur begrenzt polare oder kovalente Bindungen zum Substrat aufbauen. Komplementär werden sehr hydrophile Polymere wie Polyethylenglykol eingesetzt, damit die unpolaren Haftmechanismen von Bakterien, Kieselalgen und Seepocken reduziert werden.^{[35],[36]} Aus diesem Grund wurden bereits amphiphile Komponenten mit einer geringen Brutto-Oberflächenenergie hergestellt und verwendet.^[37] Insgesamt kann das Fouling mithilfe der FRCs nicht verhindert werden. Stattdessen müssen die Schiffe eine Mindestgeschwindigkeit von 5-10 Knoten besitzen, um die Organismen abzuschерren.^[5] Bei längerer Standzeit ist ein Reinigungsvorgang notwendig, der zur Erosion des Beschichtungsmaterials führt.^[19] In diesen Aspekten sind FRCs den biozidhaltigen Hartantifoulings unterlegen.

Es werden auch umweltfreundliche physikalische Konzepte als Alternativen erprobt. Beispielsweise können Magnetfelder, UV-Strahlung oder Vibrationen den Bewuchs mindern.^{[38]–[40]} Diese Möglichkeiten haben sich bisher nicht durchgesetzt. Deswegen sollen neuartige biozidfreie Fouling-Release-Beschichtungen entwickelt werden, die reinigungsfähig sind und somit längere Standzeiten ermöglichen.

2.1.2 Eigener Stand der Technik: Fouling-Release-Beschichtungen

In vorherigen Arbeiten wurde eine nicht-leachende mechanisch beständige Fouling-Release-Beschichtung entwickelt.^[6] Das Lacksystem ist UV-härtend und besteht aus einer Polyurethan (PUR)/Acrylatmatrix und einem PUR-PDMS Blockcopolymer. Darin stellt das PDMS-Segment des Copolymers das umweltfreundliche Antifouling-Reagenz dar. Dieses beeinflusst die Beschichtungstopographie, wodurch Strukturen mit großem Antifoulingpotential wie in Abbildung 2.5 dargestellt erhalten werden.

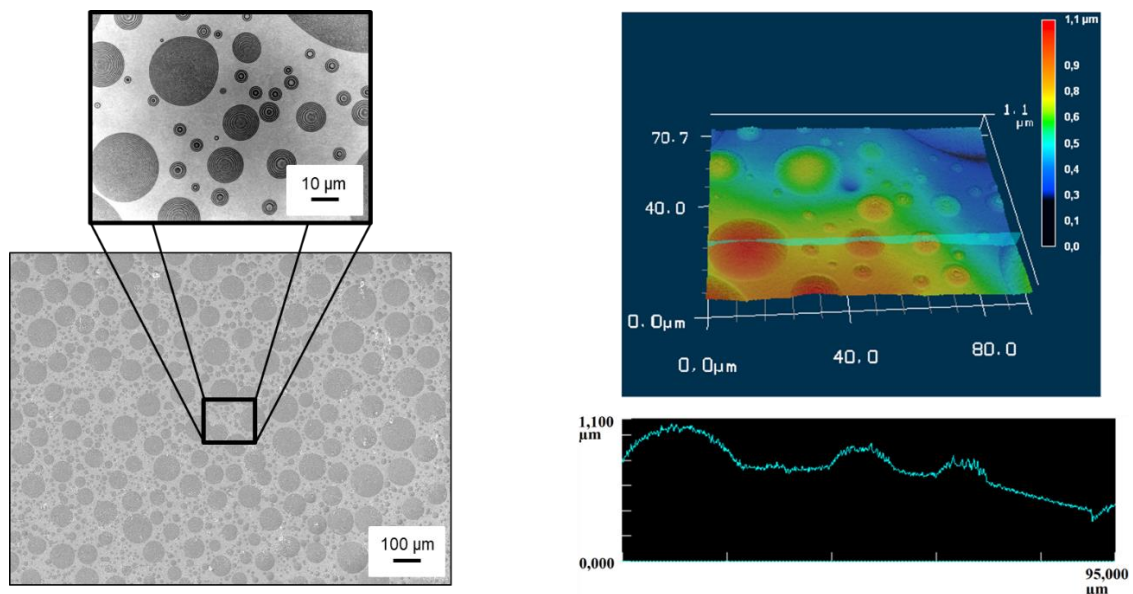


Abbildung 2.5: Lasermikroskopische Charakterisierung der hergestellten Fouling-Release-Beschichtung mit konvexem Domänentyp. Darstellung in der 2D- (links) und 3D-Draufsicht mit Höhenprofil (rechts).

Eine Vorschrift zur Synthese/Formulierung des Lacksystems wird nachfolgend vorgestellt.

Synthesevorschrift:

In 1,39 g (16,15 mmol) Vinylacetat (VAc) werden 0,07 g (0,62 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) unter Stickstoffatmosphäre bei 500 U/min gelöst. Es werden 7,00 g (36,04 mmol) Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (BIMCy) und 1,39 g (5 m%) monocarbinolfunktionalisiertes PDMS (HO-PDMS) zugegeben.

Insgesamt werden vier Lacksysteme (L1, L2, L3 und L4) wie in Tabelle 2.1 hergestellt, die sich in der PDMS Komponente und der kovalenten Bindung an BIMCy unterscheiden.

Tabelle 2.1: Bezeichnung der in Vorarbeiten^[6] entwickelten Lacksysteme auf Basis verschiedener PDMS-Molmassen und Anbindungsarten.

Bezeichnung	PDMS Mw [g/mol]	Anbindungsart
L1	1.000	Anbindung nachgewiesen
L2	10.000	Anbindung nicht nachweisbar
L3	1.000	Nicht angebunden
L4	-	kein PDMS verwendet

Für L1 und L2 wird eine Reaktionszeit von einer Stunde respektive 24 Stunden gewählt. Anschließend wird 1,14 g (10,74 mmol) Diethylenglykol (DEG) zugesetzt und zwei Stunden bei 500 U/min gerührt. Mittels Spritzenpumpe wird 6,41 g (55,21 mmol) 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) über vier Stunden zugetropft. Nach 21 Stunden ist eine Lacklösung entstanden, die sich aufgrund ihrer hohen Viskosität nicht mehr rühren lässt. Es werden 5,35 g (41,11 mmol) 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) sowie 4,18 g (12,35 mmol) Trimethylolpropan Trimethacrylat (TMPTMA) zugesetzt und mit einem Spatel eingerührt. Die Lösung wird 30 min bei 500 U/min homogenisiert, bevor 0,83 g (3,24 mmol) Irgacure 651 zugeführt werden. Für 5 min wird eine Rührgeschwindigkeit von 1000 U/min eingestellt. Der Lack entlüftet für 10 Minuten und wird mit einer Nassfilmdicke von 100 µm auf sechs Stahlbleche aufgerakelt. Die Lackfilme werden zu unterschiedlichen Zeiten (5 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h und 24 h) mithilfe von UV-Licht ausgehärtet.

Insgesamt besteht das Lacksystem zu einem geringen Anteil aus einem vinylierten PDMS-PUR Diblockcopolymer (Antifouling-Reagenz). Der Großteil setzt sich aus einem vinylfunktionellen PUR sowie den Reaktivverdünnern VAc, HEA, HEMA, und TMPTMA (PUR/Acrylatmatrix) zusammen. Die Herstellung des Antifoulingadditivs geschieht in drei konsekutiven Schritten, die in Abbildung 2.6 bis Abbildung 2.8 zu sehen sind.

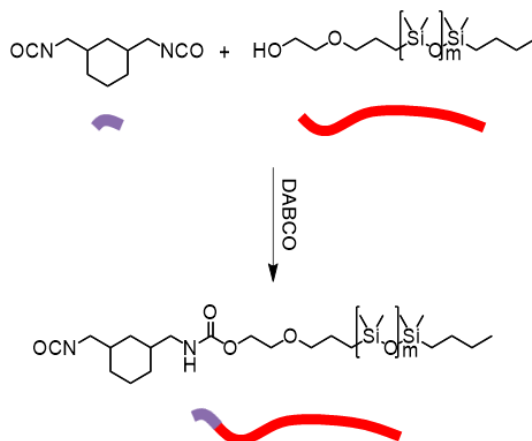


Abbildung 2.6: Reaktionsschritt 1: PDMS-Modifizierung der Diisocyanatkomponente.

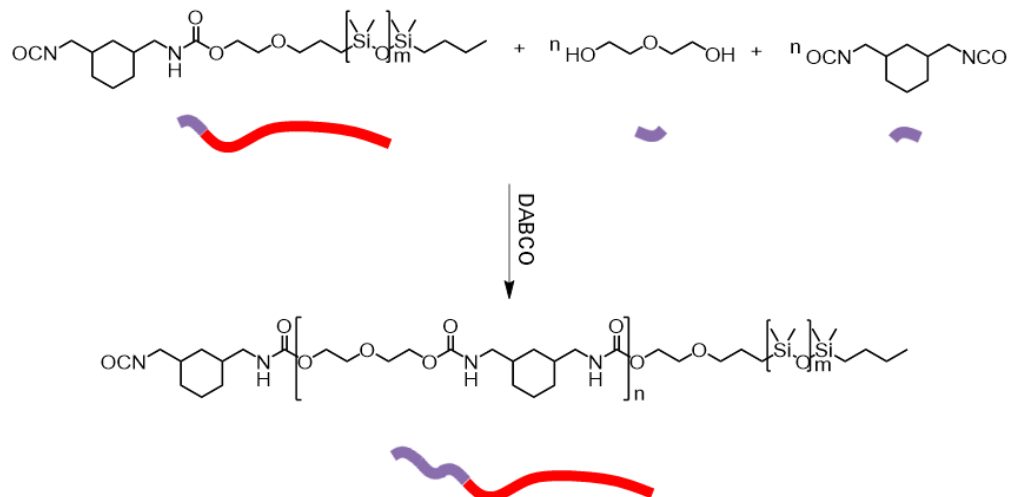


Abbildung 2.7: Reaktionsschritt 2: Polymerisation zum PDMS-PUR Blockcopolymer mit NCO-Funktion.

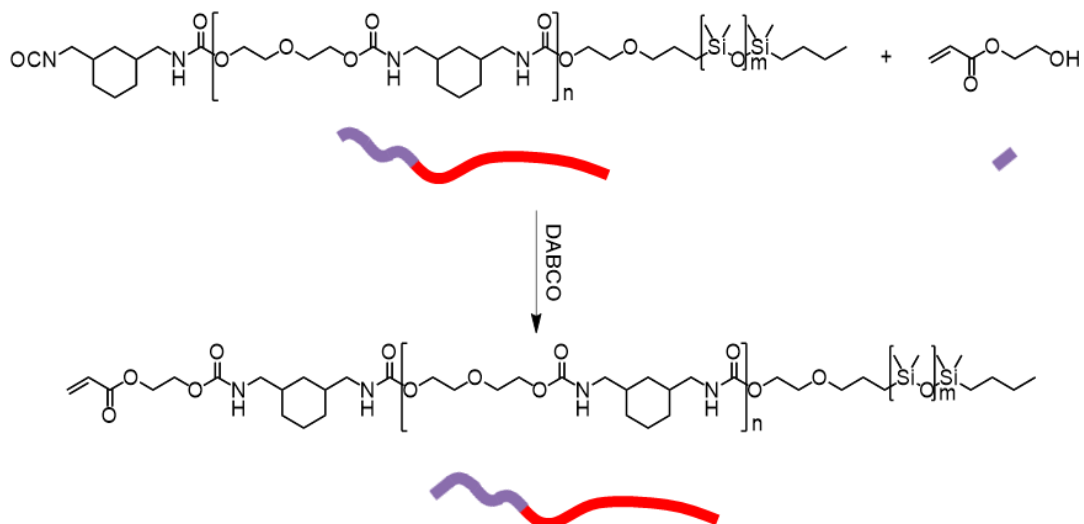


Abbildung 2.8: Reaktionsschritt 3: Herstellung des UV-reaktiven PDMS-PUR Diblockcopolymers durch Vinylierung der restlichen NCO-Gruppen.

Der erste Reaktionsschritt umfasst die Modifizierung von BIMCy mit HO-PDMS und DABCO als Katalysator. Daraufhin wird Diethylenglykol verwendet, um eine PUR-Kette aufzubauen. Abschließend wird das Copolymer mit HEA vinyliert, sodass alle Isocyanat-Gruppen abgesättigt und UV-reaktiv werden. Die Reaktivverdünner HEMA und TMPTMA werden zur Viskositätssenkung bzw. Steigerung der Vernetzungsdichte benötigt. Die UV-Vernetzung wird mithilfe von Irgacure 651 als Photoinitiator gestartet.

Insgesamt stellt der Lack ein Blend aus PUR-PDMS-Diblockcopolymer (Tensid) und einer PUR-Acrylat Matrix (mischbare Homopolymere) dar. Nachdem der Lack auf Stahlblechen appliziert wurde, findet eine Phasenseparation in der Bulkphase statt. Die Diblockcopolymere organisieren sich zu Mizellen, entmischen sich von der Matrix und

bilden die antifoulingaktiven Domänen der Beschichtungsoberfläche aus. Mit bildgebenden Verfahren wurde vorwiegend die Auswirkung der Phasenseparation auf die Beschichtungsoberfläche untersucht. Dort bildet sich je nach Komponentenauswahl und Separationszeit einer von insgesamt sechs Domärentypen aus. Dies ist in Abbildung 2.9 aufgezeigt.

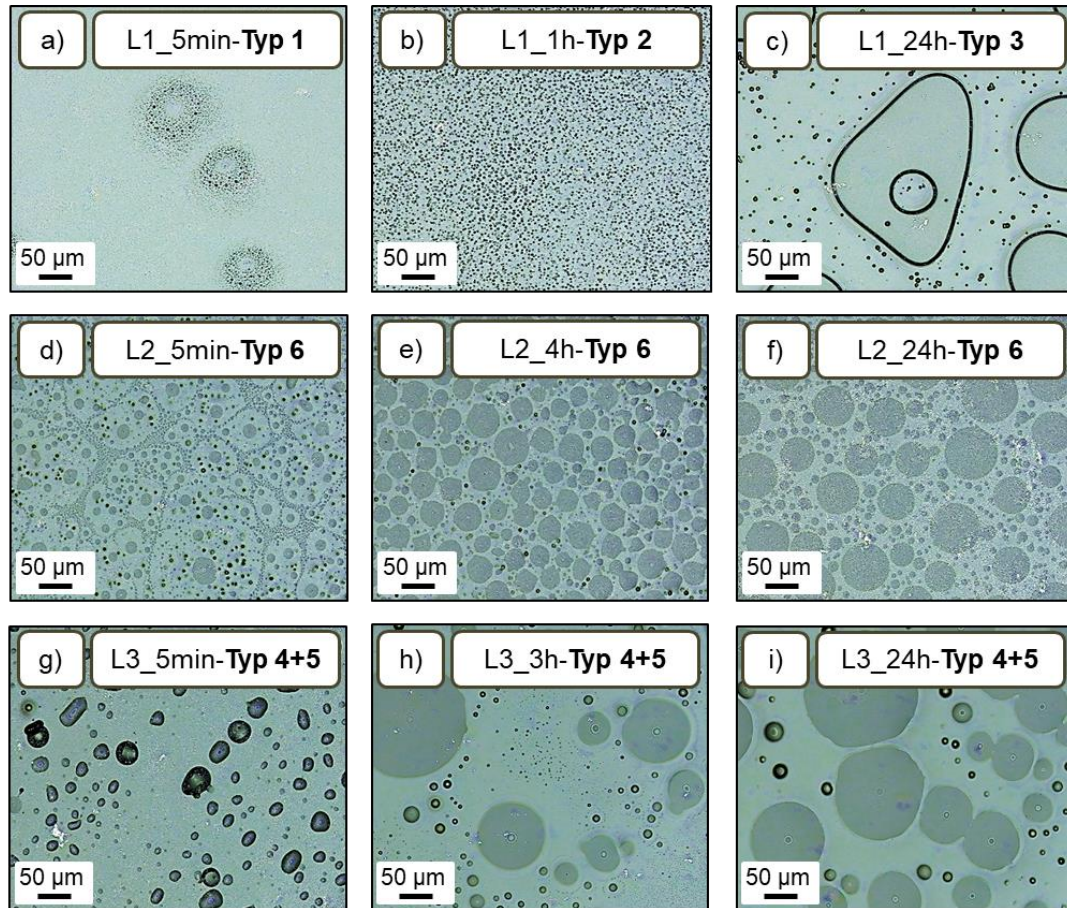


Abbildung 2.9: Lasermikroskopische Aufnahmen der in Vorarbeiten hergestellten Domänenstrukturen mit Angabe des Lacksystems, der Phasenseparationszeit und des Domärentyps.

Der Domärentyp 1 besteht aus Kratern, die im Laufe der Separation größer werden und in die Typen 2 und 3 übergehen. Diese letztgenannten Typen weisen zusätzlich in den Kratern liegende Erhebungen auf. Derartige Oberflächen mit rein konkaven Strukturen werden nur für kleine Molmassen des PDMS-Segmentes von $M_w=1000$ g/mol wie in L1 gefunden. Wenn das Lacksystem L3 verwendet wird, ist die PDMS-Komponente nicht kovalent an den PUR-Block angebunden und es ist der Domärentyp 4 zu beobachten. In diesem Fall liegen parallel konkave und konvexe Strukturen vor. Bei voranschreitender Phasenseparation verringern sich die konkaven Bereiche zugunsten der konvexen Strukturen (Typ 5). Im Lacksystem L2 mit HO-PDMS von $M_w=10.000$ g/mol

konnte die kovalente Bindung nicht nachgewiesen werden. Es ist eine Kombination aus Typ 2 und 5 aufgetreten, der als Domänentyp 6 bezeichnet wurde. Das größte Antifoulingpotential liegt bei den Lacksystemen L1 (Typ 2) und L2 (Typ 6) vor, da hier die Oberfläche überwiegend mit Domänen belegt wurde.

Zur Deutung der Domänenbildung wurden mehrere Theorien postuliert. Es wird angenommen, dass PDMS bzw. PUR-PDMS Domänen auch in der Bulkphase vorliegen. Mit zunehmender Zeit migrieren die PDMS-Segmente an die Oberfläche, wo sie sich in Domänen aufkonzentrieren. In diesen Bereichen herrschen große Oberflächenspannungsunterschiede, sodass Marangoniströmungen induziert werden. Es wird die Grenzfläche Matrix/Luft durch PDMS/Luft ersetzt, damit die Grenzflächenenergie gesenkt werden kann.^[6] Eine genauere Betrachtung der Separationsvorgänge ist entscheidend, um die Domänen zu kontrollieren und den Antifoulingeffekt zu verbessern.

2.2 Mischungs- und Separationsmechanismen von Flüssigkeiten

Die Gibbssche Mischungsenergie ΔG^M gibt an, ob ein Mischungsvorgang unter konstanten Druck- und Temperaturverhältnissen spontan abläuft. Dies ist abhängig von der Mischungsenthalpie ΔH^M , der Temperatur T und der Mischungsentropie ΔS^M .^[41]

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$$

Es folgt eine Phasenseparation, wenn ΔG^M positiv ist und der Entropiegewinn durch den Mischungsvorgang nicht ausreichend wäre, um den Verlust an attraktiven Wechselwirkungen zu kompensieren. Jedes Flüssigkeitsgemisch kann durch Änderung von ΔH^M (über die Komponentenzusammensetzung) oder ΔS^M (über die Temperatur) in ein einphasiges System überführt werden. Außerdem können grenzflächenaktive Stoffe die vorliegenden Wechselwirkungen beeinflussen und eine Stabilisierung von separierenden Flüssigkeiten bewirken.^[42] Für die vorliegende Arbeit sind die Mechanismen der Makrophasenseparation und Mizellbildung sowie der Stabilisierung von (Pickering) Emulsionen entscheidend.

2.2.1 Makrophasenseparation

Die Separation eines Polymerblends wird in der Literatur als Makrophasenseparation bezeichnet.^{[43],[44]} Diese führt zu spezifischen Entmischungspänomenen wie aus Abbildung 2.10 ersichtlich.

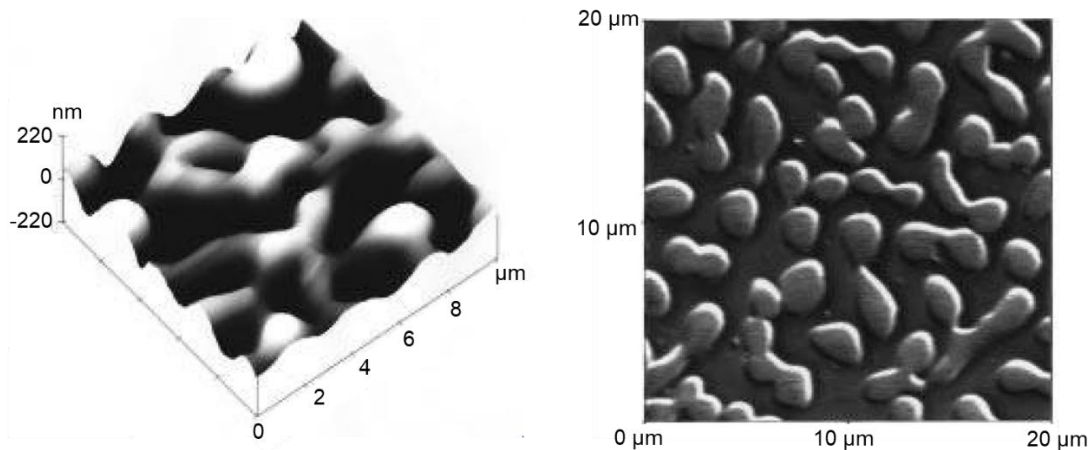


Abbildung 2.10: Rasterkraftmikroskopisches 3D- (links) und 2D-Profil (rechts) eines Polystyrol/Polyvinylmethylether Blends. Adapted with permission from A. Karim, T. M. Slaweki, S. K. Kumar, et al., *Macromolecules*, Copyright 1998, American Chemical Society.^[45]

Im Unterschied zu niedermolekularen regulären Lösungen, besitzen Blends laut der Flory-Huggins-Theorie eine geringere Entropie. Die Anordnungsmöglichkeiten der monomeren Bestandteile sind innerhalb einer Polymerkette eingeschränkt.^[46] Zudem wird der Flory-Huggins-Parameter zur Berücksichtigung der intermolekularen Wechselwirkungen χ eingeführt.^[47] Die Zusammensetzung eines Blends bestehend aus Polymer A und B definiert sich durch die molaren Volumina V_A und V_B sowie dem Volumenanteil ϕ der Komponente A vom Gesamtvolumen. Mit der allgemeinen Gaskonstante R ergibt sich ΔG^M .^[48]

$$\Delta G^M = RT \left(\frac{\phi}{V_A} \ln \phi + \frac{(1-\phi)}{V_B} \ln(1-\phi) + \phi(1-\phi)\chi \right)$$

Aus diesem Zusammenhang kann ein Phasendiagramm wie in Abbildung 2.11 erstellt werden, das angibt unter welchen Bedingungen eine stabile, metastabile oder instabile Mischung erhalten wird.

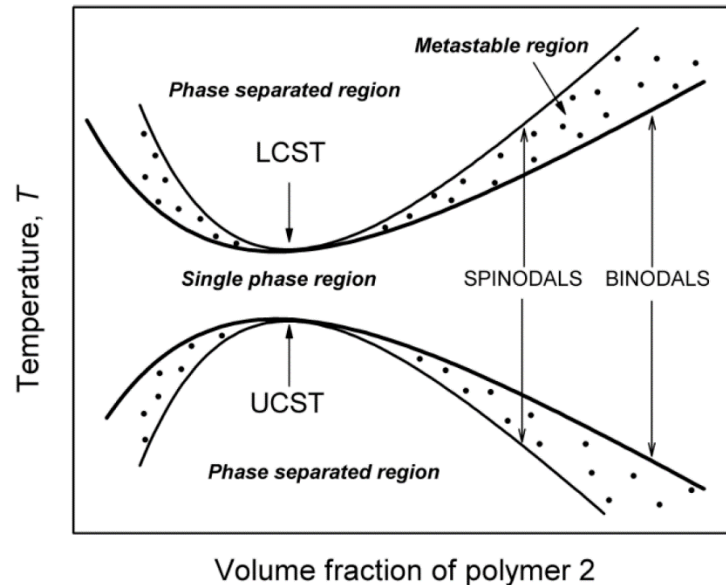


Abbildung 2.11: Phasendiagramm eines Polymerblends mit Entmischung bei Unterschreiten der upper critical solution temperature (UCST) bzw. Überschreiten der lower critical solution temperature (LCST).^[49]

Die binodale respektive spinodale Phasengrenzlinie markiert den Übergang aus einem Einphasengemisch in den metastabilen bzw. instabilen Zustand. Metastabile Mischungen zerfallen über den Mechanismus der heterogenen und/oder homogenen Nukleation.^[50] Hierfür wird eine Aktivierungsenergie zur Bildung eines Keims mit kritischer Größe benötigt.^[51] Gegensätzlich bilden instabile Mischungen spontan innerhalb weniger Millisekunden perkolierte Strukturen aufgrund von Konzentrationsfluktuationen aus.^{[42],[52],[53]} Beide Vorgänge stellen das erste Stadium der Phasenseparation dar, das auf diffusiven Prozessen beruht.^{[54]–[56]} Anschließend liegen scharfe Phasengrenzen und starke Konzentrationsunterschiede vor. Weil die Flüssigkeiten verschiedene Oberflächenspannungen besitzen, treten Kapillarkräfte auf.^[42] Diese bewirken eine hydrodynamische Konvektion im zweiten Stadium der Phasenseparation.^{[57]–[59]} Dabei schnüren sich Tropfen aus den perkolierten/bikontinuierlichen Phasen des spinodalen Zerfalls ab.^{[57],[59],[60]} Das Wachstum dieser Tropfen verläuft über die gleichen Mechanismen wie die Vergrößerung der Keime des Nukleationsvorgangs.^[61] Beide Tropfenarten wachsen aufgrund der Vereinigung zweier Tropfen durch Koaleszenz oder Ostwaldreifung.^{[58],[62]} In letzterem Fall lösen sich kleinere Tropfen wieder in der kontinuierlichen Phase, weil die Löslichkeit bei geringer Tropfengröße erhöht ist. Dadurch wird die Wachstumsrate der vorhandenen größeren Tropfen gesteigert.^[63] Im sogenannten späten Stadium der Vergrößerung überwiegen Auftriebskräfte über die konvektiven Kapillarkräfte. Dieses Verhalten wird

beobachtet, wenn ein spezifischer Tropfenradius überschritten wird. Große Dichteunterschiede der Flüssigkeiten und eine kleine Oberflächenspannung begünstigen die Sedimentation.^[59]

Unter realen Bedingungen findet die Entmischung der Phasen und deren Wachstum parallel statt. Ebenfalls überlagern sich die diffusiven und konvektiven Vorgänge. Beispielweise basiert die Ostwaldreifung auf der Diffusion gelöster Teilchen an die Tropfenoberfläche. Der Prozess wird aber zunehmend über Konvektion bestimmt, wenn sich die Teilchen durch vorliegende Strömungen von den Tropfen entfernen.^{[64]–[67]} Alle Mechanismen der Phasenseparation sind in Abbildung 2.12 zusammengefasst.

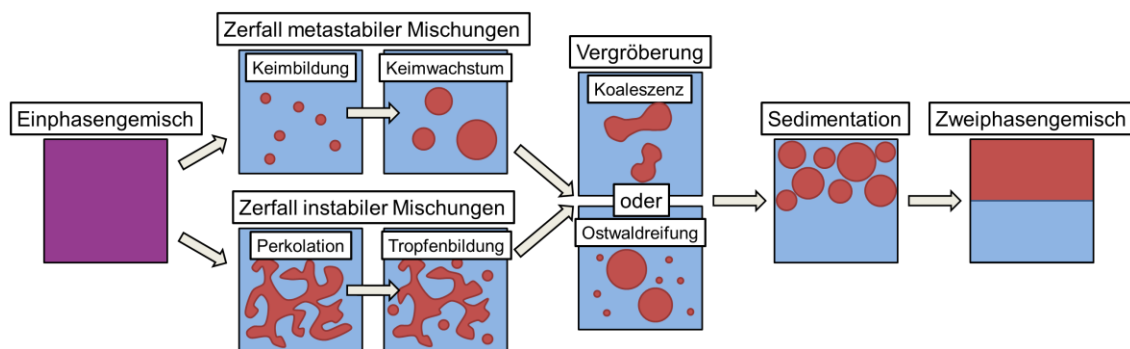


Abbildung 2.12: Übersicht der Phasenseparationsmechanismen zweier entmischender Flüssigkeiten.

Wenn eine der beiden separierenden Flüssigkeiten durch ein Tensid ersetzt wird, ist die Bildung von definierten geordneten Phasen möglich.

2.2.2 Phasenseparation von nichtionischen Tensiden

Das Mischungsverhalten von nichtionischen Tensiden mit einer Flüssigkeit wird beispielhaft anhand von Wasser als Lösungsmittel diskutiert. Unterhalb der Krafft-Temperatur überwiegen die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Tensiden, weshalb sich diese im Wasser zu Kristallstrukturen organisieren.^{[68],[69]} Bei Überschreiten der Krafft-Temperatur wird der Entropieterm des Systems stärker gewichtet und die Kristalle zerfallen. Allerdings bleibt eine Nahordnung der Tenside erhalten. Sie ordnen sich aufgrund des hydrophoben Effekts je nach Konzentration in Mizellen oder lyotropen Flüssigkristallen an.^{[70]–[73]} Der Effekt basiert auf der Entropieabnahme der Wassermoleküle, deren Freiheitsgrade durch die Anwesenheit von hydrophoben Tensidsegmenten verringert werden.^[74] Dieses Phänomen tritt sowohl in protischen als auch in aprotischen polaren Lösungsmitteln auf.^[75] Um den Entropieverlust zu minimieren, lagern sich die hydrophoben Tensidsegmente

zusammen. Es resultieren Mizellen (M) mit einer hydrophilen Außenschicht und einem hydrophoben Inneren. Sie besitzen typischerweise eine Größe von 10-100 nm, können aber im Fall von nichtionischen Tensiden aus bis zu 10.500 Molekülen bestehen.^{[68],[76]–[80]} In Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der Tensidgruppen sind weitere geordnete Strukturen (Flüssigkristalle) möglich. Der sterische Anspruch wird über den Packungsparameter P definiert. Dieser ist gegeben durch das Volumen V_S des hydrophoben Schwanzes, die optimale Fläche A_K der Kopfgruppe sowie die kritische Gesamtkettenlänge l_c .^[81]

$$P = \frac{V_S}{A_K \cdot l_c}$$

Falls die Kopfgruppe verhältnismäßig groß ist und der Packungsparameter etwa 1/3 beträgt, werden Mizellen erhalten. Mit höherem Packungsparameter und Überschreiten der kritischen Mizellkonzentration (CMC) werden nachfolgend kubische (K) Pm3m, hexagonale (H), kubische (K_1) Ia3d, lamellare (L), kubische (K_1') Im3m, inverse hexagonale (H'), inverse kubische (K') Pm3m Strukturen oder inverse Mizellen (M') gebildet. Letztere sind vorhanden, wenn mit $P=3$ die Tenside einen größtenteils hydrophoben Charakter aufweisen und der hydrophile Kopf nach Innen zeigt.^{[81],[82]} Das zugehörige Phasendiagramm einer idealisierten Tensidmischung ist in Abbildung 2.13 zu sehen. In der Realität werden nicht zwangsläufig alle Flüssigkristallphasen durchlaufen.^[72] Außerdem zerfällt das Einphasengemisch zusammen mit den nahgeordneten Strukturen bei Erreichen der sogenannten Cloud-Temperatur in eine tensidreiche und eine tensidarme Phase.^{[72],[82]}

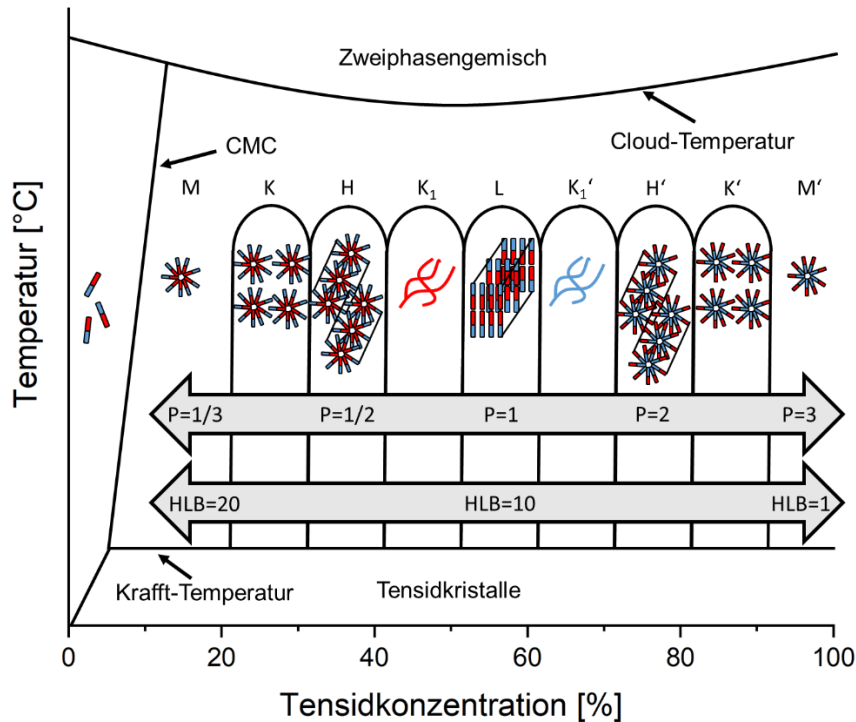


Abbildung 2.13: Phasendiagramm einer idealisierten Tensidmischung in Anlehnung an^{[72],[82]}.

In Abbildung 2.13 wurde zusätzlich der von Griffin eingeführte HLB-Wert (hydrophilic-hydrophobic-balance) angegeben. Dieser korreliert mit dem Packungsparameter ist aber über die Molmassen M_T des Tensids und M_S des Tensidschwanzes leichter experimentell zugänglich.^[83]

$$HLB = 20 \cdot \left(1 - \frac{M_S}{M_T}\right)$$

Der HLB-Wert ist geeignet, um die Selbstorganisation von Tensiden in einem tertiären Gemisch mit zwei weiteren Flüssigkeiten zu beschreiben. In diesem Fall bilden sich Emulsionen.

2.2.3 Emulsionen

Durch die Dispergierung von Flüssigkeit B in der nicht mischbaren kontinuierlichen flüssigen Phase A wird eine Emulsion erhalten. Als dritte stabilisierende Komponente werden Tenside oder Partikel benötigt.^{[84]–[89]} Da die Wechselwirkung zwischen A und B relativ schwach ausgeprägt ist, sind A-B-Grenzflächen energetisch unvorteilhaft. Aufgrund ihrer Bipolarität bilden Tenside sowohl zu A als auch zu B attraktive Wechselwirkungen aus. Dies hemmt den Vorgang der Vergrößerung durch Koaleszenz und Ostwaldreifung.^{[42],[90]} Je größer das Verhältnis zwischen Tensid und Grenzfläche

ist, desto besser wird Letztere stabilisiert. Tendenziell sind somit kleinere Emulsionstropfen langzeitbeständiger. In der Literatur existieren verschiedene Definitionen bezüglich der Tropfengröße. Typischerweise sind Tropfendurchmesser zwischen 5-50 nm Mikroemulsionen zuzuordnen. Obwohl alle Emulsionen kinetisch stabilisiert vorliegen, werden Mikroemulsionen definitionsgemäß als thermodynamisch stabil bezeichnet.^{[85],[87],[91]} Zu den weiteren Klassifizierungen zählen Nanoemulsionen mit einer Tropfengröße von 20-100 nm und Makroemulsionen mit 100-5000 nm großen Tropfen.^[87] Abhängig von den vorliegenden Grenzflächenverhältnissen zerfallen Emulsionen innerhalb von Sekunden bis hin zu Jahren.^{[85],[86]}

Damit eine Stabilisierung von Emulsionstropfen mithilfe von Tensiden erfolgen kann, muss sichergestellt werden, dass sich diese an der Phasengrenze befinden. Dazu sollten sie nur bedingt in A und B löslich sein.^[92] Außerdem findet die Adsorption vermehrt statt, wenn dadurch Energie gewonnen wird, indem die Grenzflächenspannung reduziert wird.^{[93],[94]} Wenn γ_{AB} durch den Zusatz von Tensiden zu stark gesenkt wird, werden bei Verformung der Tropfen kontinuierlich Tenside an die Grenzfläche nachgeliefert. Dadurch verlieren die Tropfen ihre Elastizität, sie können beliebig deformiert werden und koaleszieren ungehindert.^[91] Je kleiner die Grenzflächenspannung nach der Tensidzugabe ist, desto eher werden neue A-B-Grenzflächen ΔA_{AB} geschaffen. Als Folge tritt eine Homogenisierung der Flüssigkeiten ein. Mit Abnahme der Tropfenanzahl verringern sich aber auch die Anordnungsmöglichkeiten, sodass die Konfigurationsentropie ΔS_{Konfig} gesenkt wird. Bei gegebener Temperatur T ist die Gibbsenergie ΔG_H der Homogenisierung definiert durch:^[91]

$$\Delta G_H = \gamma_{AB} \cdot \Delta A_{AB} - T \cdot \Delta S_{Konfig}$$

Insgesamt muss immer zwischen der Homogenisierung des Gemisches durch Stabilisierung der Phasengrenzfläche und der Stabilisierung von Tropfen unterschieden werden.^[93] Die stabilsten Emulsionstropfen entstehen, wenn die Grenzflächenenergie nur mäßig durch die Tenside gesenkt wird. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 2.14 mithilfe der hydrophilic lipophilic deviation (HLD) veranschaulicht.^[95] Die HLD ist eine Erweiterung des HLB Konzepts und berücksichtigt alle Parameter, die zu einem Phasentransfer des Tensids zwischen Öl und Wasser führen. Dazu zählen die Temperatur, der Typ der hydrophilen Kopfgruppe, die Molmasse des hydrophoben Schwanzes und der Typ/die Konzentration vorhandener Elektrolyte sowie Co-Tenside. Ein Wert von 0 entspricht einer Formulierung mit minimaler Grenzflächenspannung. Es würde sich ein mit Tensiden an den Grenzflächen stabilisiertes bikontinuierliches

Zweiphasengemisch einstellen.^[96] Bei $HLD < 0$ sind die Tenside tendenziell hydrophil und halten sich in der wässrigen Phase auf. Analog liegen Tenside mit $HLD > 0$ in der Ölphase vor.^{[97],[98]}

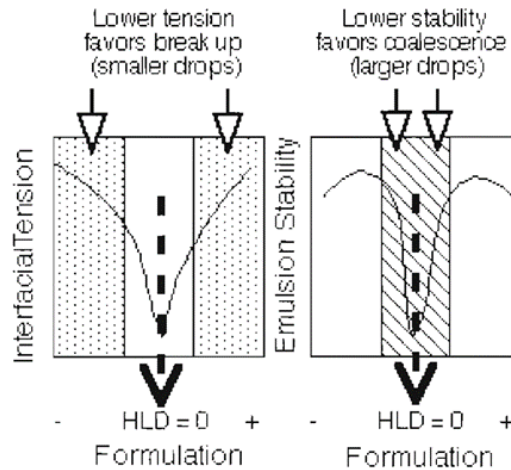


Abbildung 2.14: Gegenüberstellung der Grenzflächenspannung und Emulsionstropfenstabilität in Abhängigkeit der HLD.^[95]

Als erster Anhaltspunkt zur Bewertung der Tropfenstabilität gilt die Bancroft-Regel: Tenside mit einem überwiegend hydrophilen Charakter ($HLB=8-18$) sind geeignet um Öl-in-Wasser (o/w) Emulsionen zu stabilisieren und hydrophobe Tenside ($HLB=3-6$) dienen zur Stabilisierung von Wasser-in-Öl (w/o) Emulsionen.^{[99],[100]} Der Grund für dieses Verhalten ist bisher nicht vollständig aufgeklärt. Eine mögliche Theorie basiert auf dem Marangoni-Gibbs Effekt.^[101] Als Beispiel wird eine o/w-Emulsion mit einem hydrophilen Tensid betrachtet. Es wird vermutet, dass der Film zwischen zwei annähernden Öltropfen einen Tensidunterschuss aufweist. Deswegen strömt Wasser mit den gelösten hydrophilen Tensiden in den tensidverarmten Film. Als Resultat werden die Öltropfen voneinander weggetrieben. Falls hydrophobe Tenside verwendet worden wären, wäre Öl zusammen mit den enthaltenen hydrophoben Tensiden zum Zwischenfilm transportiert worden und die Öltropfen wären koalesziert.^[91] Durch die Kombination von Tensiden mit unterschiedlicher Polarität können auch multiple Emulsionen erhalten werden. Eine o/w/o Emulsion wird erzeugt, indem zuerst Öl in Wasser mit einem hydrophilen Tensid dispergiert wird und die Tropfen anschließend mit einem hydrophoben Tensid gegenüber der kontinuierlichen Ölphase stabilisiert werden.^[102]

Alle Stabilisierungsmechanismen zur tensidbasierten Hemmung der Tropfenkoaleszenz werden an dieser Stelle aufgelistet:^[103] Bei der elektrostatischen Stabilisierung adsorbieren ionische Tenside auf der Tropfenoberfläche, die repulsive Coulombkräfte

hervorrufen.^[104] Eine sterische Stabilisierung tritt auf, wenn sich durch die Annäherung zweier Tropfen der Raumanpruch von adsorbierten Tensiden überlagert. Dies würde die Entropie der Tenside senken.^[105] Ebenfalls können durch die Tenside Oberflächenspannungsgradienten entstehen, die die Koaleszenz verhindern. Der zugehörige Marangoni-Gibbs Effekt wurde bereits genauer erklärt. Ein weiterer Stabilisierungsmechanismus verläuft über gelartige Dünnschichten, die die Emulsionstropfen umhüllen und schützen.^[91] Als Spezialfall können Emulsionen auch durch die Substitution von Tensiden mit grenzflächenaffinen Partikeln hergestellt werden.^[89]

2.2.4 Pickering Emulsionen

Mithilfe von Pickering Emulsionen ist es möglich sehr heterogene Oberflächen wie in Abbildung 2.15 zu erzeugen.^{[106],[107]}

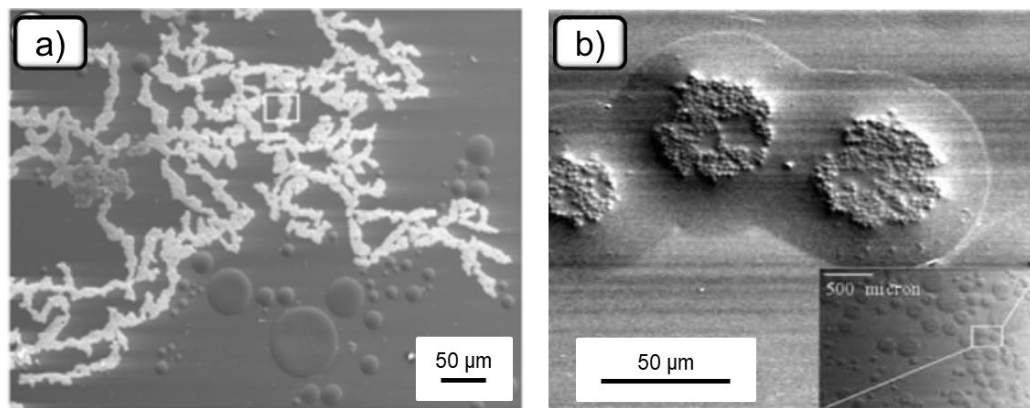


Abbildung 2.15: Phasenseparierte Pickering Emulsionen bestehend aus Trimethylolpropantrimethacrylat-Domänen und a) Polyisobutylen-modifizierten Silikapartikeln bzw. b) paramagnetischen Polystyrolpartikeln. Reprinted (adapted) with permission from H. Xu, W. A. Goedel, *Langmuir* 2003, 19, 4950. Copyright (2003) American Chemical Society.^{[106],[107]} Reprinted from P. Tierno, W. A. Goedel, *The Journal of Chemical Physics* 2005, 122, 94712, with the permission of AIP Publishing.^{[106],[107]}

Dieser Strukturierungseffekt soll in dem Lacksystem der Schiffsbeschichtung genutzt werden, um heterogene Oberflächen mit einer großen Domänenbelegung zu generieren. Das Prinzip einer Pickering Emulsion basiert auf der in Abbildung 2.16 dargestellten Selbstorganisation von grenzflächenaktiven Partikeln an Emulsionstropfen.

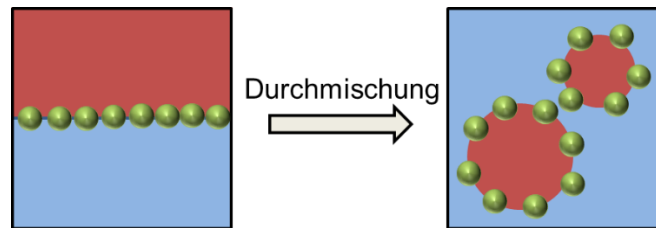


Abbildung 2.16: Schema der Organisation von grenzflächenaktiven Partikeln zur Herstellung von Pickering Emulsionen nach Energieeintrag.

Dazu ist entscheidend, dass die Partikel sowohl von dem Emulsionstropfen als auch von der kontinuierlichen Matrix benetzt werden. Entweder die Oberflächenenergie der Partikel ist einheitlich und liegt zwischen den Oberflächenspannungen der unmischbaren Flüssigkeiten oder die Partikel haben einen amphiphilen Charakter.^[89] In letzterem Fall existieren zwei Partikelseiten mit unterschiedlicher Polarität und es handelt sich um Janus-Partikel.^[108]

Einen Spezialfall stellen Partikel dar, deren Oberfläche wie in dieser Arbeit gleichmäßig mit amphiphilen Blockcopolymeren modifiziert wurde. Dabei alterniert die Partikelschichtenabfolge bezüglich ihrer Polarität. Dies führt zu einer maximalen Heterogenität, was den Foulingschutz im Vergleich zu Janus-Partikeln erhöht. Insofern sind die Partikel als mechanisch stabiles Trägermaterial für die antifoulingaktiven Blockcopolymere zu verstehen. Durch die Fixierung der Blockcopolymere an den Trägerpartikeln würde auch das Ausleachen der niedermolekularen Amphiphile erschwert werden.

Nachdem die Trägerpartikel mit einem Film aus amphiphilen Blockcopolymeren modifiziert wurden, liegt eine Grenzflächenaktivität vor, sodass Emulsionstropfen stabilisiert werden können. Da laut Kapitel 2.2.1 verschiedene Separationsmechanismen auftreten, ist es wichtig die Emulsionsstabilität gegenüber einer spezifischen Art der Entmischung zu definieren.^[89] Beispielsweise wird die Ostwaldreifung bei einer Pickering Emulsion gehemmt.^[109] Trotzdem könnte die Emulsion bei ausreichender Tropfengröße aufgrund von Sedimentation zerfallen. Im Folgenden wird die Koaleszenz zweier Pickering Emulsionstropfen genauer untersucht. Für die Stabilisierung ist die Gleichgewichtsposition der Partikel in der Emulsion entscheidend. Als Modellsystem wird eine o/w-Emulsion mit sphärischen Partikeln betrachtet. Polare respektive unpolare Partikel konzentrieren sich in der wässrigen Phase bzw. im Öl auf. Grenzflächenaktive Partikel haften auf der Tropfenoberfläche und die Oberflächenenergie diktiert, ob sich das Partikelvolumen größtenteils im Tropfen oder in der kontinuierlichen Phase befindet. Die Position wird eindeutig durch den Dreiphasenkontaktwinkel Θ wie in Abbildung 2.17

beschrieben. Dieser Winkel wird durch eine Tangente in dem Punkt, wo die Flüssigkeiten auf das Partikel treffen, bestimmt.^[89]

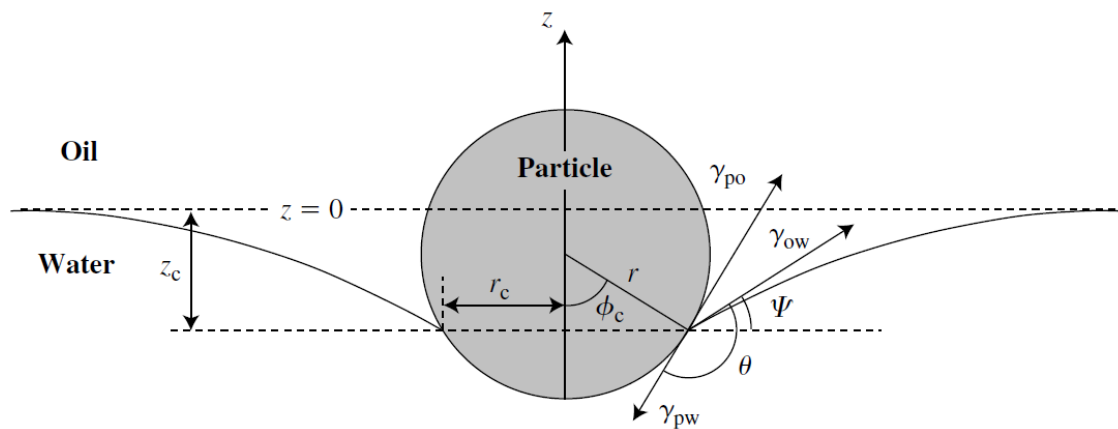


Abbildung 2.17: Partikel an einer Öl-Wasser-Grenzfläche mit den auftretenden Grenzflächenspannungen γ_{po} , γ_{pw} und γ_{ow} zwischen den beteiligten Komponenten: Partikel (p), Öl (o) und Wasser (w). Die Gestalt des Öltropfens verformt sich maximal um die Strecke z_c und es wird auf Höhe der Dreiphasenkontaktwinkels Θ die Dreiphasenfläche A_c mit Radius r_c und Winkel ϕ_c gebildet.^[89]

Definitionsgemäß verläuft der Winkel Θ durch die Flüssigkeit mit höherer Polarität. Das heißt, dass grenzflächenaktive Partikel mit stärkerem hydrophilen Anteil einen Dreiphasenkontaktwinkel von $0^\circ \leq \Theta < 90^\circ$ besitzen, da sie eher von Wasser benetzt werden. Für hydrophobe Partikel wird $90^\circ < \Theta \leq 180^\circ$ erhalten.^[89] Es gilt die Youngsche Gleichung mit den Grenzflächenspannungen γ_{po} , γ_{pw} und γ_{ow} zwischen den beteiligten Komponenten.^[110]

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{po} - \gamma_{pw}}{\gamma_{ow}}$$

Insgesamt treten drei Kräfte auf, deren Resultante im thermodynamischen Gleichgewicht 0 beträgt. Zu berücksichtigen sind die vertikale Kapillarkraft F_y und der hydrostatische Druck F_p , die gemeinsam der Gravitationskraft F_g entgegenwirken. In dem Fall, dass die Partikeldichte ρ_p größer ist als die Dichte der flüssigen Phasen (ρ_w , ρ_o), hält der Unterschied der Oberflächenspannungen γ_{ow} die Partikel an der Grenzphase. Zur Berechnung werden die Gravitationsbeschleunigung g und die geometrischen Größen V_{pw} , V_{po} sowie A_c benötigt. Diese geben an wie viel Partikelvolumen in die wässrige Phase (V_{pw}) bzw. die Ölphase (V_{po}) eintaucht. A_c ist die Fläche, die von der Dreiphasenlinie aufgespannt wird.^[89]

Die Superposition aller Kräfte setzt sich zusammen aus

$$F_Y + F_p - F_g = 0$$

mit^{[89],[111]}

$$F_Y = -2\pi r \gamma_{ow} \sin \phi_c \sin(\phi_c + \theta)$$

$$F_p = \rho_w V_{pw} g + \rho_o V_{po} g - (\rho_w - \rho_o) g z_c A_c$$

$$F_g = mg$$

Dabei ergeben sich die Partikelvolumina V_{pw} und V_{po} sowie die Dreiphasenfläche A_c zu^[89]

$$V_{pw} = \pi r^3 (2 - 3 \cos \phi_c + \cos^3 \phi_c) / 3$$

$$V_{po} = 4\pi r^3 / 3 - V_{pw}$$

$$A_c = \pi (r \sin \phi_c)^2$$

Experimentell sind die benötigten Größen zur Bestimmung von θ nicht leicht zugänglich. Allerdings kann anhand der Kräftebilanz beispielsweise die partikelbedingte Deformation der Grenzfläche simuliert werden.^[112]

Das geometrische Model aus Abbildung 2.17 kann ebenfalls zur Vorhersage der benötigten Gibbs-Energie ΔG_d verwendet werden, die die Ablösung der Partikel von der Grenzfläche beschreibt. Von Koretsky und Kruglyakov sowie weiterer Forschungsgruppen wurde folgender Ausdruck abgeleitet.^{[113]–[115]}

$$\Delta G_d = \pi r^2 \gamma_{ow} (1 - |\cos \theta|)^2$$

Damit ist bewiesen, dass die Desorptionsenergie zur Entfernung der Partikel von der Grenzfläche mit höherer Grenzflächenspannung γ_{ow} zunimmt. In Polymerblends sind die Grenzflächenspannungen verhältnismäßig schwach ausgeprägt. Dies impliziert eine bessere Mischbarkeit der Komponenten, aber erschwert die Stabilisierung der Partikel an der Grenzfläche.^[116] Bei Auftragung der Desorptionsenergie (als Linie gekennzeichnet) gegen den Dreiphasenwinkel in Abbildung 2.18 wird ein maximaler Energieaufwand bei $\theta=90^\circ$ ersichtlich. Diese Energie ist im Vergleich zur thermischen Energie kT (mit der Boltzmann-Konstante k und der Temperatur T) sehr groß. Deshalb liegen die Partikel irreversibel adsorbiert vor. Auch Partikel mit $60^\circ < \theta < 120^\circ$ besitzen eine Adsorptionsenergie, die mehr als 1000-fach größer ist als die thermische Energie.^[89]

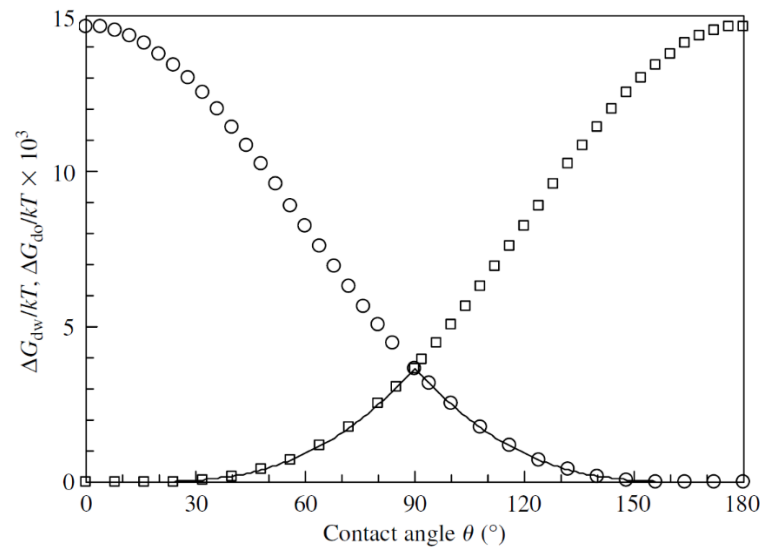


Abbildung 2.18: Benötigte freie Desorptionsenergie (Linie) eines sphärischen Partikels zur Überführung in die wässrige Phase (Quadrate) oder Öl-Phase (Kreise) für einen Partikelradius von 10 nm und eine Grenzflächenspannung $\gamma_{ow}=50$ mN/m.^[89]

Ein Winkel von über 90° impliziert, dass die Partikel in die Öltropfen hineinragen. Sie gehen bei hohem Energieeintrag in diese Phase über. Analoges gilt für den Übergang von hydrophilen Partikeln in die wässrige Phase.^[89]

Die Stabilität der Partikel an der Grenzfläche korreliert direkt mit der Stabilität der gesamten Pickering Emulsion. Damit zwei Emulsionstropfen koaleszieren können, muss die partikelbasierte sterische Hinderung überwunden werden. Die nötige Desorptionsenergie der Partikel stellt einen von vier Stabilisierungsmechanismen dar (siehe Abbildung 2.19 a)).^[117] Der Einfluss der jeweiligen Stabilisierungsart ist von vielen individuellen Faktoren wie z.B. der Partikelpackungsdichte an der Tropfenoberfläche abhängig.^[118]

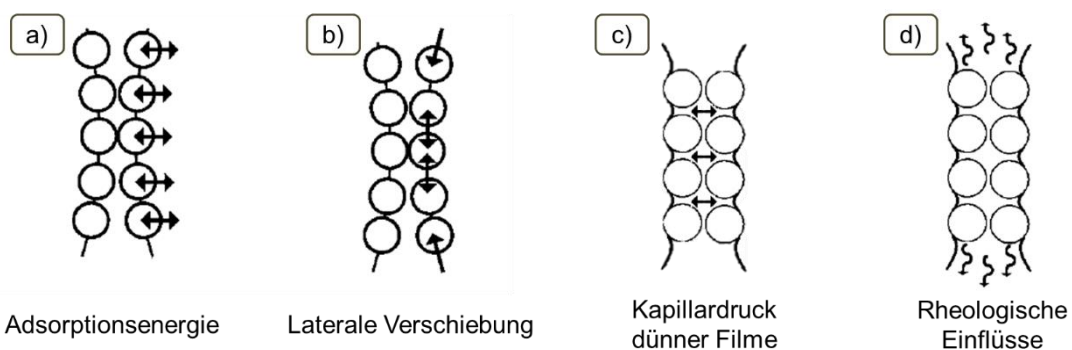


Abbildung 2.19: Stabilisierungsmechanismen von Pickering Emulsionen.^[89]

Eine ungeschützte Stelle würde ebenfalls entstehen, falls die Partikel entsprechend dem Mechanismus b) lateral innerhalb der Grenzfläche verschoben werden. Dabei wird laut

Tambe und Sharma eine geringere Kraft als für die Desorption der Partikel benötigt.^[118] Es ist zu beachten, dass in beiden Fällen attraktive Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen benachbarten Partikeln der Delokalisierung entgegenwirken. Wenn sich zwei Tropfen annähern, liegt zwischen ihnen ein dünner Film vor (Mechanismus c)). Sobald der Druck in diesem Film stärker als der maximale Kapillardruck $P_{k,max}$ ist, vereinigen sich die Tropfen.^[119] Der Kapillardruck nimmt mit dem Partikelpackungsparameter b ab und es gilt:^[120]

$$P_{k,max} = \frac{2\gamma_{ow}\cos\theta}{br}$$

Demzufolge ist in einer Öl-in-Wasser-Emulsion ein stabilisierender Kapillardruck bei $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ vorhanden. Somit tritt der Stabilisierungstyp c) auf, wenn die Partikel besser von der kontinuierlichen Phase als von der Tropfenphase benetzt werden. In diesem Fall ragen die Partikel weit in die kontinuierliche Phase hinein und dienen als Abstandshalter zwischen den Tropfen. Umgekehrt würden Partikel mit $90^\circ \leq \theta < 180^\circ$ bevorzugt von mehreren Öltropfen benetzt werden, was die Koaleszenz begünstigt.^{[121]–[124]} Als vierte Art der Stabilisierung d) wird durch die Partikel das rheologische Verhalten des dünnen Films zwischen sich annähernden Tropfen verändert. Es tritt eine Retention dieser Flüssigkeit auf, wodurch sie langsamer entweichen kann. Als Resultat wird auch der Vorgang der Koaleszenz retardiert.^{[125],[118],[126]}

Zusammenfassend verhalten sich die grenzflächenaktiven Partikel ähnlich dem HLB-Prinzip. Hydrophile Partikel sind am besten geeignet, um Öl-in-Wasser-Emulsionen zu stabilisieren, während hydrophobe Partikel Wassertropfen in Öl stabilisieren. Am Beispiel einer o/w-Pickering Emulsion wirken hydrophile Partikel am stärksten stabilisierend, Partikel mit $\theta=90^\circ$ semi-destabilisierend und hydrophobe Partikel demulgierend. Falls die Partikel nicht grenzflächenaktiv sind und sich vollständig in einer der beiden Phasen aufhalten, sind sie nicht stabilisierend.

Beim Vergleich von partikel- zu tensidstabilisierten Emulsionen zeigen sich Gemeinsamkeiten bezüglich der viskoelastischen Eigenschaften. Nach Adsorption einer kritischen Anzahl an Partikeln auf der Tropfenoberfläche, lassen sich die Tropfen aus ihrem sphärischen/ellipsoiden Zustand verformen.^{[125],[118]} Der größte Unterschied zu tensidbasierten Emulsionen ist die Trägheit der stabilisierenden Komponente.^[101] Tenside sind mobiler als Partikel, weshalb sie schneller an die Grenzfläche adsorbieren. Allerdings ist dieser Vorgang dynamisch und reversibel.^[89] Im Gegensatz dazu können Partikel nur langsam durch die flüssigen Medien bewegt werden, was zu einem verzögerten Organisationsprozess führt. Ebenfalls resultiert aus der Immobilität der

Partikel eine irreversible Adsorption (siehe Abbildung 2.18) und eine größere sterische Hinderung gegenüber Koaleszenz.^{[89],[127],[116]} Deswegen bewirkt die Partikelträgheit eine Langzeitstabilisierung, sobald sich eine Pickering Emulsion gebildet hat.^[101] Diese Langzeitstabilität wird für Emulsionen der Lebensmittelindustrie benötigt. Beispielsweise wird Mayonnaise mit einem Lipoprotein-Granulat des Eigelbs stabilisiert und Fettkristalle bilden Pickering Emulsionen in Margarine aus.^{[128],[129]} Ein neueres Forschungsfeld ist die Verwendung von Partikeln zur Steuerung des Mischungsverhaltens von Polymerblends. Hierdurch können über die Kontrolle der Koaleszenz bzw. Tropfengrößen die gewünschten Blendeigenschaften eingestellt werden.^{[127],[116]} In der vorliegenden Arbeit soll mithilfe der Partikel zusätzlich zu dem Separationsverhalten des Polymerblends auch die mechanische Widerstandsfähigkeit der Beschichtung verbessert werden. Insgesamt ergeben sich drei Anforderungen für die benötigten Trägerpartikel. Diese müssen reaktive Gruppen zur kovalenten Anbindung der Blockcopolymere besitzen, eine gute Härte oder dissipative Eigenschaften aufweisen und kostengünstig sein. Aufgrund der leichten Verfügbarkeit werden in der Lackindustrie häufig Silikapartikel mit einer Mohshärte von 7 oder Schichtsilikate wie Montmorillonit benutzt.^{[130],[131]} Letzteres kann durch ein großes Aspektverhältnis den Energieeintrag bei Belastung auf eine breitere Beschichtungsfläche verteilen.^{[132],[133]} Sowohl Silikapartikel als auch Montmorillonit sollen die Reinigungsfähigkeit der Beschichtung erhöhen.

2.2.4.1 Trägermaterial: Silikapartikel

Zur Synthese von monodispersen Silikapartikeln mit einer Größe von 0,05 μm bis 2 μm wurde 1968 der Stöberprozess entwickelt.^[134] Als Precursor wird Tetraethoxysilan (TEOS) in alkoholischer Lösung erst hydrolysiert und nachfolgend zu SiO_2 kondensiert. Die Reaktion erfolgt katalytisch unter ammoniakalischen Bedingungen. Hierdurch wird der isoelektrische Punkt der in-situ gebildeten Silanolgruppen überschritten. Entstehende Partikel sind entsprechend negativ geladen und elektrostatisch stabilisiert.^[135] Demzufolge definiert sich auch die Morphologie der Partikel durch die Zugabe von Ammoniak, sodass kontrolliert einheitliche sphärische Partikel erhalten werden. Es gibt viele weitere Einflussfaktoren, die sich auf die Porosität, Größe und Anzahl an oberflächennahen Silanolgruppen auswirken. Außer dem pH-Wert sind z.B. das Verhältnis von TEOS zu Wasser, die Kettenlänge des Alkohols und die Rührcharakteristik zu berücksichtigen.^{[134],[136]} Wenn die Prozessparameter konstant gehalten werden, kann der Partikeldurchmesser d mithilfe der Konzentration an Wasser [H_2O], Tetrahydroxysilan [TEOS] und Ammoniak [NH_3] vorhergesagt werden.^[137]

$$d = A[H_2O]^2 \cdot e^{-B[H_2O]}$$

Laut Zukoski besteht ein empirischer Zusammenhang, der mit den Parametern A und B wie folgt beschrieben wird.^[137]

$$A = [TEOS]^{-0,5}(-1,042 + 40,57[NH_3] - 9,313[NH_3]^2)$$

$$B = 0,3264 - 0,2727[TEOS]$$

Experimentell können die hydrodynamischen Durchmesser mittels dynamischer Lichtstreuung erfasst werden. Aus diesen Daten lassen sich die massenspezifischen Oberflächen S [m²/g] und die Stoffmenge an oberflächennahen Hydroxygruppen pro 1 g Partikel δ_{OH} [mmol/g] abschätzen. Da für die Partikelmodifizierung die Kenntnis über die Anzahl verfügbarer Silanolfunktionen entscheidend ist, wird die Berechnung von δ_{OH} genauer aufgezeigt. Aus der Literatur ist bekannt, dass Stöberpartikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 270 nm eine sterisch zugängliche BET-Oberfläche von S_{real}=18,0 m²/g aufweisen.^[138] Um S_{real} für Partikel mit anderen Durchmessern zu extrapolieren, soll ein linearer Korrekturfaktor k' eingeführt werden. Dazu wird verglichen wie sehr S_{real} aufgrund der Partikelporosität von der theoretischen Oberfläche S_{theo} eines ideal sphärischen Partikels abweicht. Die Oberfläche S_{theo} ergibt sich aus der Kugeloberfläche A_K [m²] sowie der Partikelmasse m_P, die mithilfe der Partikeldichte ρ_P [g/cm³] und dem Kugelvolumen V_P [m³] erhalten wird.

$$S = \frac{A_K}{m_P} = \frac{A_K}{\rho_P \cdot V_P \cdot 10^6 \frac{cm^3}{m^3}} = \frac{\pi d^2}{\rho_P \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot 10^6 \frac{cm^3}{m^3}}$$

Mit d=270 nm und ρ_P=2,20 g/cm³^{[139],[140]} berechnet sich der Korrekturfaktor zu

$$k' = \frac{S_{real}}{S_{theo}} = \frac{18,0 \frac{m^2}{g}}{10,1 \frac{m^2}{g}} = 1,78$$

Die nach der Korrektur erhaltene theoretische Oberfläche S_{theo,korr} kann mit der physikochemischen Konstante K=130,916 zur Bestimmung der zugehörigen Hydroxygruppen δ_{OH} für maximal hydroxylierte amorphe Silikapartikel verwendet werden.^[141]

$$S = K \cdot \delta_{OH}$$

Eine Oberfläche von S_{real}=18,0 m²/g entspricht beispielsweise 0,137 mmol Silanolgruppen pro 1 g Partikel. In der Realität ist die Partikeloberfläche nicht vollständig hydroxyliert. Neben den reaktionsfähigen Silanolfunktionen befinden sich auch

kondensierte Si-O-Si Strukturen auf der Oberfläche, weshalb die wahren OH-Stoffmengen kleiner sind.^[141] Die Bindungszustände der möglichen Siloxanspezies sind in Abbildung 2.20 zu sehen.

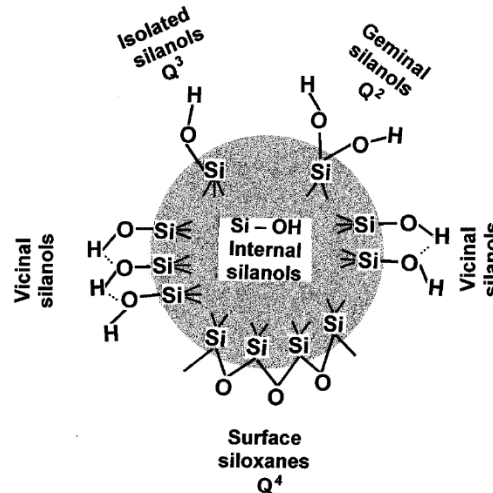


Abbildung 2.20: Bindungszustände von Silikapartikeln.^[141] Reprinted from *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173, L.T. Zhuravlev, *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*, 1-38, Copyright © (2000), with permission from Elsevier.

Mit der Q^n -Terminologie wird die Anzahl an n (-O-Si)-Einheiten, die an einem zentralen Siliziumatom gebunden sind, bezeichnet.^[141] Die Silikaoberfläche kann sich nachträglich durch Temperaturerhöhung ändern. Es liegt adsorbiertes Wasser vor, das bei Temperaturen bis 180 °C entfernt wird.^{[141]–[145]} Anschließend findet eine Dehydroxylierung von benachbarten Silanolfunktionen statt, wodurch höhere Q^n -Analoge gebildet werden.^{[146],[147]}

2.2.4.2 Trägermaterial: Montmorillonit

Montmorillonit (MMT) ist ein amorphes Tonmineral, das häufig in der Natur vorkommt.^[148] Es gehört zu den Schichtsilikaten und ist ähnlich Pyrophyllit $Al_2[(OH)_2Si_4O_{10}]$ aufgebaut.^[149] In Montmorillonit sind neben Al^{3+} -Ionen auch Mg^{2+} und Na^+ enthalten. Dadurch ergibt sich eine kristallchemische Strukturformel von $\sim (Al_{1,67}Mg_{0,33})[(OH)_2Si_4O_{10}] \cdot Na_{0,33}(H_2O)_4$. Seltener liegen weitere Kationen wie Fe^{2+} , Li^+ , Rb^+ , K^+ und Cs^+ vor.^{[149]–[152]} In einem Schichtsilikatverbund sind mehrere Dreischichten bestehend aus zwei Silikatschichten und einem oktaedrisch koordiniertem Metallion als mittlere Schicht vorhanden. Die Silikatflächen tragen negativ geladene Si-O⁻-Gruppen. Zwischen den Dreischichten befinden sich die zugehörigen positiv geladenen Gegenionen. Der geometrische Aufbau ist Abbildung 2.21 zu entnehmen.

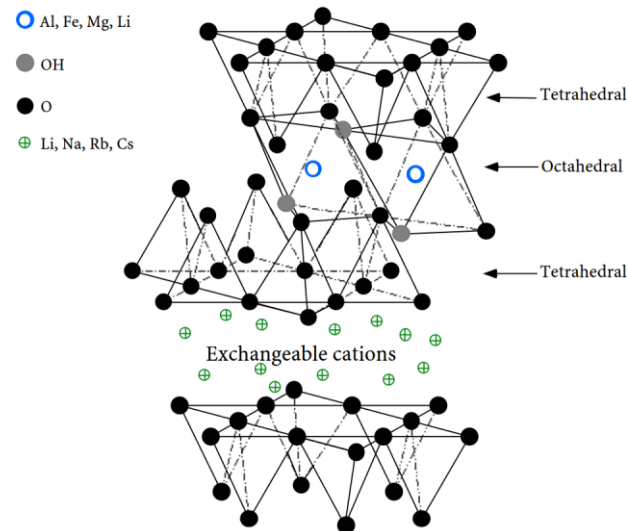


Abbildung 2.21: Schichtstruktur von Montmorillonit.^[153] Reprinted by permission from Springer Nature Customer Service Centre GmbH.

Die Ionen der sogenannten Intergallerie können durch organische Kationen wie Ammonium-, Amidinium- oder Phosphoniumionen ausgetauscht werden.^[154] Sie vergrößern den Abstand zwischen den Dreischichten von etwa 1 nm auf 4 nm.^[155] Außerdem wird das Montmorillonit durch diese Interkalatoren organophilisiert, sodass es sich besser in einer polymeren Matrix dispergieren lässt. Gleichzeitig erschwert der sterische Anspruch der Interkalatoren die kovalente Modifizierung der Silanolgruppen. Deren Anzahl kann über die Azidität gegenüber NH_3 abgeschätzt werden. Es liegen etwa 0,20 mmol grenzflächenaktive azide Gruppen in 1 g MMT vor.^[156]

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien

Die zur Herstellung der Lackformulierung, (modifizierten) Partikel und Blockcopolymere benötigten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 bis Tabelle 3.4 aufgeführt.

Lackrezeptur

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien zur Herstellung des Lackes.

Nr.	Chemikalie	Abkürzung	Hersteller
1	1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan	BIMCy	ABCR
2	Monocarbinolterminiertes Polydimethylsiloxan (1.000 g/mol)	HO-PDMS ₁₀₀₀	ABCR
3	Monocarbinolterminiertes Polydimethylsiloxan (10.000 g/mol)	HO-PDMS ₁₀₀₀	ABCR
4	Diethylenglykol	DEG	Alfa Aesar
5	2-Hydroxyethylacrylat	HEA	Alfa Aesar
6	2-Hydroxyethylmethacrylat	HEMA	Alfa Aesar
7	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	DABCO	Sigma Aldrich
8	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon	Igracure 651	Ciba
9	Vinylacetat	VAc	Sigma Aldrich
10	Trimethylolpropantrimethacrylat	TMPTMA	TCI

Silikapartikelsynthese

Tabelle 3.2: Verwendete Chemikalien zur Herstellung der Silikapartikel.

Nr.	Chemikalie	Abkürzung	Hersteller
11	Tetraethylorthosilicat	TEOS	ABCR
12	Wässrige Ammoniaklösung (25 %)	NH ₃ (25 %)	ABCR
13	Ethanol	EtOH	Sigma Aldrich
14	Vinyltrimethoxysilan	VTMS	ABCR

Blockcopolymersynthese

Tabelle 3.3: Verwendete Chemikalien zur Herstellung der Blockcopolymere.

Nr.	Chemikalie	Abkürzung	Hersteller
15	[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-Sulfopropyl) Ammoniumhydroxid	Betain	Sigma Aldrich
16	Polyethylenglykolmonomethacrylat (360 g/mol)	PEGmMA ₃₆₀	Sigma Aldrich
17	Monoallylterminiertes Polyethylenglykol (500 g/mol)	APEG ₅₀₀	Clariant
18	α -Allyl- ω -Methoxy-polyethylenglykol (350 g/mol)	AMPEG ₃₅₀	Clariant
19	α -Allyl- ω -Methoxy-polyethylenglykol (1000 g/mol)	AMPEG ₁₀₀₀	Gelest
20	Monohydridterminiertes Polydimethylsiloxan (850 g/mol)	H-PDMS ₈₅₀	ABCR
21	Hydridterminiertes Polydimethylsiloxan (450 g/mol)	H-PDMS-H ₄₅₀	ABCR
22	Hydridterminiertes Polydimethylsiloxan (1050 g/mol)	H-PDMS-H ₁₀₅₀	ABCR
23	Hydridterminiertes Polydimethylsiloxan (6000 g/mol)	H-PDMS-H ₆₀₀₀	ABCR
24	Platin-Divinyltetramethylsiloxan Komplex (3-3,5 %)	Karstedt-Kat.	Gelest

Modifizierte Partikel

Tabelle 3.4: Verwendete KEP, Montmorillonit und Katalysator zur Partikelmodifizierung.

Nr.	Chemikalie	Abkürzung	Hersteller
25	Silikapartikel (porös 10-20 nm)	Silika-KEP	SSNano
26	Polydimethylsiloxanmodifizierte Silikapartikel (Aerosil R 202)	PDMS-Silika-KEP	Evonik
27	Vinylfunktionelle Silikapartikel (10-20 nm)	vSilika-KEP	SSNano
28	Bis(2-hydroxyethyl)methyl-hydrierter Talg-Ammoniumionen modifiziertes Montmorillonit (CLOISITE 30B)	C30B-MMT	Byk
29	Tris(pentafluorophenyl)boran	B-Kat.	TCI

3.2 Analysenmethoden

Die verwendeten Messgeräte, -methoden und -parameter sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Verwendete Messgeräte, -methoden und -parameter.

Messgerät	Abkürzung	Spezifikation	Messparameter
Rasterelektronenmikroskop	REM, EDX, FIB	Zeiss NEON® 40	Beschleunigungsspannung 2,0-5,0 kV; Arbeitsabstand 5,0 mm; Probenstrom 50 pA
Dynamische Lichtstreuung	DLS	Malvern Zetasizer Nano ZS	173° Rückstreuungswinkel
Gelpermeationschromatographie	GPC	4 PSS-SDV Säulen (10 ⁶ Å, 10 ⁵ Å, 10 ⁴ Å und 10 ³ Å je 5 µm) Sodex RI-101 Detektor	Flussrate 0,75 ml/min; Injektvolumen 100 µl
Advanced polymer chromatography-mass spectrometry	APC-MS	Waters® APC™ 2 Säulen Acquity APC XT 125Å & Acquity APC XT 45Å	Flussrate 0,7 ml/min; Injektvolumen 20 µl
Kernspinresonanzspektroskopie	NMR	Bruker Avance 500	500 MHz; 30 °C
Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie	Festkörper-NMR	Tecmag 300 MHz	300 MHz; MAS Puls 90°; Spinning Rate 3 kHz
Kontaktwinkelmessgerät	-	Zeiss G10	20 Messungen (1 pro Sekunde); Volumen 2 µl
Fourier-Transform-Infrarotspektrometer	FT-IR	Bruker alpha-P	λ=633 nm; 400-4000 cm ⁻¹
Röntgenphotoelektronenspektroskopie	XPS	Omicron ESCA system	Al Kα (1486.7 eV); Aquisitionszeit 0,2 s
Thermogravimetrische Analyse	TGA	METTLER TOLEDO TGA/SDTA851	Temperaturbereich 25-1000 °C; Heizrate 5°C/min; Ar-Atmosphäre
Konfokales Laser-Scan Mikroskop	-	Keyence Color 3D Laser Scanning Microscope VK-9710	10-fache Vergrößerung
Rasterkraftmikroskopie	AFM	Bruker Dimension Icon PT	Harmonix soft-Cantilever; F=30 nN; repetition rate 1 Hz; Peak Force Amplitude 300 nm
Rasterkraftmikroskopie-Infrarotspektroskopie	AFM-IR	Physical Electronics nanoIR2 System	1000-1900 cm ⁻¹ ; Aquisitionszeit 3 min
Martenshärtemessgerät	-	Fischer FISCHERSCOPE HM2000 S	siehe Abbildung A.1 im Anhang

3.3 Überblick zur Versuchsführung und Charakterisierung

Das Lacksystem aus Kapitel 2.1.2 wird bezüglich seiner Oberflächenstrukturierung und der Antifoulingperformance weitergehend analysiert. Diese Formulierung wird als Referenz betrachtet, die durch die Additivierung von amphiphilen Partikeln verbessert werden soll. Im Folgenden werden die Schritte zur Synthese und Charakterisierung dieser modifizierten Partikel diskutiert.

Die herzustellenden Zwischen- und Endprodukte sind Blockcopolymere, (oberflächenmodifizierte) Partikel sowie Beschichtungen. Dementsprechend Bedarf es je Syntheseschritt einer maßgeschneiderten Analysenmethodik. Alle Messwerte sind im Anhang in Tabelle A.1 bis Tabelle A.11 aufgelistet. In Kapitel 3.3 werden geeignete Analysetechniken und deren Möglichkeiten/Grenzen vorgestellt. Außerdem wird der Zusammenhang zwischen Optimierung des Foulingschutzes und den einzelnen Reaktionsparametern erläutert.

Als Basis des Lackadditivs werden überwiegend Silikapartikel eingesetzt. Die antifoulingwirksame Amphiphilie soll über ein Diblockcopolymer eingeführt werden. Zur Synthese des Copolymers werden bifunktionelle hydrophobe PDMS-Segmente mit monofunktionellen hydrophilen Einheiten kombiniert. Ziel ist es, genau eine Seite des PDMS-Blocks mit der hydrophilen Komponente zu versehen, damit eine spätere kovalente Anbindung an die Trägerpartikel erfolgen kann. Zur Modifizierung der Partikel werden verschiedene Syntheserouten getestet und die erhaltenen Additive werden in der bestehenden Lackformulierung dispergiert. Nach Applikation und UV-Härtung werden die Auswirkungen der amphiphilen Partikel auf die Beschichtungseigenschaften untersucht. Die gesamte Durchführung ist schematisch in Abbildung 3.1 zusammengefasst.

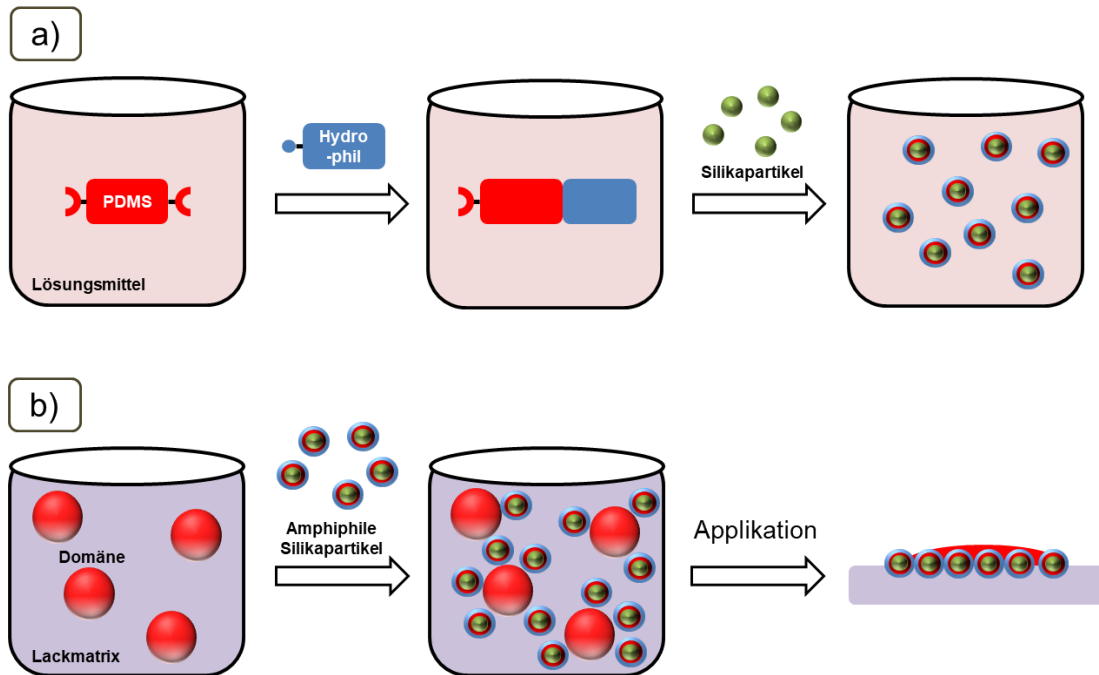


Abbildung 3.1: Reaktionsführung a) der Synthese amphiphiler Partikel und b) der Herstellung einer Antifoulingbeschichtung.

3.3.1 Trägerpartikel

Für die erfolgreiche Modifizierung der Trägerpartikel muss die Anzahl an verfügbaren Silanolgruppen betrachtet werden. Je kleiner die Trägerpartikel sind, desto größer ist die spezifische Oberfläche bzw. die Konzentration an OH-Gruppen pro eingesetzter Masse. Die effektivste Beladung mit amphiphilem Blockcopolymer liegt somit bei möglichst kleinen Partikeldimensionen vor. In diesem Fall sollte auch der Einfluss auf die Phasenseparation und Antifoulingperformance am stärksten sein. Deshalb muss die Partikelgröße kontrolliert und konstant gehalten werden, um Versuchsreihen miteinander vergleichen zu können. Dazu werden zwei Messverfahren verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie

Um rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zu erhalten, werden 1 mg der Partikel in 5 ml Ethanol gegeben und für 15 min in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird die Dispersion auf einen Silicium Wafer aufgetropft und die getrocknete Probe mit 3 nm Au/Pd beschichtet. Mithilfe von REM-Untersuchungen können die Morphologie sowie die Größe einzelner Partikel bestimmt werden. Dies wird in Abbildung 3.2 veranschaulicht.

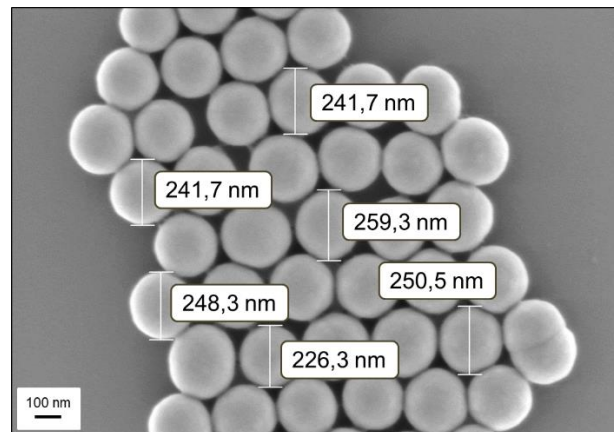


Abbildung 3.2: REM-Aufnahme zur Messung einzelner Partikeldurchmesser.

Allerdings ist die Probenpräparation aufwendig und aufgrund des geringen Stichprobenumfangs je Partikelsorte werden keine aussagekräftigen Partikeldurchmesser erhalten.

Dynamische Lichtstreuung

Aus der hergestellten Partikeldispersion wird 1 ml entnommen und 10-fach mit Ethanol verdünnt. Hiervon werden 2 ml in eine Einwegküvette überführt und die Partikelgrößen im Zetasizer dreifachbestimmt. Die hydrodynamischen Durchmesser werden in einer Teilchenzahlenverteilung aufgetragen und ein gemittelter Durchmesser wird berechnet.

3.3.2 Blockcopolymere

Eine der größten Herausforderungen bei der Herstellung des Antifoulingadditivs ist die Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren mit monoterminaler reaktiver Endgruppe. Die in Abbildung 3.3 dargestellte Reaktionsgleichung zeigt die Bildung des Diblockcopolymers.

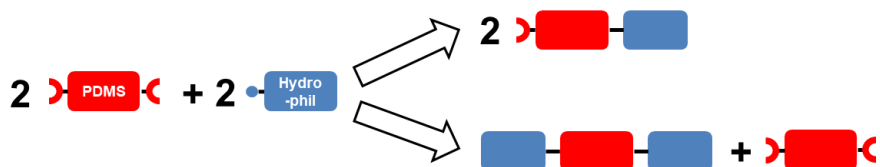


Abbildung 3.3: Nebenreaktion der Blockcopolymersynthese, die bei der Wahl der Stöchiometrie berücksichtigt werden muss.

Als Nebenreaktion entstehen auch Triblockcopolymere, die keine funktionelle Gruppe besitzen, um nachfolgend an die Trägerpartikel zu binden. Falls die Stöchiometrie

insgesamt falsch gewählt wurde, wird entweder überschüssiges PDMS vorhanden sein oder vermehrt Triblockcopolymer entstehen.

Das Vorliegen des bifunktionellen PDMS ist zu vermeiden, weil dieses ebenfalls kovalent an die Trägerpartikel anbinden kann. Anstelle amphiphiler Partikel würden hydrophobisierte Partikel synthetisiert werden. Zudem ist die Kenntnis über die genaue Stöchiometrie der Copolymersynthese entscheidend, weil sich hieraus die absolute Menge an entstehendem Diblockcopolymer ableiten lässt. Je nach Überschuss des Copolymers zu den reaktiven Gruppen der Trägerpartikel ändert sich deren Belegungsgrad. Dementsprechend werden Analysen zur Untersuchung der Stöchiometrie bzw. Berechnung der mittleren Eduktmolmassen benötigt.

Gelpermeationschromatographie

Es werden 15,0 mg des vakuumgetrockneten Reaktionsgemisches bzw. der eingesetzten Edukte in Chloroform gelöst und eluiert. Da für die amphiphilen Blockcopolymere keine Standards mit bekannten Molmassen vorliegen, wird eine Kalibrierung mit Polystyrol als Standard angewandt. Daraus folgt, dass die Elugramme nicht die wahren Molmassen wiedergeben. Stattdessen können mithilfe von Molmassenverteilungen qualitative Aussagen über die Existenz von Diblock- und Triblockcopolymer Spezies getroffen werden.

Advanced polymer chromatography-mass spectrometry

Die Probenpräparation verläuft wie bei der GPC-Messung, wobei anstelle von Chloroform Tetrahydrofuran als Eluent benutzt wird. Nach der Auftrennung der einzelnen Massenfraktionen, werden diese mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) in ein Time-of-flight-Massenspektrometer überführt. Je nach Polarität und Acidität geschieht die Ionisation in einem unterschiedlichen quantitativen Umfang.^[157] Dadurch können die m/z-Werte nicht zur Berechnung der realen mittleren Molmassen verwendet werden. Allerdings ist ein Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Messwerten der Diblock- und Triblockcopolymere möglich. Deshalb ist diese Analysenmethode sensitiver als die GPC, um Diblockcopolymerspezies zu ermitteln.

Kernspinresonanzspektroskopie

Aus dem Reaktionsgemisch der Blockcopolymersynthese werden 50 µL entnommen, mit 0,5 ml deuteriertem Chloroform verdünnt und im NMR-Spektrometer vermessen. Das ¹H-NMR-Spektrum gibt Aufschluss über die vorliegenden funktionellen Gruppen. Auf

dieser Basis kann eine Endgruppenanalyse durchgeführt werden, um die zahlenmittleren Molmassen M_n der Edukte zu berechnen.

3.3.3 Modifizierte Partikel

Nachdem die Stöchiometrie der Blockcopolymersynthese mittels ^1H -NMR-Spektroskopie kontrolliert wurde, werden die Trägerpartikel zu den erhaltenen Copolymeren gegeben. Es werden verschiedene Wege zur Partikelmodifizierung getestet mit dem Ziel eine quantitative Belegung der Partikel mit kovalent gebundenen amphiphilen Diblockcopolymeren zu erhalten. In Abhängigkeit des jeweiligen Entwicklungsfortschritts wurden unterschiedliche Analysenmethoden durchgeführt. Bei der praktischen Umsetzung der Messtechniken sind die benötigten Probenmassen und Präparationszeiten zu berücksichtigen. In jedem Fall müssen die modifizierten Partikel der Hauptversuchsreihe als Lackadditiv eingesetzt werden und eine Veränderung des Phasenseparationsverhaltens bewirken. Dies ist der wichtigste indirekte Nachweis einer erfolgreichen Modifizierung.

Phasenseparationsversuche

Es werden 68,6 mg der modifizierten Partikel in der Lackformulierung aus Kapitel 6.2.5 dispergiert. Mithilfe des Rasterelektronenmikroskops soll der Selbstorganisationsprozess offengelegt werden. Dazu wird ein fokussierter Ionenstrahl (FIB) verwendet, um Querschnitte der Beschichtungen zu erzeugen. Zur Untersuchung der Auswirkung auf die Oberflächendomänen wird die konfokale Lasermikroskopie angewandt. Unterstützend können Unterschiede des Belegungsgrades über die Analysensoftware ImageJ quantifiziert werden. Anhand der Phasenseparationsversuche kann nicht festgestellt werden, ob die amphiphilen Copolymere kovalent gebunden sind oder im Feldversuch ausleachen würden. Der Anbindungszustand wird deshalb mit weiteren Analysen genauer untersucht.

Festkörper- ^{29}Si -Kernspinresonanzspektroskopie

Etwa 1 cm^3 der vakuumgetrockneten modifizierten Partikel werden in den Rotor des NMR-Spektrometers gefüllt. Aufgrund der geringen Relaxationszeiten von Festkörpern^[105], wird eine Messzeit von einem Tag benötigt. ^{29}Si -NMR-Messungen liefern Informationen über die chemischen Bindungszustände der Silikapartikel. Durch die Modifizierung der Silanolgruppen mit den Diblockcopolymeren ist zu erwarten, dass sich die Q-Zustände ändern.^[158] Dies würde eine kovalente Partikelmodifizierung bestätigen.

Partikelaufreinigung: Oberflächenspannungsmessung

Während der Aufreinigung der modifizierten Partikel, werden mithilfe von Toluol adsorbierte Spezies in einer Ultrazentrifuge abgetrennt. Nach jedem Waschvorgang kann das erhaltene Zentrifugat auf den Gehalt an ungebundenen Komponenten untersucht werden. Die Sensitivität der Messtechnik wird verbessert, indem das Zentrifugat auf 5 ml eingeeengt wird, wodurch sich die Konzentration um das 22-fache erhöht. Außerdem wird anstelle des Reaktionsgemisches der Blockcopolymersynthese ein monofunktionelles PDMS eingesetzt. Dementsprechend befinden sich keine hydrophilen Polymersegmente von amphiphilen Copolymeren in dem Zentrifugat. Wenn das hydrophobe monofunktionelle PDMS nicht angebunden wurde, führt dies zu einer signifikanten Oberflächenspannungserniedrigung des Toluols. Aus einer Dreifachbestimmung ergibt sich die nötige Anzahl an Aufreinigungszyklen, um alle ausleachenden Substanzen zu entfernen. Da die Auflösungsgrenze dieser Methode nicht bekannt ist, wird zusätzlich die FT-IR-Spektroskopie verwendet.

Partikelaufreinigung: FT-IR-Spektroskopie

Das aufkonzentrierte Zentrifugat wird mit einer 1-ml-Spritze aufgezogen und auf die Messeinheit des FT-IR-Spektrometers getropft. Falls die charakteristischen Schwingungsbanden von PDMS detektiert werden, werden weitere Aufreinigungszyklen benötigt.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Ein Polycarbonat/Graphit-Tab wird auf einen Probenhalter geklebt. Etwa 20 mg der modifizierten Partikel werden mithilfe eines Objektträgers in den Tab gedrückt, sodass ein dichter Pulverfilm entsteht. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie und Analysen der Partikelaufreinigung dienen zum Nachweis der kovalenten Bindung zwischen Partikel und PDMS. Es ist zu erwarten, dass bei der Modifizierung sowohl Diblockcopolymer als auch bifunktionelles PDMS an die Partikel gebunden wurden. Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie soll gezeigt werden, ob sich am zweiten Terminus des gebundenen PDMS eine hydrophile Einheit befindet. Für die Kurvenanpassung wird eine Voigtfunktion mit einer gemischten Gauß-Lorentz-Kurve (70:30) verwendet. Unter Berücksichtigung der mittels NMR-Spektroskopie bestimmten M_n , ist eine Abschätzung des Verhältnisses von bifunktionellem PDMS zu Diblockcopolymer möglich.

Oberflächenenergiemessung

Aus 2 ml Tetrahydrofuran (THF) und 8,0 mg der Partikel wird nach 30-minütiger Ultraschallbadbehandlung eine Dispersion erhalten. Eine Glasplatte wird mit Tesafilm abgeklebt, sodass 1x1 cm Freiflächen entstehen. Mit einer Eppendorf-Pipette werden 15 µl der Dispersion gleichmäßig auf den Freiflächen verteilt. Nach einer Trocknungszeit von einem Tag, ist das leichtflüchtige THF verdunstet. Die trockenen Partikelfilme können wie in Abbildung 3.4 mithilfe von Standardflüssigkeiten (Diiodmethan und Wasser) in einer Dreifachbestimmung untersucht werden. Messwerte mit einem Abstand zum Mittelwert, der dem Dreifachen der Standardabweichung entspricht, werden als Ausreißer klassifiziert. Eine quantitative Modifizierung wirkt sich auf die Oberflächenenergie der Partikel aus. Die Anbindung des amphiphilen Diblockcopolymers sollte die Oberflächenenergie der hydrophilen Silikapartikel leicht senken, während bifunktionelles PDMS zu einer starken Abnahme führen sollte. Zusätzlich verringert sich die Oberflächenenergie mit zunehmender Beladung der Partikel. Eine Differenzierung zwischen einer geringen Belegung mit reinem PDMS und einer vollständigen Funktionalisierung mit Diblockcopolymer ist nicht möglich. In jedem Fall hat eine Modifizierung stattgefunden, wenn die Oberflächenenergie signifikant reduziert wurde. Die wahren Oberflächenenergien können nicht bestimmt werden, da eine Hydratation der nicht umgesetzten Silanolfunktionen vorliegt.^[159] Zudem wird die Messoptik bei der Bewegung der Glasplatte durch die Tesafilmstreifen irritiert, weshalb keine dynamischen Analysen durchgeführt werden können. Statische Tropfenversuche werden von den Mikro- und Nanorauhigkeiten der Partikelfilme beeinflusst, sodass vorhandene Hydrophilie oder Hydrophobie jeweils verstärkt wird (laut Wenzel und Cassie-Baxter).^[160] Die Ergebnisse sind somit nur als Relativwerte zu betrachten. Vorteilhaft ist der geringe Präparationsaufwand, um eine erfolgreiche Modifizierung zu verifizieren.

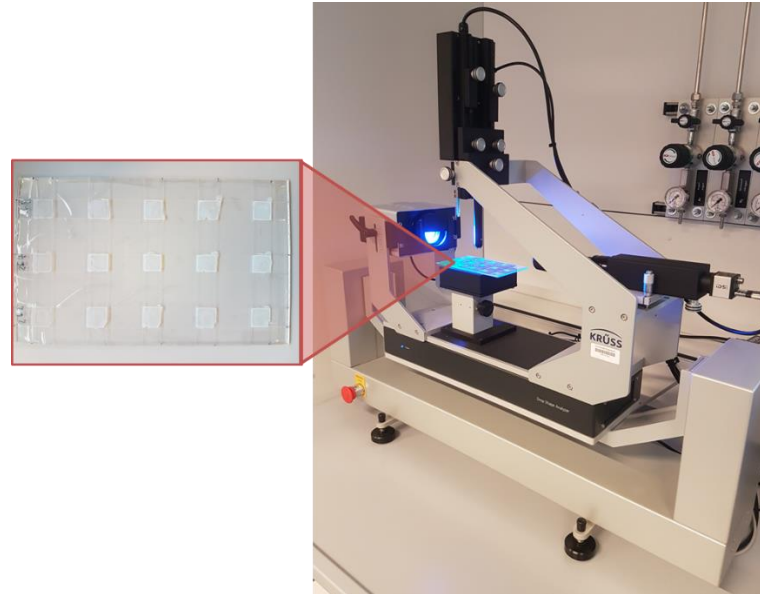


Abbildung 3.4: Versuchsaufbau zur Oberflächenenergiemessung der aufgetropften Partikelfilme.

Zetapotentialmessung

Unter 30-minütiger Ultraschallbehandlung wird eine Dispersion aus 6,0 mg Partikel und 3 ml Ethanol hergestellt. Mit einer Pipette werden 2 ml entnommen und im Zetasizer dreimal analysiert, sodass ein mittleres Zetapotential mit Standardabweichung und die sogenannte Zetasizer deviation bestimmt werden. Letztere ist analog zum Polydispersitätsindex ein Maß für die Breite der gemessenen Verteilung. Im Gegenteil zur Standardabweichung liefert die Zetasizer deviation keine Informationen zur Reliabilität der Messung. Da die Schichtdicke der Modifizierung innerhalb eines Partikel-Batches variiert, ergibt sich typischerweise ein hoher Wert für die Zetasizer deviation von 12 bis 22 mV. In Abhängigkeit der Anzahl an Silanolgruppen ist in einer wässrigen Dispersion ein isoelektrischer Punkt von etwa 2 zu erwarten.^{[161],[162]} Wenn die Partikel mit einem nichtionischen Molekül beladen werden, treten zwei Effekte auf. Erstens wird angenommen, dass sich die Scherebene von der Partikeloberfläche aus entfernt.^{[163]–[166]} Die Moleküle bilden eine sterische Schicht aus, in der Gegenionen gegenüber Scherung geschützt werden. Dabei befindet sich die neue Scherebene am Ende der Molekülschicht. Zweitens können Silanolfunktionen durch Wechselwirkungen mit den Molekülen blockiert werden, sodass die Bildung von aktiven Si-O^- -Gruppen verhindert wird.^[167] Beides verschiebt den isoelektrischen Punkt in Richtung 7. Dieser Abschirmungseffekt wurde eingehend in der Literatur beschrieben und wird verwendet, um den Beladungsgrad zu quantifizieren.^{[168],[169]} Es wird eine betragsmäßige Senkung des Zetapotentials erwartet. Die Dicke der Polymerschicht und deren Wechselwirkung

mit den Silanolgruppen der Partikel ist von dem Anteil an hydrophilen und hydrophoben Komponenten abhängig. Hierdurch wird eine Abschätzung des amphiphilen Charakters des Lackadditivs möglich.

Thermogravimetrische Analyse

Für die TGA werden 30 mg der Partikel in einen Aluminiumoxidtiegel gefüllt und unter Stickstoffatmosphäre vermessen. Die Proben werden von 25 °C bis 1000 °C mit einer Heizrate von 5 K/min erhitzt. Dabei tritt eine Massenabnahme entsprechend der Abgabe von Wasser, Lösungsmittelrückständen und weiteren organischen Bestandteilen ein. Die Modifizierung kann quantitativ bewertet werden. Eine eindeutige Zuordnung der komplexen Zusammensetzung aus Adsorbaten, PDMS und Copolymeren ist über die unscharfen Zersetzungsstufen nicht möglich. Es wird jeweils der differenzierte thermogravimetrische Verlauf (DTG-Kurve) dargestellt. Die erste Stufe endet nach etwa 200 °C und wird der Wasser-/Lösungsmittelabgabe zugeordnet. Alle Angaben der prozentuellen Massenverluste beziehen sich auf die nachfolgenden Zersetzungsstufen (200 °C bis 1000 °C). Zur Untersuchung eines großen Probenumfangs ist die TGA nicht geeignet, weil die Messzeit mit Abkühlphase 5 Stunden beträgt und relativ viel Probenmasse benötigt wird.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Probenpräparation geschieht wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Mithilfe von REM-Messungen können Adsorbate erkannt und die Qualität der Aufreinigung beurteilt werden.

3.3.4 Beschichtung

Die amphiphilen Partikel werden zur Additivierung des Lacksystems L2 verwendet. Ziel ist die Erhöhung der Oberflächenbelegung mit antifoulingaktiven Substanzen, um den Bewuchsschutz zu verbessern. Die Partikel steigern zudem die Härte der Beschichtung, wodurch eine beschädigungsfreie Reinigung ermöglicht werden soll. Im Vordergrund stehen bildgebende Methoden zur Betrachtung der Grenzschicht unterhalb der Oberfläche. Außerdem soll die chemische Zusammensetzung der Domänen bestimmt werden.

Bildgebende Verfahren

Alle Beschichtungsoberflächen wurden mit der konfokalen Lasermikroskopie charakterisiert. Die Domänengrößen und -verteilungen ändern sich in Abhängigkeit der

Schichtdicke. Diese ist in der Mitte der Lackfilme einheitlich, weshalb Bildausschnitte ausschließlich von diesem Punkt aufgenommen wurden und auf eine Mehrfachbestimmung verzichtet werden muss. Beispielhaft wurde die Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit FIB und EDX verwendet. Die beschichteten Substrate wurden auf 2x4 cm gekürzt, mittels Leitsilberkleber auf den Stubs befestigt und mit 5 nm Au/Pd besputtert. Prozesse der Bulkphase werden durch FIB-Schnitte sichtbar und EDX-Analysen zeigen PDMS-haltige Bereiche. Die Untersuchung mittels REM ist in Abbildung 3.5 veranschaulicht.

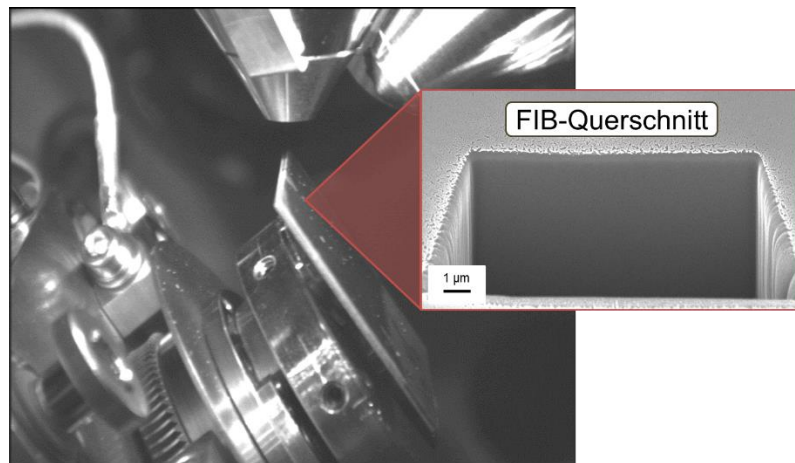


Abbildung 3.5: Untersuchung eines präparierten beschichteten Stahlbleches mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls im Rasterelektronenmikroskop.

Da die Informationstiefe von EDX-Messungen etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ ^[170] beträgt, ist die Oberflächensensitivität relativ gering. Zusätzlich werden AFM und AFM-IR Untersuchungen mit höherem Auflösungsvermögen durchgeführt. Wenn der Cantilever tief in die Oberfläche eindringt, ist die Phasenverschiebung zwischen Anregungs- und Antwortfrequenz groß und der E-Modul entsprechend gering.^{[171],[172]} Dieser liegt für PDMS etwa bei 1-2 MPa^{[31],[32]} und unterscheidet sich signifikant von den Werten für z.B. Poly-2-hydroxymethylmethacrylat (5,8 MPa)^[173] und Polyurethan (typischerweise $\gg 10\text{ MPa}$)^{[174],[175]}. Bereiche mit kleinem E-Modul sind daher PDMS zuzuordnen. Es soll gezeigt werden, dass sich die Antifoulingadditive bei der späteren Exposition in der Nordsee unmittelbar in der Grenzschicht zum Wasser befinden.

Auslagerung im Meereswasser

Die Lacksysteme wurden mit einer 300 μm -Rakel auf salzwasserbeständigen grundierten 10x10 cm PVC-Substraten appliziert und 20 cm unter Meeresspiegel in der Nordsee exponiert. Die Versuchsstation ist in Abbildung 3.6 zu sehen.

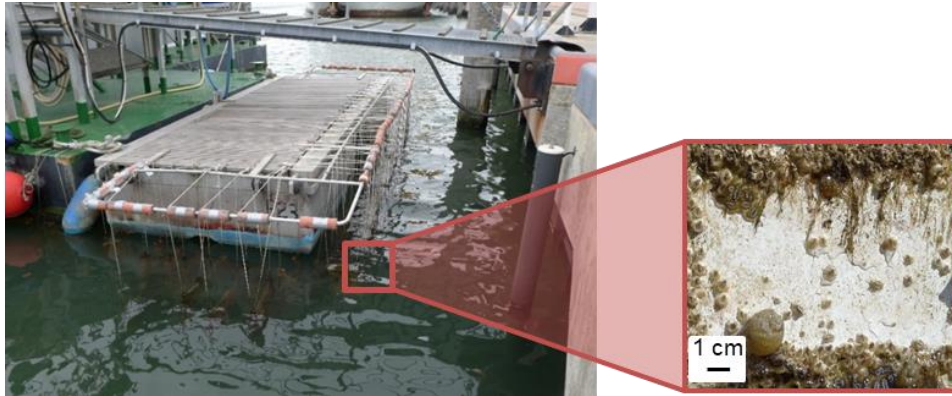


Abbildung 3.6: Auslagerungsstation im Hafen von Norderney mit exponierten beschichteten PVC-Substraten.

Ausgelagerte Proben wurden von der Firma Limomar gemäß ASTM D 6990-03^[176] inspiziert. Es wird ein fouling rating (fr) angegeben, welches das Ausmaß des Bewuchses beschreibt. Ein fouling rating von 100 bedeutet, dass kein Biofilm/Makroorganismus anhaften konnte. Der Wert sinkt prozentuell mit dem bewachsenen Flächenanteil des Substrates. Es fanden Feldtests in den Saisons zwischen Mai und September/Okttober 2016 sowie 2017 statt. In jedem Jahr verändern sich die Witterungsverhältnisse und Lebensbedingungen der Wasserorganismen. Dies wirkt sich auf den Bewuchsdruk aus, sodass sich bereits angesiedelte Fouler ablösen können und die Beschichtungen zeitweise weniger Bewuchs aufweisen.^[177] Als Resultat dürfen bei der Auswertung nicht einzelne fr-Werte betrachtet werden. Stattdessen müssen Tendenzen aus den fouling ratings in ihrer Gesamtheit über einen längeren Zeitraum abgeleitet werden.

Oberflächenenergiemessung

Aus einer Vierfachbestimmung mit Wasser und Diiodmethan als Standardflüssigkeiten werden die Oberflächenenergien der Beschichtungsfilme erhalten. Ausreißer werden über einen Abstand zum Mittelwert gleich der doppelten Standardabweichung definiert. Zwischen dem Antifoulingeffekt und der Oberflächenenergie besteht ein empirischer Zusammenhang, der mithilfe der Baier-Kurve beschrieben wird. Ein optimaler Bewuchsschutz tritt bei 22-24 mN/m auf.^[23] Es soll geprüft werden, ob die Oberflächenenergien der Lackierungen diesem optimalen Wert entsprechen. Außerdem soll untersucht werden welchen Einfluss die amphiphilen Partikel auf die Oberflächenenergie zeigen.

Martenshärtemessung

Mit einer Diamant-Pyramide wird eine Eindringtiefe von 2 μm in den Lackfilmen erzeugt, indem das in Abbildung A.1 im Anhang aufgeführte Belastungsprofil angewandt wird. Ziel ist es die härtesteigernden Eigenschaften der Partikel mit einer 5-fach Messung zu erfassen. Durch die Prüfung der obersten Grenzsicht wird die Beständigkeit gegenüber mechanischen Reinigungsverfahren ermittelt.

4 *Fouling-Release-Beschichtungen*

4.1 Übersicht

Die selbst formulierten Fouling-Release-Systeme aus Kapitel 2.1.2 sollen mithilfe eines härtesteigernden Antifoulingadditivs verbessert werden. Dieses wird verwendet, um eine stark heterogene reinigungsfähige Beschichtung mit erhöhtem Domänenbelegungsgrad zu erzeugen. Zur Kontrolle des Belegungsgrades muss die Entstehung der Domänen aufgeklärt werden. Grundvoraussetzung ist das Verständnis über die Phasenseparation des nicht-additivierten Lackes. Insbesondere sind die Lacksysteme zu untersuchen, die keine leachenden, sondern kovalent gebundene PDMS-Segmente enthalten. Deshalb wird die Beschichtung L1 bestehend aus angebundenem HO-PDMS der Molmasse 1.000 g/mol genauer charakterisiert. In der Lackformulierung von L2 konnte die kovalente Bindung des HO-PDMS_{10.000} aufgrund der geringen Konzentration an OH-Gruppen bisher nicht nachgewiesen werden. Deswegen wird beispielhaft ein L2-Lack mit der 5-fachen Menge an HO-PDMS untersucht. Die NMR-Messungen in Abbildung A.2 im Anhang belegen die erfolgreiche Reaktion zwischen PDMS und dem Diisocyanat BIMCy. Entsprechend befinden sich sowohl in L2 als auch in L1 PDMS-PUR Copolymere. Da die Lacksysteme L3 und L4 (siehe Kapitel 2.1.2) keine kovalent gebundenen PDMS-Segmente enthalten, sind diese nicht für eine mechanisch beständige Fouling-Release-Beschichtung geeignet.

Es werden die Domärentypen 1, 2 und 3 von L1 sowie der Typ 6 von L2 betrachtet. Am Beispiel der L1-Formulierung wird eine Detailanalyse durchgeführt. Aus den Ergebnissen werden Annahmen für die Beschichtungen von L2 erstellt. Die Domänenzusammensetzung und -bildung soll bzgl. folgender Punkte aufgeklärt werden.

1. Ist in den Oberflächendomänen PDMS vorhanden?
2. Findet in der Bulkphase eine Selbstorganisation zu PDMS-PUR Mizellen statt?
3. Wie verläuft der Bildungsmechanismus der Oberflächendomänen aus der Bulkphase?

Anschließend werden die Antifoulingseigenschaften anhand von Feldtests bewertet. In diesen Tests werden zusätzlich potentielle Additive gescreent, um die bestehenden Lacksysteme L1 und L2 verbessern zu können.

4.2 Aufbau und Bildung der PDMS-Domänenstrukturen

4.2.1 Lacksystem L1

Wird der Lack L1 appliziert und fünf Minuten später mittels UV-Strahlung vernetzt, sind kreisförmig angeordnete konkave Domänen (Typ 1) auf der Oberfläche zu beobachten.^[6] Die EDX Analyse in Abbildung 4.1 zeigt eine Aufkonzentration von Si-Atomen in etwa 1 µm Kratertiefe. Da PDMS die einzige siliziumhaltige Komponente des Lacksystems ist, sind die Krater aus Polydimethylsiloxan aufgebaut.

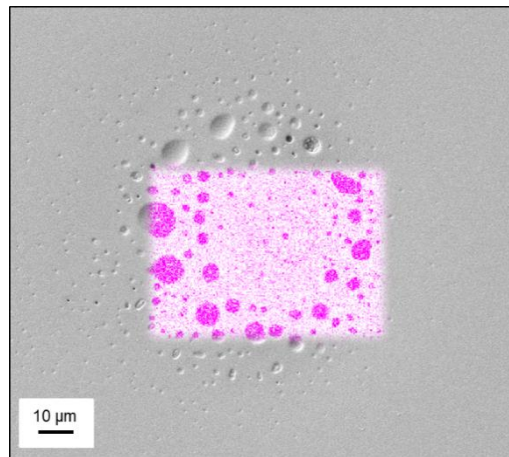


Abbildung 4.1: EDX-Aufnahme mit Si-Mapping (Magenta) des Domänentyps 1 von L1 nach 5 min Separationszeit.

Mithilfe von AFM-Messungen wird im tapping-Modus oberflächensensitiv die Dämpfung der Schwingungsfrequenz durch Wechselwirkungen mit der Beschichtung registriert. PDMS führt entsprechend Kapitel 3.3.4 zu einer großen Phasenfrequenzverschiebung und weist einen geringen E-Modul auf. Im Phasenprofil sind diese Bereiche schwarz/rot hinterlegt. Dieses Profil wird auf das Höhenmapping projiziert, um Abbildung 4.2 zu erhalten.

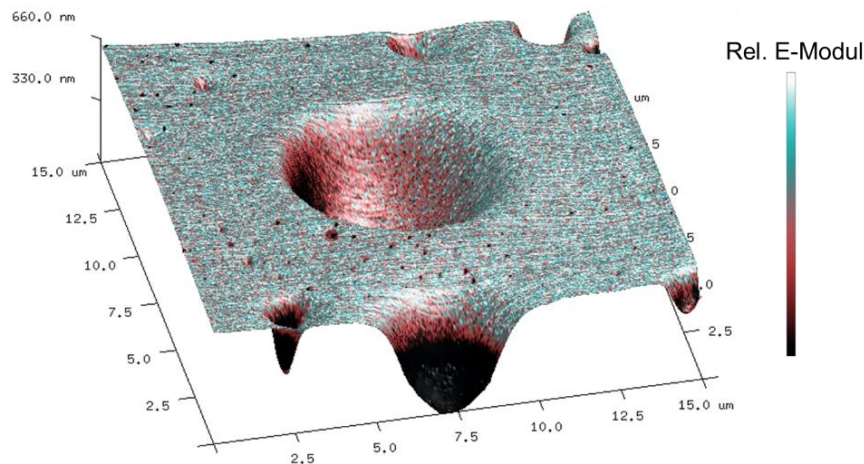


Abbildung 4.2: AFM-Aufnahme des Domärentyps 1 von L1 nach 5 min Separationszeit.

Weil die Krater dunkel rot gefärbt sind, ist dort die Phasenverschiebung maximal. Deshalb bestehen auch die Oberflächen der konkaven Domänen aus PDMS-Anreicherungen. Die weiteren Bestandteile der Krater wurden mit einem am Centilever gekoppeltem IR-Spektrometer analysiert. Es wurden Schwingungsbanden der Domäne, des Domänenrands und der Freifläche (Matrix) aufgezeichnet und in Abbildung 4.3 dargestellt.

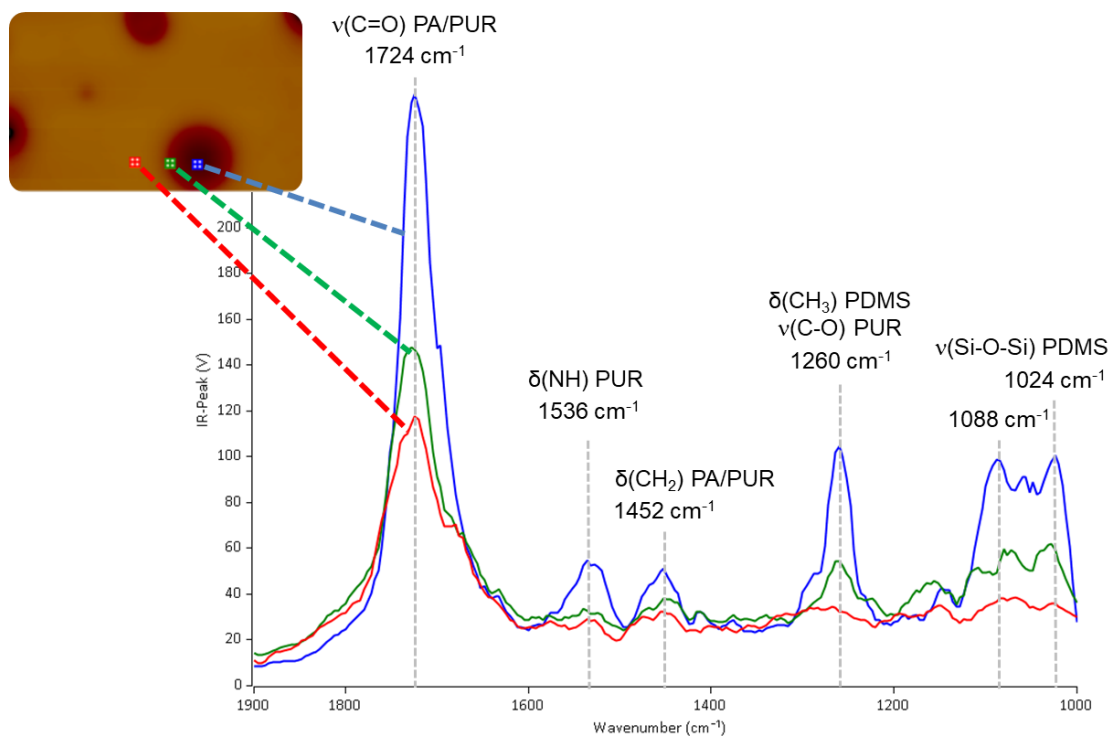


Abbildung 4.3: AFM-IR-Aufnahme des Kraters (Blau), Kraterandes (Grün) und der PA/PUR-Matrix (Rot) von Domärentyp 1 (L1) nach 5 min Separationszeit.

Da die Messintensitäten von der Topographie beeinflusst werden, können die absoluten Signalstärken nicht untereinander verglichen werden. Beispielsweise ist bei der Matrix nur die Streckschwingung von Polyacrylaten (PA)^{[178],[179]} und PUR^[180] $\nu(\text{C=O})=1724\text{ cm}^{-1}$ deutlich erkennbar. In der Domäne selbst werden zusätzlich $\delta(\text{NH})=1536\text{ cm}^{-1}$ von PUR^[180], $\delta(\text{CH}_2)=1452\text{ cm}^{-1}$ von PA/PUR^{[181],[182]}, $\delta(\text{CH}_3)$ bzw. $\nu(\text{C-O})=1260\text{ cm}^{-1}$ von PDMS^[183] respektive PUR^[180] und $\nu(\text{Si-O-Si})=1024\text{--}1088\text{ cm}^{-1}$ von PDMS^[183] detektiert. Es liegen demnach außer PDMS auch größere Mengen an PUR und/oder PA in den Kratern vor. Die Anwesenheit von PUR war zu erwarten, weil laut NMR-Spektroskopie das gesamte PDMS kovalent an PUR gebunden wurde. Allerdings lässt die Signalstärke der C=O-Streckschwingung in Relation zu den geringen Intensitäten der PDMS-Peaks darauf schließen, dass sich größere Matrixreste in den Kratern befinden. Die IR-Spektroskopie ist eine semiquantitative Analysentechnik, weshalb die Domänenstruktur ergänzend optisch beurteilt werden soll. Hierzu wird mit einem fokussierten Ionenstrahl ein Querschnitt der Oberflächendomänen wie in Abbildung 4.4 hergestellt.

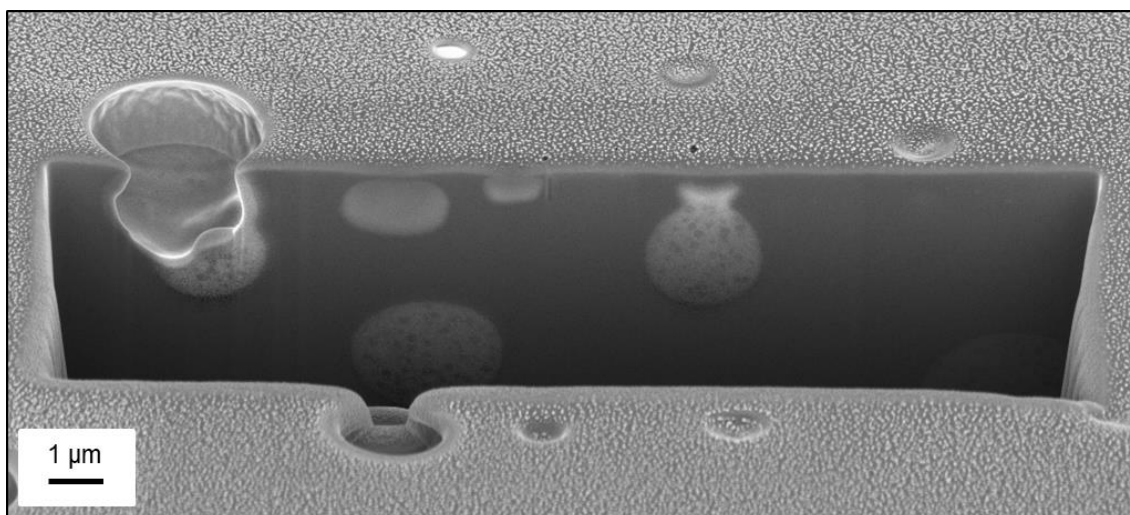


Abbildung 4.4: FIB-Schnitt des Domänentyps 1 von L1 nach 5 min Separationszeit.

Elemente höherer Ordnungszahl – in diesem Fall Silizium – streuen mehr Elektronen zurück zum InLens Detektor, sodass eine hellere Graustufe abgebildet wird.^[184] Der Materialkontrast beweist, dass wie vermutet PDMS-Domänen in der Bulkphase vorhanden sind. Mit einer Größe von etwa $2\text{ }\mu\text{m}$ handelt es sich nicht um Mizellen.^{[76]–[80]} Aus den verhältnismäßig großen Entmischungstropfen lässt sich ableiten, dass der überwiegende Teil der PDMS-PUR Copolymere nicht beliebig mit der PA/PUR-Matrix mischbar ist. Entsprechend müssen diese Copolymere relativ lange PDMS-Segmente besitzen, wodurch der Tensidcharakter verloren geht. Sie verhalten sich im nicht ausgehärteten Lacksystem wie eine makrophasenseparierende Flüssigkeit. Diese liegt

als unpolare PDMS-PUR Ölphase (uÖ) in der "polaren" PA/PUR Ölphase (pÖ) vor und entmischt sich spinodal, wodurch die Bulkdomänen gebildet werden. Je nach PDMS-PUR-Blocklängenverhältnis existieren Diblockcopolymeren mit einem breiten Spektrum an unterschiedlichen Polaritäten. Die Konzentration der tensidartigen Copolymeren, ist ausreichend, um die Bulkdomänen als Emulgator zu stabilisieren. In der Literatur werden weitere Beispiele zur Herstellung derartiger Öl-in-Öl-Emulsionen beschrieben.^{[185],[186]} Bei genauerer Betrachtung der Abbildung 4.4 sind in den sphärischen bis ellipsoidalen Bulkdomänen auch kreisförmige Tropfen mit dunkler Graustufe zu erkennen. Dies unterstützt die AFM-IR Ergebnisse, dass sich Teile der Matrix in den Oberflächendomänen befinden. Diese Beobachtung kann mithilfe des in Kapitel 2.2.2 vorgestellten HLB-Konzepts erklärt werden. Wie bei einer Wasser-in-Öl-in-Wasser-Emulsion wird zuerst ein hydrophobes Tensid benötigt, um pÖ in uÖ zu emulgieren. Anschließend legt sich ein hydrophiles Tensid um die pÖ-uÖ-Primärtropfen, damit diese in pÖ zu Makroemulsionstropfen stabilisiert werden.^[102] Sowohl der hydrophile als auch der hydrophobe Emulgator basieren auf PDMS-PUR Copolymeren verschiedener Polarität. Der Aufbau dieser multiplen pÖ-uÖ-pÖ Emulsion ist in Abbildung 4.5 schematisch veranschaulicht.

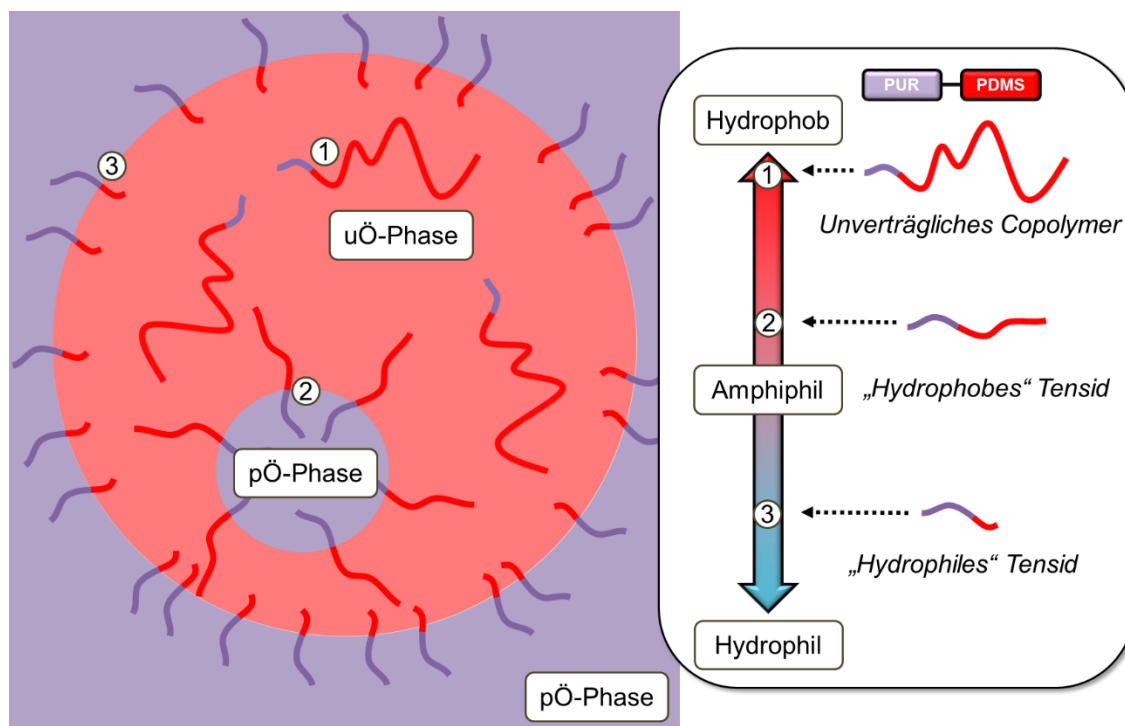


Abbildung 4.5: Verteilung von PDMS-PUR Blockcopolymeren unterschiedlicher Polarität innerhalb einer multiplen pÖ-uÖ-pÖ Emulsion.

Diese Emulsionstropfen sind wie aus Abbildung 4.6 ersichtlich in der gesamten Matrix statistisch gleichmäßig verteilt.

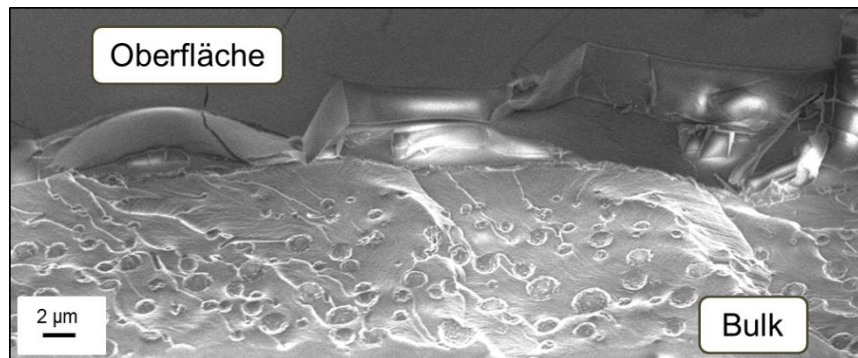


Abbildung 4.6: REM-Aufnahme der Bulkdomänenverteilung.

Nachdem die Bulkdomänen entstanden sind, entscheiden Oberflächenspannungsunterschiede zur Matrix, ob ein Auftrieb oder Sedimentation eintritt. PDMS hat eine Oberflächenspannung von $23 \text{ mN/m}^{[187]}$ im Vergleich zu Polyurethan (über $38 \text{ mN/m}^{[132],[188]}$) und PolyHEMA ($58 \text{ mN/m}^{[189]}$). Deshalb wird die Grenzflächenspannung zwischen der Beschichtung und der Luft-Atmosphäre am stärksten gesenkt, wenn die PDMS-Domänen an die Oberfläche treiben. Dort trennt sich die innere pÖ-Phase aus der Emulsion wie in Abbildung 4.7 zu sehen.

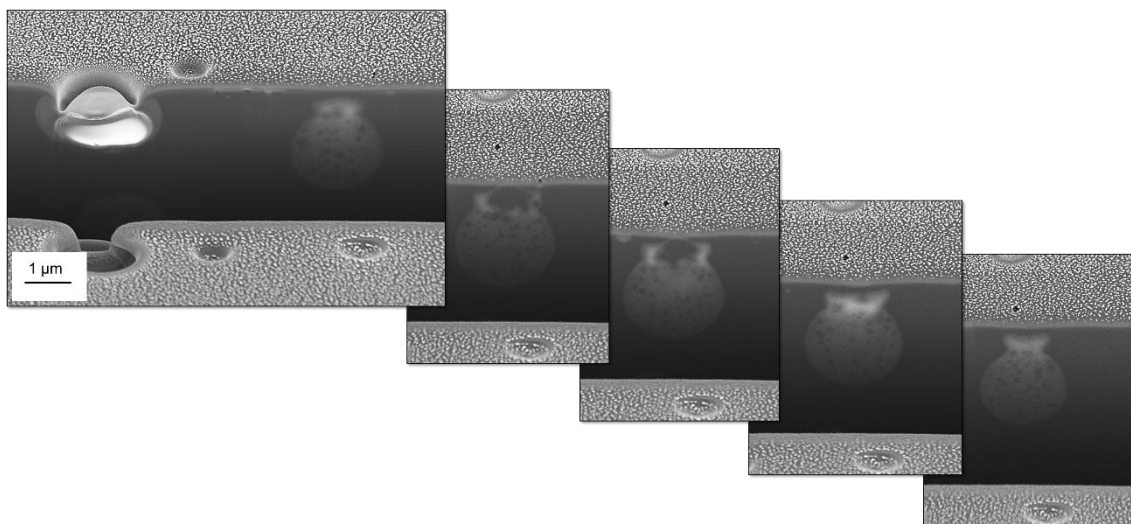


Abbildung 4.7: FIB-Querschnittraster der Tropfenseparation und Vorstufe der Kraterbildung.

Die Senkung der Grenzflächenspannung ist energetisch vorteilhaft. Deshalb würde im Gleichgewichtszustand ein flacher PDMS-Film die gesamte Matrixoberfläche bedecken. In den ersten 5 Minuten der Phasenseparation kann dieser Endzustand nicht erreicht werden. Stattdessen wird die maximale Menge an hydrophiler Matrix schnellstmöglich

durch das unpolare PDMS verdrängt. Dazu spreiten die Emulsionstropfen, sobald der erste Kontakt zwischen PDMS und Luft-Atmosphäre entsteht. Währenddessen befinden sich die Tropfen in der Grenzschicht unter der Oberfläche. Letztere krümmt sich konkav, damit das PDMS schneller an die Grenzfläche gelangt. Bei diesem Vorgang vergrößert sich die absolute Beschichtungsoberfläche zugunsten der kinetisch getriebenen Minimierung der Grenzflächenspannung. Die tensidartigen Copolymere stabilisieren die Kratergrenzflächen. Hydrophile Tenside orientieren sich an die PDMS/Matrix-Kontaktfläche und die hydrophoberen Tenside richten sich an der Krateroberfläche (PDMS/Luft) aus.

Mit voranschreitender Phasenseparation wird zwei Stunden nach der Applikation von Lacksystem L1 der Domämentyp 2 beobachtet. Die Krater spreiten und nehmen dabei die in Abbildung 4.8 dargestellte Topographie an.

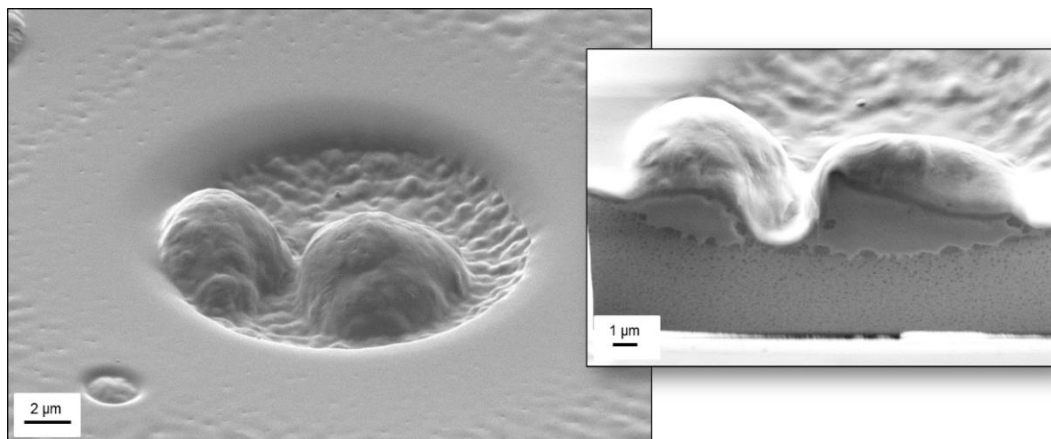


Abbildung 4.8: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt des Domämentyps 2 von L1 nach 2 h Separationszeit.

In den Kratern befinden sich abgerundete Erhebungen. Der Materialkontrast zeigt, dass sowohl in diesen konvexen Strukturen als auch unter den Kratern PDMS Ansammlungen vorliegen. Dies wird mittels EDX-Analyse in Abbildung A.3 und Rasterkraftmikroskopie in Abbildung A.4 im Anhang bestätigt. Die Form der Erhöhung ähnelt den Bulkdomänen. Allerdings haben sich alle Matrixtropfen der inneren pÖ-Phase an der Hülle der Erhebung orientiert. Zusammen mit den Copolymertensiden ummanteln sie die makrophasenseparierenden PDMS-PUR Tropfen mit einem dünnen Matrixfilm. Der Mechanismus gleicht der Bildung von Schaumblasen, die durch die UV-Härtung der Copolymere verfestigt wurden. Eine mechanistische Darstellung der Entstehung ist in Abbildung 4.9 aufgezeigt.

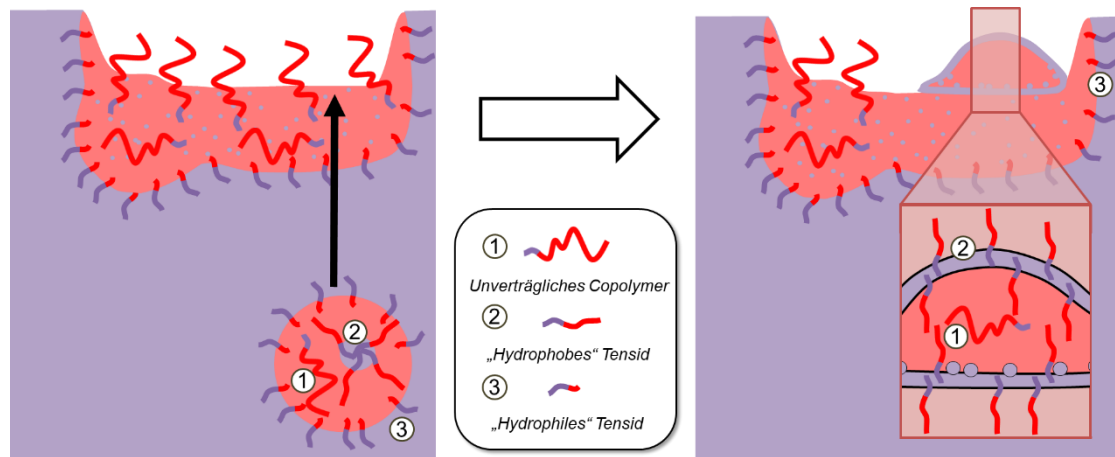


Abbildung 4.9: Verteilung der PDMS-PUR Blockcopolymeren innerhalb der „Schaum“-ähnlichen Erhebungen am Kratergrund des Domämentyps 2 von L1 nach 2 h Separationszeit.

Die konvexen Schaumstrukturen führen zu einer weiteren Steigerung der Oberflächenrauigkeit. Sie sind wie der Domämentyp 1 thermodynamisch instabil und bilden sich aufgrund der Separationskinetik. Wenn ein Emulsionstropfen während des Auftriebs auf einen Krater trifft, erhöht sich die lokale PDMS-Konzentration unterhalb des Kraters, ohne dass dieser schnell genug spreiten kann. Das überschüssige PDMS behält seine Tropfenform und separiert als Schaum direkt an die Oberfläche des Kratergrundes. Dadurch wird die energetisch ungünstige Kontaktfläche zwischen PDMS und Matrix reduziert, wobei sich die PDMS/Luft-Grenzfläche erhöht. Der PDMS-Schaum spreitet nachträglich mit voranschreitender Phasenseparation radial in Richtung des Kraterandes.

Einen Tag nach Applikation von L1 besitzen die Krater einen Durchmesser von mehreren 100 μm . Die Charakterisierung dieses Domämentyps 3 geschieht mittels AFM-Messungen und ist Abbildung 4.10 zu entnehmen.

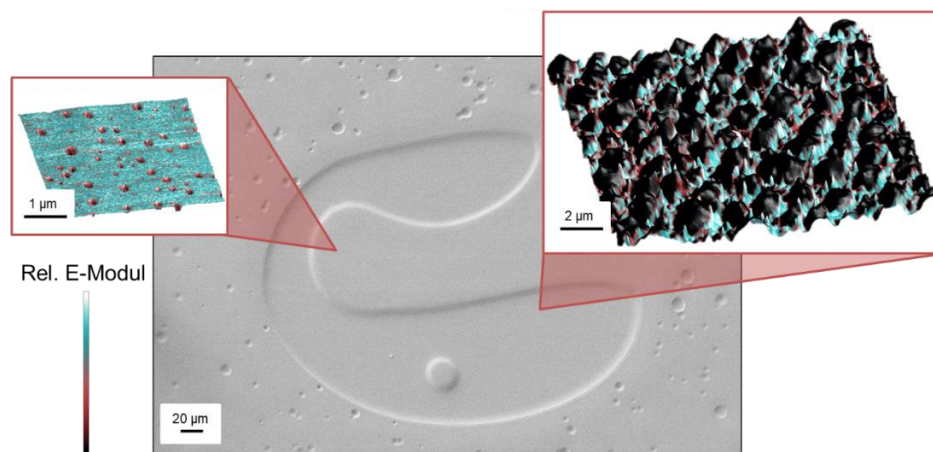


Abbildung 4.10: AFM-/REM-Aufnahmen des Domämentyps 3 von L1 nach 24 h Separationszeit

Die Krater sind teilweise mit PA/PUR-Matrix gefüllt, deren Oberfläche ebenfalls PDMS-haltige Vertiefungen aufweist. Diese Matrix ist von höheren Ebenen in den Krater geflossen. Auf dem Kratergrund befinden sich noppenartig gleichmäßig verteilte PDMS-Domänen, die den konvexen Schaumstrukturen des Domärentyps 2 ähneln. Es liegt der gleiche Bildungsmechanismus wie in Abbildung 4.9 vor. Nachdem sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat, würde der Schaum vollständig spreiten und der Krater ebnet sich ein. Dadurch würde ein dünner PDMS-Film die Oberfläche der Matrix planar bedecken.

4.2.2 Lacksystem L2

Verglichen mit den PDMS-Segmenten des Lacksystems L1 enthält L2 10-fach längere PDMS-Segmente. Zu Beginn der Phasenseparation ist nach fünf Minuten eine signifikante Fläche der Beschichtung wie in Abbildung 4.11 mit Domänen belegt. Dies wird mithilfe der EDX-Analyse bestätigt.

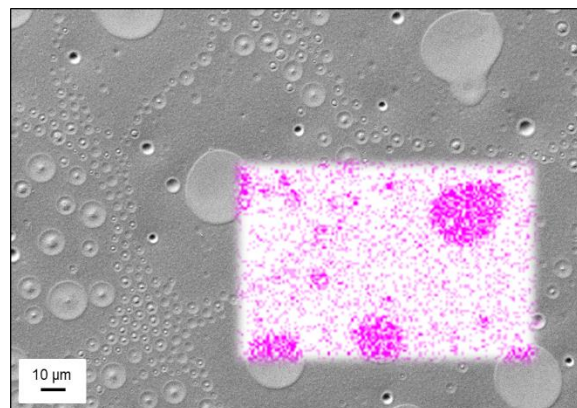


Abbildung 4.11: EDX-Aufnahme mit Si-Mapping (magenta) des Domärentyps 6 von L2 nach 5 min Separationszeit.

Domärentyp 6 tritt in drei verschiedenen Formen (6.1 bis 6.3) auf, die unterschiedliche Stadien der Domänenbildung darstellen. Aus den FIB-Schnitten der Grenzschicht zur Oberfläche ist der Übergang von 6.1 zu 6.2 in Abbildung 4.12 zu sehen.

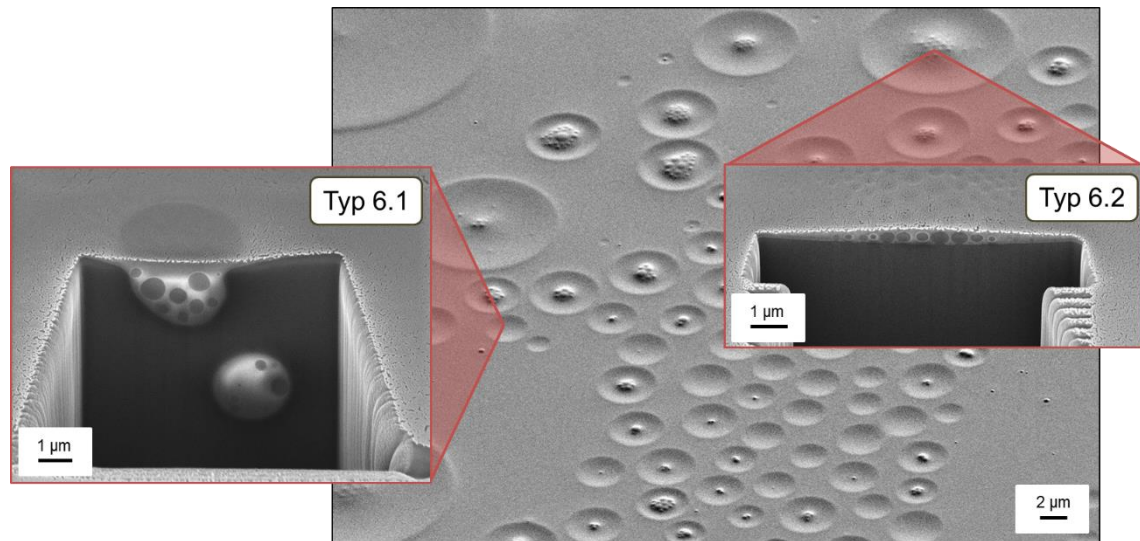


Abbildung 4.12: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt des Domänentyps 6.1 und 6.2 von L2 nach 5 min Separationszeit.

Es entstehen wie beim Lacksystem L1 multiple Emulsionen in der Bulkphase mit etwa 2 µm Durchmesser. Die eingeschlossenen PA/PUR Tropfen sind verhältnismäßig groß und ungleichmäßig in den Bulkdomänen verteilt. Außerdem beträgt laut Abbildung A.5 im Anhang die absolute Oberflächenbelegung durch Domänenstrukturen bei L1 etwa $\Theta=7\%$ verglichen zu $\Theta=32\%$ bei L2. Beides spricht dafür, dass die Unverträglichkeit der L2-Copolymere zur PA/PUR-Matrix, aufgrund des größeren PDMS-Anteils, stärker ausgeprägt ist. Zusätzlich existieren in der Lackformulierung L2 weniger PDMS-PUR Copolymere mit ausreichend kleinen hydrophoben Segmenten, um eine emulgierende Wirkung auszuüben. Die uÖ-Phase separiert schnell an die Oberfläche und bildet zuerst konkave Domänen (Typ 6.1), in deren Mitte sich die inneren Matrix-Tropfen der Emulsionen ansammeln (Typ 6.2). Im Unterschied zu L1 weisen die Domänen eine größere laterale Ausdehnung auf. Sie haben eine höhere Tendenz zur Spreitung, wodurch sich die energetisch ungünstige Grenzfläche Matrix/Luft verringert. Da der Spreitvorgang schnell abläuft, wird keine Schaumbildung beobachtet. Stattdessen geht der konvexe Domärentyp 6.3 aus den konkaven Vorstufen 6.1 und 6.2 hervor. Nach fünf Minuten der Phasenseparation treten alle Typen parallel auf und gehen nach einer Stunde fast vollständig in den Typ 6.3 über wie in Abbildung 4.13 zu erkennen ist.

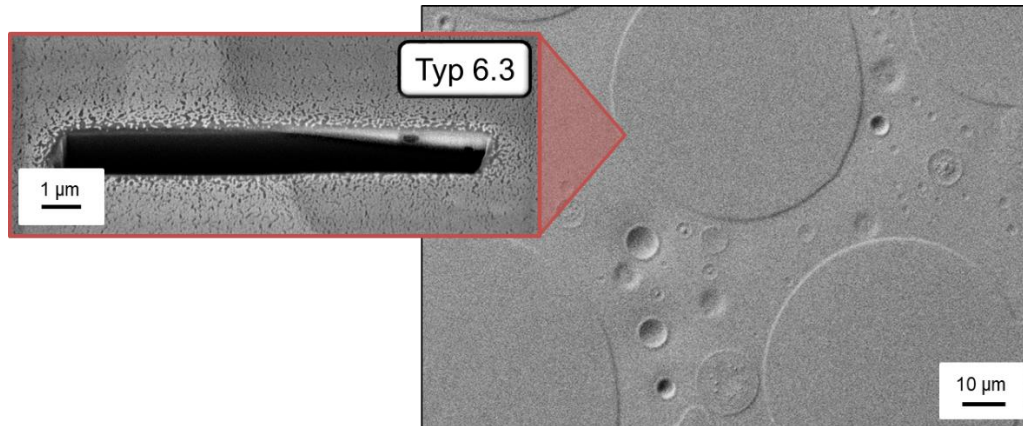


Abbildung 4.13: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt des Domärentyps 6.3 von L2 nach 1 h Separationszeit.

Die Umwandlung von konkaven zu bikonvexen Domänen ist beim Lacksystem L2 notwendig, da die vorhandenen Copolymertenside die Grenzfläche zur Matrix nur mäßig stabilisieren können. Durch die Entstehung der konvexen 6.3 Domänen wird die PDMS/Matrix-Kontaktfläche minimiert. Diese ist bei Erhebungen mit gegebenen Domänenradius r_1 im Vergleich zu kraterförmigen Domänen desselben Radius geringer wie im Folgenden demonstriert wird. Die geometrische Betrachtung der Querschnitte ist Abbildung 4.14 zu entnehmen.

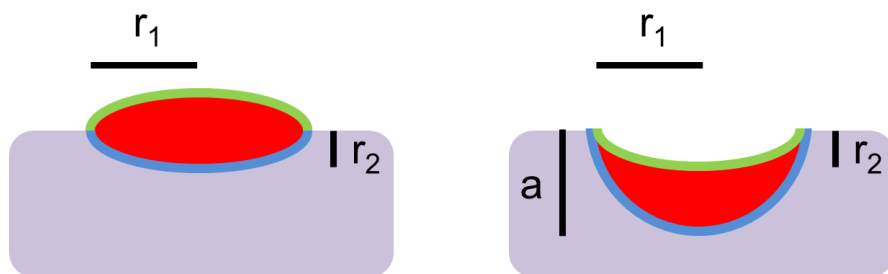


Abbildung 4.14: Schematische Querschnitt-Darstellung des konvexen (links) und konkaven Domärentyps (rechts) mit grün markierter Luft/PDMS-Grenzfläche sowie PDMS/Matrix-Kontaktfläche in blau. Die geometrischen Maße der Radien sind mit r_1 , r_2 und a gekennzeichnet.

Die Domänenquerschnitte werden mithilfe elliptischer Strukturen angenähert. Es ist zu beachten, dass die Luft/PDMS-Grenzfläche (grün) für beide Topographien konstant gewählt wurde. Dabei ist die Tiefe der konvexen Domäne durch den Radius r_2 und der konkaven Domäne zusätzlich durch a definiert. Die Domäneninhaltsflächen A_{vex} bzw. A_{kav} der konvexen respektive konkaven Topographie ergeben sich zu:

$$A_{vex} = \pi r_1 \cdot r_2$$

$$A_{kav} = \frac{1}{2} \pi r_1 \cdot a - \frac{1}{2} A_{vex}$$

Zur Gegenüberstellung beider Topographien wird die gleiche Domänenquerschnittsfläche A angenommen.

$$A_{vex} = A_{kav}$$

$$\pi r_1 \cdot r_2 = \frac{1}{2} \pi r_1 \cdot a - \frac{1}{2} A_{vex}$$

$$\frac{3}{2} \pi r_1 \cdot r_2 = \frac{1}{2} \pi r_1 \cdot a$$

$$3 r_2 = a$$

Demzufolge sind konkave Domänen dreifach so tief wie vergleichbare konvexe Domänen der Tiefe r_2 . Um die Unterschiede bezüglich der PDMS/Matrix-Grenzfläche zu betrachten, werden die halben Umfänge U der jeweiligen Ellipsen mithilfe der zugehörigen Näherungsformel berechnet.

$$\frac{1}{2} U_{vex} = \pi \sqrt{2(r_1^2 + r_2^2)}$$

$$\frac{1}{2} U_{kav} = \pi \sqrt{2(r_1^2 + a^2)}$$

Durch Substitution von a und Gleichsetzen beider Terme wird der Ausdruck

$$\frac{1}{2} U_{vex} = \pi \sqrt{2(r_1^2 + r_2^2)} \neq \frac{1}{2} U_{kav} = \pi \sqrt{2(r_1^2 + 3r_2^2)}$$

erhalten. Es liegt eine Ungleichung vor, die sich vereinfachen lässt zu:

$$r_1^2 + r_2^2 < r_1^2 + 3r_2^2$$

Damit ist die PDMS/Matrix-Grenzfläche der Erhebungen (linker Term) – unabhängig von r_1 – kleiner als die entsprechende Kratergrenzfläche (rechter Term). Deshalb ist die Bildung von Erhebungen energetisch günstiger. Allerdings ist die Zeitskala der Phasenseparation zu berücksichtigen, über die sich das PDMS auf der Oberfläche verteilt. Anfangs bieten Krater einen größeren kinetischen Vorteil, wobei eine erhöhte Grenzfläche zur Matrix vorliegt. Die konkaven Domänen des L2-Systems gehen nach einer definierten Zeit in die bevorzugten Erhebungen über. In diesem Zustand ist das PDMS noch nicht vollständig gespreitet. Das thermodynamische Gleichgewicht wird eingenommen, wenn sich das PDMS ideal planar auf der Oberfläche verteilt hat.

4.3 Fouling-Release Eigenschaften

4.3.1 Lacksysteme L1 und L2

Da der Mechanismus zur Entstehung der unterschiedlichen Domärentypen aufgeklärt wurde, konnten definierte Oberflächenstrukturierungen gezielt hergestellt werden. Sie wurden in der Auslagerungssaison 2016 statisch exponiert. Der Domärentyp 6.3 wird stellvertretend für das Lacksystem L2 getestet. Außerdem wird die Fouling-Release-Wirkung der Typen 1, 2 und 3 von L1 untersucht. Als Negativreferenzen (NR) werden das Lacksystem L3 mit nicht gebundenem PDMS und eine Beschichtung ohne PDMS-Komponente (L4) sowie ein unbeschichtetes PVC-Substrat verwendet. Die Positivreferenzen (PR) stellen vier kommerzielle biozidfreie Fouling-Release-Beschichtungen (KA1-KA4) dar. Der Feldtest verlief über einen Zeitraum von 148 Tagen, in dem die Firma LimnoMar sechs Inspektionen durchgeführt hat. Die resultierenden fouling ratings sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Fouling ratings der Beschichtungen mit Domärentyp 1, 2, 3 und 6.3 sowie Negativ- und Positivreferenzen. Einteilung der Fouling ratings entsprechend der Farbmarkierung von grün zu weiß.

Probe	Fouling rating in Abhängigkeit der Auslagerungszeiten					
	17d [%]	39d [%]	64d [%]	81d [%]	122d [%]	148d [%]
L1_Typ1	57	83	47	45	10	5
L1_Typ2	56	76	41	12	42	2
L1_Typ3	49	76	65	21	12	5
L2_Typ6.3	97	72	67	46	5	5
NR-L3	54	78	43	24	15	3
NR-L4	50	64	45	10	25	20
NR-PVC	49	57	8	4	21	12
PR-ka1	49	84	61	7	6	29
PR-ka2	99	99	99	98	99	99
PR-ka3	99	98	97	87	85	90
PR-ka4	100	100	100	100	100	98

Fouling rating

100-85

84-70

69-40

39-20

19-0

Insgesamt ist festzuhalten, dass die L1- und L2-Lackierungen konkurrenzfähig zur Positivreferenz PR-KA1 sind. Der überwiegende Teil an kommerziellen Produkten weist allerdings einen deutlich besseren Bewuchsschutz auf. Von den selbst hergestellten Lacken besitzt L2 mit dem Domärentyp 6.3 das größte Antifoulingpotential. Diese Oberfläche ist nach 17 Tagen näherungsweise frei von Makroorganismen ($fr_{17d}=97\%$).

Eine Antifoulingwirkung ist bis zu 81 Tagen vorhanden. Der Antifoulingschutz des Lacksystems L1 verringert sich anfangs schnell und ist während der weiteren Inspektionen mit L2_Typ6.3 vergleichbar. Die ungebundenen PDMS-Segmente von L3 haben einen ähnlichen Antifoulingeffekt. Demzufolge hatte die kovalente Anbindung keine negative Auswirkung auf das Foulingverhalten. Übersichtshalber sind die beiden besten Domänentypen in Abbildung 4.15 aufgeführt.

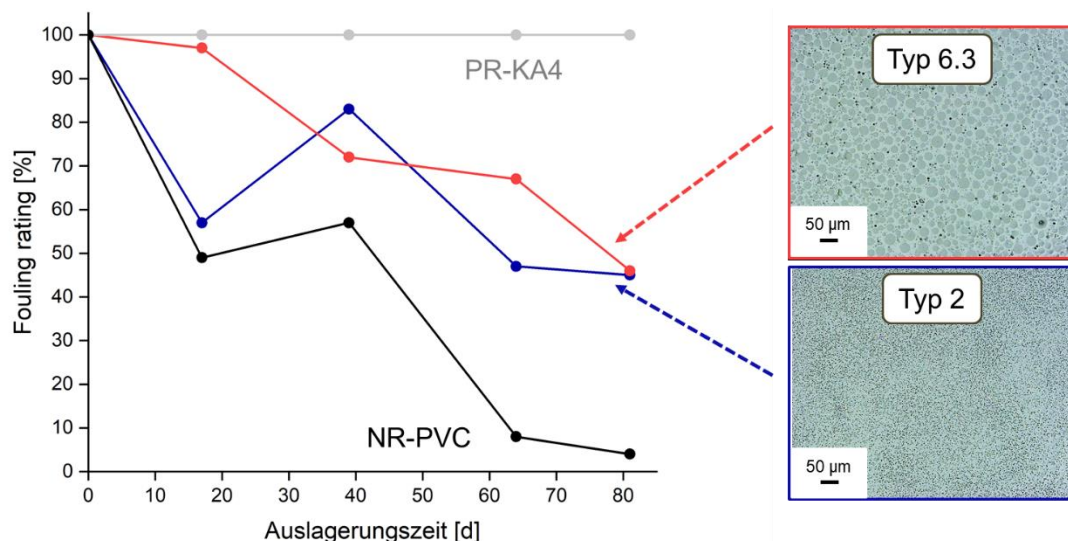


Abbildung 4.15: Fouling rating der Beschichtung mit Domänentyp 6.3 und 2 (lasermikroskopische Aufnahmen) sowie Negativ- und Positivreferenz.

Auffällig ist die Artenvielfalt, die sich auf L1_Typ2 ansiedelt. Nach 81 Tagen befinden sich auf dieser Beschichtung sieben verschiedene Fouler: Seepocken, Muscheln, Krebse (Corophium), Moostierchen, Nesseltiere (Hydrozoen), Seescheiden (Tunicata) und Schwämme. Im Gegensatz dazu besteht der Bewuchs von Typ 6.3 zu 91 % aus Seepocken/Seescheiden und insgesamt vier Arten. Ein Grund hierfür ist der unterschiedliche Domänenbelegungsgrad der beiden Beschichtungen. Die Oberfläche der Probe L1_Typ2 enthält 7 % Domänen, sodass eine Oberflächenenergie von $36,1 \pm 0,2$ mN/m gemessen wird. Auf den polaren Freiflächen zwischen den Domänen sind viele Haftungsmechanismen verschiedener Meeresorganismen wirksam. Bei L2_Typ6.3 wird die Oberflächenenergie durch den höheren Belegungsgrad von 48 % (siehe Abbildung A.6 im Anhang) auf $32,8 \pm 0,4$ mN/m gesenkt. Dadurch wird die Haftung von Foulern mit hydrophilen Segmenten erschwert und es treten überwiegend hydrophob-haftende Organismen auf. Letztere weisen eine minimale Retention bei einer Oberflächenenergie von 22-24 mN/m auf.^[23] Weil die Typ6.3-Beschichtung näher an diesem Idealwert liegt als L1_Typ2, ist der Antifoulingeffekt stärker ausgeprägt. Wird eine derartige Beschichtungsoberfläche mit geringen Zusätzen von sehr hydrophilen

Einheiten kombiniert, entsteht eine amphiphile Fläche, die in ihrer Gesamtheit hydrophob bleibt. Die Haftkraft von Meeresorganismen, die aufgrund ihrer hydrophoben Segmente anhaften würden, wird durch die hydrophilen Bereiche der Lackierung gesenkt. Dieses Prinzip wird bei der Positivreferenz PR-KA4 angewandt, sodass sich optimale Antifoulingseigenschaften ergeben. Die PR-KA4-Lackierung enthält PDMS und ein ausleachendes Hydrogel.^[33] Um dieses Konzept auf eine nicht-leachende reinigungsfähige Fouling-Release-Beschichtung zu übertragen, soll das Lacksystem L2 durch hydrophile/amphiphile Komponenten ergänzt werden.

4.3.2 Lacksystem L4 in Abhängigkeit der Oberflächenenergie

Als erster Schritt zur Vorauswahl geeigneter hydrophiler/amphiphiler Additive, wurden entsprechende Lacke ohne PDMS-Copolymere formuliert. Da zusätzlich die Härte der Lackierung gesteigert werden soll, werden kommerzielle Silikapartikel (Silika-KEP) und PDMS-modifizierte kommerzielle Silikapartikel (PDMS-Silika-KEP) untersucht. Kuo et al. haben bewiesen, dass sulfobetainische Zwitterionen die unspezifische Adsorption von Proteinen hemmen können.^[190] Deswegen wird [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-Sulfopropyl) Ammoniumhydroxid (Betain) verwendet. Außerdem besitzen auch nichtionische Amphiphile einen Antifoulingeffekt.^[191] Es wird ein selbst synthetisiertes Diblockcopolymer aus PDMS und PEG (PDMS-PEG) getestet. Diese Lacksysteme wurden ebenfalls im Auslagerungszeitraum 2016 exponiert und mit der Antifoulingperformance von L2 verglichen.

Synthesevorschrift

Die Lackherstellung erfolgt größtenteils wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Zur PDMS-PEG Synthese wird 1,04 g (1,23 mmol) H-PDMS ($M_w=850$ g/mol) in 3 ml THF vorgelegt. Es wird ein Tropfen eines 3,25 %igen Platin-Divinyltetramethyldisiloxan-Komplexes (Karstedt-Katalysator) zudosiert. Anschließend wird 0,44 g (0,12 mmol) Polyethylenglykol Methylether Methacrylat ($M_w=360$ g/mol) zugegeben und die Lösung für drei Stunden ultraschallbehandelt. Anstelle des HO-PDMS werden vier Ansätze mit 1,39 g (5 m%) des jeweiligen Additivs (PDMS-PEG, Betain, Silika-KEP und PDMS-Silika-KEP) hergestellt. Das Additiv wird der Lackformulierung 15 min nach der Zugabe des Reaktivverdünners bei einer Rührgeschwindigkeit von 350 U/min zugeführt. 15 Minuten später wird der Photoinitiator in das Reaktionsgemisch gegeben. Die nächsten Schritte sind der Literatur^[6] zu entnehmen. Um den Lack auszuhärten, wird der Nassfilm eine Stunde nach der Applikation mittels UV-Licht vernetzt.

Die fouling ratings der Beschichtungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Als Referenzen werden die Werte von NR-L4 und L2_Typ6.3. aus Tabelle 4.1 übertragen.

Tabelle 4.2: Fouling ratings der additivierten L4-Beschichtungen sowie Negativ- und Domänentyp 6.3-Referenz. Einteilung der Fouling ratings entsprechend der Farbmarkierung von grün zu weiß.

Probe	Fouling rating in Abhängigkeit der Auslagerungszeiten					
	17d [%]	39d [%]	64d [%]	81d [%]	122d [%]	148d [%]
Silika-KEP	52	68	58	17	10	40
PDMS-Silika-KEP	49	66	49	6	7	50
Betain	53	62	53	19	10	20
PDMS-PEG	55	84	64	20	34	15
NR-L4	50	64	45	10	25	20
L2_Typ6.3	97	72	67	46	5	5

Fouling rating

100-85	84-70	69-40	39-20	19-0
--------	-------	-------	-------	------

Da die Beschichtung L2_Typ6.3 zu Beginn der Auslagerung akzeptable Ergebnisse erzielt hat und keine Langzeitwirkung vorhanden war, wäre ein komplementärer Effekt des hydrophilen/amphiphilen Additivs optimal. Näherungsweise ist dies bei PDMS-PEG zu beobachten. Die drei weiteren Proben haben keinen Einfluss auf die Antifoulingeneigenschaften. Die hohen fouling ratings der Silikapartikel nach 148 Tagen sind laut Fa. LimnoMar nicht aussagekräftig, weil die Proben bereits in den beiden vorherigen Inspektionen stark bewachsen waren. Vermutlich lässt sich der Foulingschutz des Betains verbessern, indem dieses an PDMS gebunden wird, um ein amphiphiles Copolymer ähnlich zu PDMS-PEG herzustellen. Das Foulingverhalten der Proben wird mit den Oberflächenenergien und ausgewählten Martenshärte-Messungen in Tabelle 4.3 korreliert.

Tabelle 4.3: Oberflächenenergien und Martenshärten der additivierten L4-Beschichtungen sowie Negativ- und Domänentyp 6.3-Referenz.

Probe	Oberflächenenergie [mN/m]	HM [N/mm ²]
Silika-KEP	56,3 ± 0,6	247,0 ± 15,3
PDMS-Silika-KEP	45,9 ± 0,5	256,5 ± 13,1
Betain	52,6 ± 1,6	-
PDMS_PEG	43,9 ± 0,9	-
NR-L4	54,4 ± 0,5	-
L2_Typ6.3	32,8 ± 0,4	229,3 ± 3,5

Die Hydrophilie des Lackfilms hat sich durch die Verwendung des Betains und der unmodifizierten Silikapartikel nicht geändert. Im Gegensatz dazu konnten die PDMS-haltigen Additive in PDMS-Silika-KEP und PDMS-PEG die Oberflächenenergie signifikant senken. Dies hat sich nur bei PDMS-PEG positiv auf den Bewuchsschutz ausgewirkt. Allerdings wurde die Martenshärte mithilfe der Silikapartikel geringfügig um 8-12 % verbessert.

4.4 Zusammenfassung

Die in vorherigen Arbeiten^[6] postulierten Phasenseparationsmechanismen der Lackformulierungen L1 und L2 wurden überprüft und analytisch detaillierter betrachtet. Sie sind in Abbildung 4.16 schematisch zusammengefasst.

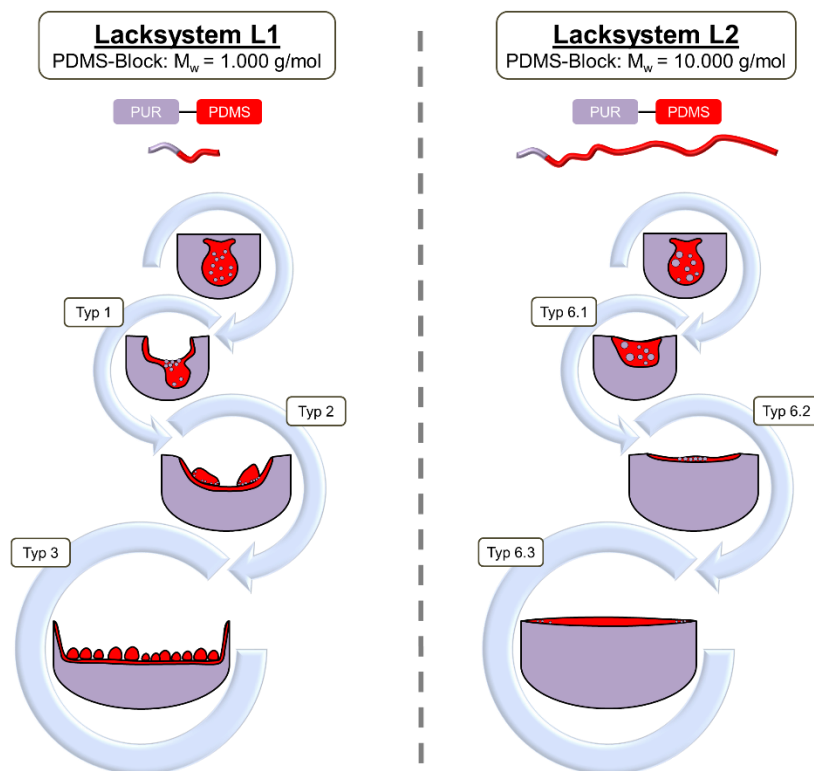


Abbildung 4.16: Nicht maßstabsgetreue schematische Darstellung der Domänenbildung von L1 und L2 über 24 h Separationszeit.

In beiden Fällen ist der überwiegende Anteil der PDMS-PUR Copolymere nicht mit der PA/PUR-Matrix mischbar. Diese Blockcopolymere bilden in unterschiedlicher Geschwindigkeit multiple Emulsionen in der Bulkphase. Da die Copolymere in L1 eine vergleichsweise gute Verträglichkeit zur restlichen Matrix besitzen, werden die einzelnen Schritte der Phasenseparation langsam durchlaufen. Es sind genügend tensidartige Copolymere vorhanden, um die Grenzschicht zwischen den unverträglichen

hydrophoberen Blockcopolymeren und der Matrix zu stabilisieren. Als Resultat entstehen konkave Domänen des Typs 1. Diese sind kinetisch vorteilhaft, da verhältnismäßig viel PDMS nach gegebener Zeit die Grenzfläche zur Luftatmosphäre erreicht. Allerdings verfügen Krater über eine große PDMS/Matrix-Grenzfläche, die mithilfe der guten Emulgatoren stabilisiert werden kann. Bei voranschreitender Separation gelangen mehr Emulsionstropfen in die konkaven Domänen. Sie verhalten sich wie Schaum (Typ 2), der nach ausreichender Zeit in Richtung der Krateraußenwand spreitet. Nachdem die Krater mit Schaum gefüllt wurden, wird weiteres PDMS zur Ausdehnung des Kratergrundes verwendet (Typ 3). Aufgrund der grenzflächenstabilisierenden Tenside wird die beobachtete Phasenseparation im Stadium der Kratertopographie gestoppt.

Im Unterschied zu L1 ist in L2 die Konzentration an emulgierenden Blockcopolymeren geringer und es liegen mehr unmischbare PDMS-PUR Moleküle vor. Insgesamt ist die Inkompatibilität zwischen Copolymer und Matrix erhöht, sodass ein Großteil der Oberfläche schnell mit PDMS bedeckt wird. Es entstehen leicht gekrümmte Krater (Typ 6.1), die mit den schlechten Emulgatoren unzureichend stabilisiert werden. Sie spreiten, wobei der konkave Domänentyp 6.2 in den konvexen Typ 6.3 übergeht. Im thermodynamischen Endzustand würden sich die Domänen beider Lacksysteme (L1 und L2) nach ausreichender Zeit einem ebenen PDMS-Film annähern.

Die Beschichtungen von L1 mit Typ 1, 2 und 3 sowie L2 mit Typ 6.3 wurden für 148 Tage in der Nordsee statisch ausgelagert. Dabei wurde der größte Foulingschutz bei L2_Typ6.3 festgestellt. Die Probe zeigte vergleichbare Ergebnisse zu einem kommerziellen Produkt, welches als Positivreferenz PR-kA1 verwendet wurde. Drei weitere Positivreferenzen wurden weniger stark biologisch bewachsen und hatten eine bessere Langzeit-Antifoulingwirkung. Deswegen wurden verschiedene hydrophile/amphiphile Komponenten im nicht PDMS-haltigen Lacksystem L4 getestet. Das selbst synthetisierte amphiphile Blockcopolymer bestehend aus PDMS und PEG wies eine signifikante Steigerung des Fouling ratings und einen Langzeiteffekt auf. Außerdem wurde die Härte der Beschichtung mithilfe von Silikapartikeln um 8 bis 12 % erhöht. Entsprechend ist das Ziel den kurzfristigen Antifoulingeffekt des Domänensystems 6.3 um den langfristigen Schutz eines amphiphilen Additivs zu erweitern, welches kovalent an härtesteigernde Partikel angebunden ist. Als Resultat würde eine umweltfreundliche und widerstandsfähige Beschichtung erhalten, die sich (nicht leachend) in periodischen Abständen reinigen ließe.

5 *Synthese amphiphiler Partikel*

5.1 Übersicht

Es wird ein amphiphiles Lackadditiv entwickelt, welches das Beschichtungssystem L2 hinsichtlich zweier Eigenschaften verbessern soll. Im Vordergrund steht die Erhöhung der Antifoulingwirkung. Dazu soll das Additiv die Grenzflächenspannung zwischen Domäne und Matrix senken, damit die Domänen spreiten können und eine größere Oberflächenbelegung generiert wird. Zusätzlich wird das Additiv amphiphil ausgelegt, um eine heterogene bewuchshemmende Oberfläche zu erzeugen. Sekundär soll auch die Reinigungsfähigkeit der Beschichtung durch das Lackadditiv verbessert werden. Entsprechend wird ein hartes nicht-leachendes Ausgangsmaterial verwendet. Als Trägerpartikel des Additivs sollen kommerzielle und selbst synthetisierte Silikapartikel (unmodifiziert oder vinyliert) eingesetzt werden. Die Amphiphilie wird mithilfe von PDMS-basierten Diblockcopolymeren erhalten. Diese sollen in einer streng stöchiometrisch kontrollierten Hydrosilylierungsreaktion aus silanterminierten PDMS-Segmenten (H-PDMS-H) und acrylat- bzw. vinylfunktionellen hydrophilen Einheiten aufgebaut werden. Als polare Komponenten mit inhärenter Antifoulingaktivität eignen sich zwitterionische Betaine und Polyethylenglykol. Die resultierenden Copolymere besitzen eine freie Silanfunktion, um kovalent an die Silanol- oder Vinylgruppen der Trägerpartikel angebunden zu werden. Es werden drei Modifizierungsarten unterschieden. Die Bindungsknüpfung geschieht über eine Dehydrierung zwischen Silanol und Silan, eine Hydrosilylierung mit vinylfunktionellem Mediator oder über eine Kondensation von hydrolysierten Silangruppen. Alle benötigten Syntheseschritte zur Herstellung der amphiphilen Partikel werden stufenweise in mehreren Generationen optimiert. Die Partikel mit größtem Antifoulingpotential werden in einer Detailanalyse genauer betrachtet. Am Ende des Kapitels 5 werden amphiphile Partikel erhalten, die anschließend in dem Lacksystem L2 getestet und verbessert werden.

5.2 Synthese der Trägerpartikel

5.2.1 Silikapartikel

Es werden selbst synthetisierte Silikapartikel über eine angepasste Stöbersynthese hergestellt.

Synthesevorschrift

Ein Reaktionsgemisch aus TEOS und wässriger Ammoniaklösung (25%) wird in Ethanol angesetzt. Die Einwaagen und Versuchsführung der jeweiligen Generationen (Silika-SSP GEN¹ bis GEN⁴) sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1: Übersicht der Einwaagen und Versuchsführung zur Herstellung von Stöberpartikeln.

Generation	EtOH [ml]	TEOS [ml]	NH ₃ [ml]	Versuchsführung
GEN ¹	352,00	17,73	30,10	1. 1h))) EtOH+TEOS 2. 17h 350 U/min +NH ₃
GEN ²	352,00	17,73	32,50	17h))) EtOH+TEOS+NH ₃
GEN ³	173,00	8,86	18,05	1. 1h))) EtOH+TEOS 2. 17h 350 U/min +NH ₃
GEN ⁴	43,20	2,22	0,65	1. 30min))) EtOH+TEOS 2. 17h 350 U/min +NH ₃

Für die Hauptversuchsreihen werden Silika-SSP GEN² als Trägerpartikel verwendet. Die zugehörigen Dispersionen werden bei 5.000 U/min für 15 Minuten zentrifugiert. Das Lösungsmittel wird abdekantiert, durch neues Lösungsmittel ersetzt und 15 Minuten ultraschallbehandelt. Es wird konsekutiv einmal mit Ethanol und zweimal mit Toluol gewaschen. Dieser Waschprozess wird im Folgenden als Waschvorgang I bezeichnet.

Nach dem Aufreinigen werden $\eta_{\text{Silika}} = 0,79 \pm 0,03 \text{ m\%}$ Silika-SSP GEN² als Ausbeute bezogen auf die ursprünglich eingesetzte Masse an Silikadispersion erhalten. Die Reaktionskinetik wurde mittels DLS ermittelt und ist in Abbildung 5.1 aufgetragen.

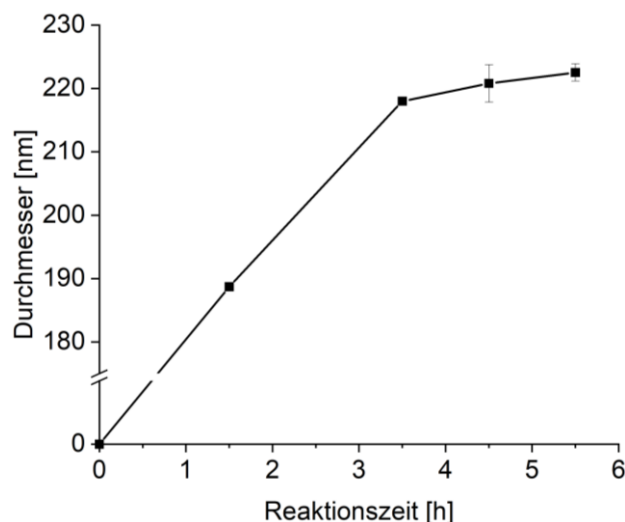


Abbildung 5.1: Bestimmung der Reaktionskinetik von Stöberpartikeln anhand des Partikelwachstums von Dispersion S08.

Aufgrund des geringeren Präparationsaufwands eignen sich DLS-Messungen besser als REM-Untersuchungen, um die Partikeldimensionen eines großen Probenumfangs zu bestimmen. Es wird geprüft, inwiefern die hydrodynamischen Partikeldurchmesser der DLS mit den Werten der getrockneten Partikel im REM übereinstimmen. Dazu werden beispielhaft acht Partikelansätze in Tabelle 5.2 verglichen. Die zugehörigen REM-Aufnahmen befinden sich in Abbildung A.7 im Anhang.

Tabelle 5.2: Vergleich der DLS- und REM-Messmethodik zur Bestimmung des Partikeldurchmessers.

Probe	Partikeldurchmesser d		
	DLS [nm]	REM [nm]	Absolute Differenz DLS-REM [nm]
S01	249,3 ± 2,7	230,0 ± 8,9	19,3
S02	248,0 ± 1,9	244,6 ± 11,1	3,4
S03	255,3 ± 3,4	232,3 ± 4,1	23,1
S04	236,0 ± 1,1	232,2 ± 16,1	3,8
S05	197,4 ± 1,1	207,0 ± 26,2	-9,6
S06	258,3 ± 1,2	255,1 ± 9,2	3,2
S07	244,9 ± 3,2	243,0 ± 21,8	1,9
S08	222,5 ± 1,3	213,9 ± 15,3	8,6

Im Größenbereich von etwa 195-260 nm werden die Partikeldurchmesser mittels DLS um $6,7 \pm 10,4$ nm überschätzt. Diese Abweichung ist tolerierbar. Sie muss in den folgenden Diskussionen als Fehlerquelle berücksichtigt werden. Aus den DLS-Ergebnissen kann die in 1 g Partikeln enthaltene theoretische Stoffmenge an Hydroxygruppen δ_{OH} [mmol/g] ermittelt werden. Die Berechnung erfolgt wie in Kapitel

2.2.4.1 beschrieben. Dementsprechend wird ein linearer Korrekturfaktor k' zur Berücksichtigung der Partikelporosität verwendet. Außerdem ist die reale Anzahl an Hydroxyfunktionen geringer, da eine maximal hydroxylierte Silikaoberfläche angenommen wird. Es handelt sich um Relativwerte für δ_{OH} , die sich wie folgt ergeben:

$$\delta_{OH} = \frac{k'}{K} \cdot \frac{\pi d^2}{\rho_P \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot 10^6 \frac{cm^3}{m^3}}$$

$$= \frac{1,78}{130,916} \cdot \frac{3,14 \cdot (249,3 \text{ nm})^2}{2,2 \frac{g}{cm^3} \cdot \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{249,3 \text{ nm}}{2}\right)^3 \cdot 10^6 \frac{cm^3}{m^3}} = 0,149 \text{ mmol}$$

In Tabelle 5.3 wird dargestellt welche Trägerpartikel in den folgenden Kapiteln verwendet werden, um die jeweiligen modifizierten Partikel herzustellen.

Tabelle 5.3: Übersicht aller Silikapartikeldispersionen.

Träger-partikel	Modifizierte Partikel	Generation	DLS-Durchmesser [nm]	δ_{OH} [mmol/g]
S01	-	GEN ¹	249,3 ± 2,7	0,149
S02	-	GEN ¹	248,0 ± 1,9	0,150
S03	-	GEN ¹	255,3 ± 3,4	0,145
S04	-	GEN ¹	236,0 ± 1,1	0,157
S05	-	GEN ¹	197,4 ± 1,1	0,188
S06	-	GEN ²	258,3 ± 1,2	0,144
S07	-	GEN ²	244,9 ± 3,2	0,152
S08	P31, P32	GEN ²	222,5 ± 1,3	0,167
S09	P04, P05, P06, P07, P08, P09	GEN ³	160,1 ± 1,4	0,232
S10	P10	GEN ¹	262,1 ± 0,6	0,142
S11	-	GEN ⁴	101,7 ± 0,9	0,365
S12	P11	GEN ²	226,9 ± 3,6	0,164
S13	P20, P21, P22, P23	GEN ²	258,3 ± 1,2	0,144
S14	P60, P61, P62, P63	GEN ²	233,3 ± 2,0	0,159
S15	P70	GEN ²	232,6 ± 2,4	0,160
S16	P24, P25	GEN ²	244,9 ± 3,2	0,152
S17	P30	GEN ²	251,5 ± 1,2	0,148
S18	P40, P41, P50	GEN ²	218,9 ± 1,6	0,170

Abbildung 5.2 ist zu entnehmen, dass die Silikapartikel eine sehr einheitliche Teilchengrößenverteilung besitzen.

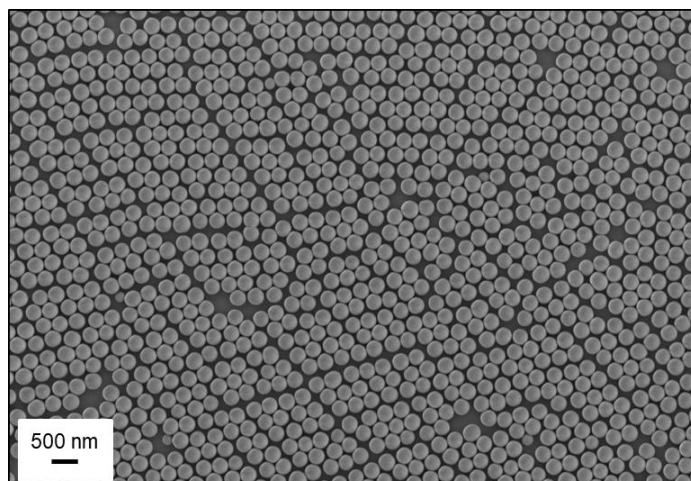


Abbildung 5.2: REM-Aufnahme der Teilchengrößenverteilung von S09.

Eine weiterführende Charakterisierung erfolgt via Zetapotential-, Oberflächenenergie-, XPS-, TGA- und ^{29}Si -Festkörper-NMR-Analyse. Das Zetapotential liegt mit $\zeta = -37,3 \pm 1,5 \text{ mV}$ aufgrund der deprotonierten Silanolgruppen erwartungsgemäß im stark negativen Bereich. Die OH-Gruppen führen zu einer großen Oberflächenenergie von $68,4 \pm 0,4 \text{ mN/m}$ mit einem polaren/dispersen Anteil von $42,9 \pm 0,3 \text{ mN/m}$ respektive $25,5 \pm 0,5 \text{ mN/m}$. Im XPS Spektrum in Abbildung 5.3 werden Signale bei einer Bindungsenergie von 534 eV, 285 eV, 155 eV und 104 eV detektiert. Diese werden O 1s, C 1s, Si 2s und Si 2p zugeordnet.^[192] Ein Detailausschnitt der C 1s und Si 2p Bereiche ist in Abbildung A.8 im Anhang zu sehen.

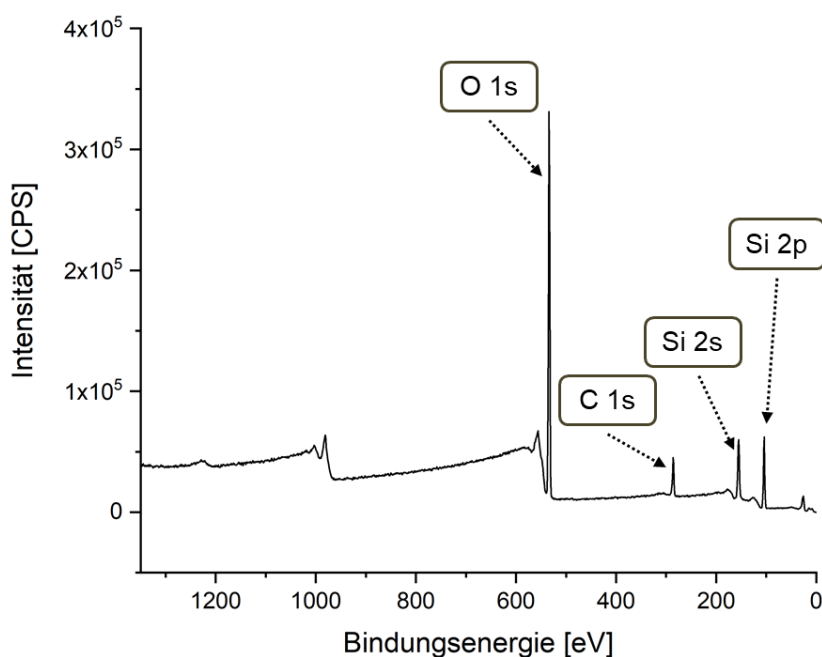


Abbildung 5.3: XPS-Gesamtspektrum von S10.

Der enthaltene Kohlenstoff deutet auf adsorbierte Spezies wie CO₂ hin.^{[193],[194]} Es wird ein thermogravimetrischer Massenverlust von 5,76 % festgestellt (siehe Abbildung A.9 im Anhang). Dieser ist auf die Dehydroxylierung von benachbarten Silanolfunktionen zurückzuführen.^[141] Laut ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie in Abbildung A.10 im Anhang ändert sich das Verhältnis der Q-Zustände in Abhängigkeit der Stöbersyntheseparameter. Deshalb variiert die Anzahl an Silanolgruppen zwischen den unterschiedlichen Generationen. Die Modifizierungsrouten können nur innerhalb einer Silikapartikel-Generation untereinander verglichen werden. Hauptsächlich bestehen die Partikel jeweils etwa zur Hälfte aus Q₃- (-101 ppm) und Q₄-Strukturen (-111 ppm). Der Q₃-Zustand entspricht TEOS, das dreifach selbstkondensiert ist und eine freie Si-OH- oder Si-OEt-Funktion trägt. Ein geringer Anteil an TEOS besitzt eine weitere nicht kondensierte Bindung, sodass ein Q₂-Peak bei -91 ppm erhalten wird. Dies stimmt mit Bindungszuständen von Silikapartikeln aus der Literatur überein.^[158]

5.2.2 Vinylierte Silikapartikel

Um vinylierte Silikapartikel auf kontrollierte Weise herzustellen, deren Maße vergleichbar zu denen der unmodifizierten Partikeln sind, werden Letztere nachträglich mit VTMS oberflächenfunktionalisiert.

Synthesevorschrift

Es werden 20,00 g der Dispersion S11 mit 0,60 ml (3,92 mmol) VTMS versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei 350 U/min, findet eine Aufreinigung mittels Waschvorgang I statt.

Die selbst synthetisierten vinylierten Silikapartikel vSilika-SSP weisen in Abbildung 5.4 eine raue Oberflächenstruktur auf und sind teilweise untereinander verbrückt. Beides spricht für kondensierte VTMS-Spezies und eine erfolgreiche Vinylierung. Der absolute Massenverlust während der TGA hat sich von 5,76 % (nicht funktionalisierte Partikel) auf 8,21 % (vSilika-SSP) um 2,45 % erhöht.

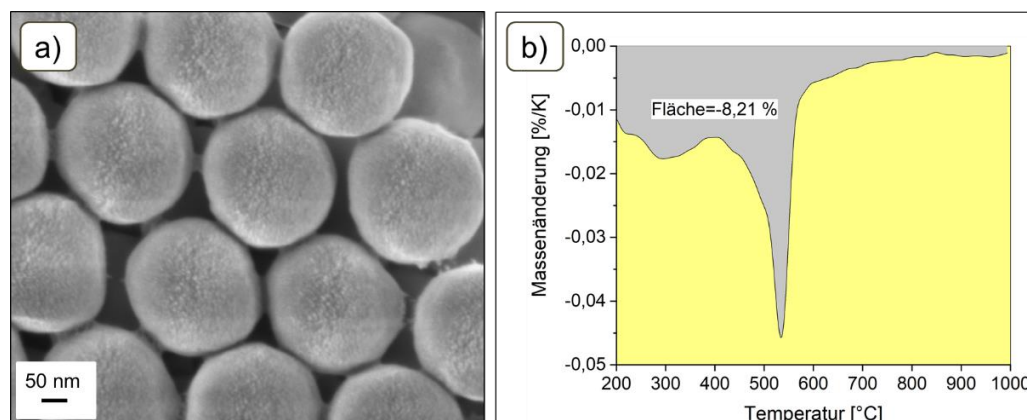


Abbildung 5.4: a) REM-Aufnahme und b) DTG-Kurve der vSilika-SSP auf Basis von S11 Trägerpartikeln.

Diese Partikel werden mit den nicht modifizierten Silikapartikeln bzgl. der Modifizierung mit amphiphilen Diblockcopolymeren verglichen.

5.3 Synthese eines amphiphilen Diblockcopolymers

5.3.1 Betainbasierte Diblockcopolymere

Es wird eine Hydrosilylierung eines hydridterminierten PDMS mit einem Betainmethacrylat durchgeführt, um ein amphiphiles Diblockcopolymer zu erzeugen.

Synthesevorschrift

2,70 g (9,67 mmol) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-Sulfopropyl) Ammoniumhydroxid werden in ein Gemisch aus 40 ml Methanol und 20 ml THF gegeben. Zu der Dispersion werden 0,57 ml (0,10 mmol) Karstedt-Katalysatorlösung und 5,00 g (4,76 mmol) H-PDMS-H ($M_w=1050$ g/mol) zudosiert. Unter Rückflusskühlung (65 °C) und Stickstoffatmosphäre wird das Reaktionsgemisch 24 Stunden erhitzt.

Die Herausforderung der Bindungsknüpfung zwischen polaren und unpolaren Einheiten besteht darin, ein geeignetes Lösungsmittelgemisch zu finden, in dem beide Edukte löslich sind. Mit der vorliegenden Versuchsführung wird eine trübe Dispersion erhalten. Inwiefern Anteile beider Komponenten gelöst sind, soll mittels NMR-Spektroskopie in Abbildung 5.5 geprüft werden. Das gesamte Spektrum befindet sich in Abbildung A.11 im Anhang. Es wird im Folgenden auf das Integral des charakteristischen H-Atoms des Produktes $\int H_4 = 1,00$ normiert.

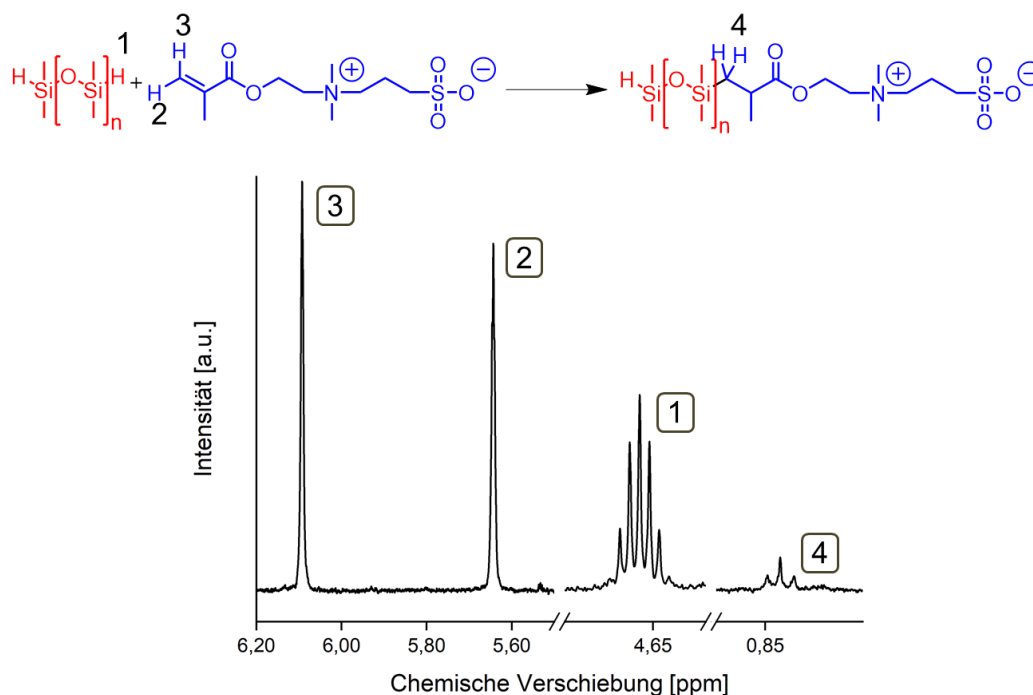


Abbildung 5.5: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS-Betain Copolymersynthese nach 24 Stunden Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.83 (pt, $J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, 1H, 4); 4.64-4.67 (m, 6H, 1); 5.64 (s, 13H, 3); 6.09 (s, 14H, 2).

Für die Synthese wurde kein deuteriertes Methanol und THF verwendet, weshalb die eindeutige Identifikation aller Peaks nicht möglich ist. Die polymerspezifischen Signale in Abbildung 5.5 werden hierdurch nicht beeinflusst. Sie zeigen, dass ein Anteil beider Edukte gelöst und zum PDMS-Betain Copolymer umgesetzt wurde. Aus dem Integralverhältnis von Si-H-Peak $\int H_1 = 5,74$ zu H-Atom-Peak der Position 4 $\int H_4 = 1,00$ des Produktes ergibt sich ein Umsatz der PDMS-Silanfunktionen $X_{\text{Si-H}}$ von:

$$X_{\text{Si-H}} = \frac{\int H_4}{\int H_1 + \int H_4} = \frac{1,00}{5,74 + 1,00} = 14,8 \%$$

Da sich nicht die gesamten Edukte gelöst haben, ist ein Umsatz von 14,8 % bezogen auf diese Komponenten sehr gering und nicht zielführend. Deswegen wird die Synthese eines PDMS-PEG Diblockcopolymers untersucht.

5.3.2 Polyethylenglykolbasierte Diblockcopolymere

5.3.2.1 PDMS-PEGmMA Copolymere – GEN¹

Die erste Generation der PDMS-PEG Blockcopolymere basiert auf einer Hydrosilylierungsreaktion zwischen silanisiertem PDMS und Polyethylenglykolmonomethacrylat. Als Molmasse zur Berechnung der Stöchiometrie werden die Herstellerangaben – im Folgenden mit einem Index gekennzeichnet – verwendet.

Synthesevorschrift

In 4 ml THF werden unter Rückflusskühlung (66 °C) und Stickstoffatmosphäre bei einer Rührgeschwindigkeit von 350 U/min 1,20 g (3,33 mmol) PEGmMA₃₆₀, 1,50 g (3,33 mmol) H-PDMS-H₄₅₀ und ein Tropfen der Karstedt-Lösung gegeben. Nach 24 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen.

Das Gesamtspektrum der ¹H-NMR-Analyse ist in Abbildung A.12 im Anhang zu sehen. Anhand von Abbildung A.13 wird ein quantitativer Umsatz der Edukte zum PDMS-PEGmMA Copolymer festgestellt. Die Verhältnisse der Signalintensitäten zeigen, dass zu viel PEGmMA eingesetzt wurde. Dadurch sind 93,5 % aller Si-H-Gruppen umgesetzt worden, sodass der Großteil aller Copolymere nicht mehr kovalent an Partikel angebunden werden kann. Demzufolge sind die Herstellerangaben nicht ausreichend, um die Stöchiometrie präzise einzustellen. Dies wird durch die Reaktion zwischen 1,03 g (2,86 mmol) PEGmMA und 3,00 g (2,86 mmol) eines längeren H-PDMS-H₁₀₅₀ Polymers in Abbildung A.14 im Anhang bestätigt. Zudem wird bei diesem Versuch nach 96 Stunden Reaktionszeit kein quantitativer Umsatz erhalten. Sowohl die Kontrolle der Stöchiometrie als auch die Reaktivität gegenüber größeren PDMS Polymeren soll in einer zweiten Generation verbessert werden.

5.3.2.2 PDMS-APEG Copolymere – GEN²

Die Hydrosilylierung wird durch den Austausch des Methacrylates (PEGmMA) durch eine Allylfunktion (APEG) begünstigt. Außerdem wird Toluol anstelle von THF verwendet, um höhere Reaktionstemperaturen zu ermöglichen. Die Stöchiometrie wird optimiert, indem vor jedem Versuch die benötigten Massen der Edukte empirisch ermittelt werden. In einem Vorversuch werden mit 0,58 g APEG₅₀₀ und 0,90 g H-PDMS-H₄₅₀ 40,8 % der Silangruppen umgesetzt. Entsprechend würden bei gleicher PDMS-Masse 0,70 g APEG einen idealen 50%igen Umsatz ergeben. Für H-PDMS-H₁₀₅₀

ist dies laut Vorversuch bei 0,90 g PDMS und 0,32 g APEG₅₀₀ der Fall. Aus diesen Daten können die zahlenmittleren Molmassen berechnet werden. Dazu wird das Molekulargewicht des APEG mittels ¹H-NMR-Endgruppenanalyse wie in Abbildung 5.6 bestimmt (Gesamtspektrum in Abbildung A.15 im Anhang). Diese Molmasse dient als Normal zur Kalibrierung der PDMS-Molmassen.

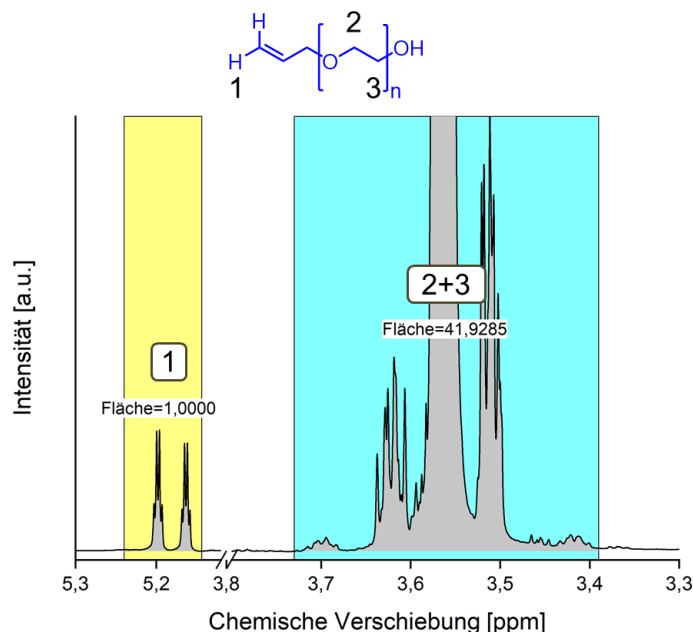


Abbildung 5.6: ¹H-NMR-Endgruppenanalyse zur Berechnung der zahlenmittleren Molmasse von APEG. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ(ppm): 3.39-3.73 (m, 42H, 2+3); 5.14-5.24 (m, 1H, 1).

Die Zahl der Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten *n* beträgt durchschnittlich $n=41,93/4=10,48$. Zusammen mit 58 g/mol der Endgruppen ergibt sich

$$M_n(\text{APEG}_{500}) = 10,48 \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 58 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 519 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Daraus folgt, dass in dem Vorversuch $0,58 \text{ g} / 519 \text{ g/mol} = 1,11 \text{ mmol}$ APEG₅₀₀ eingesetzt wurde und die Molmasse des PDMS berechnet werden kann.

$$M_n(\text{PDMS}_{450}) = \frac{0,90 \text{ g}}{1,11 \text{ mmol}} \cdot \frac{40,8 \%}{50,0 \%} = 661 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Analog wird für PDMS₁₀₅₀ ein Molekulargewicht von $M_n(\text{PDMS}_{1050})=1479 \text{ g/mol}$ erhalten. Da diese Ergebnisse auf einer Kalibrierung basieren, handelt es sich um keine absoluten Werte. Die Herstellerangaben sind Richtwerte, die je Herstellungscharge variieren und von den wahren Werten abweichen können. Außerdem ist die Polydispersität der Edukte zu berücksichtigen. Innerhalb eines Vorratsgefäßes trennen sich die Polymere in

Abhängigkeit ihrer Molmasse bzw. Dichte auf. Deshalb weisen Polymere am Boden des Gefäßes beispielsweise ein höheres Molekulargewicht auf. Die ermittelten relativen Molekulargewichte werden verwendet, um die Stöchiometrie der folgenden Versuche besser zu kontrollieren.

Synthesevorschrift

Es werden 0,70 g APEG₅₀₀, 0,90 g PDMS₄₅₀ sowie ein Tropfen Karstedtkatalysator-Lösung bei 350 U/min in 7 ml Toluol gegeben und unter Rückflusskühlung (111 °C) und Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die Reaktion ist nach drei Stunden beendet.

Das zugehörige Gesamtspektrum kann Abbildung A.16 im Anhang entnommen werden. In Abbildung 5.7 sind die charakteristischen Edukt- und Produkt-Signale aufgezeigt.

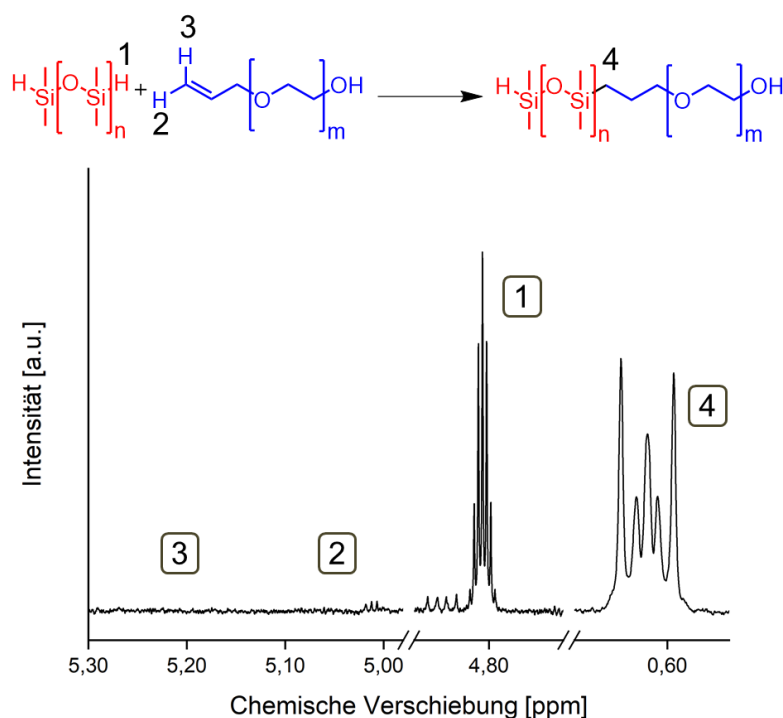


Abbildung 5.7: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS₄₅₀-APEG Copolymersynthese nach drei Stunden Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.57-0.66 (m, 2H, 4); 4.75-4.83 (m, 1.24, 1).

Es ist hervorzuheben, dass die Ethylengruppen von APEG laut dem Eduktspektrum in Abbildung A.15 im Anhang bei 3.93 ppm, 5.07 ppm und 5.19 ppm liegen. Da diese Peaks im Reaktionsgemisch nicht mehr detektiert werden, wurde erstmals das gesamte APEG umgesetzt.

Aus dem Verhältnis von Si-H-Peakintegral zum Integral des CH₂-Produktpeaks der Position 4 ergibt sich der Umsatz an Silangruppen.

$$X_{Si-H} = \frac{\int \frac{1}{2} H_4}{\int H_1 + \int H_4} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 2,00}{1,24 + 1,00} = 44,6 \%$$

Dies entspricht näherungsweise dem idealen Umsatz von 50,0 %. Mithilfe der geänderten Reaktionsbedingungen und des Vorversuchs bezüglich der Stöchiometrie wird ein ähnliches Ergebnis für die Reaktion zwischen PDMS₁₀₅₀ und APEG erhalten. Wie aus Abbildung A.17 im Anhang ersichtlich beträgt dabei X_{Si-H}=44,4 %.

Insgesamt liefert die Reaktionsführung zur Herstellung der PDMS-APEG Copolymere GEN² sehr gute Ergebnisse. Nachteilig ist, dass die einmalige Ermittlung der relativen Molmassen anhand eines Vorversuches nicht ausreichend ist, um die Stöchiometrie dauerhaft präzise einzustellen. Mit der Entnahme der Edukte oder einer neuen Eduktcharge ändern sich die zahlenmittleren Molmassen. Es müssten in periodischen Abständen erneut Vorversuche durchgeführt werden und die exakten Molekulargewichte im jeweiligen Reaktionsgemisch sind nicht zu bestimmen. Außerdem könnten die Hydroxygruppen des APEG zu Nebenprodukten führen. Diese sind laut NMR-Spektroskopie in geringem Maß vorhanden. Beides wird in einer dritten Generation der PDMS-PEG Diblockcopolymer Synthese optimiert.

5.3.2.3 PDMS-AMPEG Copolymere – GEN³

Die reaktive Hydroxyfunktion des APEG wird durch eine inerte Methoxygruppe (AMPEG) ersetzt. Vorversuche haben gezeigt, dass keine Temperaturerhöhung zur Umsetzung des reaktiven Allyls nötig ist. Deshalb werden alle folgenden Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt. Außerdem wird PDMS im Lösungsmittel vorgelegt und AMPEG langsam zugetropft. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit gesenkt, dass AMPEG zweifach an dasselbe PDMS-Segment anbindet. Außerdem soll die Überwachung der vorliegenden Molmassen im jeweiligen Ansatz während des Versuches on-line bestimmt werden.

Synthesevorschrift

Es werden 12,73 ml H-PDMS-H₁₀₅₀ und 10 Tropfen der Karstedt-Lösung in 88,5 g Toluol gegeben und bei Raumtemperatur und Stickstoffatmosphäre mit 350 U/min gerührt. Über eine Spritzenpumpe wird innerhalb von einer Stunde 1,74 ml AMPEG₃₅₀ zugetropft. Mithilfe einer NMR-Messung wird das benötigte Restvolumen an AMPEG für einen

50%igen Silanumsatz zu 1,34 ml berechnet. Nachdem das AMPEG abreagiert ist, wird die fehlende Menge ohne Zudosierung vollständig zum Reaktionsgemisch gegeben.

Die Reaktionszeiten der jeweiligen Ansätze richten sich nach der Nachweisgrenze der Vinylverbindungen. Falls AMPEG-Rückstände nach der ersten Zudosierung detektiert werden, wird die Reaktionszeit verlängert bis der vollständige Umsatz erfolgt ist. Anschließend wird die Reaktionsführung fortgesetzt. Das Prinzip der on-line Berechnung der vorhandenen Molmassen wird beispielhaft verdeutlicht. Entsprechend der obigen Synthesevorschrift wird ein definiertes Volumen an H-PDMS-H₁₀₅₀ (12,73 ml) eingesetzt. Die initial zugeführte Menge an AMPEG₃₅₀ (1,74 ml) ist frei wählbar, aber muss geringer als das endgültig benötigte Volumen sein. Es wird laut Abbildung 5.8 a) ein Peakintegralverhältnis von 0,00 (C-H; AMPEG) zu 2,55 (Si-H; PDMS) zu 2,00 (CH₂; PDMS-AMPEG) erhalten. Daraus ergibt sich ein Umsatz von

$$X_{Si-H} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 2,00}{2,55 + 1,00} = 28,6 \%$$

Das zusätzlich benötigte Volumen an AMPEG berechnet sich aus

$$V(AMPEG) = \left(1,74 \text{ ml} \cdot \frac{50,0}{28,6} \right) - 1,74 \text{ ml} = 1,34 \text{ ml}$$

Dieses wurde dem Reaktionsgemisch zugegeben und liefert wie aus Abbildung 5.8 b) ersichtlich ist 0,00 (C-H; AMPEG) zu 1,04 (Si-H; PDMS) zu 2,00 (CH₂; PDMS-AMPEG) und einen Silanumsatz von 49,2 %.

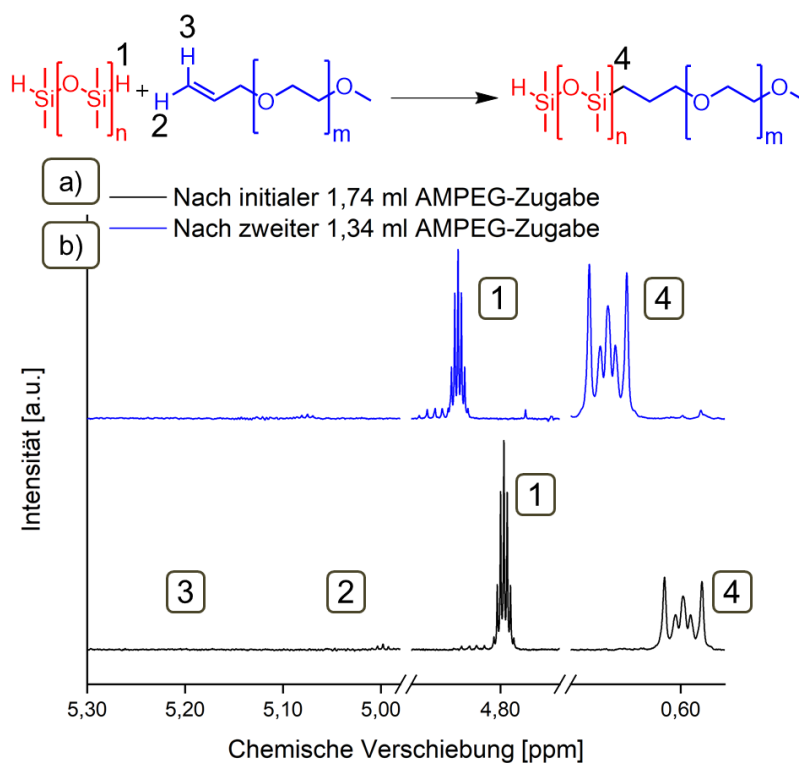


Abbildung 5.8: ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS₁₀₅₀-AMPEG₃₅₀ GEN³-Synthese. a) Nach vollständigem Umsatz der initialen AMPEG-Zugabe ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ(ppm): 0.57-0.63 (m, 2H, 4); 4.75-4.87 (m, 2.55H, 1). und b) nach vollständigem Umsatz der zweiten AMPEG-Zugabe ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ(ppm): 0.62-0.72 (m, 2H, 4); 4.84-4.94 (m, 1.04H, 1).

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes von PDMS₁₀₅₀ in dem vorliegenden Reaktionsgemisch werden die Dichten von PDMS₁₀₅₀ (0,98 g/cm³) und AMPEG₃₅₀ (1,06 g/cm³) sowie die durch Endgruppenbestimmung in Abbildung A.18 im Anhang ermittelte Molmasse von AMPEG₃₅₀ (356 g/mol) benötigt. Analog zu Kapitel 5.3.2.2 wird

$$M_n(\text{PDMS}_{1050}) = \frac{12,73 \text{ ml} \cdot 0,98 \text{ g/cm}^3}{3,08 \text{ ml} \cdot 1,06 \text{ g/cm}^3 \cdot \frac{1}{356 \text{ g/mol}} \cdot \frac{50,0}{49,2}} = 1334 \text{ g/mol}$$

erhalten. Die Stoffmenge $n(\text{Diblock}_{\text{Si-H}})$ der Diblockcopolymere mit reaktiven Si-H-Funktionen kann berechnet werden, indem folgende Annahme getroffen wird. Alle H-PDMS-H reagieren zuerst vollständig zum H-PDMS-PEG Diblockcopolymer, bevor nachfolgend PEG-PDMS-PEG Triblockcopolymere gebildet werden.

$$n(\text{Diblock}_{\text{Si-H}}) = n(\text{PDMS}_{1050}) \cdot 2 \cdot X_{\text{Si-H}} = \frac{12,73 \text{ ml} \cdot 0,98 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{1334 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 2 \cdot 49,2 \% = 9,16 \text{ mmol}$$

Die Parameter der Blockcopolymeren werden je Synthese wie in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Beispiel zur Darstellung der Syntheseparameter hergestellter Blockcopolymeren. Die wichtigsten Parameter sind blau unterlegt.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
GEN³-Test	12,73	1334	356
1. V(PEG) [ml]	1. J(PEG) [-]	1. J(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
1,74	0,00	2,55	28,2
2. V(PEG) [ml]	2. J(PEG) [-]	2. J(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
1,34	0,00	1,03	49,2
			n(Diblock, Si-H) [mmol]
			9,16

Die Molmassenverteilungen der Edukte und eines AMPEG₃₅₀-PDMS₄₅₀ Copolymers wurden mittels GPC (kalibriert auf einen Polystyrolstandard) in Abbildung 5.9 untersucht.

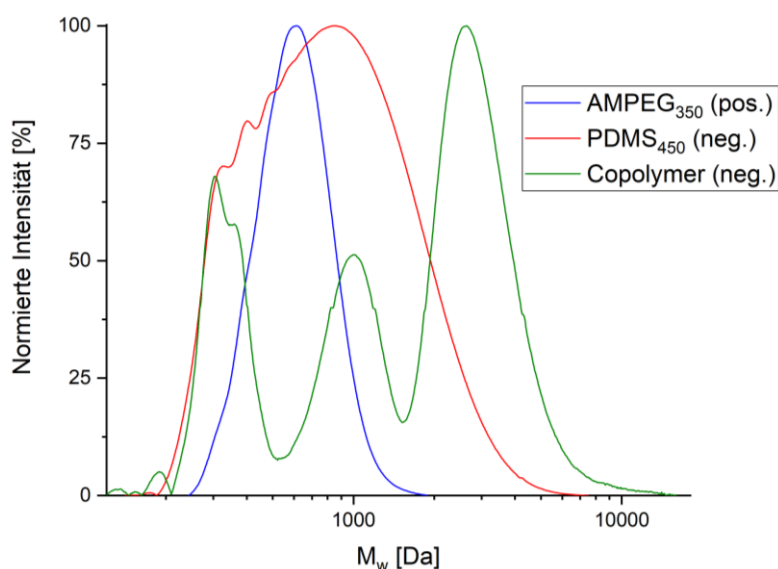


Abbildung 5.9: GPC-Analyse der Blockcopolymeredukte und des vollständig umgesetzten Reaktionsgemisches von GEN³-Test mit Chloroform als Eluent und Styrolkalibrierung.

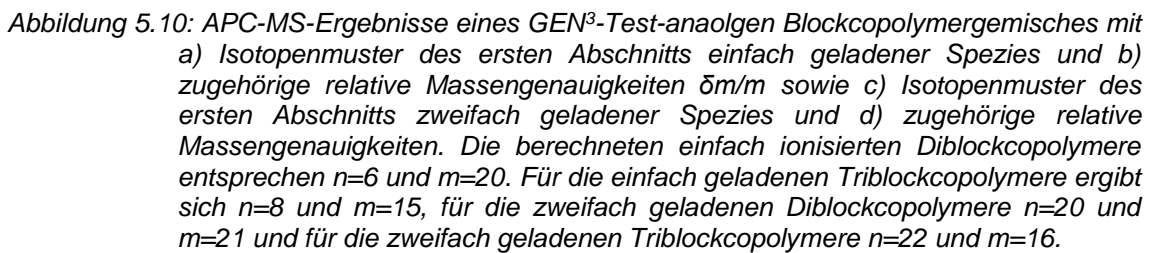
Es sind Unterschiede bzgl. der Polydispersität D der Edukte zu erkennen. Mit $D=1,10$ ist die Verteilung des AMPEG₃₅₀ sehr einheitlich verglichen zu $D=1,51$ für H-PDMS-H₄₅₀. Letzteres bestätigt die Notwendigkeit der on-line Molmassenbestimmung von PDMS je Reaktion. Das vakuumgetrocknete Reaktionsgemisch der Copolymersynthese weist drei Polymerfraktionen auf. Diese können nicht identifiziert werden, weil der Brechungsindexunterschied zum Lösungsmittel (Chloroform, $n=1,448^{[195]}$) für AMPEG ($n=1,465^{[196]}$) positive und für PDMS ($n=1,404^{[197]}$) negative Intensitäten liefert. Die Überlagerung beider Signale im Copolymer ist nicht zu interpretieren. Chloroform wird

durch THF ersetzt und das vakuumgetrocknete Reaktionsgemisch wird mithilfe der APC-MS analysiert, um Informationen über das Vorliegen von Triblockcopolymerspezies zu erhalten. Nach der molmassenabhängigen Auftrennung der Copolymere durch die Advanced Polymer Chromatography, wird ein Totalionenstrom (TIC) aller ionisierten Polymere registriert. Dieser ist in Abbildung A.19 im Anhang gegen die Retentionszeit aufgetragen und zeigt zwei Fraktionen unterschiedlicher Molmasse. Dem TIC-Spektrum werden die Isotopenmuster mit der höchsten Intensität (d.h. größten Ionisierungswahrscheinlichkeit) entnommen. Diese entsprechen einfach und zweifach geladenen Spezies des ersten TIC-Abschnitts (Polymere mit geringer Retentionszeit) sowie einfach geladenen Polymeren des zweiten Abschnitts (große Retentionszeit). Beide Isotopenmuster sind jeweils genau einem Copolymer mit definierter Anzahl an Wiederholungseinheiten des Siloxans n und Diethylenglykols m zuzuordnen. Mithilfe der Analysensoftware MassLynx™ werden zusätzlich Isotopenmuster eines Di- bzw. Triblockcopolymers berechnet, die den geringsten Abstand zu den gemessenen Daten aufweisen. Diese berechneten Werte werden wie in Abbildung 5.10 b)+d) und Abbildung A.20 b) im Anhang mit den gemessenen Isotopenmustern verglichen. Um zu entscheiden, ob Di- oder Triblockcopolymere im Reaktionsgemisch vorliegen, werden die Abstände $\Delta m/z$ der theoretischen Isotopenpeaks zu den realen Peaks auf die absolute Position der realen Messwerte m/z_{real} bezogen. Diese relative Massengenauigkeit $\delta m/m$ berechnet sich beispielsweise für den 1. Isotopenpeak der einfach geladenen Copolymere des ersten TIC-Abschnitts wie folgt.^[198]

$$\delta m/m(\text{Diblock}) = \frac{1479,729 - 1479,724}{1479,729} \cdot 10^6 = 3,4 \pm 4,5 \text{ ppm}$$

$$\delta m/m(\text{Triblock}) = \frac{1479,729 - 1479,688}{1479,729} \cdot 10^6 = 27,7 \pm 5,9 \text{ ppm}$$

Eine Abweichung von mehr als 30 ppm beweist, dass sich der theoretische Wert eindeutig von den realen Peaks unterscheidet.^[199] In obigem Beispiel ist die Existenz sowohl von Di- als auch von Triblockcopolymeren plausibel. Da die Abweichung $\delta m/m$ der Diblockcopolymere mit $3,4 \pm 4,5$ ppm sehr viel kleiner ist als die Abweichung der Triblockcopolymere mit $27,7 \pm 5,9$, ist das Vorliegen von Diblockcopolymeren aber wahrscheinlicher. Die relativen Massengenauigkeiten sind je Peak für die drei genannten Isotopenmuster in Abbildung 5.10 a)+c) und Abbildung A.20 a) im Anhang aufgeführt.



Bei Betrachtung der berechneten Diblockcopolymerisotopenmuster des ersten Abschnitts (Abbildung 5.10 b)+d)) beträgt die durchschnittliche relative Massengenauigkeit zum realen Muster $6,1 \pm 4,5$ ppm (einfach geladene Polymere) respektive $7,7 \pm 8,0$ ppm (zweifach geladene Polymere). Deshalb ist die Existenz von Diblockcopolymeren auch für diese Polymerfraktionen plausibel. Gegensätzlich sind die durchschnittlichen relativen Massengenauigkeiten der theoretischen Triblockcopolymere $19,3 \pm 5,9$ ppm und $17,6 \pm 9,6$ ppm größer. Demzufolge befinden sich im ersten Abschnitt eher Diblockcopolymere. Die einfach geladenen Spezies des zweiten Abschnitts liefern keine eindeutigen Ergebnisse. In dieser Fraktion beträgt $\delta m/m$ der Diblockcopolymere $19,6 \pm 3,8$ ppm und der Triblockcopolymere $14,6 \pm 3,8$ ppm.

Beide Spezies sind entsprechend plausibel. Unter Berücksichtigung der NMR-Ergebnisse zeigt die APC-MS-Untersuchung, dass anbindungsfähige Diblockcopolymere hergestellt wurden und Triblockcopolymerspezies unwahrscheinlich sind.

5.4 Modifizierung der Trägerpartikel mit Blockcopolymeren

5.4.1 Komponentenauswahl

Aufgrund der zeitlich begrenzten Auslagerungsperioden wurde die Modifizierung der Trägerpartikel parallel zu der Weiterentwicklung der benötigten Blockcopolymere optimiert. Deshalb wurden für die ersten Modifizierungen die Blockcopolymere GEN² verwendet. Ebenfalls werden anfangs vinylierte KEP (vSilika-KEP) als Trägerpartikel eingesetzt, die ohne weiteren Syntheseaufwand zur Verfügung stehen. Hierdurch ist es möglich zeitnah amphiphile Partikel GEN¹ als Additiv in einer L2-Beschichtung im Feldtest zu untersuchen. Die Rasterelektronenmikroskopie wird verwendet, um zu bewerten, inwiefern KEP als Trägerpartikel geeignet sind. Abbildung 5.11 zeigt, dass getrocknete Aggregate vorliegen.

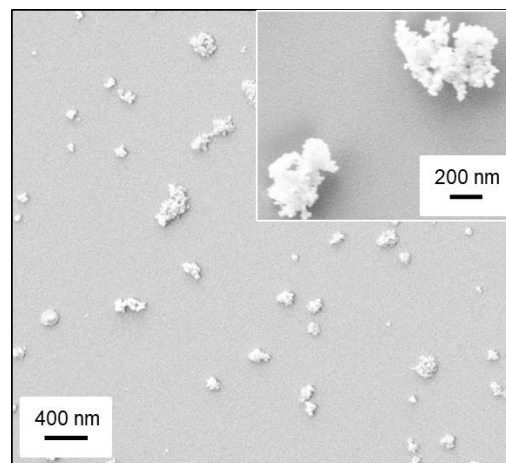


Abbildung 5.11: REM-Aufnahme der vSilika-KEP Aggregate.

Die Partikel sind polydispers und lassen sich wie in Abbildung A.21 im Anhang zu sehen ist, nicht in der Lackmatrix homogen verteilen und stabilisieren. Deswegen werden für die Hauptversuchsreihen amphiphile Partikel GEN³ auf Basis von leicht dispergierbaren SSP-Primärpartikeln entwickelt.

5.4.2 Herstellung amphiphiler Partikel GEN¹

Es wird eine Hydrosilylierung zwischen vinylfunktionellen Silikapartikeln (vSilika-KEP) und silanterminierten Blockcopolymeren GEN² wie in Abbildung 5.12 durchgeführt.

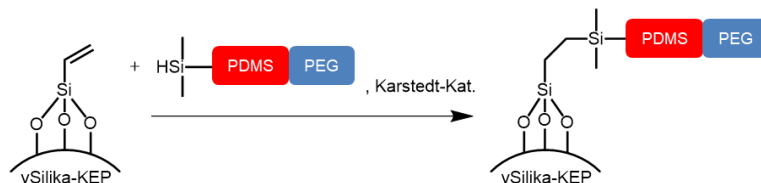


Abbildung 5.12: Hydrosilylierung der vSilika-KEP zur Herstellung amphiphiler Partikel GEN¹.

Da in Kapitel 5.3.2.3 gezeigt wurde, dass katalysierte Hydrosilylierungsreaktionen ohne Temperaturerhöhung quantitativ ablaufen, findet die Modifizierung bei Raumtemperatur statt. Vor der Anbindung von Diblockcopolymeren soll in zwei Versuchen die kovalente Anbindung indirekt durch den Vergleich von Partikeln, die ohne Katalyse und mit Katalysator hergestellt werden, nachgewiesen werden. Wenn durch die Katalyse mehr organische Komponenten auf den Silikapartikeln detektiert werden, beruht dieser Effekt auf den zusätzlich kovalent gebundenen Spezies. Dazu darf in diesem Fall kein Blockcopolymer benutzt werden. Der für die Synthese der Blockcopolymere benötigte Karstedt-Katalysator würde ebenfalls die folgende Partikelmodifizierung katalysieren. Stattdessen geschieht die Hydrosilylierung modelhaft mit monosilanisiertem H-PDMS₈₅₀.

Synthesevorschrift

Das Blockcopolymer GEN² wird aus 0,70 g APEG₅₀₀ und 0,90 g PDMS₄₅₀ in 7 ml Toluol hergestellt. Die Lösung enthält weiterhin den Karstedt-Katalysator und wird bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre mit 350 U/min gerührt. Es werden 1,00 g vSilika-KEP zugegeben. Nach 24 Stunden wird ein angepasster Waschvorgang I angewandt. Dabei wird im ersten Waschschriff anstelle von Ethanol Toluol als Lösungsmittel benutzt. Dieser Aufreinigungsprozess wird als Waschvorgang II bezeichnet. In zwei weiteren Versuchen werden anstelle von APEG₅₀₀ und PDMS₄₅₀ das H-PDMS₈₅₀ (0,50 g) und 0,50 g vSilika-KEP eingesetzt. Eine Synthese findet mit und die andere ohne Karstedt-Katalysator statt.

Die Partikel werden thermogravimetrisch mit den unbehandelten vSilika-KEP in Tabelle 5.5 verglichen. Zugehörige DTG-Zersetzungsprofile befinden sich in Abbildung A.22 im Anhang.

Tabelle 5.5: TGA-Messwerte der hydrosilylierten vSilika-KEP.

Probe	Modifizierungsreagenz	m-Verlust [%]	m-Verlust-Differenz [%]
vSilika-KEP	-	13,44	0,00
P01	H-PDMS ₈₅₀ ohne Kat.	16,33	2,89
P02	H-PDMS ₈₅₀ mit Kat.	22,31	8,87
P03	Blockcopolymer GEN ²	33,49	20,05

Es werden zwei Zersetzungsstufen bei 390 °C und 520 °C beobachtet. Diese treten unabhängig davon auf, ob zur Modifizierung Blockcopolymer oder PDMS vorhanden ist. Deswegen können anhand der TGA-Graphen keine Aussagen über die Verhältnisse von PDMS zu PEG getroffen werden. Der Massenverlustunterschied zwischen nicht modifizierten vSilika-KEP und P01 ist mit 2,89 % sehr klein. Entweder tritt auch ohne Katalyse eine Hydrosilylierung auf oder ein geringer Anteil der adsorbierten H-PDMS-Spezies wurde durch den Waschvorgang nicht entfernt. Die Verwendung des Katalysators bewirkt eine Steigerung der organischen Bestandteile in der Probe P02 um 6 % auf insgesamt 8,87 %. Dies zeigt, dass mindestens 6 % H-PDMS kovalent an die Partikel angebunden wurden. Deshalb wird eine kovalente Modifizierung auch bei der Verwendung von silanfunktionellen Copolymeren angenommen. Wenn dieses eingesetzt wird, beträgt die Differenz zu dem Massenverlust der vSilika-KEP 20 %. Im Vergleich zu der Probe P02 wurden die Silikapartikel deutlich stärker mit Copolymeren beladen als mit PDMS. Deshalb liegen wahrscheinlich verhältnismäßig viele Adsorbate vor. Insgesamt eignet sich die Hydrosilylierung von kommerziell erworbenen vinylierten Silikapartikeln sehr gut, um eine quantitative amphiphile Modifizierung zu erhalten. Die resultierenden Partikel werden für die Auslagerungsversuche vor Norderney in Kapitel 6.3.1 verwendet. Sie werden auch bezüglich ihres Zetapotentials und der Oberflächenenergie charakterisiert. Der absolute Wert des Zetapotentials hat sich erwartungsgemäß (siehe Kapitel 3.3.3) von $\zeta = -22,5 \pm 0,9$ mV (vSilika-KEP) auf $-15,4 \pm 0,5$ mV verringert. Ebenfalls wurde die Oberflächenenergie von $55,1 \pm 1,2$ mN/m auf $49,5 \pm 1,3$ mN/m geringfügig gesenkt. Entsprechend sind die amphiphilen Partikel GEN¹ relativ polar bzw. hydrophil. In einer zweiten Generation werden verschiedene Syntheserouten zur Modifizierung von Silika-SSP verglichen.

5.4.3 Herstellung amphiphiler Partikel GEN²

5.4.3.1 Hydrosilylierung

Die Trägerpartikel vSilika-SSP aus Kapitel 5.2.2 werden mit Blockcopolymer GEN² in einer Hydrosilylierungsreaktion modifiziert.

Synthesevorschrift

Es werden die aus 9,00 g S09 Dispersion erhaltenen vSilika-SSP unter Stickstoffatmosphäre bei 350 U/min zu einer Blockcopolymer GEN²-Lösung gegeben. Das Copolymer wurde aus 0,70 g APEG₅₀₀, 0,90 g PDMS₄₅₀ und einem Tropfen Karstedt-Katalysator in 7 ml Toluol hergestellt. Die Modifizierung wird bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden durchgeführt. Anschließend werden die Partikel durch den Waschvorgang II gereinigt.

Mittels thermogravimetrischer Analyse in Abbildung A.23 im Anhang wird eine 2,38 %ige Steigerung des organischen Anteils von 8,21 % (vSilika-SSP) auf 10,59 % in Tabelle 5.6 festgestellt. Dementsprechend hat keine vollständige amphiphile Modifikation stattgefunden.

Tabelle 5.6: TGA-Messwerte der hydrosilylierten vSilika-SSP mit () m-Verlust-Differenz des Netto-Blockcopolymeranteils.*

Probe	Modifizierungsreagenz	m-Verlust [%]	m-Verlust-Differenz [%]
Silika-SSP	-	5,76	0,00
vSilika-SSP	VTMS	8,21	2,45
P04	VTMS +Blockcopolymer GEN ²	10,59	4,83 (2,38)*

Aus der REM-Aufnahme in Abbildung 5.13 ist ersichtlich, dass der erhöhte Massenverlust auf adsorbierte Copolymere zurückzuführen ist.

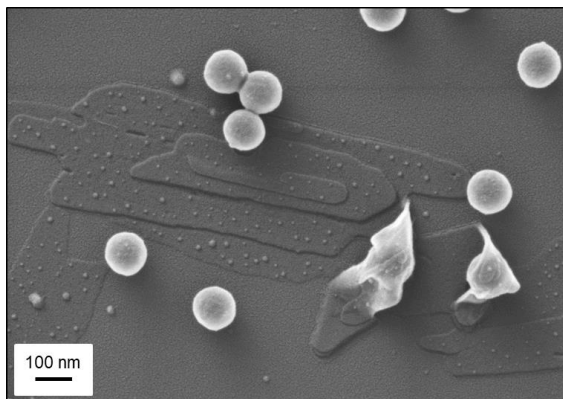


Abbildung 5.13: REM-Aufnahme der hydrosilylierten P04.

Die Copolymere besitzen eine schwache Affinität zu den Oberflächen der Silikapartikel. Vereinzelt werden die Partikel von den Copolymeren belegt, ohne dass das Copolymer kovalent gebunden wird. Im Vergleich zu der quantitativen Modifizierung der KEP im vorigen Kapitel (m-Verlust-Differenz von 20 %), liegen bei den selbst hergestellten Trägerpartikeln weniger Vinylfunktionen vor. Der Unterschied der absoluten TGA-Massenverluste von vSilika-KEP (13,44 %) zu vSilika-SSP (8,21 %) ist relativ groß. Zudem könnten bei der Synthese der vSilika-SSP vermehrt selbstkondensierte VTMS-Spezies mit sterisch gehinderten Vinylgruppen an die Partikel angebunden worden sein. Es wird angenommen, dass in der technischen Produktion die Herstellung von Silikapartikeln mit sterisch zugänglichen Vinylfunktionen optimiert wurde. Entsprechend werden KEP besser modifiziert als SSP.

5.4.3.2 Dehydrierung

Als Trägerpartikel werden silanolfunktionelle Silika-SSP eingesetzt und mit silanterminiertem Blockcopolymer GEN² über eine Dehydrierung modifiziert. Zur Katalyse von Dehydrierungen werden nach dem Stand der Technik Zinnorganyle eingesetzt, die aufgrund ihrer bioziden Wirkung Wasserorganismen schädigen. Stattdessen wird die Reaktion in dieser Arbeit wie in Abbildung 5.14 dargestellt mit Tris(pentafluorophenyl)boran – einer nicht umweltgefährlichen Lewissäure – durchgeführt. Der Katalysator wurde erstmals 2014 von Moitra, N. et al. für die Dehydrierung von Silanolen mit Silanen verwendet.^[200]



Abbildung 5.14: Dehydrierung der Silika-SSP zur Herstellung amphiphiler Partikel GEN².

Es wird der Temperatureinfluss auf die Dehydrierungsreaktion untersucht. Wenn der thermogravimetrische Massenverlust durch die Erhöhung der Temperatur steigen sollte, konnte die Aktivierungsenergie überwunden werden und es liegt eine kovalente Anbindung vor.

Synthesevorschrift

Mithilfe des Waschvorgang I werden 9,00 g der Dispersion S09 in 9 ml Toluol überführt. Zu der Dispersion werden 15,0 mg (0,03 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran gegeben. Sie wird für 15 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt und anschließend bei 350 U/min unter Stickstoffatmosphäre zu der Reaktionslösung der Blockcopolymer GEN²-Synthese gegeben. Das Copolymer wurde aus 0,70 g APEG₅₀₀, 0,90 g PDMS₄₅₀ und einem Tropfen Karstedt-Katalysator in 7 ml Toluol hergestellt. In zwei Versuchen findet die Modifizierung innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur und unter Rückflusskühlung (111 °C) statt. Zur Aufreinigung wird der Waschvorgang II angewandt.

Die Ergebnisse der TGA sind in Abbildung A.24 im Anhang dargestellt und in Tabelle 5.7 aufgelistet. Verglichen zu den hydrosilylierten Silika-SSP (2,38 % Blockcopolymeranteil) wurde mit einer Massenverlustdifferenz von 3,25 % tendenziell eine bessere amphiphile Modifizierung erhalten.

Tabelle 5.7: TGA-Messwerte der dehydrierten Silika-SSP.

Probe	Modifizierungsreagenz	m-Verlust [%]	m-Verlust-Differenz [%]
Silika-SSP	-	5,76	0,00
P05	Blockcopolymer GEN ² bei RT	6,44	0,68
P06	Blockcopolymer GEN ² bei 111 °C	9,01	3,25

Bei Raumtemperatur wird keine signifikante Beladung mit Copolymeren beobachtet. Die Temperaturerhöhung hat die Modifizierung begünstigt, weshalb mindestens ein Teil der vorhandenen Copolymere kovalent gebunden wurde. Mittels Rasterelektronenmikroskopie sind in Abbildung 5.15 viele Adsorbate erkennbar.

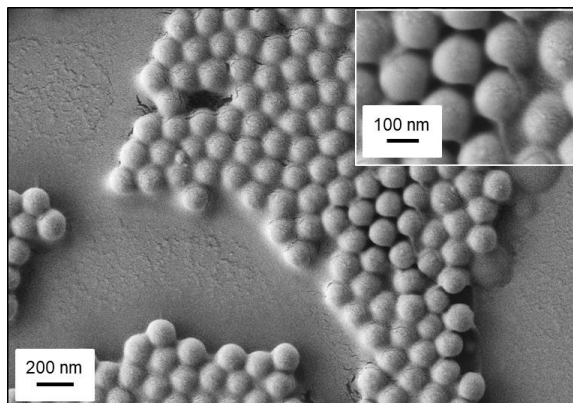


Abbildung 5.15: REM-Aufnahme der dehydrierten P06.

Gegensätzlich zu den hydrosilylierten Silika-SSP werden die dehydrierten Partikel von den Adsorbaten großflächig ummantelt. Eine verbesserte Partikelbenetzung deutet ebenfalls darauf hin, dass die hohe Oberflächenenergie der Silika-SSP durch angebundene Polymere gesenkt wurde. Der Beladungsgrad könnte durch eine längere Reaktionszeit vermutlich gesteigert werden.

5.4.3.3 Hydrolyse und Kondensation

Silanfunktionen werden in Gegenwart von Wasser hydrolysiert, sodass Silanole erzeugt werden, die mit weiteren Silanolen unter basischen Bedingungen Kondensationsreaktionen eingehen. Dieses Prinzip wird genutzt, um die silanterminierten Blockcopolymere GEN² in-situ zu hydrolysieren und an die silanolfunktionellen Silikapartikel Silika-SSP wie in Abbildung 5.16 anzubinden.

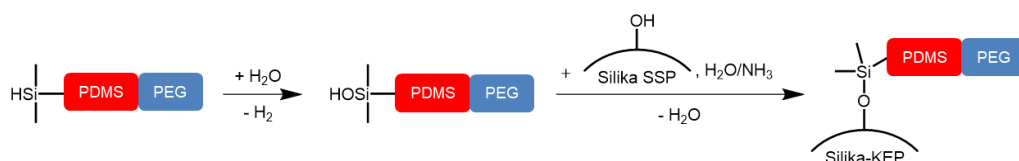


Abbildung 5.16: Hydrolyse und Kondensation der Silika-SSP zur Herstellung amphiphiler Partikel GEN².

Als Nebenreaktion kondensieren Copolymere mit sich selbst und bilden PEG-PDMS-PDMS-PEG Polymere. Diese tragen keine funktionelle Gruppe zur Modifizierung der Partikel und werden durch die Reaktionsführung minimiert. Dazu wird das Copolymer kontinuierlich zu einer basischen Partikeldispersion zugetropft. Entsprechend ist die Konzentration der Partikel Silanolgruppen zu reaktiven Copolymeren verhältnismäßig groß und eine Modifizierung wahrscheinlich. Das Lösungsmittel muss eine gute Verträglichkeit zu Wasser aufweisen, weshalb Toluol

durch THF ersetzt wird. Wie zuvor wird der Temperatureinfluss auf die resultierende Copolymer-Beladung untersucht.

Synthesevorschrift

Es werden 9,00 g der Dispersion S09 mithilfe von Waschvorgang I in 9 ml THF überführt und 0,5 ml (6,65 mmol) 25%ige wässrige Ammoniaklösung zugegeben. Der Versuch wird bei 350 U/min und unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (Raumtemperatur und bei 66 °C) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das Reaktionsgemisch der Blockcopolymer GEN²-Synthese (7 ml Toluol, 0,70 g APEG₅₀₀ und 0,90 g PDMS₄₅₀) wird in 0,5 ml-Schritten über vier Stunden zudosiert. Nach der letzten Zugabe findet die Reaktion über 20 Stunden statt und die Partikel werden anschließend mittels Waschvorgang II gereinigt.

Von den drei Syntheserouten weisen die Partikel der Hydrolyse und Kondensation laut Tabelle 5.8 den kleinsten thermogravimetrischen Massenverlust auf. Die DTG-Daten sind in Abbildung A.25 im Anhang zu sehen.

Tabelle 5.8: TGA-Messwerte der mittels Hydrolyse und Kondensation modifizierten Silika-SSP.

Probe	Modifizierungsreagenz	m-Verlust [%]	m-Verlust-Differenz [%]
Silika-SSP	-	5,76	0,00
P07	Blockcopolymer GEN ² bei RT	7,10	1,34
P08	Blockcopolymer GEN ² bei 66 °C	7,21	1,45

Durch die Erhöhung der Temperatur wird keine signifikante Erhöhung des Beladungsgrades erhalten. Die geringe Modifizierung deutet darauf hin, dass die Bildung von selbstkondensierten Copolymerspezies nicht verhindert werden konnte. Auf der REM-Aufnahme in Abbildung 5.17 sind ungleichmäßig geformte Partikel mit etwa 10-20 nm Durchmesser erkennbar, die die Selbstkondensate darstellen könnten.

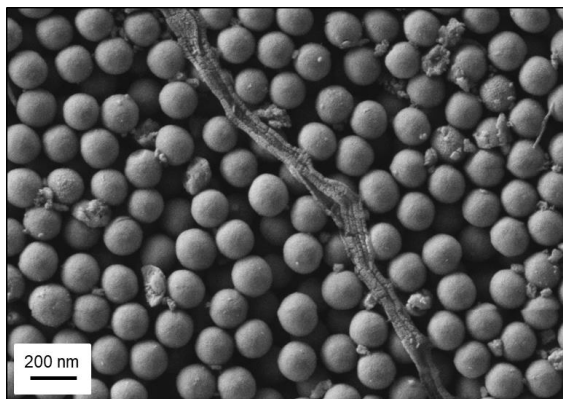


Abbildung 5.17: REM-Aufnahme der mittels Hydrolyse und Kondensation hergestellten P08.

Wie bei den anderen Synthesen hat die Aufreinigung nicht genügt, um alle Adsorbate zu entfernen. Ähnlich zu den hydrosilylierten Partikeln verfilmt das adsorbierte Blockcopolymer nicht auf der Silikaoberfläche. Dieses schwach ausgeprägte Benetzungsverhalten zeigt, dass die Partikel nicht kovalent modifiziert wurden. Durch einen größeren Copolymerüberschuss könnten die unerwünschten Nebenreaktionen teilweise kompensiert werden. Ebenfalls würde sich eine langsamere Zutropfrate positiv auswirken.

5.4.4 Herstellung amphiphiler Partikel GEN³

Da keine der drei Synthesewege zu einer quantitativen Modifizierung von selbst hergestellten Silikapartikeln geführt hat, wird die Route mit dem größten Potential weiterentwickelt. Dies ist die Dehydrierungsreaktion mit einem Massenverlustunterschied zu den Referenzpartikeln von 3,25 %. Es hat sich herausgestellt, dass der Waschvorgang II nicht ausreicht, um Adsorbate abzutrennen. Deswegen wird zuerst die Aufreinigungsmethode genauer untersucht, bevor die Partikelmodifizierung verbessert wird.

Der Waschvorgang II soll durch Verdopplung der Zentrifugen-Drehzahl von 5.000 U/min auf 10.000 U/min und eine Erhöhung der Waschzyklen auf eine Anzahl von fünf, optimiert werden. Es werden die in Kapitel 3.3.3 vorgestellten Analysemethoden angewandt, um die Qualität der Aufreinigung bewerten zu können. Als Modelversuch werden Silika-SSP mit monosilanisiertem PDMS modifiziert und anschließend gewaschen. Die Änderung der Oberflächenspannung des Zentrifugates wird in Abbildung 5.18 gegen die Anzahl an Zentrifugationsschritten aufgetragen. Dabei dient die erste Zentrifugation zur Entfernung der Reaktionslösung. In den fünf weiteren Zentrifugationsschritten werden die Partikel mit neuem Lösungsmittel gewaschen.

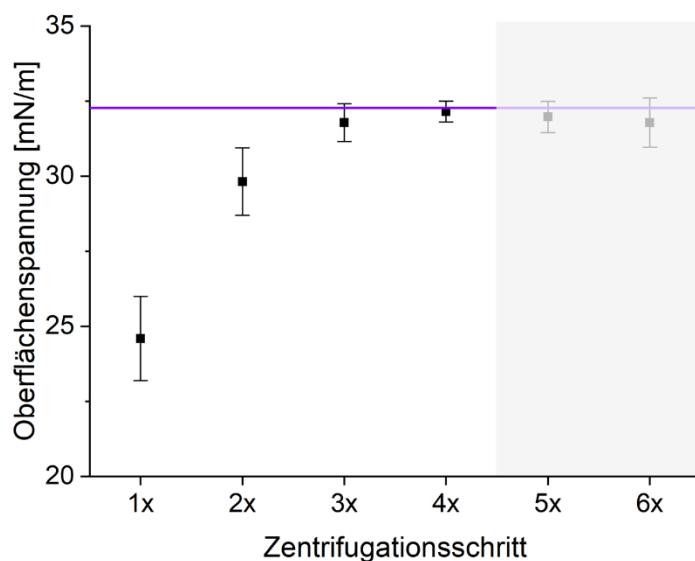


Abbildung 5.18: Überwachung des Waschvorgangs durch Oberflächenspannungsmessung (hängender Tropfen) des 22-fach aufkonzentrierten Zentrifugats mit dem Referenzwert von Toluol (lila Linie).

PDMS besitzt eine Oberflächenspannung von 20 mN/m.^[28] Hierdurch wird die Oberflächenspannung des Toluols ($32,3 \pm 0,8$ mN/m) im ersten Zentrifugat auf $24,6 \pm 1,4$ mN/m gesenkt. Es ist zu erkennen, dass unter Berücksichtigung der Nachweisgrenze dieser Analysetechnik das 5. und 6. Zentrifugat keine oberflächenspannungssenkenden PDMS-Rückstände enthält. Deshalb würden mit den erhöhten Drehzahlen drei Waschschrte genügen, um alle Adsorbate abzutrennen.

Die Zentrifugate werden ebenfalls mittels FT-IR-Spektroskopie untersucht. In Abbildung A.26 im Anhang sind die für PDMS charakteristischen Peaks der $\nu\text{Si-CH}_3$ -Streckschwingung bei 805 cm^{-1} und der $\delta(\text{CH}_3)$ -Deformationsschwingung bei 1260 cm^{-1} dargestellt.^[183] Diese IR-Banden gleichen sich nach dem vierten Zentrifugationsschritt dem Niveau des Untergrundrauschens an. Die Ergebnisse stimmen mit den Oberflächenspannungsdaten überein, sodass im Folgenden der verbesserte Waschvorgang III zur Reinigung der Partikel benutzt wird. Dieser besteht aus vier 15-minütigen Zentrifugationsschritten mit jeweils 10.000 U/min. Es wird konsekutiv dreifach mit Toluol gewaschen. Die Feststoffe werden zwischen den Zentrifugationsschritten im Lösungsmittel aufgeschlämmt und für 15 Minuten mittels Ultraschall behandelt. Alle modifizierten Partikel enthalten nach dem Waschvorgang III rein kovalent gebundene Spezies oder fest gebundene Adsorbate.

Zur Optimierung der Partikelmodifizierung wird die Dehydrierungsreaktion mit einer längeren Reaktionszeit durchgeführt. Außerdem wird die Menge an hergestellten

amphiphilen Partikeln in einem Scale-up vergrößert, um diese als Lackadditiv verwenden zu können.

Synthesevorschrift

Die Synthese geschieht wie in Kapitel 5.4.3.2 beschrieben. Anstelle von zwei Stunden wird eine Reaktionszeit von 16 Stunden gewählt. Alle Massen/Volumina der eingesetzten Chemikalien werden mit dem Faktor 11 multipliziert. Außerdem wird zur Aufreinigung der Partikel der Waschvorgang III angewandt.

Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung in Abbildung 5.19 ist ersichtlich, dass der Waschvorgang III erfolgreich war.

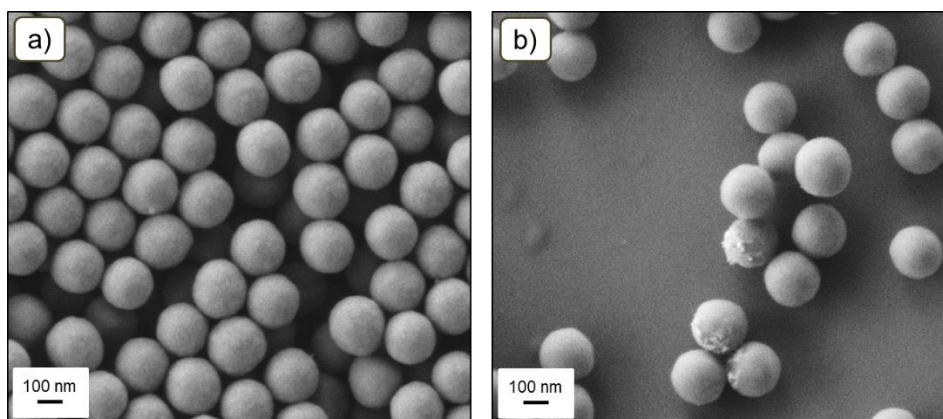


Abbildung 5.19: REM-Aufnahme zur Bestätigung des erfolgreichen Waschvorgangs III mit a) mehrheitlich vollständig ummantelten Partikeln und b) vereinzelter Partikeln mit mechanischen Kratzern in den fest adsorbierten Modifizierungsschichten.

Die Partikel sind von einem dünnen Blockcopolymerfilm umhüllt, der an manchen Stellen mechanisch abgelöst wurde. Vorhandene Adsorbate sind dementsprechend stark an der Partikeloberfläche gebunden. Die Ergebnisse der TGA sind in Abbildung A.27 im Anhang sowie in Tabelle 5.9 dargestellt.

Tabelle 5.9: TGA-Messwerte der mittels optimierter Dehydrierung modifizierten Silika-SSP.

Probe	Modifizierungsreagenz	m-Verlust [%]	m-Verlust-Differenz [%]
Silika-SSP	-	5,76	0,00
P06	Blockcopolymer GEN ² bei 111 °C, 2 h	9,01	3,25
P09	Blockcopolymer GEN ² bei 111 °C, 16 h	12,49	6,73

Durch die längere Reaktionszeit konnte die Massenverlustdifferenz verdoppelt werden. Dieser Grad der Beladung mit Blockcopolymer ist signifikant, weshalb die amphiphilen

Partikel GEN³ für erste Separationsversuche in der Lackformulierung L2 genutzt werden können.

5.4.5 Herstellung amphiphiler Partikel GEN⁴ P10

Vorversuche bezüglich des Phasenseparationsverhaltens der amphiphilen Partikel GEN³ haben gezeigt, dass folgende Parameter der Partikelmodifizierung die Oberflächenstrukturierung der Beschichtung beeinflussen können. Zu berücksichtigen sind die Molmassen der Blockcopolymeredukte, der Überschuss an Diblockcopolymersilanfunktionen zu Partikelsilanolgruppen, die Stöchiometrie, Zudosierungsgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur/-zeit der Blockcopolymersynthese sowie die Größe der Silikapartikel. Alle amphiphilen Partikel GEN⁴ werden aus Silika-SSP GEN² und Blockcopolymer GEN³ hergestellt. In Vorversuchen wurden Partikel aus AMPEG₃₅₀ und H-PDMS-H₁₀₅₀ mit einer Reaktionszeit von 40 Stunden, einem Si-H-Umsatz von 59,6 % und einem Si-H (Diblockcopolymer) zu Si-OH (Partikel) Verhältnis von 116 : 1 synthetisiert. Diese wirken sich positiv auf die Separationsvorgänge des Lacksystems L2 aus. Die Synthesevorschrift sowie Detailanalyse dieser Partikelsorte P10 wird exemplarisch für die Herstellung amphiphiler Partikel GEN⁴ angegeben.

Synthesevorschrift

Für die Blockcopolymersynthese werden 24,22 ml H-PDMS-H₁₀₅₀ und zehn Tropfen der Karstedt-Lösung in 88,5 g Toluol vorgelegt. Bei Raumtemperatur und 350 U/min werden unter Stickstoffatmosphäre in einer Stunde 6,94 ml AMPEG₃₅₀ zugetropft. Nach 20 Stunden wird das Reaktionsgemisch mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Da das gesamte AMPEG abreagiert ist und die gewünschte Stöchiometrie erhalten wurde, wird die Reaktionsführung ohne weitere AMPEG-Zugabe fortgesetzt. Gegebenenfalls könnte AMPEG nachdosiert werden, um die Stöchiometrie zu ändern. Parallel zur Blockcopolymersynthese werden 108 g von Dispersion S10 über den Waschvorgang I in 108 ml Toluol überführt und zusammen mit 165,0 mg (0,32 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran für 15 Minuten ultraschallbehandelt. Die Dispersion wird zu dem Reaktionsgemisch der Copolymere gegeben und für 40 Stunden bei 350 U/min unter Stickstoffatmosphäre und Rückflusskühlung (111 °C) erhitzt. Anschließend werden die Partikel mittels Waschvorgang III aufgereinigt.

Die Menge der eingesetzten Silikadispersion V_{Dis} variiert je nach Modifikationsansatz. Aus den Stoffmengen an Hydroxygruppen pro 1 g Partikel δ_{OH} und der Ausbeute an

gewaschenen Silikapartikeln η_{Silika} (siehe Kapitel 5.2.1) kann die theoretisch verwendete Stoffmenge an Hydroxygruppen $n(\text{Partikel, Si-OH})$ [mmol] berechnet werden:

$$n(\text{Partikel, Si-OH}) = \delta_{\text{OH}} \cdot V_{\text{Dis}} \cdot \eta_{\text{Silika}} = 0,142 \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \cdot 108 \text{ g} \cdot 0,79 \% = 0,121 \text{ mmol}$$

Diese Größe ist zusammen mit dem Überschuss an Silan- zu Silanolgruppen und den Blockcopolymersyntheseparametern in Tabelle 5.10 aufgelistet.

Tabelle 5.10: Beispiel zur Darstellung der Syntheseparameter hergestellter amphiphiler Partikel GEN⁴. Die wichtigsten Parameter sind blau unterlegt.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P10	24,22	1362	356
1. V(PEG) [ml]	1. β (PEG) [-]	1. β (PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
6,94	0,00	0,68	59,6
2. V(PEG) [ml]	2. β (PEG) [-]	2. β (PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,00	0,00	0,68	59,6
Partikeldurchmesser [nm]	$n(\text{Partikel, Si-OH})$ [mmol]	$n(\text{Diblock, Si-H})$ [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
262,1 \pm 0,6	0,121	14,01	115,6

Mittels APC-MS wurde bereits bestätigt, dass sich wahrscheinlich anbindungsfähige Diblockcopolymere in dem Reaktionsgemisch befinden. Durch die Steigerung des Massenverlustes bei Temperaturerhöhung sowie die Untersuchung des Waschvorgangs wurde die kovalente Anbindung der Diblockcopolymere indirekt bewiesen. In der Detailanalyse soll die Anbindung zusätzlich über Festkörper-²⁹Si-NMR-Messungen quantifiziert werden. Wie in Abbildung 5.20 dargestellt reagieren oberflächennahe Silanolgruppen mit silanfunktionellem PDMS-PEG wobei Q₂- und Q₃-Zustände zu ihren höheren Analogen (Q₃ und Q₄) umgesetzt werden.

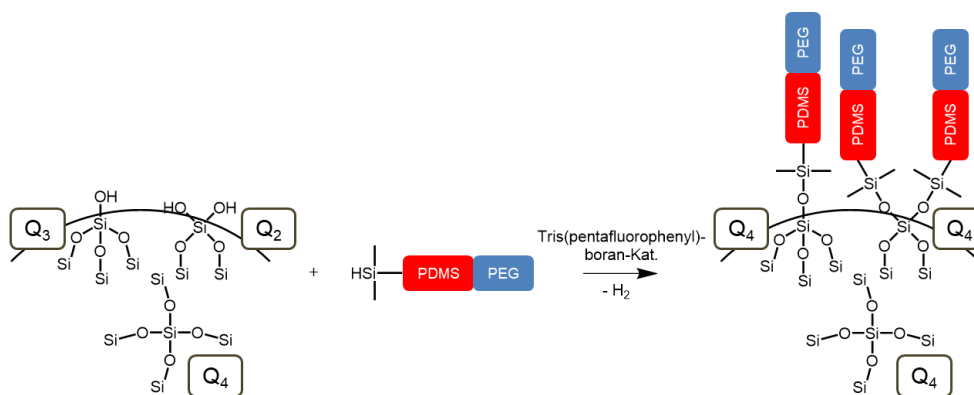


Abbildung 5.20: Veränderung der Silanolbindungszustände von Silikapartikeln durch amphiphile Modifikation mittels Dehydrierungsreaktion.

Bevor die Bindungszustände zwischen unmodifizierten und amphiphilen Partikeln verglichen werden können, muss die Nachweisbarkeitsgrenze der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Dazu wird das Spektrum der modifizierten Partikel P10 in Abbildung 5.21 betrachtet.

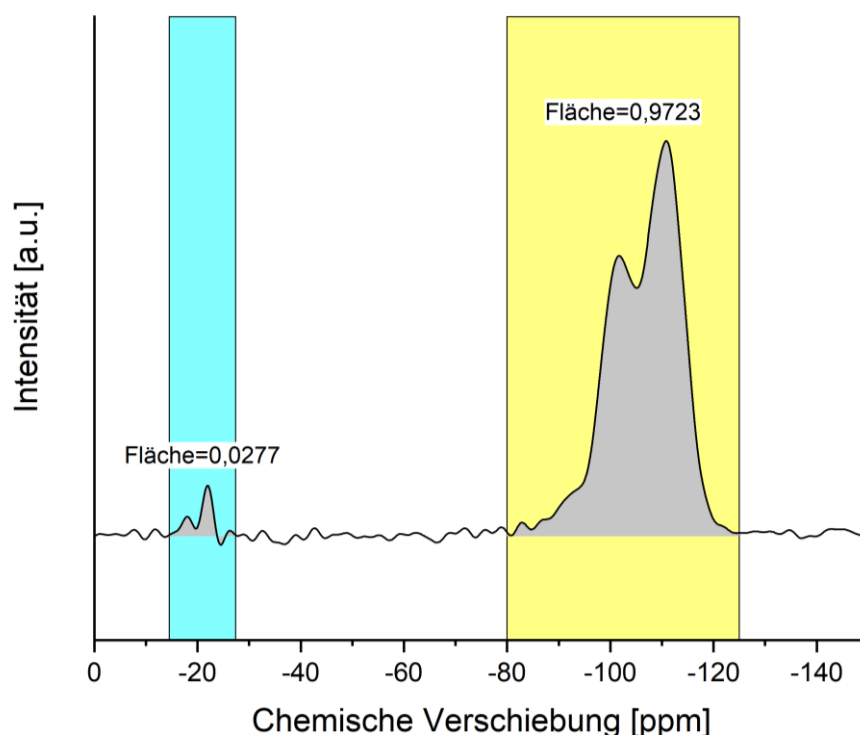


Abbildung 5.21: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Analyse der amphiphilen Partikel GEN⁴ P10 mit dem Integralverhältnis von Q₂, Q₃ und Q₄ (-80 bis -130 ppm) zu D₂ (-13 bis -27 ppm).

Es sind überwiegend isolierte/vincinale Silanole Q₃ (-101 ppm)^[201] und Q₄ Siloxane (-111 ppm)^[201] in einem mol%-Verhältnis von $x_{\text{Q3/Q}} : x_{\text{Q4/Q}} = 40,10 \% : 59,90 \%$ vorhanden. Außerdem deutet die Peakschulter bei -92 ppm^[201] auf geminale Silanole Q₂ hin. Die Dimethylsiloxaneinheiten D₂ (-22 ppm)^[201] der PDMS-Segmente des Copolymers heben sich leicht vom Untergrundrauschen ab. Demzufolge wäre eine sehr geringe Q₄-Peakzunahme durch kovalent gebundene Spezies zu erwarten. Falls das D₂-Signal dem zuvor bestimmten organischen Massenverlust der TGA entspräche (6,73 m%), wäre die Messgenauigkeit der Analyse ausreichend, um die Änderungen der Q-Gruppen zu quantifizieren. Dies wird nachfolgend geprüft. Insgesamt beträgt der molare Anteil an ^{29}Si -Atomen der D₂-Einheiten $x_{\text{D2}} = 2,77 \text{ mol\%}$ und $x_{\text{Q}} = 97,23 \text{ mol\%}$ für die Q-Bindungszustände. Unter Berücksichtigung der molaren Massen der Dimethylsiloxangruppe $M(\text{D}_2, ^{29}\text{Si}) = 75 \text{ u}$ sowie Q₃-Silanol $M(\text{Q}_3, ^{29}\text{Si}) = 70 \text{ u}$ und Q₄-Zustand $M(\text{Q}_4, ^{29}\text{Si}) = 61 \text{ u}$ können die Massenprozente des enthaltenen PDMS $w(\text{PDMS})$ berechnet werden:

$$w(PDMS) = \frac{x_{D2} \cdot M(D_2, {}^{29}\text{Si})}{x_Q \cdot (x_{Q3/Q} \cdot M(Q_3, {}^{29}\text{Si}) + x_{Q4/Q} \cdot M(Q_4, {}^{29}\text{Si}))}$$

$$= \frac{2,77 \text{ mol\%} \cdot 75 \text{ u}}{97,23 \text{ mol\%} \cdot (70 \text{ u} \cdot 40,10 \% + 61 \text{ u} \cdot 59,90 \%)} = 3,31 \text{ m\%}$$

Mit der Annahme, dass ausschließlich Diblockcopolymere der Molmassen 1362 u (PDMS-Segment) und 365 u (PEG-Segment) angebunden wurden, berechnen sich die Massenprozente an Copolymeren $w(\text{Diblock})$ maximal zu:

$$w(\text{Diblock}) = w(PDMS) \cdot \left(1 + \frac{M(PEG)}{M(PDMS)}\right) = 3,31 \text{ m\%} \cdot \left(1 + \frac{365 \text{ u}}{1362 \text{ u}}\right) = 4,17 \text{ m\%}$$

Die Abweichung zu 6,73 m% ist signifikant. Deshalb ist das Signal-Rausch-Verhältnis unzureichend und die kovalente Copolymeranbindung kann nicht mittels Festkörper- ${}^{29}\text{Si}$ -Spektroskopie quantifiziert werden.

Zur Untersuchung der atomaren Partikelzusammensetzung wird eine XPS-Analyse durchgeführt. Aus den erhaltenen Daten lässt sich das Verhältnis von PDMS- zu PEG-Einheiten berechnen. Dieses Verhältnis wird benötigt, um abzuschätzen inwiefern, außer Diblockcopolymeren auch H-PDMS-H angebunden wurde (siehe Kapitel 3.3.3). Die Signalzuordnung geschieht unter der Annahme, dass alle adsorbierten kohlenstoffhaltigen Spezies der Silika-SSP während der Modifizierung durch reaktive Polymere ersetzt werden. In Abbildung 5.22 ist der Si 2p und C 1s Bereich des XPS-Spektrums abgebildet. Die roten Fitfunktionen stellen Dimethylsiloxan- und die blauen Ethylenglykolwiederholungseinheiten dar. Mit grün sind die detektierten oberflächennahen Q_4 -Zustände der Silikapartikel markiert.

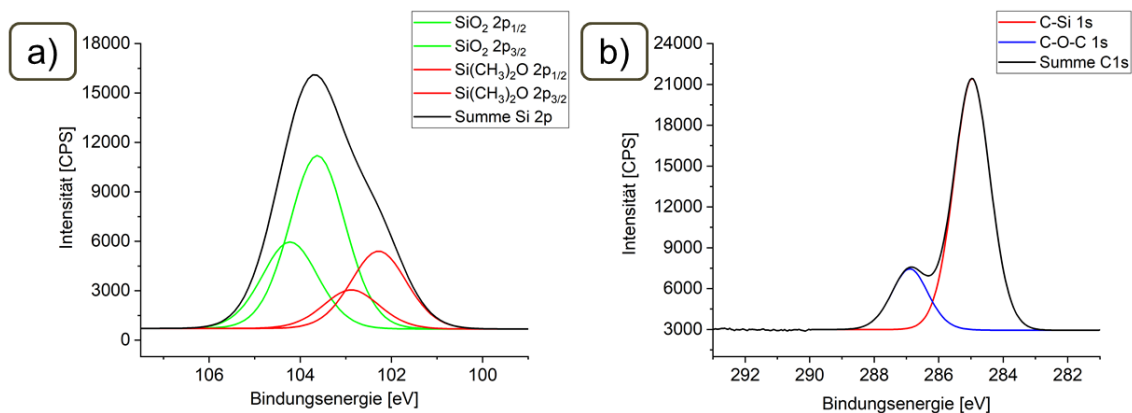


Abbildung 5.22: XPS-Spektren der amphiphilen Partikel GEN⁴ P10 mit a) Si 2p Peak und b) C 1s Peak.

Die Atomprozentangaben at% sind in Tabelle 5.11 aufgelistet.

Tabelle 5.11: Atomare XPS-Zusammensetzung der amphiphilen Partikel GEN⁴ P10 ohne O 1s-Fitting, aufgrund unzureichender Informationen der Peakbestandteile.

C 1s [at%]		Si 2p [at%]				O 1s [at%]
23,75		35,29				40,97
C 1s PDMS(I) [at%]	C 1s PEG [at%]	Si 2p _{1/2} SiO ₂ [at%]	Si 2p _{3/2} SiO ₂ [at%]	Si 2p _{1/2} PDMS [at%]	Si 2p _{3/2} PDMS [at%]	-
19,13	4,62	12,06	12,30	5,41	5,52	-

Es wird eine genauere Auswertung durchgeführt, um das Stoffmengenverhältnis von PDMS zu PEG zu bestimmen. Dazu wird die Annahme getroffen, dass adsorbiertes PEG-PDMS-PEG vollständig abgewaschen wurde. Anhand der ¹H-NMR-Spektroskopie ist das gesamte AMPEG abreagiert, wodurch PEG-Signale im XPS nur von PDMS-PEG Diblockcopolymeren hervorgerufen werden können. Außerdem werden für die Berechnung der Partikelbeladung die spektroskopisch ermittelten relativen Molmassen verwendet. Die wahren Molekulargewichte unterscheiden sich von diesen empirischen Werten. Zudem werden in der Realität nicht die zahlenmittleren Molmassen angebunden, sondern bevorzugt kleinere Polymere, die aufgrund ihrer geringen sterischen Hinderung eine höhere Reaktivität besitzen.

Das Molekulargewicht der gesamten PEG-Wiederholungseinheiten ergibt sich wie in Abbildung 5.23 dargestellt zu 284 u.

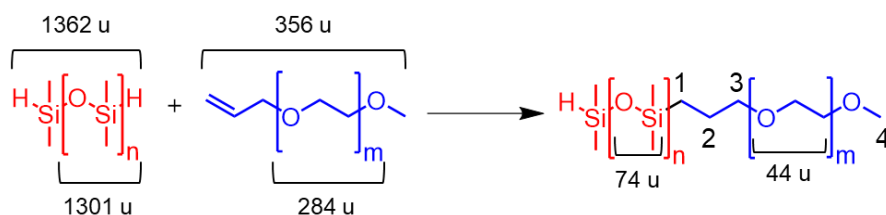


Abbildung 5.23: Übersicht der Molekulargewichtsverteilung des zur Herstellung von P10 verwendeten H-PDMS-H₁₀₅₀ und AMPEG₃₅₀ sowie dem zugehörigen Blockcopolymer.

Aus dieser Molmasse wird die mittlere Anzahl an C-Atomen erhalten, die pro PEG-Molekül ein C 1s Signal erzeugen. Diese berechnen sich aus den C-Atomen der Wiederholungseinheiten und den in Abbildung 5.23 mit 3 und 4 markierten C-Atomen.

$$\frac{284 \text{ u}}{44 \text{ u}} \cdot 2 + 2 = 14,9$$

Wenn die ermittelten C 1s PEG Atomprozent (4,62 at%) jeweils einer Stoffmenge von genau einem Mol entsprächen, würde folgende Stoffmenge an AMPEG-Molekülen $n(\text{AMPEG}_{\text{XPS}})$ erhalten werden:

$$n(\text{AMPEG}_{\text{XPS}}) = \frac{4,62 \text{ mol}}{14,9} = 0,31 \text{ mol}$$

Die Berechnung der Stoffmenge an PDMS-Molekülen erfolgt analog. Dabei ist zu berücksichtigen, dass im XPS-Spektrum die C-Atome 1 und 2 von AMPEG in dem C 1s PDMS(I)-Peak enthalten sind. Die Atomprozent des PDMS(I)-Signals müssen korrigiert werden, um die Stoffmenge der reinen PDMS-Komponenten zu ermitteln. Anteilsmäßig ergibt sich die Signalstärke der C-Atome 1 und 2 aus dem C 1s PEG-Peak, da die Stoffmenge dieser Atome von AMPEG abhängt. Das korrigierte C 1s PDMS(II)-Signal beträgt:

$$\begin{aligned} \text{C 1s PDMS(II)} &= \text{C 1s PDMS(I)} - \frac{2}{14,9} \cdot \text{C 1s PEG} = 19,13 \text{ at\%} - \frac{2}{14,9} \cdot 4,62 \text{ at\%} \\ &= 18,51 \text{ at\%} \end{aligned}$$

In gleicher Weise wie zuvor werden 0,50 mol PDMS-Moleküle $n(\text{PDMS}_{\text{XPS}})$ berechnet. Aus den Stoffmengen wird das auf den Silikapartikeln vorliegende Verhältnis von Diblockcopolymer zu H-PDMS-H bestimmt. Die Anzahl an Diblockcopolymeren gleicht der Menge an detektiertem AMPEG. PDMS, das nicht mit AMPEG umgesetzt wurde, ist H-PDMS-H zuzuordnen.

$$\frac{n(\text{Diblock})}{n(\text{H-PDMS-H})} = \frac{n(\text{AMPEG}_{\text{XPS}})}{n(\text{PDMS}_{\text{XPS}}) - n(\text{AMPEG}_{\text{XPS}})} = \frac{0,31 \text{ mol}}{0,50 \text{ mol} - 0,31 \text{ mol}} = 1,65$$

Demzufolge beträgt das Verhältnis von H-PDMS-H zu H-PDMS-PEG in der Modifizierungsschicht 1 : 1,65 oder 37,7 mol% zu 62,3 mol%. Die Reliabilität des Ergebnisses soll im Folgenden untersucht werden.

Ob das angewandte Fitting zulässig ist, wird geprüft, indem der PDMS zugeordnete Si-Peak mit dem korrigierten C 1s PDMS(II)-Signal verglichen wird. Laut der Strukturformel von Dimethylsiloxan sind pro Si-Atom zwei C-Atome zu erwarten.

$$\frac{\text{Si } 2p_{1/2} \text{ PDMS} + \text{Si } 2p_{3/2} \text{ PDMS}}{\text{C 1s PDMS(II)}} = \frac{5,41 \text{ at\%} + 5,52 \text{ at\%}}{18,51 \text{ at\%}} = 0,59$$

Der berechnete Wert liegt über dem Idealwert von 0,50. Deshalb ist der Fit plausibel, aber nicht zuverlässig. Zusätzlich wurden mehrere Annahmen getroffen, um die Zusammensetzung der Modifizierung berechnen zu können. Als Fazit ist festzuhalten,

dass das Anbindungsverhältnis zwischen H-PDMS-H und H-PDMS-PEG nicht sicher mittels XPS abzuschätzen ist.

Sowohl Festkörper-NMR-Spektroskopie und XPS-Analyse als auch TGA-Messungen sind zeitaufwendige Verfahren, die nicht für einen größeren Probenumfang geeignet sind. Aus diesem Grund werden die Zetapotentiale und Oberflächenenergien der modifizierten Partikel bestimmt. Diese beiden Techniken wurden bereits zur Charakterisierung der ausgelagerten amphiphilen Partikel GEN¹ verwendet. Der Entwicklungsfortschritt wird durch die Gegenüberstellung von GEN¹ zu GEN⁴ in Tabelle 5.12 verdeutlicht.

Tabelle 5.12: Fortschritt der Entwicklung amphiphiler Partikel von GEN¹ zu GEN⁴ anhand der Änderung des Zetapotentials und der Partikeloberflächenenergie im Vergleich zu den jeweiligen Referenzpartikeln.

Probe	Zetapotential [mV]	Oberflächenenergie [mN/m]
vSilika-KEP	-22,5 ± 0,9	55,1 ± 1,2
P03 (GEN ¹)	-15,4 ± 0,5	49,5 ± 1,3
S10	-37,3 ± 1,5	68,4 ± 0,4
P10 (GEN ⁴)	-9,4 ± 0,6	8,5 ± 0,0

Allgemein besitzen die Silika-SSP aufgrund ihrer höheren spezifischen Oberfläche mehr Silanolgruppen und dementsprechend ein betragsmäßig größeres Zetapotential als die Silika-KEP. Die erhöhte Anzahl an Silanolfunktionen vergrößert auch die Oberflächenenergie, weshalb die Silika-SSP mit 68,4 mN/m sehr polar sind. Es gibt mehr Ankerpunkte für die amphiphile Beladung. Bei den amphiphilen Partikeln GEN⁴ hat das Zetapotential verglichen mit den Silika-SSP um 28 mV zugenommen und die Oberflächenenergie ist um 60 mN/m gesunken. Diese Änderung ist signifikant und unterscheidet sich von der geringen Variation der Messwerte für die amphiphilen Partikel GEN¹ (7 mV und 6 mN/m). Die Unterschiede in der Polarität der Modifizierungsschicht haben einen großen Einfluss auf das Separationsverhalten in der Lackmatrix. In Kapitel 6 wird der Effekt genauer untersucht.

5.5 Zusammenfassung

Es wurden Silikapartikel mittels Stöbersynthese hergestellt, um leicht zu dispergierende Primärpartikel mit einheitlicher Größe zu erhalten. Diese Silika-SSP wurden eingehend charakterisiert und können mit VTMS vinyliert werden, wodurch sich der organische Anteil geringfügig um 2,45 m% erhöht hat. Mit den entstandenen vSilika-SSP stehen

alternative Syntheserouten für die nachfolgende Modifizierung mit amphiphilen Blockcopolymeren zur Verfügung.

Als hydrophile Komponente der Blockcopolymere war das Betain [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-Sulfopropyl) Ammoniumhydroxid nicht reaktiv genug und somit ungeeignet. Die Hydrosilylierung zwischen PEG und PDMS ist vielversprechend und wurde in drei Generationen weiterentwickelt. Da die Molmassen(-verteilungen) der Edukte laut den experimentellen Befunden nicht den Herstellerangaben entsprechen, wurde eine neue Methode zur Kontrolle der Stöchiometrie eingeführt. In jedem Versuch wird die Molmasse der eingesetzten Edukte on-line per NMR-Spektroskopie bestimmt. Dadurch ist es möglich, die benötigten Einwaagen zur präzisen Steuerung der Stöchiometrie zu berechnen und ggf. nachzudosieren. Mithilfe der APC-MS wurde festgestellt, dass die häufigsten ionisierten Spezies wahrscheinlich anbindungsfähige Diblockcopolymere darstellen. Das Vorliegen von Triblockcopolymeren kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Zuerst wurden die Copolymere in Vorversuchen über die Hydrosilylierung an polydisperse KEP-Aggregate angebunden. Die thermogravimetrisch bestimmte Massenzunahme beträgt 20,05 %, was auf adsorbierte Polymere hindeutet. Mit SSP-Trägerpartikeln wurden drei Modifizierungsarten getestet. Die Hydrolyse und Kondensation hat einen Massenverlust von 1,45 % ergeben. Ebenfalls wurde ein geringer Wert von 2,83 % für die Hydrosilylierung erhalten. Im Vergleich dazu wurden die dehydrierten Partikel in REM-Aufnahmen gut von Copolymeren umhüllt und es wurde ein Massenverlust von 3,25 % beobachtet. Diese Syntheseroute wurde weitergehend verbessert, indem der Waschprozess optimiert, der Reaktionsansatz vergrößert und die Reaktionszeit erhöht wurden. Als Resultat wurden amphiphile Partikel hergestellt, die zu 6,73 % kovalent gebundene oder fest adsorbierte Polymere enthalten. Die Syntheseparameter wurden in einer vierten Generation angepasst, sodass die Partikelsorte P10 erhalten wurde. Mit diesen Partikeln konnte in einem Vorversuch die Phasenseparation des Lacksystems L2 positiv beeinflusst werden. Der Effekt wird im folgenden Kapitel genauer untersucht.

6 *Beschichtungen mit oberflächenmodifizierten Partikeln*

6.1 Übersicht

Die hergestellten modifizierten Partikel P10 werden dem Lacksystem L2 als Additiv zugesetzt. Neben der Steigerung der Härte soll die Belegung der Beschichtungsoberfläche mit antifoulingaktiven Substanzen erhöht werden. Insgesamt soll eine heterogene Oberfläche erzeugt werden, deren Polarität alterniert und die Anhaftung von Meeresorganismen erschwert. Es wird zwischen der Verwendung von modifizierten KEP und SSP unterschieden. Das Antifoulingpotential wird modellhaft anhand der Auslagerungsergebnisse von amphiphilen KEP bewertet. Durch die Separationsversuche mit amphiphilen SSP soll die Oberflächenstrukturierung in Abhängigkeit der Syntheseparameter/Modifizierungsschicht verbessert werden. Es wird ein Phasenseparationsmechanismus postuliert, der die Kontrolle über die Beschichtungsoberfläche ermöglicht.

Bei der Reproduktion des Lackes L2 ändern sich die Domänengrößen und Oberflächenbelegungsgrade je nach Lackansatz. Deswegen muss die Lackformulierung angepasst werden, bevor die Separationsversuche der Partikel durchgeführt werden können. Zudem werden die Prozessschritte, der Füllgrad, und die Schichtdicke optimiert. Hierdurch wird die Beschichtung L2.1 erhalten.

6.2 Entwicklung der Beschichtung L2.1

6.2.1 Reproduzierbarkeit des Lacksystems L2

Das Lacksystem L2 besteht aus PDMS-PUR Emulsionstropfen, die sich in der PUR/Acrylat-Matrix entmischen (siehe Kapitel 4.2.2). Während der Lackformulierung wird dieser Separationsvorgang überwiegend durch die Rührcharakteristik und die Verträglichkeit zwischen Tropfen und Matrix bestimmt. Insbesondere ist bei der Zudosierung der Edukte deren Verteilung im Reaktionsgemisch zu berücksichtigen. Je größer die Inhomogenität ist, desto schwieriger ist die Reproduktion gleicher Oberflächenstrukturen. Die Stadien der Phasenseparation bleiben identisch, wobei sich die Domänenverteilung nicht präzise kontrollieren lässt.

Die Formulierung des Lacksystems L2 wurde bereits in Kapitel 2.1.2 vorgestellt. Um vergleichbare Beschichtungsoberflächen zu gewährleisten, wird diese Lackformulierung auf verschiedene Weise verändert. Sowohl die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit von 500 U/min auf 1.000 U/min als auch die Verwendung eines Ultraschallbads haben die Durchmischung nicht begünstigt. Stattdessen sind die Emulsionstropfen ausgeflockt oder haben sich am Rand des Gefäßes abgesetzt. Eine homogenere Verteilung wird durch die Verdopplung der Menge an Vinylacetat auf 2,78 g (32,30 mmol) erhalten. Diese UV-reaktive Komponente ist ein gutes Lösungsmittel für PUR und PDMS, sodass die Kompatibilität der Tropfen mit der Matrix gesteigert wird und kleinere Domänen wie in Abbildung 6.1 gebildet werden.

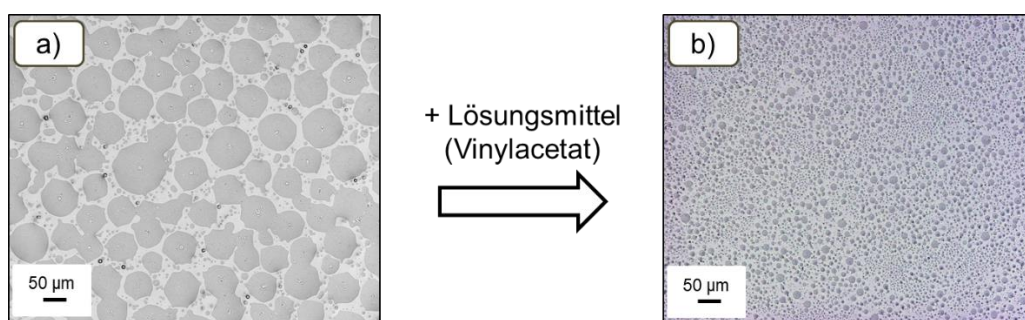


Abbildung 6.1: Lasermikroskopische Aufnahmen des Lacksystems L2 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Verbesserung der Reproduzierbarkeit von Domänenstrukturen durch zusätzliche VAc-Zugabe.

Entsprechend sinkt die Viskosität, weshalb weniger Reaktivverdünner (2,14 g; 16,44 mmol anstelle von 5,35 g; 41,11 mmol HEMA) benötigt wird. Die Reproduktionsversuche 2a) und 2b) in Abbildung A.28 im Anhang zeigen ähnliche Oberflächenstrukturen. Im Vergleich dazu führte die Reproduktion der Standardformulierung zu verschiedenen Beschichtungsoberflächen wie anhand von 1a) und 1b) ersichtlich wird. Da sich die Belegungsgrade der Oberflächen 2a) und 2b) weiterhin geringfügig unterscheiden, basiert jede Separationsversuchsreihe auf genau einem Lackansatz dieser angepassten Rezeptur.

6.2.2 Prozessschritte der Lackformulierung L2.1

In die Vorschrift zur Herstellung des reproduzierbaren Lacksystems L2 muss ein weiterer Prozessschritt integriert werden, der die Zugabe der dispergierten Partikel umfasst. Nachdem sich der viskositätssenkende Reaktivverdünner HEMA im Lack befindet, ist eine Homogenisierung möglich. An dieser Stelle könnte der Lack mittels modifizierter Partikel additiviert werden. Dies würde bedeuten, dass je Separationsversuch einer

Partikelsorte ein separater Lackansatz benutzt werden müsste. Mehrere Partikel könnten nicht mit demselben Lack gleichzeitig getestet werden. Eine Alternative wäre das Up-Scaling der Lackformulierung. Nachfolgend würde bei Bedarf ein Teil des Lackes für jeweils einen Separationsversuch verwendet werden. Wie in Abbildung A.29 im Anhang zu erkennen ist, sind die Emulsionstropfen weder bei kontinuierlichem Rühren noch bei Temperaturerniedrigung auf 5 °C stabil genug. Es entstehen Beschichtungen mit undefinierten, nicht kontrollierbaren Domänen. Deshalb muss der Lack nach Herstellung direkt weiterverarbeitet werden. Die Größe des Lackansatzes richtet sich nach der maximalen Anzahl an Versuchen, die parallel durchführbar sind. Es können sechs modifizierte Partikel mit einem Ansatz untersucht werden, der die Hälfte des ursprünglichen Lackvolumens darstellt. Außerdem wird das gesamte HEA-Volumen aufgrund des geringeren Zeitaufwands ohne Zutropfen zum Lack gegeben. Nachdem 1,07 g (8,22 mmol) HEMA zugeführt wurde, ist die Viskosität des Lackes so gering, dass sich der Photoinitiator lösen lässt und jeweils 2 ml für einen Separationsversuch entnommen werden können. Dieser Lack wird mit einer dispergierten Sorte an modifizierten Partikeln vereinigt. Zur Dispergierung werden die Partikel in dem zweiten Reaktivverdünner (0,94 g; 2,78 mmol TMPTMA) als Medium verteilt. Es werden drei Dispergiermethoden in Abbildung 6.2 gegenübergestellt.

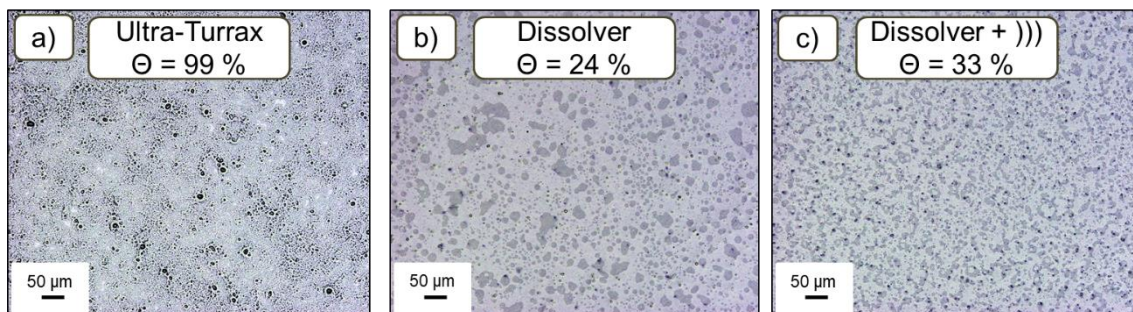


Abbildung 6.2: Lasermikroskopische Aufnahmen des Lacksystems L2 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Belegungsgrad Θ in Abhängigkeit der Dispergierung mittels a) Ultra-Turrax (4 min, Stufe 1), b) 1000 U/min Dissolver (5 min) und c) 1.))) (1 h), 2. 1000 U/min Dissolver (5 min).

Vorversuche die Partikel mittels Ultra-Turrax zu dispergieren, waren sehr vielversprechend. Es wurde ein Belegungsgrad von bis zu 99 % erzielt (siehe Abbildung A.30 im Anhang). Nachteilig ist die schnelle Überhitzung bei der konsekutiven Dispergierung mehrerer Partikelsorten, was zum Gerätedefekt führte. Demzufolge dient der Ultra-Turrax zur Erzeugung einer idealen Referenz, die aus praktischer Sicht nicht für einen großen Probenumfang erreichbar ist. Um die Phasenseparationseigenschaften verschiedener Partikel vergleichen zu können, werden weitere Dispergierungsmethoden

getestet. Wenn anstelle des Ultra-Turrax ein Dissolver benutzt wird, ist der resultierende Belegungsgrad relativ gering. Im Gegensatz zu den Beschichtungen ohne Partikel (siehe 2a) und 2b) in Abbildung A.28) wird eine uneinheitliche Domänenverteilung, mit teilweise größeren Domänen als zuvor, beobachtet. Deshalb ist ein geringfügiger Einfluss der Partikel auf die Phasenseparation sichtbar. Dieser Einfluss wird größer, wenn die Partikel durch einen zusätzlichen Schritt im Ultraschallbad besser dispergiert werden. Als Ergebnis werden die ursprünglich kreisförmigen Domänen durch die Anwesenheit der Partikel verformt. Die Domänen werden stellenweise über wurmartige Strukturen miteinander verbrückt, die in Kapitel 6.4.1 genauer untersucht werden. Da eine gleichmäßige Domänenverteilung erhalten wurde, ist diese Art der Dispergierung geeignet, um agglomerierte Partikel ausreichend gut zu zerteilen.

Das zeitaufgelöste Voranschreiten der Phasenseparation auf der Oberfläche wird beispielhaft in Abbildung A.31 im Anhang aufgezeigt. Falls keine Partikel im Lack vorliegen, verhält sich die Separation von L2.1 ähnlich wie L2. Die Dimensionen der kreisförmigen konvexen Domänen nehmen mit der Separationszeit zu. Ebenso vergrößern sich die Freiflächen zwischen den Domänen. Dieser Effekt ist nicht mehr vorhanden, wenn dem Lacksystem L2.1 amphiphile Partikel zugesetzt werden. In diesem Fall sind zu jeder Separationszeit wurmartige Domänenstrukturen zu erkennen. Der Belegungsgrad bleibt etwa konstant, weshalb der Prozessschritt der Lackseparation auf eine Separationszeit von einer Stunde (anstelle von sechs verschiedenen Zeiten) begrenzt werden kann.

Eine schematische Übersicht zu den geänderten Prozessschritten ist Abbildung 6.3 zu entnehmen.

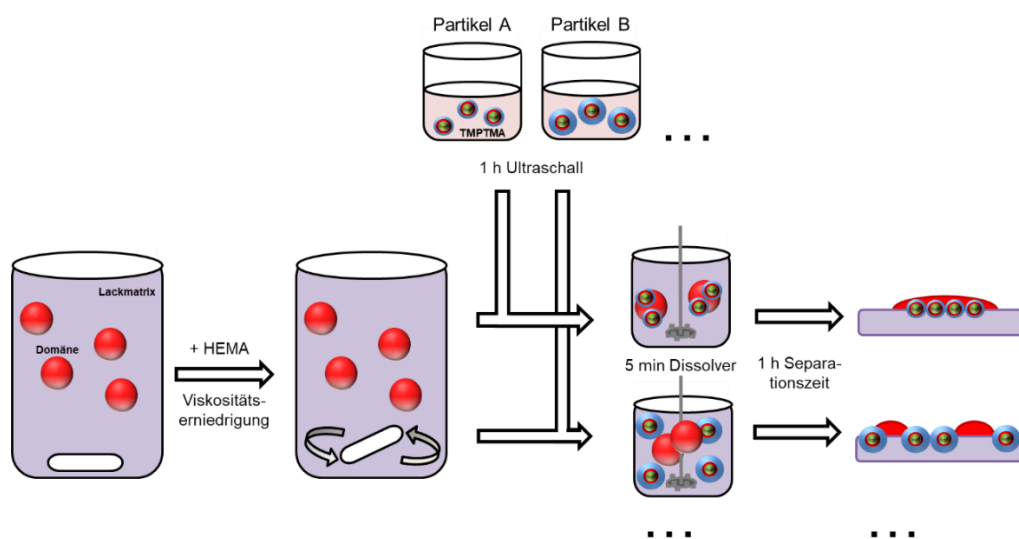


Abbildung 6.3: Überblick der Prozessführung zur Herstellung von L2.1-Beschichtungen.

6.2.3 Partikelfüllgrad

Es wird der Partikelfüllgrad ermittelt, mit dem eine hohe gleichmäßige Oberflächenbelegung erzielt wird. Bezogen auf die Masse der Beschichtung wurde in Abbildung 6.4 bzw. Abbildung A.32 im Anhang ein prozentueller Partikelgehalt von 1,25 m%, 2,50 m% und 5,00 m% der Partikelsorte P10 verwendet.

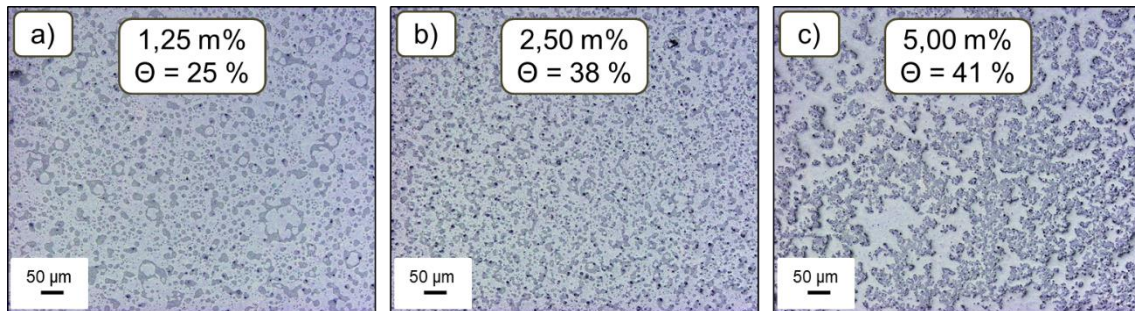


Abbildung 6.4: Lasermikroskopische Aufnahmen des P10-additiven Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Belegungsgrad Θ in Abhängigkeit des Partikelfüllgrades mit a) 1,25 m%, b) 2,50 m% und c) 5,00 m%.

Der Belegungsgrad nimmt erwartungsgemäß mit Steigerung des Partikelgehaltes zu. Da der Unterschied zwischen 2,50 m% und 5,00 m% klein ist und mit der höheren Befüllung größere Freiflächen ohne Domänen vorliegen, ist ein Partikelgehalt von 2,50 m% für folgende Versuche zu bevorzugen. Die Freiflächen würden die Ansiedlung von Foulingorganismen begünstigen. Alle drei Beschichtungen haben in Abbildung 6.5 zu einer leichten Senkung der Oberflächenenergie geführt. Die Energien liegen in der Nähe der idealen Werte (22-24 mN/m^[23]) zur Verminderung des maritimen Bewuchses. Entsprechend besitzen die Partikel eine hydrophobierende Wirkung.

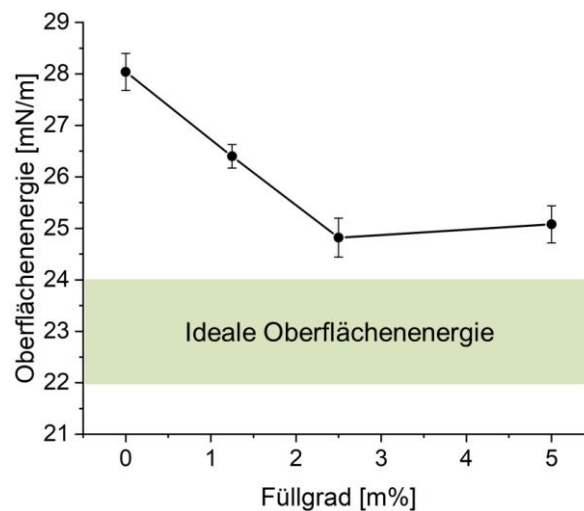


Abbildung 6.5: Oberflächenenergie in Relation zum Partikelfüllgrad des P10-additiven Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke.

6.2.4 Schichtdicke

Die Dicke der Beschichtung hat ebenfalls einen Einfluss auf die Phasenseparation und Oberflächenstrukturierung. Es wurde eine Korrelation zwischen Oberflächenbelegungsgrad und Schichtdicke beobachtet. Die Ergebnisse nach einer Stunde der Phasenseparation sind in Abbildung 6.6 und Abbildung A.33 sowie Abbildung A.34 im Anhang dargestellt.

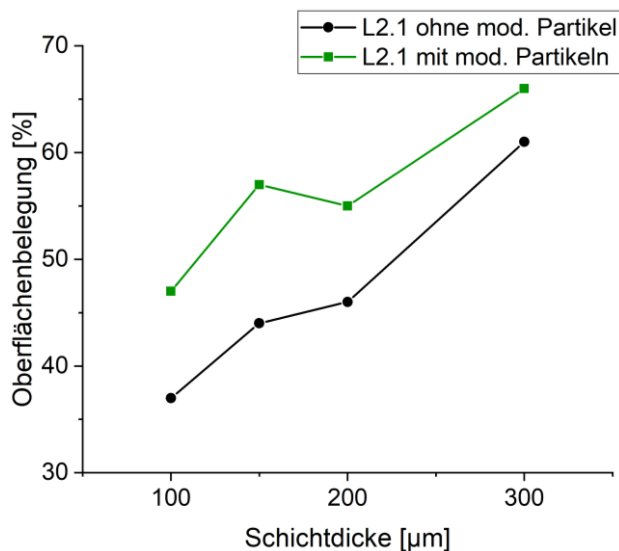


Abbildung 6.6: Oberflächenbelegung des P10-additvierten und nichtpartikelhaltigen Lacksystems L2.1 jeweils nach 1 h Separationszeit in Abhängigkeit der Nassfilmschichtdicke.

Wie in Kapitel 3.3.4 erklärt wurde, ist die Mehrfachbestimmung der Belegungsgrade nicht sinnvoll. Aus den Einzelmessungen können dennoch zwei Trends abgeleitet werden. Durch die Erhöhung der Schichtdicke gelangt mehr PMDS-PUR an die Oberfläche. Je mehr PDMS-PUR absolut im Lackfilm vorliegt, desto schwieriger ist es, eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen und Emulsionstropfen koaleszieren öfter miteinander. Da ein hoher Belegungsgrad vorteilhaft bzgl. der Antifoulingperformance ist, wird für die Separationsversuche in Kapitel 6.4 eine Nassfilmschichtdicke von 300 μm gewählt. Die Reproduzierbarkeit wird hierdurch nur geringfügig beeinträchtigt. Der zweite Trend, der aus Abbildung 6.6 hervorgeht, ist die zusätzliche Erhöhung des Belegungsgrades durch die Verwendung von Partikeln. Um den zugrundeliegenden Mechanismus aufzuklären, werden in Kapitel 6.4.1 Untersuchungen der Bulkphase durchgeführt.

6.2.5 Zusammenfassung

Aus den Versuchsreihen von Kapitel 6.2 ergibt sich eine neue Vorschrift zur Herstellung der Beschichtung L2.1.

Synthesevorschrift:

In 1,39 g (16,15 mmol) VAc werden 0,04 g (0,36 mmol) DABCO unter Stickstoffatmosphäre bei 500 U/min gelöst. Es werden 3,50 g (18,02 mmol) BIMCy und 0,70 g HO-PDMS_{10.000} zugegeben. Nach 24 Stunden wird 0,57 g (5,37 mmol) DEG zudosiert und für zwei Stunden bei 350 U/min gerührt bis 3,20 g (27,56 mmol) HEA zugegeben wird. Die Reaktion findet für 21 Stunden statt, sodass ein hochviskoser Lack entsteht, der sich nicht mehr mittels Magnetrührer homogenisieren lässt. Es wird 1,07 g (8,22 mmol) HEMA zugesetzt und für eine Stunde bei 350 U/min gerührt. Parallel werden bis zu sechs verschiedene Partikelsorten jeweils zu 68,6 mg in 0,94 g (2,78 mmol) TMPTMA gegeben und eine Stunde mittels Ultraschall behandelt. Es wird 0,42 g (1,64 mmol) Irgacure 651 innerhalb von 5 min bei 1000 U/min im Lack gelöst. 2 ml des Lackes werden entnommen und mit der jeweiligen Partikeldispersion vereinigt. Das Gemisch wird 5 min bei 1000 U/min im Dissolver gerührt und mithilfe einer 300 µm-Rakel auf ein Stahlblech appliziert. Eine Stunde nach Applikation wird der Lackfilm mit UV-Licht ausgehärtet.

6.3 Beschichtungen auf Basis von kommerziellen Trägerpartikeln

6.3.1 Silikapartikel: Amphiphile Partikel GEN¹ P03

Damit im Auslagerungszeitraum 2017 der Effekt von modifizierten Partikeln in einer Beschichtung mit PDMS-Domänenstruktur getestet werden konnte, wurden Komponenten der ersten Entwicklungsstufen miteinander kombiniert. Aus kSilika-KEP und Blockcopolymeren GEN² werden die amphiphilen Partikel GEN¹ P03 wie in Kapitel 5.4.2 beschrieben synthetisiert. Diese Partikel werden im Lacksystem L2 mittels Ultraschallbehandlung und Dissolver dispergiert. Es werden die Beschichtungen L2 und L4 mit und ohne P03-Additivierung hergestellt. In Tabelle 6.1 sind die jeweiligen Belegungsgrade (siehe Abbildung A.35 im Anhang) und Oberflächenenergien aufgelistet.

Tabelle 6.1: Übersicht der 2017 ausgelagerten Beschichtungen.

Probe	Additive	Belegungs- grad [%]	Oberflächenenergie [mN/m]
L4	Keine Additive	0	$63,2 \pm 0,9$
L2	5,0 m% HO-PDMS _{10.000}	46	$31,2 \pm 1,1$
L4_Partikel	5,0 m% P03	5	$52,0 \pm 0,9$
L2_Partikel	5,0 m% HO-PDMS _{10.000} + 2,5 m% P03	39	$53,9 \pm 1,1$

Unabhängig davon, ob PDMS-Domänen vorhanden sind oder nicht, gleichen sich die Oberflächenenergien der Beschichtungen L2 und L4 der Energie der modifizierten Partikel an. Diese beträgt laut Kapitel 5.4.2 49,5 mN/m. Die Oberflächenenergie von L2 wurde mithilfe von 2,50 m% an modifizierten Partikeln um 23 mN/m erhöht, was die Signifikanz der Partikeladditivierung veranschaulicht. Erwartungsgemäß wird ein sehr geringer Belegungsgrad von 5 % beobachtet, wenn Partikel ohne PDMS-PUR Copolymere eingesetzt werden. Die erste Generation der modifizierten Partikel hat keinen positiven Einfluss auf den Belegungsgrad. Dieser nimmt von 46 % (L2) auf 39 % (L2_Partikel) ab.

Inwiefern der Belegungsgrad und die Oberflächenenergie die Antfoulingperformance beeinflussen, wird in Abbildung 6.7 und Tabelle A.13 im Anhang dargestellt.

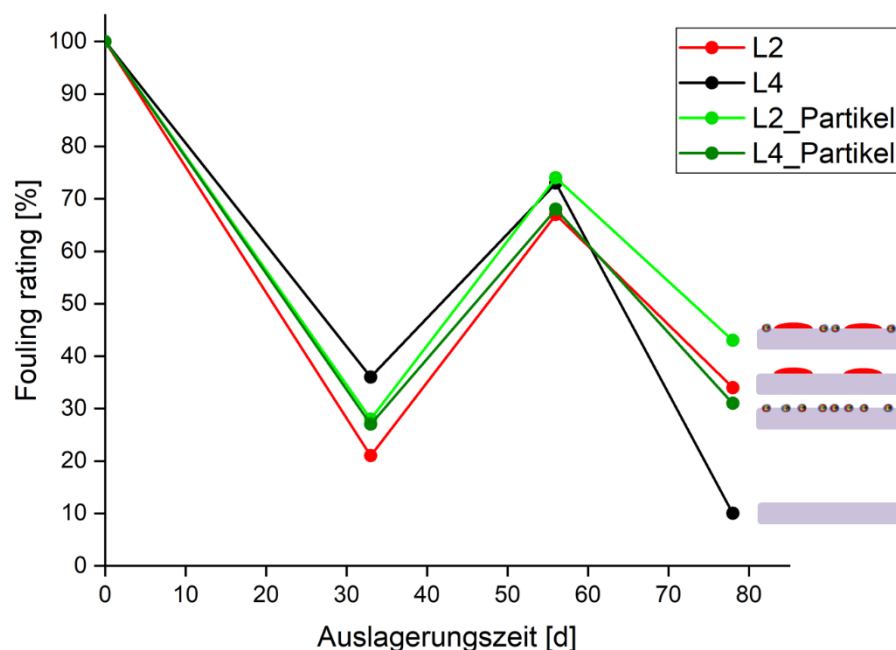


Abbildung 6.7: Fouling ratings der Auslagerungssaison 2017 mit amphiphilen Partikeln GEN¹ P03 in den Beschichtungen L2_Partikel und L4_Partikel.

Der saisonale Bewuchsdruck war verhältnismäßig stark ausgeprägt, wobei kein ausreichender Foulingschutz durch die Beschichtungen gewährleistet werden konnte. Tendenzielle Unterschiede der Antifoulingaktivität sind anhand der fouling ratings nach 78 Tagen abzuschätzen. Die Kurvenverläufe von L2 und L4_Partikel sind sehr ähnlich, obwohl die Differenzen der Belegungsgrade/Oberflächenenergien 41 % bzw. 21 mN/m betragen. Außerdem hat ein kleiner Belegungsgrad (5 %) des partikelbasierten Lacksystems L4 zur Erhöhung des fouling ratings ($fr_{78d}=31\%$) gegenüber der L4-Referenz ($fr_{78d}=10\%$) geführt. Demzufolge besitzen die modifizierten Partikel einen potentiellen Antifoulingeffekt, der laut L2_Partikel ($fr_{78d}=43\%$) synergetisch mit den PDMS-Domänen wirkt. Damit ist bewiesen, dass amphiphil modifizierte Partikel die Antifoulingeneigenschaften des bestehenden Lacksystems L2 steigern können. Eine weitere Verbesserung wird erwartet, wenn eine größere Partikelanzahl gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt wird. Um dieses Ziel zu erreichen, wird in Abbildung 6.8 die Wechselwirkung zwischen Partikel und Domäne in der Bulkphase betrachtet.

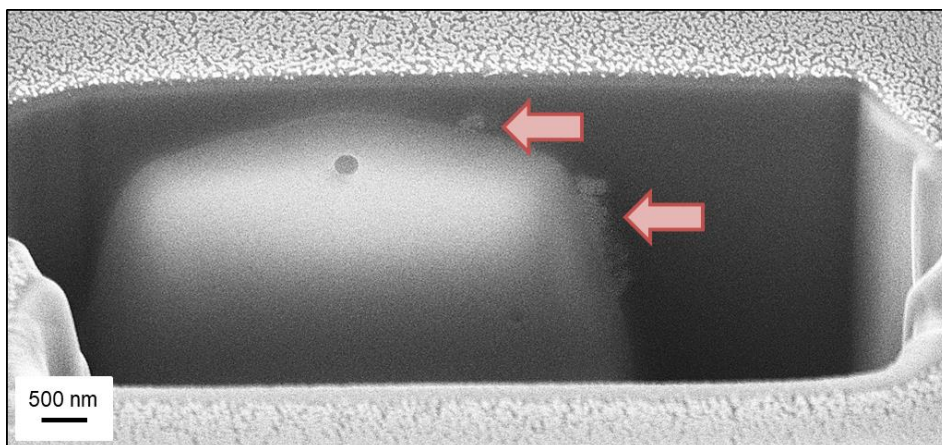


Abbildung 6.8: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt einer Bulkdomäne innerhalb der mit amphiphilen Partikeln GEN¹ P03-additvierten Beschichtung L2_Partikel.

Es ist eine schwache Affinität der Partikel zu den Emulsionstropfen erkennbar und die Vorstufe einer Pickering Emulsion wird festgestellt. Deshalb liegen laut Abbildung A.21 im Anhang relativ wenige Partikel in den Oberflächendomänen bzw. auf der Oberfläche vor. Außerdem bleibt die Form der Domänen überwiegend unverändert. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 6.4.1 detailliert aufgeklärt, sodass der Oberflächenbelegungsgrad mit Partikeln und somit die Antifoulingaktivität erhöht werden kann.

6.3.2 Montmorillonit: Amphiphile Partikel GEN⁴ P12

Zusätzlich zu den Silikapartikeln wird Montmorillonit als Trägermaterial getestet, welches dissipative Eigenschaften aufweist.^{[132],[133]} Das Schichtsilikat wird analog zur Synthesevorschrift amphiphiler Partikel GEN⁴ mit Blockcopolymer GEN³ modifiziert und als Additiv in L2.1 eingesetzt.

Synthesevorschrift

Die Parameter zur Synthese von Blockcopolymer GEN³ und der anschließenden Partikelmodifizierung sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Syntheseparameter zur Herstellung von P12 mit () der aus Kapitel 2.2.4.2 entnommenen Stoffmenge azider funktioneller Gruppen.^[156] Die wichtigsten Parameter sind blau unterlegt.*

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P12	15,76	1107	356
1. V(PEG) [ml]	1. J(PEG) [-]	1. J(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
4,08	0,07	1,53	42,3
2. V(PEG) [ml]	2. J(PEG) [-]	2. J(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
2,91	0,00	0,34	74,9
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel,Si-OH) [mmol]	n(Diblock,Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
-	0,20*	6,99	34,9

Es werden 0,64 g C30B-MMT und 0,10 g (0,20 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran in 30 g Toluol für 15 Minuten in einem Ultraschallbad dispergiert und zu dem Reaktionsgemisch der Copolymersynthese gegeben. Nach 40 Stunden bei einer Rührgeschwindigkeit von 350 U/min unter Rückflusskühlung (111 °C) und Stickstoffatmosphäre, wird der Waschvorgang III durchgeführt.

C30B-MMT besitzt ein Zetapotential von $-17,0 \pm 0,4$ mV und eine Oberflächenenergie von $31,3 \pm 0,3$ mN/m. Es unterscheidet sich geringfügig von den Werten der amphiphil modifizierten MMT-Partikel mit einem Zetapotential von $-19,8 \pm 0,6$ mV und einer Oberflächenenergie von $26,4 \pm 1,0$ mN/m. Demzufolge konnte eine Modifizierung nicht nachgewiesen werden. Die organischen Interkalatoren des C30B-MMT erschweren die eindeutige Identifikation von Blockcopolymeren.

Mithilfe der Separationsversuche soll die Modifizierung indirekt verifiziert oder falsifiziert werden. Laut Abbildung A.36 im Anhang ist die Oberflächenbelegung mit amphiphilem MMT gegenüber dem nicht modifizierten C30B-MMT um 16 % signifikant erhöht. Die Domänenform weicht bei Letzterem leicht und beim amphiphilen MMT stärker von der

idealen kreisförmigen Geometrie ab. Es wird geprüft, ob die Annahme korrekt ist, dass die Veränderung der Oberflächendomänen auf Wechselwirkungen innerhalb der Bulkphase beruhen. Der FIB-Schnitt in Abbildung 6.9 zeigt wie sich das unmodifizierte C30B-MMT teilweise an der Grenzschicht der Bulkdomänen orientiert. Dies stimmt mit der geringfügigen Beeinflussung der Oberflächenstruktur überein.

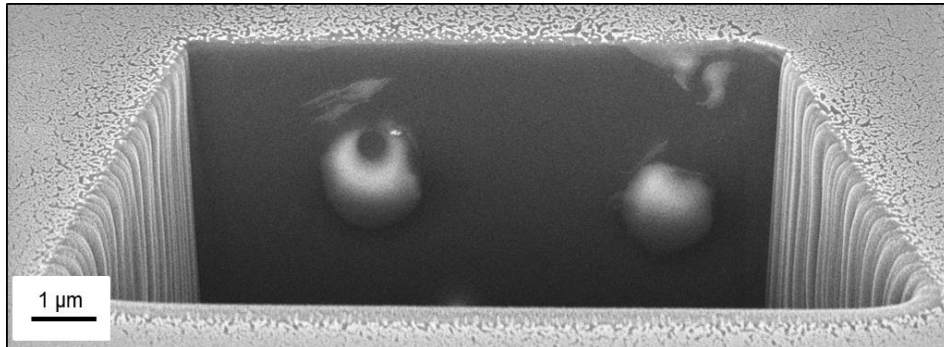


Abbildung 6.9: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt der Bulkdomänen innerhalb einer mit unmodifiziertem C30B-MMT-additvierten L2.1-Beschichtung.

Die Anlagerung von einigen organophilierten Partikeln, die nicht mit Blockcopolymeren modifiziert wurden, geschieht aufgrund der unpolaren Interkalatoren. Diese erhöhen die Kompatibilität des hydrophilen Montmorillonits zu den unpolaren Emulsionstropfen. Bei PDMS-PEG-modifizierten Partikeln ist die Wechselwirkung mit den Bulkdomänen etwas größer wie in Abbildung 6.10 zu erkennen ist. Dies korreliert ebenfalls mit dem höheren Belegungsgrad.

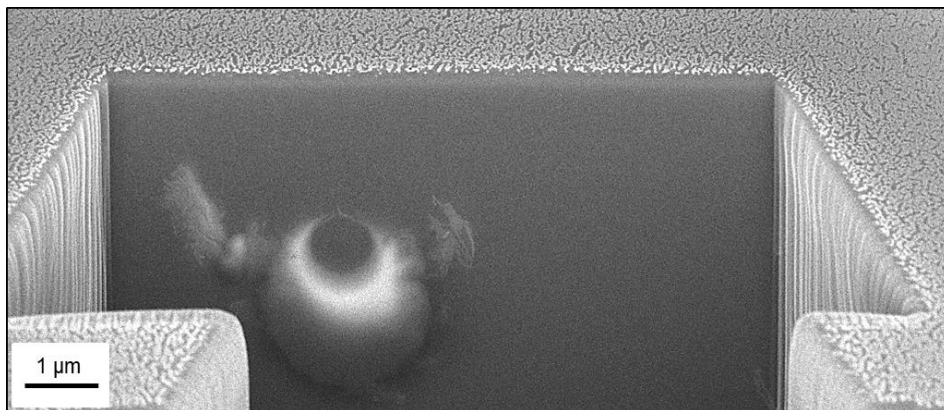


Abbildung 6.10: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt der Bulkdomänen innerhalb einer mit amphiphil modifiziertem MMT P12-additvierten L2.1-Beschichtung.

Über das Phasenseparationsverhalten konnte die Modifizierung des Schichtsilikates nachgewiesen werden. Die Anbindung der PDMS-PEG Copolymere wird durch die Interkalatoren sterisch gehemmt, weshalb keine quantitative Beladung der Partikel

stattgefunden hat. Der Mechanismus der partikelbedingten Änderung der Oberflächenstruktur wird anhand von amphiphilen Silika-SSP genauer betrachtet.

6.4 Beschichtungen auf Basis von selbst synthetisierten Silikapartikeln

Da die Separationsversuche der Silika-SSP die Hauptversuchsreihe darstellen, wurden ausschließlich amphiphile Partikel GEN⁴ in L2.1 untersucht. Es werden charakteristische Strukturen in der Bulkphase und auf der Oberfläche beobachtet, die von der Modifizierungsschicht der Partikel abhängig sind. Diese Strukturen werden kategorisiert, um verschiedene Beschichtungen besser miteinander vergleichen zu können. Alle Strukturtypen basieren auf einem spezifischen Phasenseparationsmechanismus, der mittels bildgebender Verfahren aufgeklärt wird. Wenn der Mechanismus bekannt ist, genügen lasermikroskopische Aufnahmen der Oberflächenstruktur, um die Vorgänge der Bulkphase und die Polarität der Partikel vorherzusagen.

Als Ziel der vorliegenden Arbeit soll anhand von sechs Versuchsreihen eine Oberfläche mit maximalem Antifoulingpotential generiert werden. Hierzu werden die Syntheseparameter der amphiphilen Partikel GEN⁴ optimiert, sodass die größte Konzentration an PMDS-PUR und modifizierten Partikeln auf der Oberfläche erhalten wird. Es wird geprüft, ob ein Zusammenhang zwischen den Oberflächenstrukturen der hergestellten Lacke und den Partikeleigenschaften (Zetapotential/Oberflächenenergie) besteht. Außerdem wird der Effekt der Partikel auf die Härte und Oberflächenenergie der Beschichtungen untersucht.

6.4.1 Postulierter Phasenseparationsmechanismus

Aus den Bulkphasenanalysen der KEP-basierten Beschichtungen wird ersichtlich, dass ein Selbstorganisationsprozess der Partikel stattfindet. Dieser führt zu der Ausbildung einer Pickering Emulsion, die über die Art der Partikelmodifizierung kontrolliert werden kann. Theoretisch sind laut Kapitel 2.2.4 unterschiedliche Partikelverteilungen möglich. Die Selbstorganisation wird durch die Oberflächenenergien/-spannungen der beteiligten Komponenten bestimmt. Aus der Literatur ergeben sich die Werte für PDMS $\gamma=20 \text{ mN/m}^{[28]}$, HEMA $\gamma=56\text{-}58 \text{ mN/m}^{[202]}$ (stellvertretend für alle Acrylate) und PUR $\gamma=32\text{-}39 \text{ mN/m}^{[203],[204]}$. Es wird zwischen drei Fällen unterschieden. Hydrophobe Partikel mit $\gamma \leq 20 \text{ mN/m}$ reichern sich in den Emulsionstropfen an, während sich hydrophile Partikel mit $\gamma \geq 39 \text{ mN/m}$ in der kontinuierlichen Phase aufkonzentrieren. Alle Partikel,

deren Polarität sich zwischen der Hydrophobie der Bulkdomänen und der Hydrophilie von PUR befindet ($\gamma \approx 20\text{--}39 \text{ mN/m}$), adsorbieren an der Grenzfläche. Diese erwarteten Zustände werden durch die experimentellen Beobachtungen bestätigt. Es wird eine detaillierte Unterteilung in insgesamt sechs Kategorien (Kat.) durchgeführt. Jede Bulkphasenverteilung führt genau zu einer spezifischen Oberflächenstruktur. Anhand der Partikelposition in der Bulkphase können Partikelpolarität und der Dreiphasenkontaktwinkel Θ (siehe Kapitel 2.2.4) abgeschätzt werden. Es ist zu berücksichtigen, dass die Polarität der modifizierten Partikel aufgrund des Herstellungsprozesses breit verteilt ist. Die angegebenen Oberflächenenergien sind als Richtwerte anzusehen. Alle Kategorien werden nachfolgend in Abbildung 6.11 bis Abbildung 6.16 vorgestellt.

Kategorie 1: Stark hydrophile Partikel ($\gamma \geq 39 \text{ mN/m}$; $\Theta = 0^\circ$)

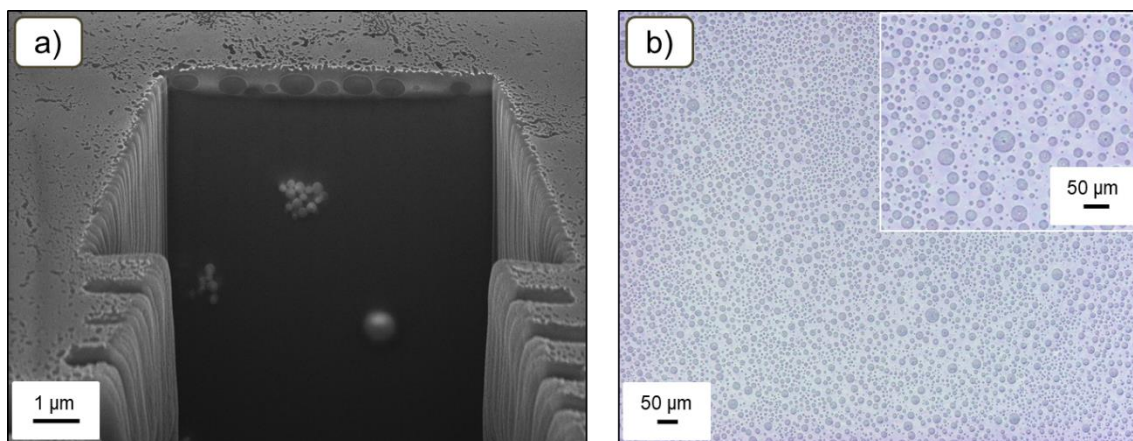


Abbildung 6.11: S12-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.

Unmodifizierte Silika-SSP sind sehr polar, weshalb sie sich in der PUR/Acrylat Matrix befinden und kein Kontakt zu den PDMS-Domänen besteht. Da die Partikel nicht mit stabilisierenden Polymeren beladen sind, reagglomerieren diese nach dem Dispergierschritt wieder. Sie verbleiben größtenteils in der Bulkphase, sodass eine ähnliche Oberflächenstruktur wie bei der Referenzbeschichtung (siehe Abbildung A.31 1c) im Anhang) gebildet wird. An der untersuchten Stelle liegt der Domärentyp 6.2 vor, der Matrixeinschlüsse im Inneren enthält.

Kategorie 2: Hydrophile Partikel ($\gamma \approx 35\text{--}39 \text{ mN/m}$; $0^\circ < \Theta < 45^\circ$)

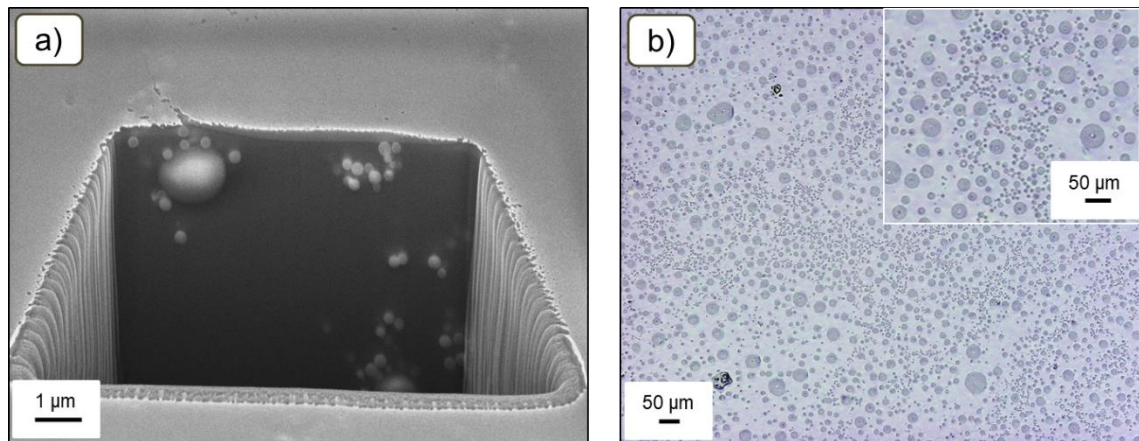


Abbildung 6.12: P20-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.

Wenn die Partikel geringfügig mit dem PDMS-PEG Copolymer modifiziert werden, überwiegt der hydrophile Charakter der Trägerpartikel. Die meisten Partikel liegen in der Matrix vor. Ein kleiner Anteil der stärker modifizierten Partikel orientiert sich an den Bulkdomänen und wird mit ihnen an die Oberfläche transportiert. Dadurch nimmt die Inhomogenität bzw. die Breite der Domänengrößenverteilung auf der Oberfläche zu.

Kategorie 3: Schwach hydrophile Partikel ($\gamma \approx 30\text{--}35 \text{ mN/m}$; $45^\circ < \Theta < 90^\circ$)

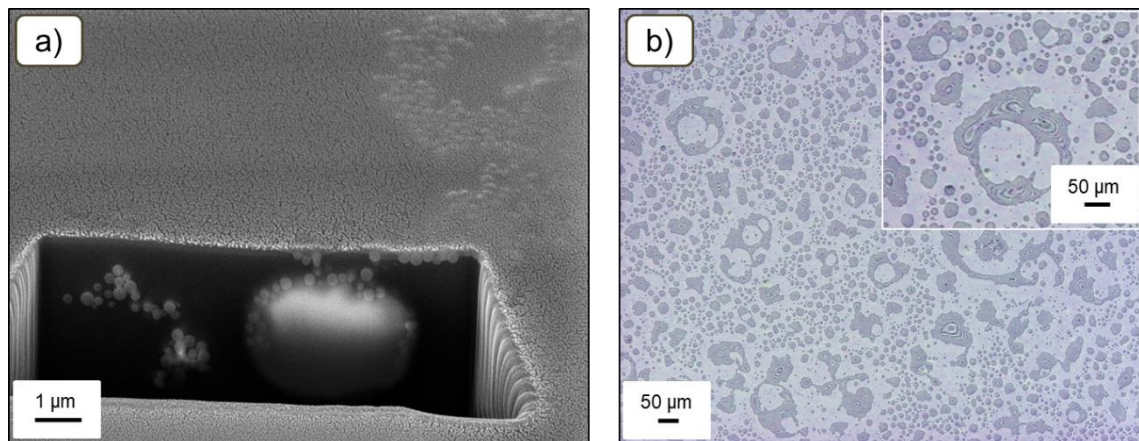


Abbildung 6.13: P61-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.

Je mehr Partikel amphiphil modifiziert werden, desto mehr Grenzfläche zwischen Emulsionstropfen und Matrix wird mit Partikeln besetzt. Dadurch erhöht sich die Partikelkonzentration auf der Oberfläche, sodass charakteristische ringförmige Domänen entstehen. Diese weisen entsprechend auf eine nahezu ideale Pickering Emulsion in der Bulkphase hin.

Kategorie 4: Schwach hydrophobe Partikel ($\gamma \approx 25\text{--}30 \text{ mN/m}$; $90^\circ < \Theta < 135^\circ$)

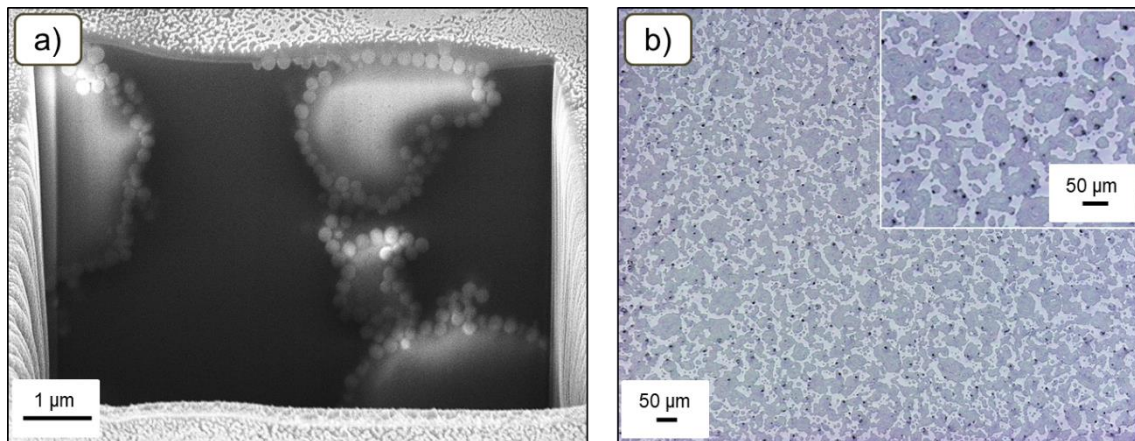


Abbildung 6.14: P10-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.

Durch die vollständige Ummantelung der Emulsionstropfen mit Partikeln entsteht eine ideale Pickering Emulsion. Wie in Kapitel 2.2.4 erwähnt sind die Tropfen in diesem Zustand leicht zu verformen. Es wird eine maximale Belegung der Oberfläche mit Domänen und Partikeln erhalten. Wurmartige Strukturen werden gebildet, die dem Entmischungsbild eines spinodalen Zerfalls ähneln.

Kategorie 5: Hydrophobe Partikel ($\gamma \approx 20\text{--}25 \text{ mN/m}$; $135^\circ < \Theta < 180^\circ$)

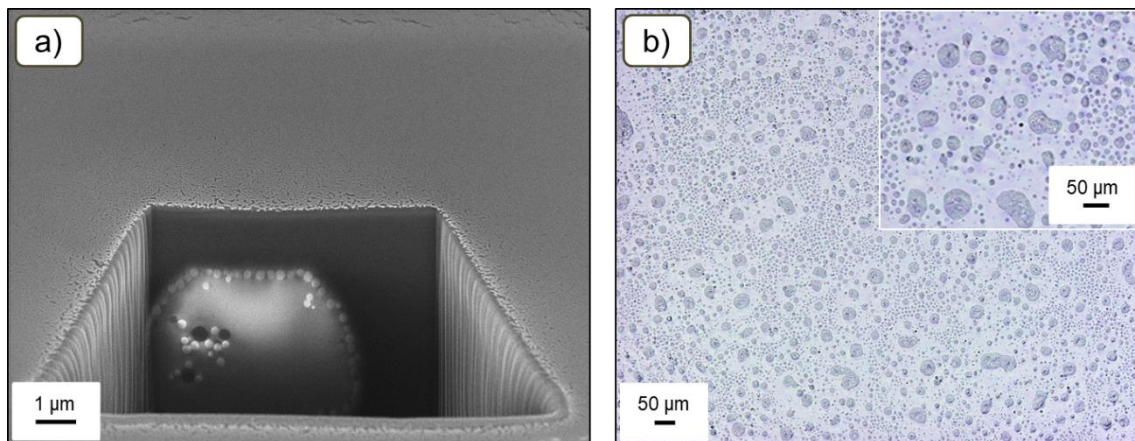


Abbildung 6.15: P70-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.

Hydrophob modifizierte Partikel, die einen geringen hydrophilen Anteil aufweisen, sammeln sich sowohl am Rand als auch im Inneren der Emulsionstropfen an. Die Partikel der inneren Bulkdomäne stabilisieren kleine Matrixtropfen, welche auch im Referenzlack L2 aufgetreten sind (siehe Abbildung 4.12). In der Nähe der

Oberflächendomänen mit etwa 50 μm Durchmesser werden vermehrt Freiflächen beobachtet.

Kategorie 6: Stark hydrophobe Partikel ($\gamma \leq 20 \text{ mN/m}$; $\Theta = 180^\circ$)

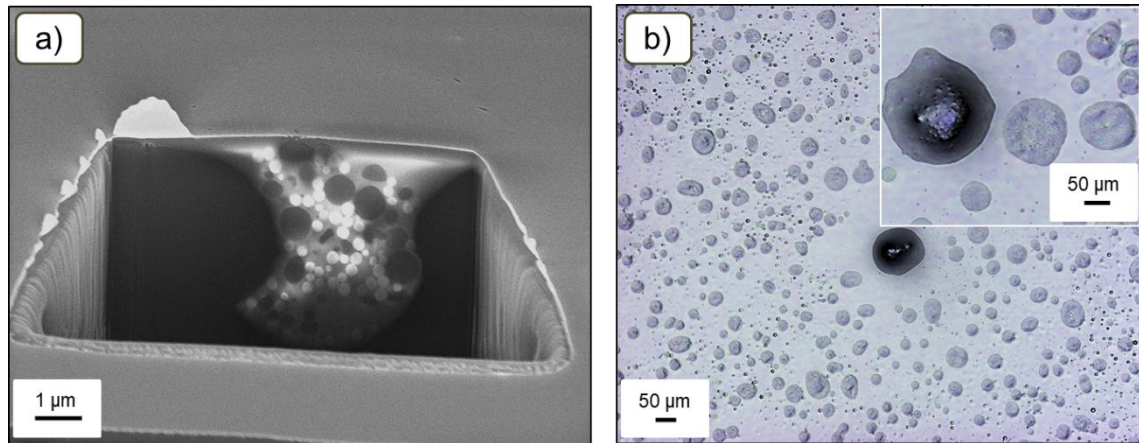


Abbildung 6.16: P25-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) Lasermikroskopisch.

Mit der Erhöhung der Partikelhydrophobie verstärken sich die Effekte, die in der Kategorie 5 festgestellt wurden. Es liegen größere Matrixeinschlüsse in den Emulsionstropfen vor. Die Partikel befinden sich häufiger in der Bulkdomäne und weniger an deren Grenzfläche zur kontinuierlichen Phase. Insgesamt haben die Maße der Oberflächendomänen und deren umgebende Freiflächen zugenommen.

Ein vereinfachtes Model der Pickering Emulsionen aller vorgestellten Kategorien ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Die PDMS-PUR Blockcopolymere werden übersichtshalber nicht aufgezeigt. Sie organisieren sich entsprechend Abbildung 4.5 in Kapitel 4.2.1. Für Kategorie 1 wurden nach mehreren FIB-Schnitten nur kleine Emulsionstropfen sichtbar. Da der Domärentyp 6.2 aufgetreten ist, wird angenommen, dass die Bulkdomänen in ihrer Vorstufe dem Typ 6.1 gleichen, der in Abbildung 4.4 zu sehen ist.

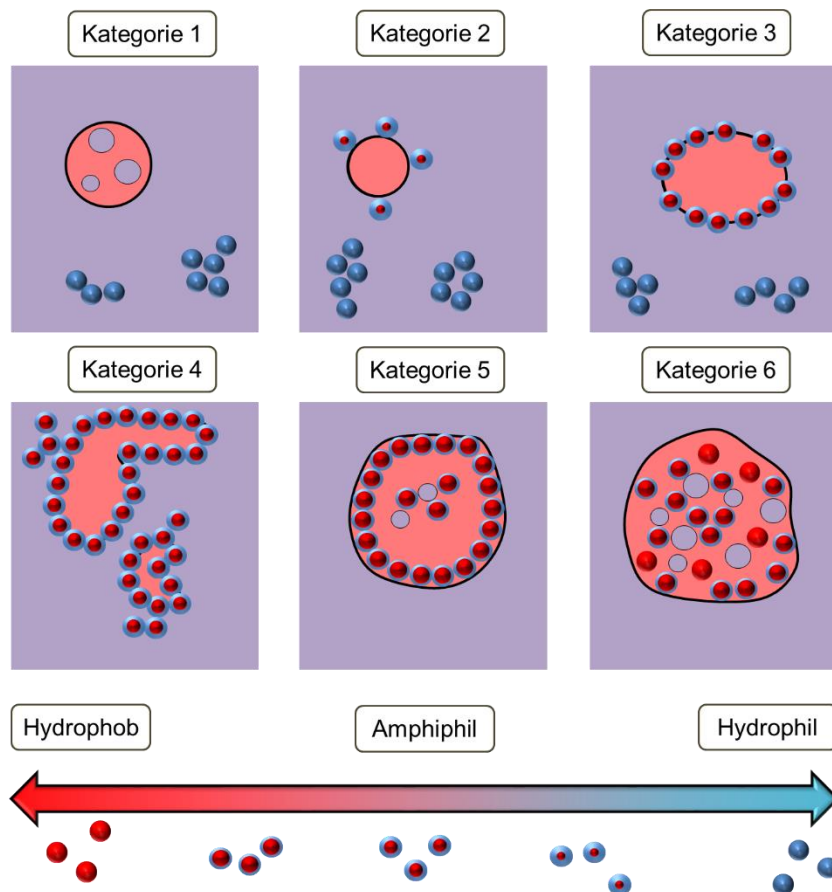


Abbildung 6.17: Kategorisierung der beobachteten Pickering Emulsionen in Abhängigkeit der Partikelpolarität.

Die Ursache der verschiedenen Bulk- und Oberflächenstrukturen soll ausführlicher diskutiert werden. In Kapitel 4.2 wurde festgestellt, dass die Lacksysteme L1 und L2 pÖ-uÖ-pÖ-Emulsionen darstellen. Die multiplen Emulsionen entstehen, weil sowohl hydrophile als auch hydrophobe PDMS-PUR Blockcopolymere an den Phasengrenzen adsorbiert werden. Diese Tenside benetzen in den partikelhaltigen Lacken teilweise neue Grenzflächen (Partikeloberflächen) oder werden durch die grenzflächenaktiven Partikel ersetzt. Mithilfe der FIB-Querschnitte der Kategorien 2, 3 und 4 ist zu erkennen, dass die Bildung der multiplen Emulsionen unterdrückt werden kann. In diesen Fällen desorbieren die Copolymere des inneren Matrixtropfens, um die zugegebenen Partikel zu benetzen. Dementsprechend ist eine große Triebkraft vorhanden, wodurch die Grenzflächenspannung der Partikeloberfläche gesenkt wird. Diese Triebkraft besteht, weil die Inkompatibilität der Partikel zu den vorliegenden Lackkomponenten maximal ist. Deswegen halten sich die Partikel der Kat. 2, 3 und 4 nicht in der kontinuierlichen oder der Tropfenphase auf, sondern genau zwischen diesen an der Tropfenoberfläche. Es werden einfache uÖ-pÖ-Emulsionen erhalten, die bei anderen partikelbasierten Lacken nicht auftreten. Im Unterschied werden sehr hydrophile Partikel (Kategorie 1) auch ohne

Tensid gut von der hydrophilen Matrix benetzt. Analoges gilt für hydrophobe Partikel (Kategorie 5 und 6), die sich zunehmend in den PDMS-reichen Tropfen aufhalten. Wenn die Partikel eine Grenzflächenaktivität besitzen, verhalten sie sich ähnlich wie die PDMS-PUR Copolymere (siehe Kapitel 2.2.4). Demzufolge können hydrophobe Partikel die pÖ-uÖ Grenzfläche der Matrixtropfen im Inneren und hydrophobe Partikel die uÖ-pÖ der äußeren Tropfenoberfläche stabilisieren. Dies ermöglicht einen Austausch der reversibel gebundenen Copolymere durch die irreversibel adsorbierenden Partikel. Bei den Kategorien 2 bis 6 liegen hydrophile Partikel auf der Tropfenoberfläche vor. Die inneren Matrixtropfen werden bei Kategorie 5 und 6 mit hydrophoben Partikeln koordiniert.

Um die Bildung der resultierenden Oberflächenstrukturen zu erklären, werden vier Postulate aufgestellt.

1. Postulat

Im Hinblick auf die Koaleszenz zweier Pickering Emulsionstropfen wirken Partikel der Kategorie 1 nicht stabilisierend, der Kategorie 2 stabilisierend, der Kategorien 3 und 4 semi-destabilisierend und der Kategorien 5 und 6 destabilisierend.

Je nach Polarität der Partikel variiert ihr emulsionsstabilisierender Effekt. Laut der Theorie aus Kapitel 2.2.4 können hydrophile grenzflächenaktive Partikel die Koaleszenz verhindern (Kat. 2). Partikel mit $\Theta \approx 90^\circ$ wirken weniger stabilisierend (Kat. 3 und 4) und hydrophobe grenzflächenaktive Partikel demulgieren die Flüssigkeiten (Kat. 5 und 6). Wenn die Partikel nicht grenzflächenaktiv sind, haben sie keinen Einfluss auf die Phasenseparation (Kat. 1).

2. Postulat

Abweichungen in der Größe und Verteilung der Oberflächendomänen sind auf Änderungen der Koaleszenzvorgänge in der Bulkphase zurückzuführen.

Beispielsweise verhindern die hydrophilen Partikel von Kat. 2 größtenteils die Vereinigung der Emulsionstropfen. Dadurch werden verglichen zum nicht partikelhaltigen Referenzsystem L2.1 kleinere Bulk- und Oberflächendomänen erhalten. Da es sich um eine Polaritätsverteilung innerhalb eines Partikelbatches handelt, wurden die Partikel (Kat. 2) teilweise auch hydrophob modifiziert. Diese Partikel besitzen einen demulgierenden Effekt, der stärker bei den Kategorien 3 bis 6 ausgeprägt ist. Die Koaleszenz wird begünstigt und es treten überdurchschnittlich große Domänen auf. Der Zusammenhang zwischen Koaleszenz und Domänengröße auf der Oberfläche wird durch die Art der Domänenverteilung bestätigt. Dort wo die Koaleszenz unterbunden

wurde, liegen kleine Domänen vor, in deren Nähe sich viele weitere Domänen befinden (Kat. 2). In gleicher Weise ist der Abstand zu benachbarten Domänen vergrößert, wenn deren Durchmesser erhöht ist (z.B. Kat. 6). Die Pickering Emulsionstropfen vereinigen sich wie in Abbildung 6.18 dargestellt.

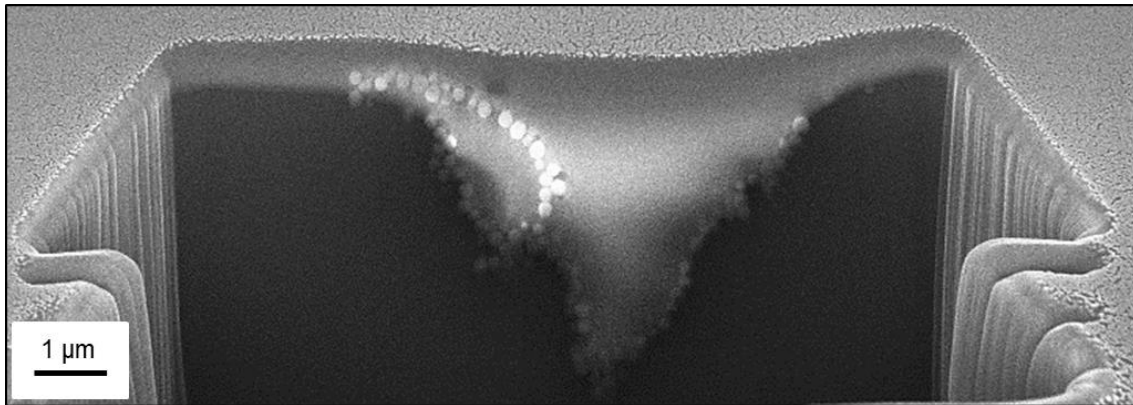


Abbildung 6.18.: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt zweier koaleszierter Pickering Emulsionstropfen in der ersten Grenzschicht einer P10-additivierten L2.1-Beschichtung.

3. Postulat

Ringförmige (Kat. 3) und wurmartige (Kat. 4) Strukturen beruhen auf dem Bildungsmechanismus eines bijels.

Ein sogenanntes bijel (bicontinuous interfacially jammed emulsion gel) ist ein (makro-)phasenseparierendes System, das spinodal zerfällt und durch Partikel mit $\Theta \approx 90^\circ$ im bikontinuierlichen Bulkzustand fixiert wird.^{[205]–[207]} Entsprechend orientieren sich die Partikel nach der Vergrößerung der semi-stabilen Tropfen an deren deformierten Grenzfläche. Diese komplexen Pickering Emulsionen wurden erstmals von Herzig et al. 2007 hergestellt.^[205] In der vorliegenden Arbeit ist der Anteil des unverträglichen PDMS innerhalb der Bulkphase zu gering, um eine bikontinuierliche Phase auszubilden. Demzufolge wird ausschließlich an der PDMS-reichen Oberfläche eine bijel-Struktur mithilfe der modifizierten Partikel erhalten. Ideale bijel-Strukturen (Kat. 4) entstehen analog zum HLD-Konzept, wenn die Oberflächenenergie der Partikel eine Minimierung der Grenzflächenspannung bewirkt ($HLD=0$). Für die Copolymere, die zur Herstellung der Kat. 4 Partikel verwendet wurden, sind ebenfalls bijel-Strukturen auf der Oberfläche zu erwarten.^[96] In beiden Fällen wird der Homogenisierungsprozess der Phasen begünstigt (siehe Kapitel 2.2.3). Die Grenzfläche zwischen den Phasen vergrößert sich maximal, sodass Domänen mit einer stärkeren Abweichung zur idealen Kreisstruktur wie in Abbildung 6.19 gebildet werden. Dementsprechend nimmt die Stabilität der Emulsionstropfen ab. Besonders mit grenzflächenstabilisierenden leicht hydrophoben

Partikeln (Kat. 4) verstärken sich die Koaleszenzvorgänge. Deshalb wirken diese Partikel semi-destabilisierend auf die Emulsion.

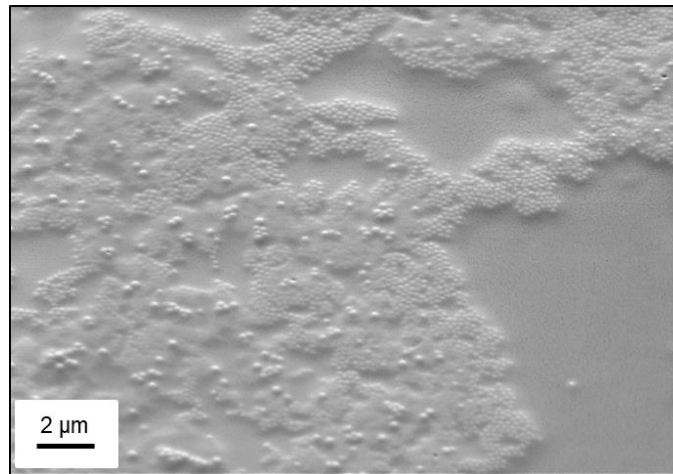


Abbildung 6.19: REM-Aufnahme der Oberfläche einer P10-additvierten L2.1-Beschichtung.

Je mehr grenzflächenaktive Partikel vorhanden sind, desto mehr können bei Verformung an die Grenzfläche nachgeliefert werden. Dadurch geht die Elastizität der Tropfen verloren und sie können beliebig deformiert werden (siehe Kapitel 2.2.4). In Abbildung 6.20 wird verdeutlicht, dass die höhere Anzahl an verfügbaren Partikeln bei Kategorie 4 die Voraussetzung für die Entstehung von bijel-Domänen ist.

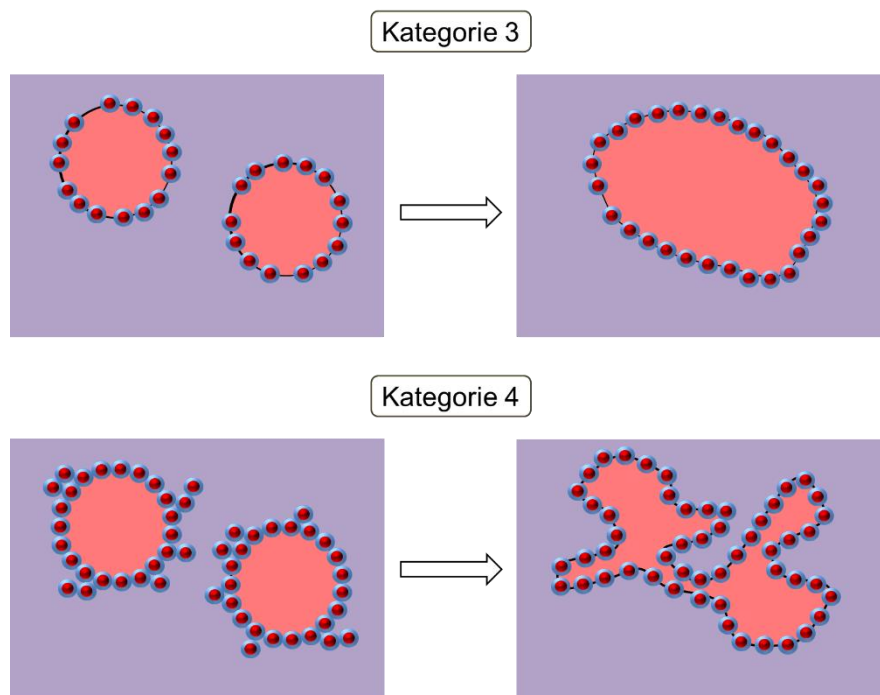


Abbildung 6.20: Auswirkung der Anzahl grenzflächenaktiver Partikel auf die Tropfenelastizität von Kategorie 3 und 4.

Wenn die Partikel zu hydrophob sind (Kat. 5 und 6), überwiegt die Koaleszenz über die emulsionsstabilisierende Wirkung. Analog verhindern sehr hydrophile Partikel (Kat. 2) die Koaleszenz zu stark, um das Zusammenfließen der semi-destabilisierten bijel-Domänen zu ermöglichen.

4. Postulat:

Die Verbrückung zweier Oberflächendomänen entsteht, weil desorbierte Partikel eine Spreitung des PDMS induzieren.

Bei der Koaleszenz von Pickering Emulsionstropfen der Kat. 3 und 4 müssen überschüssige Partikel desorbieren. Dies führt zur lokalen Ansammlung von Partikeln in bestimmten Randbereichen einer bijel-Domäne wie in Abbildung 6.21 zu sehen ist.

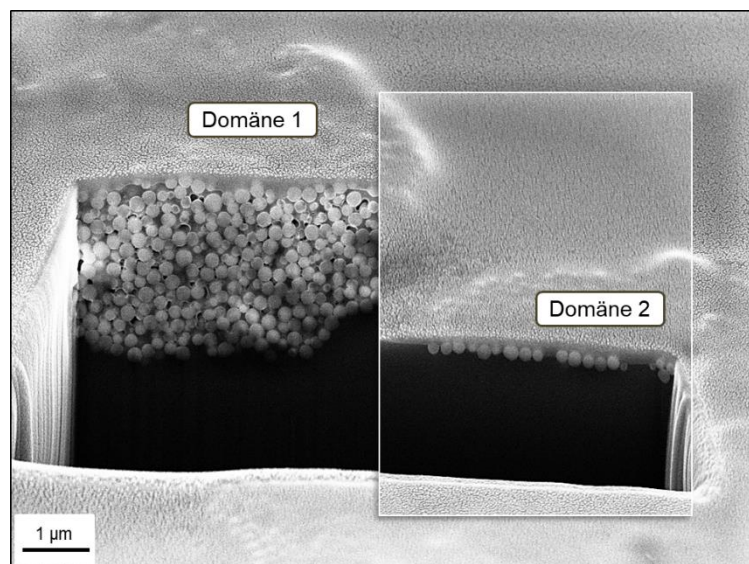


Abbildung 6.21: REM-Aufnahme/FIB-Schnitt der ersten Grenzschicht einer P10-additivierten L2.1-Beschichtung. Domäne 1 mit lokaler Partikelansammlung am Domänenrand und vermutetem nachfolgendem Spreiten in Richtung der Domäne 2 unter Ausbildung eines Domänenastes.

Da die Partikel grenzflächenaktiv sind, senken sie die Grenzflächenspannung zwischen Domäne und Matrix. Dadurch wird die Spreitung der PDMS-haltigen Domäne initiiert. Es folgt eine vektorielle Ausbreitung wie in Abbildung 6.22, wodurch ein Domänenast entsteht, der die überschüssigen Partikel benetzt.

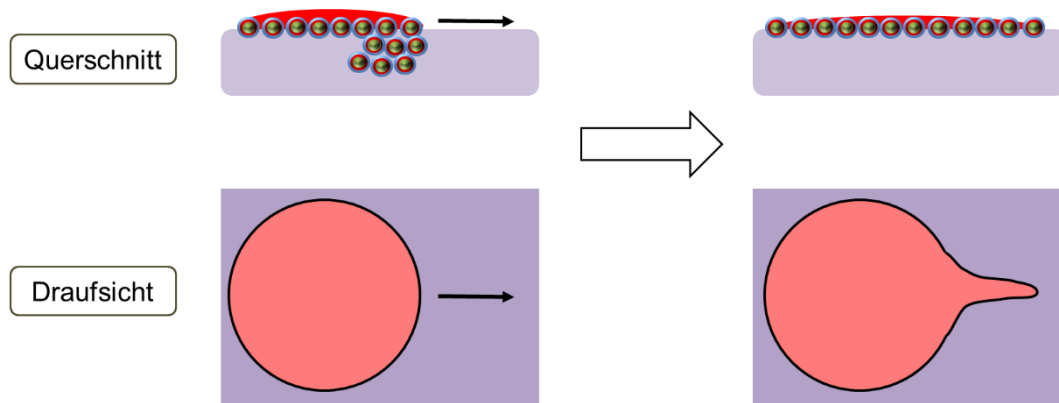


Abbildung 6.22: Mechanismus der Domänenastbildung.

Falls dieser Ast auf weitere aufsteigende oder bereits vorhandene Domänen trifft, werden gekrümmte, ringförmige oder wurmartige Domänen beobachtet. Der Vorgang ist in Abbildung 6.23 veranschaulicht.

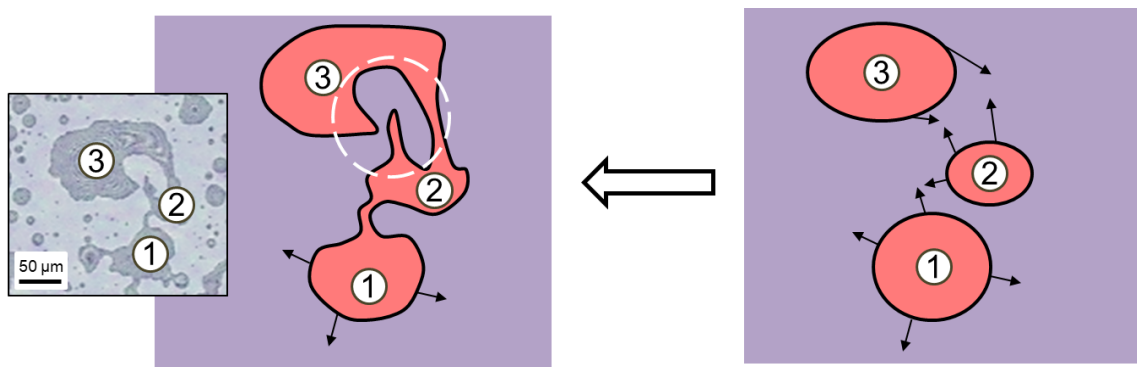


Abbildung 6.23: Lasermikroskopische Aufnahme einer P61-additiven L2.1-Beschichtung zur Veranschaulichung der Ringstrukturbildung. Die Vorstufe der Ringstruktur (weiß eingekreist) entsteht aus dem vektoriellem Zusammenfließen der Domänenzentren 2 und 3.

Mithilfe der aufgestellten Postulate wurde der Phasenseparationsmechanismus aufgeklärt. Rückblickend auf das Kapitel 6.2.2 ist der separationszeitunabhängige Belegungsgrad auf eine fixierte bikontinuierliche Struktur zurückzuführen. Die bijel-Domänen sind ebenfalls der Grund dafür, dass modifizierte Partikel GEN⁴ den Belegungsgrad erhöht haben (siehe Kapitel 6.2.4). Dieses Phänomen soll genutzt werden, um eine Oberfläche mit maximalem Foulingschutz zu generieren. Die Entwicklung einer Fouling-Release-Beschichtung sollte entsprechend auf leicht hydrophoben grenzflächenaktiven Partikeln (Kat. 4) basieren. Dabei deuten Partikel der Kat. 3 auf eine Vorstufe der idealen Oberflächenstruktur hin.

6.4.2 Parameter zur Manipulation der Phasenseparation

Ziel ist die Manipulation der Phasenseparation zur Erzeugung von bijel-Oberflächen. Dazu muss die Partikelpolarität über die Beladung der Trägerpartikel kontrolliert werden. Dieser Vorgang ist davon abhängig welche Polymere im Reaktionsgemisch der Copolymersynthese vorhanden sind und unter welchen Bedingungen die Partikelmodifikation durchgeführt wird. Um die beobachteten Partikelpolaritäten erklären zu können, wird ein Modell zur Beschreibung des Beladungsprozesses vorgestellt. In nachfolgenden Arbeiten ist dieses Modell durch mechanistische Untersuchungen zu verifizieren.

Bei der Modifizierungsreaktion liegen die hydrophilen Silikapartikel als Suspension in Toluol vor. Polydisperse Copolymere stabilisieren die Partikelgrenzfläche und werden ggf. kovalent gebunden. Die hydrophoben PDMS-Reste der Copolymersynthese weisen eine geringe Affinität zur hydrophilen Partikeloberfläche auf und werden seltener angebunden. Durch den Waschvorgang werden die Triblockcopolymere entfernt und hinterlassen unmodifizierte hydrophile Freiflächen auf den Partikeln. Ebenfalls werden hochmolekulare adsorbierte Diblockcopolymere abgetrennt, die eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. In diesem Fall würde eine effizientere Modifikation mit kleinen reaktiven Copolymeren erhalten werden. Schematisch ist das Modell in Abbildung 6.24 dargestellt.

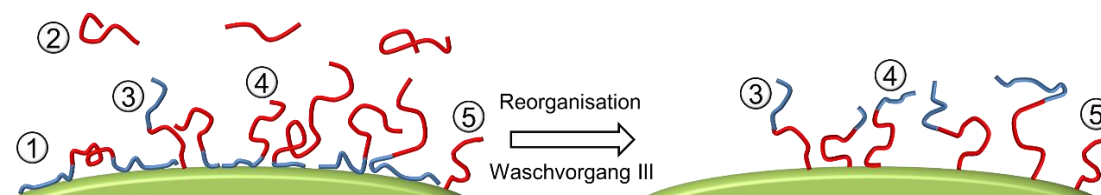


Abbildung 6.24: Vorgänge während des Waschvorgangs III: 1) Entfernung von adsorbierten Triblockcopolymeren 2) Entfernung nicht adsorbierter PDMS-Segmente 3) Kovalent gebundene Diblockcopolymere 4) Reorganisierte Diblockcopolymere 5) Kovalent gebundenes PDMS.

Innerhalb einer Versuchsreihe werden alle Partikel/Beschichtungen unter ähnlichen Bedingungen mit Ausnahme des zu prüfenden Parameters hergestellt. Der Einfluss dieses Parameters wird bewertet und in den folgenden Kapiteln berücksichtigt. Da nicht für alle Versuche derselbe Lackansatz benutzt werden kann, müssen die einzelnen Versuchsreihen separat betrachtet werden. Sie sind nicht direkt miteinander vergleichbar. Die Synthesevorschrift ist Kapitel 5.4.5 zu entnehmen und die jeweiligen Syntheseparameter sind in Tabelle A.14 bis Tabelle A.30 im Anhang aufgelistet. Zu Beginn werden Blockcopolymere durch einstündiges Zutropfen des AMPEG mit einem

Silanumsatz von 50 % synthetisiert. Die Modifizierung geschieht in 40 Stunden bei 110 °C. Der theoretische Überschuss an Blockcopolymeren zu Silanolgruppen beträgt 150 : 1 und musste für PDMS-Molmassen >4000 u auf 95 : 1 angepasst werden. Zuerst wird das Molmassenverhältnis des Blockcopolymers in Kapitel 6.4.2.1 untersucht.

6.4.2.1 Molmassenverhältnis – P20 Reihe

Die Amphiphilie der verwendeten PDMS-PEG Blockcopolymere entscheidet über die Polarität der modifizierten Partikel. Deswegen hat das Längenverhältnis aus PDMS- zu PEG-Segment einen großen Einfluss auf die emulgierenden Eigenschaften der Partikel. In sechs Versuchen wurden die Molmassen zwischen 600 u und 4900 u (PDMS) respektive 350 u und 1100 u (PEG) variiert. Die Beschichtungsoberflächen wurden in Abbildung 6.25 mittels Lasermikroskopie charakterisiert.

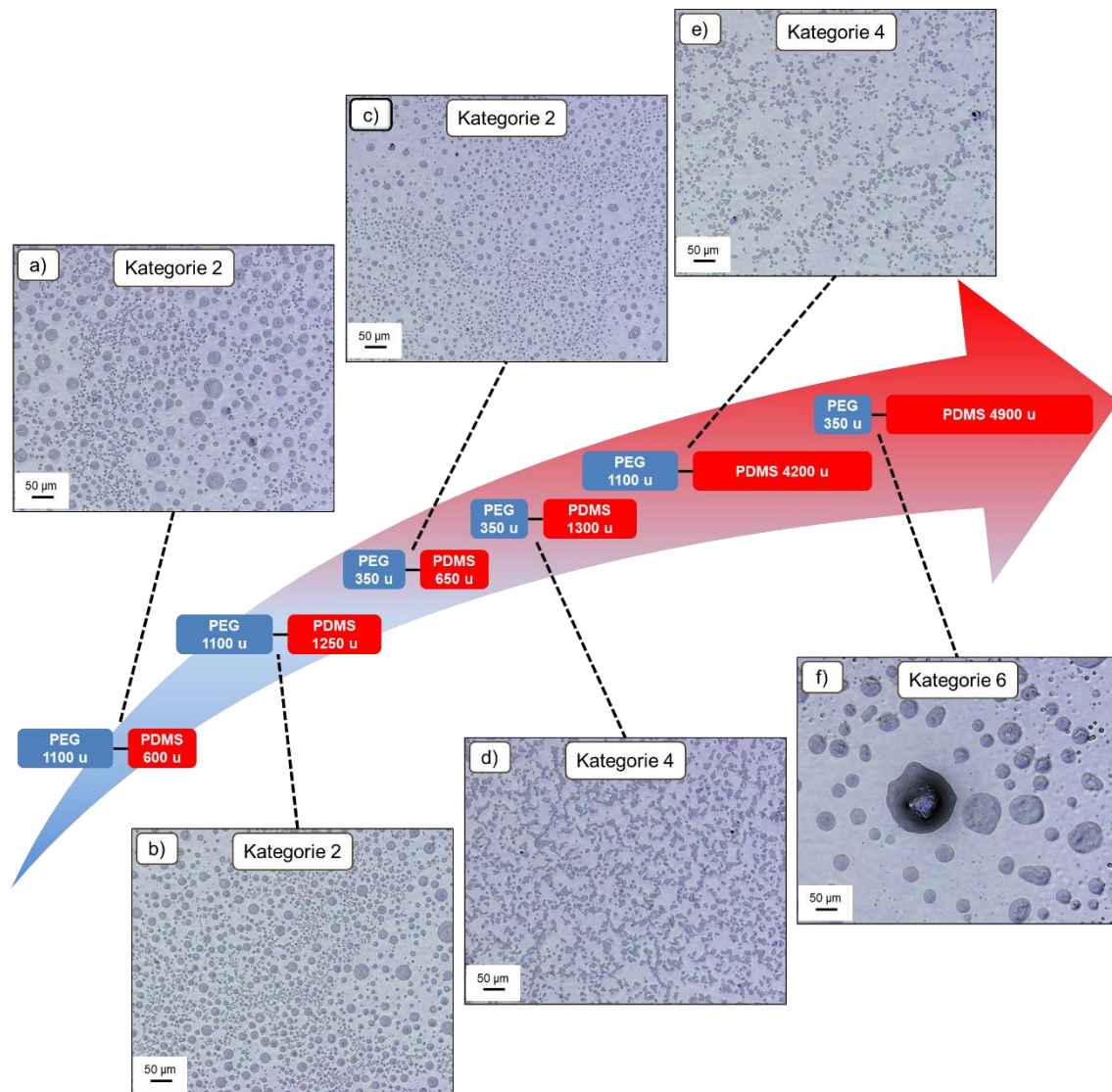


Abbildung 6.25: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P20 b) P21 c) P22 d) P23 e) P24 und f) P25 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Blockcopolymermolmassenverhältnis und Kategorie der Beschichtung.

Die Kategorisierung zeigt, dass bei einem Molmassenverhältnis von PDMS zu PEG von ≤ 2 (siehe a, b und c) hydrophile Partikel erhalten werden. Dabei wurden die hydrophilen Trägerpartikel geringfügig durch das Blockcopolymer bzw. Rest-PDMS hydrophobiert. Diese Partikel sind gegensätzlich zu den Trägerpartikeln grenzflächenaktiv und es werden vorwiegend kleine Domänen gebildet. Die Steigerung der Hydrophobie auf ein PDMS-PEG-Verhältnis von etwa 3,7 (d und e) führt zu einer Änderung der Oberflächenstruktur. Diese ist nicht eindeutig den vorhandenen Kategorien zuzuordnen. Allerdings weist sie Ähnlichkeiten zur gewünschten Kategorie 4 auf. Im Vergleich zu d) liegen bei e) größere absolute Molmassen vor. Deshalb wurden weniger Polymere angebunden, sodass eine geringere Grenzflächenaktivität beobachtet

wird. Entsprechend ist die Deformation der Domänen schwächer ausgeprägt als bei d) und die Oberflächenbelegung mit Partikeln/Domänen ist kleiner. Demzufolge sind zusätzlich zum Molmassenverhältnis der Copolymere die absoluten Blocklängen entscheidend. Mit einem Molmassenverhältnis von 14 wird bei f) die Kategorie 6 festgestellt. Die Domänen sind aufgrund der großen Hydrophobie der Partikel stark koalesziert. Weil das Blockcopolymer bestehend aus 1300 u PDMS und 350 u PEG am meisten der bijel-Form ähnelt, werden alle weiteren Versuche mit diesen Molmassen durchgeführt.

6.4.2.2 Stöchiometrie – P30 Reihe

Über die Stöchiometrie zwischen silanisiertem PDMS und AMPEG kann die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches der Blockcopolymersynthese verändert werden. Je weniger PDMS eingesetzt wird, desto stärker werden die Domänen ringförmig wie in Abbildung 6.26 b) oder bijel-artig wie bei c) verformt.

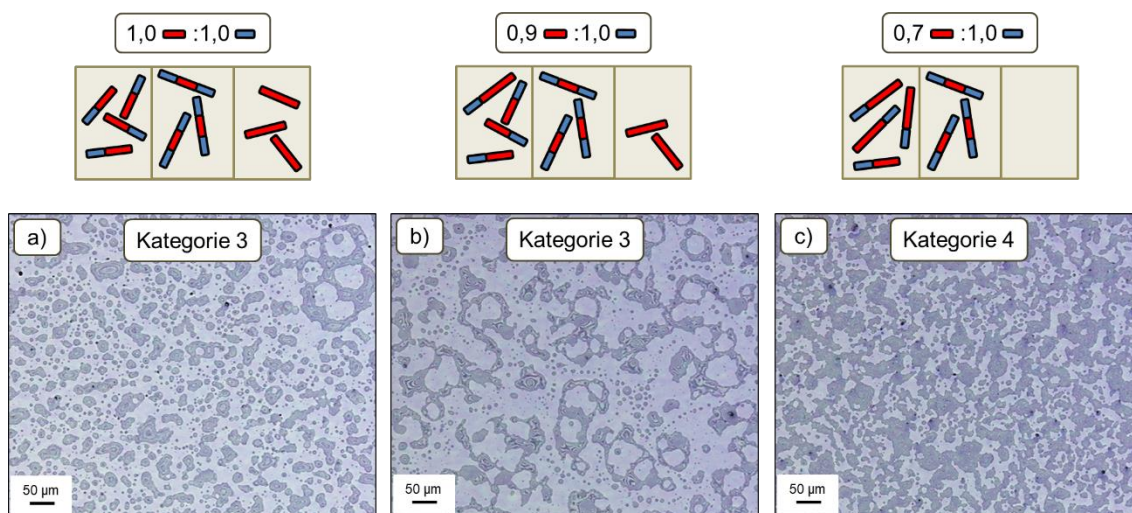


Abbildung 6.26: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P30 b) P31 c) P32 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Stöchiometrie der Blockcopolymersynthese und Kategorie der Beschichtung.

Das heißt, dass die Hydrophobie der Partikel zunimmt, wenn ein PDMS-Unterschuss während der Copolymersynthese eingestellt wird. Zur Erklärung dieses Effekts wird die Reaktion zwischen PDMS und AMPEG genauer betrachtet. Die Reaktivität ist eine Funktion der sterischen Hinderung bzw. Länge der Polymerketten. Als erstes reagieren kleine und mittelgroße PDMS-Segmente zu Diblockcopolymeren. Die kleinsten Diblockcopolymere können mit weiterem AMPEG zu Triblockcopolymeren umgesetzt werden. Falls nicht genügend AMPEG zur Verfügung steht, bleiben die größeren

reaktionsträgen PDMS-Polymere zurück. Durch die Verwendung des PDMS-Unterschusses werden auch diese längeren PDMS-Segmente zu Diblockcopolymeren umgesetzt. Demzufolge verschiebt sich das mittlere Molmassenverhältnis und es entstehen hydrophobere Diblockcopolymere als zuvor. Entsprechend werden auch hydrophobere Partikel bzw. eine bijel-Struktur erzeugt. Der Befund widerspricht dem XPS-Ergebnis, dass amphiphile Partikel GEN⁴ zu 38 mol% mit restlichen PDMS-Molekülen beladen sind. In diesem Fall müsste der Beladungsgrad mit PDMS bei einem PDMS-Unterschuss wie bei c) stark sinken und es würden hydrophilere Partikel der Kat. 3 oder 2 erhalten werden. Deshalb sind die Annahmen und/oder Fits der XPS-Auswertung nicht korrekt und diese Methode ist nicht zur Untersuchung der Partikeloberflächen geeignet. Für die folgenden Versuche wird eine Stöchiometrie von 0,7 : 1,0 (PDMS zu PEG) bzw. ein Silanumsatz von 70 % verwendet.

6.4.2.3 Zudosierungsgeschwindigkeit – P40 Reihe

Während der Blockcopolymersynthese werden PDMS sowie Karstedt-Katalysator in Toluol vorgelegt und PEG wird innerhalb einer Stunde zudosiert. Über die Zutropfrate kann die Bildung von Di- und Triblockcopolymeren reguliert werden, was in Abbildung 6.27 aufgezeigt ist.

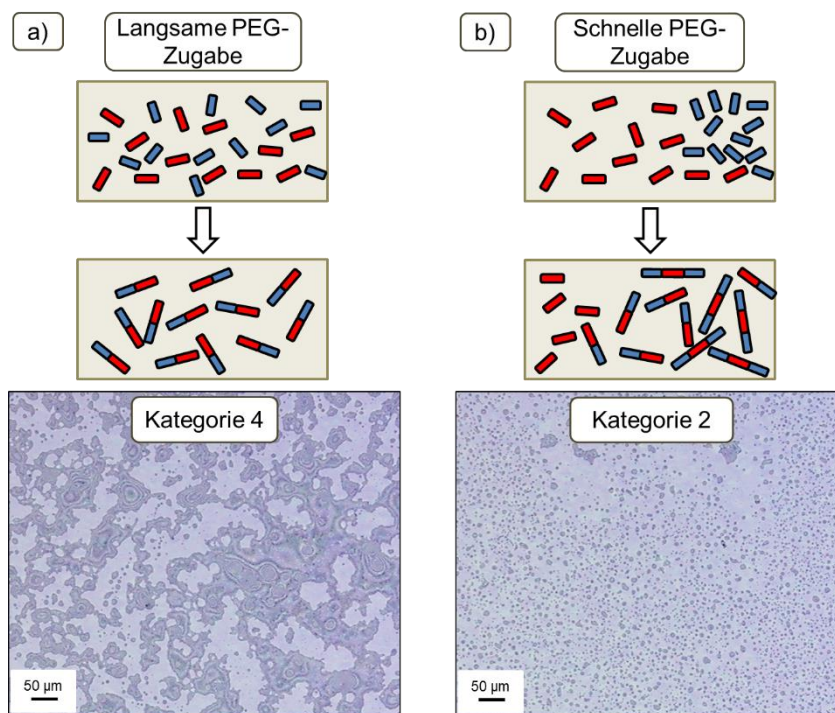


Abbildung 6.27: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P40 und b) P41 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen PEG-Zudosierungsgeschwindigkeit und Kategorie der Beschichtung.

Wenn das gesamte PEG-Volumen wie bei b) ohne Zutropfen zugegeben wird, verteilt sich PEG relativ langsam im Reaktionsgemisch. PDMS-Moleküle, die auf lokale PEG-Anreicherungen treffen, werden häufiger zweifach funktionalisiert, sodass mehr Triblockcopolymere entstehen. Diese adsorbieren auf den Trägerpartikeln und blockieren Anbindungsstellen. Insgesamt werden die Partikel weniger mit Diblockcopolymeren beladen und weisen nach dem Abwaschen der Triblockcopolymere viele unmodifizierte Bereiche auf. Als Resultat liegen bei b) hydrophile Partikel vor, die der Kategorie 2 entsprechen und einen geringen Belegungsgrad bewirken. Eine Erniedrigung der Zutropfrate wie bei a) senkt die Triblockcopolymerkonzentration und die Partikel werden quantitativ modifiziert. Es wird die bijel-Struktur erhalten, weshalb PEG auch weiterhin über eine Stunde zugegeben wird.

6.4.2.4 Reaktionstemperatur – P50

In Kapitel 5.4.3.2 wurde beobachtet, dass die Partikelbeladung durch Erhöhung der Reaktionstemperatur gesteigert wird. Erwartungsgemäß sind bei Raumtemperatur Ringstrukturen der Kategorie 3 in Abbildung 6.28 a) zu sehen. bijel-Domänen treten bei stärker modifizierten, hydrophoberen Partikeln wie in b) auf.

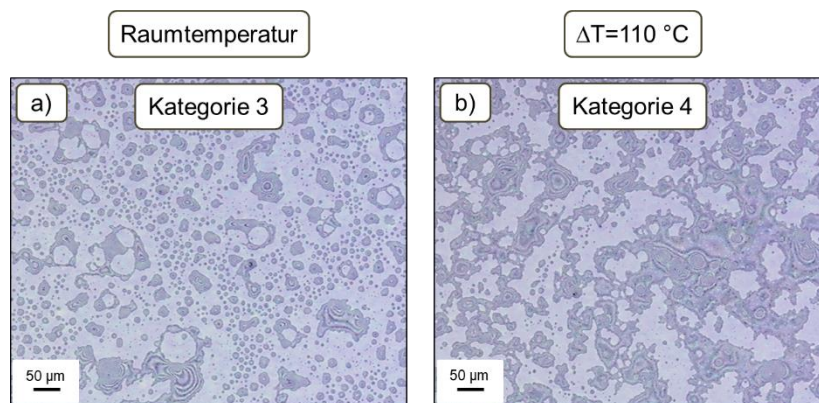


Abbildung 6.28: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P50 und b) P40 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Reaktionstemperatur und Kategorie der Beschichtung.

6.4.2.5 Reaktionszeit und Blockcopolymerüberschuss – P60 Reihe

Die Verlängerung der Reaktionszeit hat laut Kapitel 5.4.4 ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Anbindung von Diblockcopolymeren. Dies hat einen großen Effekt auf die Oberflächenstrukturierung, was in Abbildung 6.29 veranschaulicht wird.

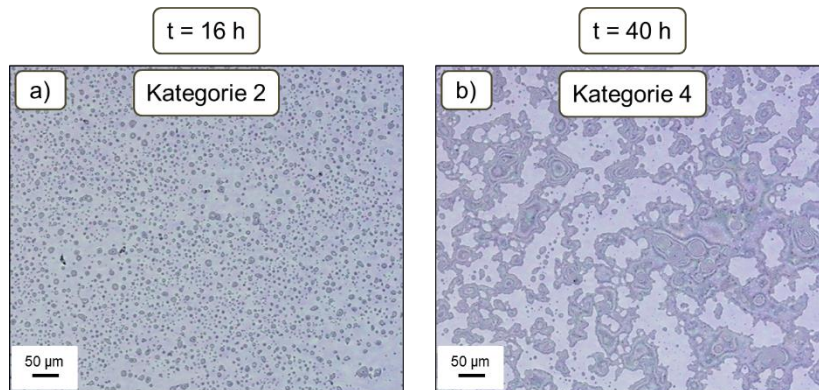


Abbildung 6.29: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P62 und b) P40 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Reaktionszeit und Kategorie der Beschichtung.

Eine Reaktionszeit von 16 h liefert hydrophile Partikel, die nicht vollständig modifiziert wurden. Bei Steigerung der Reaktionszeit nimmt die Hydrophobie zu (Kategorie 4). In einer weiteren Versuchsreihe wird untersucht, ob die Kategorie der 16 h-Beschichtung durch Manipulation der Modifikationsparameter geändert werden kann. Dazu wird das Verhältnis von Copolymer zu Trägerpartikeloberfläche variiert. Der theoretisch berechnete relative Stoffmengenüberschuss an Blockcopolymeren ist bezogen auf die Silanolgruppen in Abbildung 6.30 angegeben.

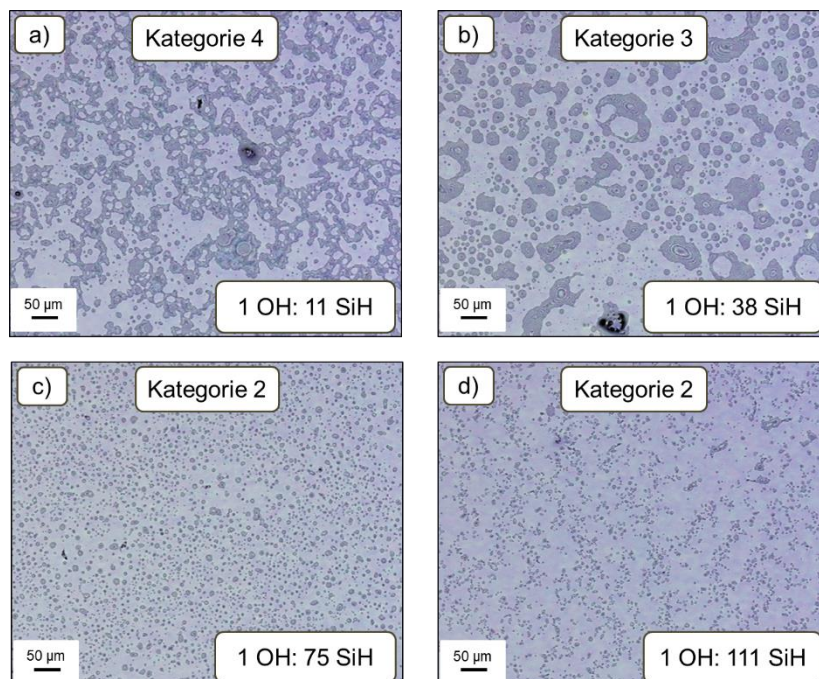


Abbildung 6.30: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P60 b) P61 c) P62 und d) P63 zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen theoretisch berechnetem relativen Blockcopolymerüberschuss und Kategorie der Beschichtung.

Liming Dai et al. konnten zeigen, dass die endgruppenbasierte Adsorption von Triblockcopolymeren stärker ist, als die Adsorption vergleichbarer Diblockcopolymeren.^[208] Deshalb müssten im thermodynamischen Gleichgewicht (unter Vernachlässigung entropischer Effekte) alle im Reaktionsgemisch vorhandenen Triblockcopolymeren die Partikel belegen. Die absolute Anzahl an Triblockcopolymeren nimmt mit Erhöhung des Blockcopolymerüberschusses zu. Dadurch werden die verfügbaren Ankerpunkte der Diblockcopolymeranbindung reduziert. Nach der Aufreinigung besitzen die Partikel viele hydrophile Freiflächen und es entstehen wie bei d) Beschichtungen der Kat. 2. Je kleiner der Blockcopolymerüberschuss gewählt wird, desto weniger Triblockcopolymeren blockieren die Partikelgrenzflächen und mehr Diblockcopolymeren werden kovalent gebunden. Es entsteht eine bijel-Struktur wie in Abbildung 6.30 a). Der Zusammenhang zwischen Blockcopolymerüberschuss und Partikelpolarität ist in Abbildung 6.31 veranschaulicht.

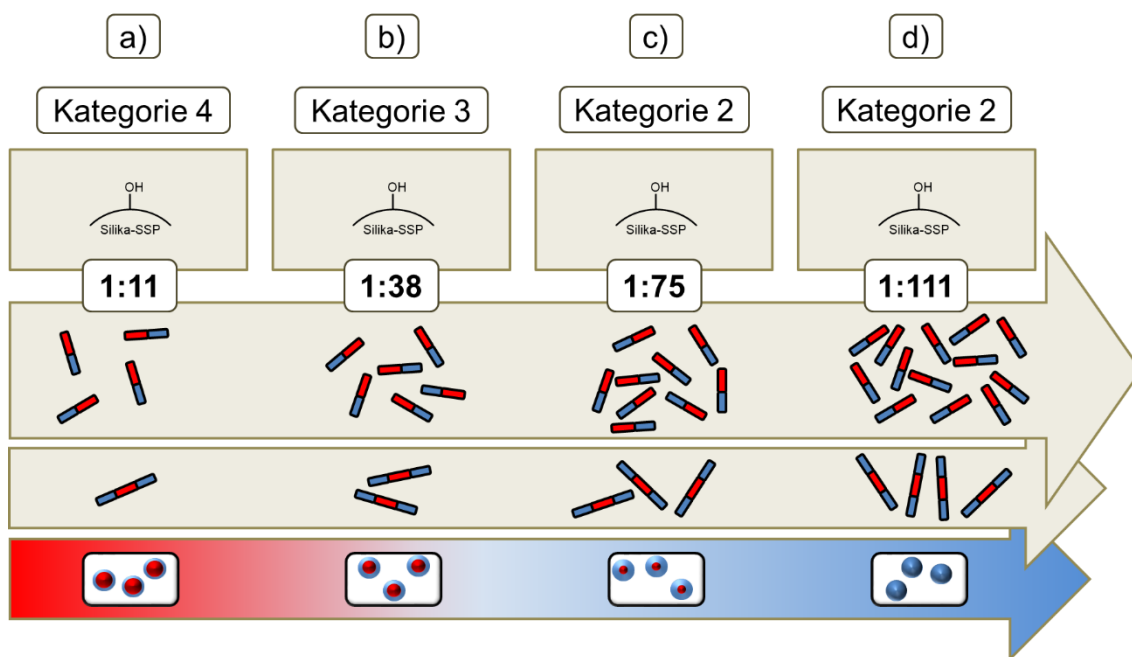


Abbildung 6.31: Auswirkung des Blockcopolymerüberschusses auf die Stoffmengen an Di- und Triblockcopolymer im Reaktionsgemisch (Anzahl an Copolymeren ist relativ dargestellt). Erzeugung von hydrophoben bzw. hydrophilen amphiphilen Partikeln bei kleinem respektive großem Blockcopolymerüberschuss.

6.4.2.6 PDMS-modifizierte Partikel – P70

Es wird untersucht inwiefern die Partikel mit H-PDMS-H modifiziert werden können und welchen Einfluss diese Partikel auf die Phasenseparation des Lackes haben. Anstelle des Reaktionsgemisches der Copolymersynthese wird das silanisierte PDMS zur Beladung verwendet. Die zugehörige Beschichtung ist in Abbildung 6.15 zu sehen. Sie

stellt das Musterbeispiel der Oberflächenstruktur Kat. 5 aus Kapitel 6.4.1 dar. Obwohl ein 250-facher Überschuss an reaktiven Silangruppen bezogen auf die vorliegenden Silanolgruppen eingesetzt wurde, befindet sich der Großteil der Partikel an der Grenzfläche der Emulsionstropfen. Dies impliziert eine heterogene Oberfläche unterschiedlicher Polaritäten, die im Mittel eine Grenzflächenaktivität ermöglicht. Die Partikel müssen teilweise nicht modifizierte Bereiche aufweisen, welche die Gesamthydrophobie senken. Nur wenige Partikel wurden vollständig hydrophobiert und halten sich in den PDMS-Bulkdomänen auf. Diese Beobachtung beweist die bisherige Vermutung, dass die Reaktion zwischen PDMS und Partikel aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten gehemmt ist.

6.4.2.7 Zusammenfassung

Um die gewünschten bijel-Strukturen herstellen zu können, müssen die Partikelsynthesen präzise gesteuert werden. Einen wesentlichen Einfluss hat das Molmassenverhältnis der Copolymerblöcke. Die Verwendung eines molekularen Verhältnisses von 3,7 PDMS zu PEG ist vorteilhaft, weil Partikel der Kategorie 4 gebildet werden. Diese sind entsprechend grenzflächenaktiv und leicht hydrophob. Eine genauere Einstellung der Molmassen geschieht über die Stöchiometrie der Copolymersynthese. Bei einem PDMS-Unterschuss werden hydrophobere Diblockcopolymere angebunden, die aus längeren PDMS-Segmenten bestehen. Die Quantität der kovalent gebundenen Polymere wird durch das Vorliegen von Triblockcopolymeren und die Reaktionstemperatur bzw. -zeit bestimmt. Wenn die Temperaturen und Zeiten der Modifikationsreaktion nicht ausreichend sind, werden weniger Polymere angebunden. Dies wird ebenso beobachtet, falls die Anbindung durch adsorbierte Triblockcopolymere wie in dem Model aus Abbildung 6.24 beschrieben wurde erschwert wird. Die absolute Anzahl an Triblockcopolymeren steigt mit der AMPEG-Zutropfgeschwindigkeit sowie dem Überschuss der eingesetzten Copolymere. Durch eine langsame Zudosierung und einen geringen Überschuss werden die Partikel besser modifiziert. Mithilfe von PDMS-modifizierten Partikeln wurden keine bijel-Domänen erhalten. Diese Partikel sind nicht zur Verwendung innerhalb einer Fouling-Release-Beschichtung geeignet.

Zusammenfassend wurden bijel-Beschichtungsoberflächen generiert, indem Partikel wie folgt modifiziert wurden. Zur Blockcopolymerherstellung wird AMPEG über eine Stunde zudosiert. Der Silanumsatz liegt bei 70 % und die Modifizierung wird 40 Stunden lang bei 110 °C durchgeführt. Außerdem wird ein Blockcopolymerüberschuss von

65 zu 1 Silanolgruppe benutzt. Die Reproduktion der zugehörigen Beschichtung mit unterschiedlichen Lackansätzen und verschiedenen Partikelbatches ist Abbildung 6.32 und Abbildung A.37 im Anhang zu entnehmen.

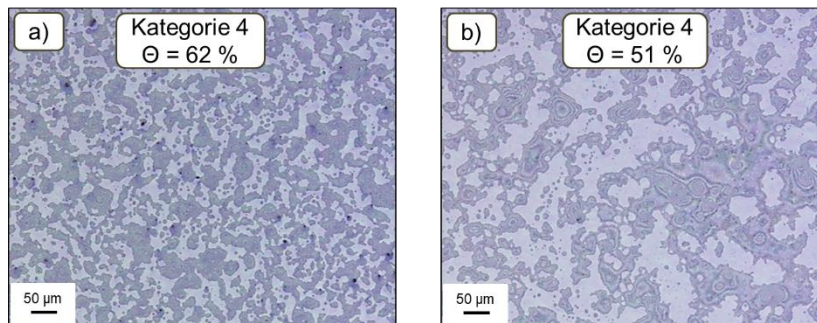


Abbildung 6.32: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P32 und b) P40 zur Veranschaulichung der Reproduzierbarkeit.

Es ist eine Abweichung bzgl. des Oberflächenbelegungsgrades erkennbar, wobei die Kategorie der Beschichtungsstruktur erhalten bleibt. Letzteres bedeutet, dass die Polarität bzw. Grenzflächenaktivität der Partikelbatches relativ konstant bleibt. Die Unterschiede des Belegungsgrades sind auf die schwankenden Molmassen der verwendeten Edukte und die nicht reproduzierbaren Lackansätze zurückzuführen. Eine Kategorisierung der verschiedenen Partikel ist laut Abbildung 6.32 in jedem Fall aufgrund ihrer Reproduzierbarkeit aussagekräftig.

Als Ergebnis der Hauptversuchsreihe wurde ein Oberflächenbelegungsgrad von 62 % erzielt, der dem Wert der nicht partikelbasierten Referenz (siehe Abbildung A.38 b) im Anhang) mit 61 % gleicht. Im Gegensatz zu dieser nicht additiven Beschichtung hat das partikelhaltige System ein größeres Potential hinsichtlich des maximal erreichbaren Belegungsgrades. Typischerweise zeigen diese Systeme sehr große Belegungsgrade in den Randbereichen wie in Abbildung 6.33 a) und Abbildung A.38 a) im Anhang zu sehen ist. Im Vergleich nimmt die Oberflächenbelegung der Referenzbeschichtung in diesen Randbereichen teilweise ab und es entsteht eine ungleichmäßige Domänenverteilung (siehe Abbildung 6.33 b)).

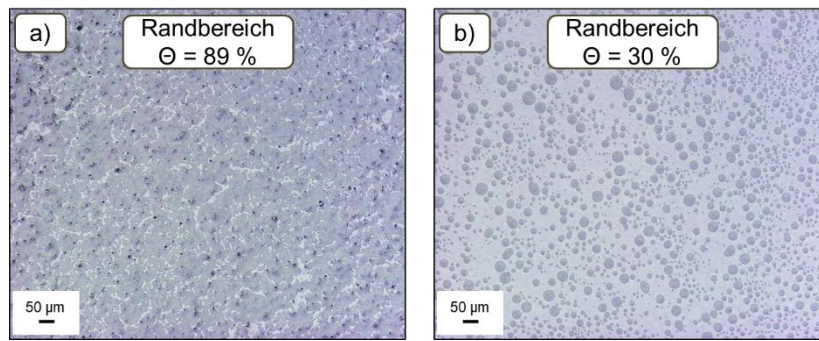


Abbildung 6.33: Lasermikroskopische Aufnahmen des Randbereiches von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P10 und b) ohne Partikel.

Der Belegungsgrad erhöht sich beim Partikelsystem von 62 % auf 89 %, wodurch ein näherungsweise idealer Foulingschutz entsteht. Gründe für die Erhöhung könnten Schichtdickenunterschiede oder eine lokale Aufkonzentration der Emulsionstropfen sein. Der genaue Vorgang muss in weiteren Arbeiten aufgeklärt werden, um das größte Potential aus den bijel-Beschichtungen zu erhalten. Zudem wurde in Kapitel 6.2.2 bereits gezeigt, dass die Dispergierung mittels Ultra-Turrax einheitliche Oberflächen mit bis zu 99 % Belegung erzeugt. Ebenfalls ist zu prüfen, ob eine langsamere Zutropfrate des PEG, ein geringerer Blockcopolymerüberschuss, eine längere Reaktionszeit, eine höhere Reaktionstemperatur und eine Änderung des Molmassenverhältnisses des Blockcopolymers sowie der Stöchiometrie den Oberflächenbelegungsgrad weitergehend verbessern können. Um diese Parameter zukünftig genauer und effizienter zu untersuchen, wird eine Korrelation zwischen Zetapotential/Oberflächenenergie der Partikel und erhaltener Kategorie gesucht. Falls ein solcher Zusammenhang vorliegt, würden keine aufwendigen Phasenseparationsversuche in folgenden Arbeiten benötigt werden.

6.4.3 Korrelation: Partikelanalytik und Phasenseparation

Zur Überprüfung, ob ein Zusammenhang zwischen den Partikeleigenschaften und der Domänenstruktur besteht, wird die jeweilige Messgröße gegen die Kategorie der Beschichtungsoberfläche aufgetragen. Da die Partikelsorten P23 und P24 nicht eindeutig einer Kategorie zugeordnet werden konnten, werden diese nicht berücksichtigt. Mithilfe von Fitfunktionen soll der Trend der Datenpunkte veranschaulicht werden. Diese Funktionen weisen große Bestimmtheitsmaße auf und sind nicht zur genauen Vorhersage von Messwerten geeignet. In Abbildung 6.34 werden die Oberflächenenergien und in Abbildung 6.35 die Zetapotentiale der Partikel dargestellt.

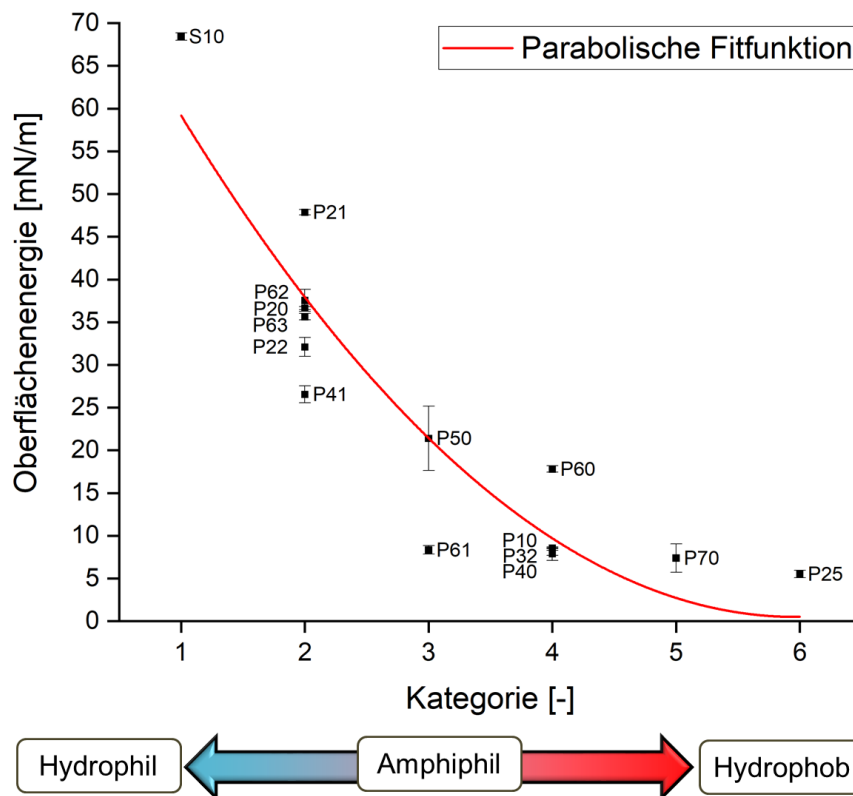


Abbildung 6.34: Korrelation zwischen Partikeloberflächenenergie und Kategorie der amphiphilen Partikel mit parabolischer Fitfunktion. P30 und P31 wurden vollständig für Vorversuche verbraucht und konnten nicht untersucht werden.

Mit steigender Kategorie wurde anhand der Bulkzustände in Kapitel 6.4.1 eine Zunahme der Partikelhydrophobie vermutet. Dies wird durch die gemessenen Oberflächenenergien der Partikel bestätigt. Wie in Kapitel 3.3.3 diskutiert wurde sind die Messwerte nicht als wahre Werte zu betrachten. Sie dienen zur Abschätzung der relativen Polaritätsunterschiede. Aufgrund der Modifikation wird die ursprüngliche experimentell bestimmte Oberflächenenergie der Silikapartikel (S10) von $68,4 \pm 0,4$ mN/m auf bis zu $5,5 \pm 0,4$ mN/m (P25) gesenkt. In letzterem Fall wurde das Blockcopolymer, bestehend aus 350 u PEG und 4900 u PDMS, eingesetzt. Dieses Blockcopolymer hatte einen stärkeren Hydrophobierungseffekt als das angebundene H-PDMS- H_{1050} (P70) mit $7,4 \pm 1,7$ mN/m. Dies spricht dafür, dass längere Polymerketten die Partikelpolarität dirigieren oder dass Polymere ohne hydrophilen Anteil weniger häufig kovalent gebunden werden. Die hydrophoben Partikel der Kategorie 5 (P70) sind messtechnisch nicht signifikant von grenzflächenaktiven Partikeln der Kat. 3 und 4 zu unterscheiden. Beispielsweise besitzen die Partikel P61 (Kat. 3) eine Oberflächenenergie von $8,3 \pm 0,5$ mN/m und die Partikel P10 (Kat. 4) einen Wert von $8,5 \pm 0,0$ mN/m. Dies impliziert die Notwendigkeit die Partikelpolarität präzise steuern zu müssen, um eine bijel-Struktur zu erhalten. F. Jansen et al. haben bereits erforscht

inwiefern kleine Änderungen der Systemparameter die Bildung eines bijel verhindern können.^[206] Allerdings kann die Analyse der Oberflächenenergie genutzt werden, um in Vortests sehr hydrophile Partikel als wenig grenzflächenaktiv zu identifizieren. Eine Differenzierung der Kat. 1 und 2 gegenüber den weiteren Kategorien ist ab einer Energie von über 25 mN/m gesichert. Es ist festzuhalten, dass die Partikel mit der stärksten bijel-Tendenz identische Oberflächenenergien aufweisen. Dazu zählen P40 mit $7,9 \pm 0,8$ mN/m, P32 mit $8,0 \pm 0,3$ mN/m und P10 mit $8,5 \pm 0,0$ mN/m. Bei der Auftragung des Zetapotentials in Abbildung 6.35 nähern sich diese Partikel einem Wert von 0 an.

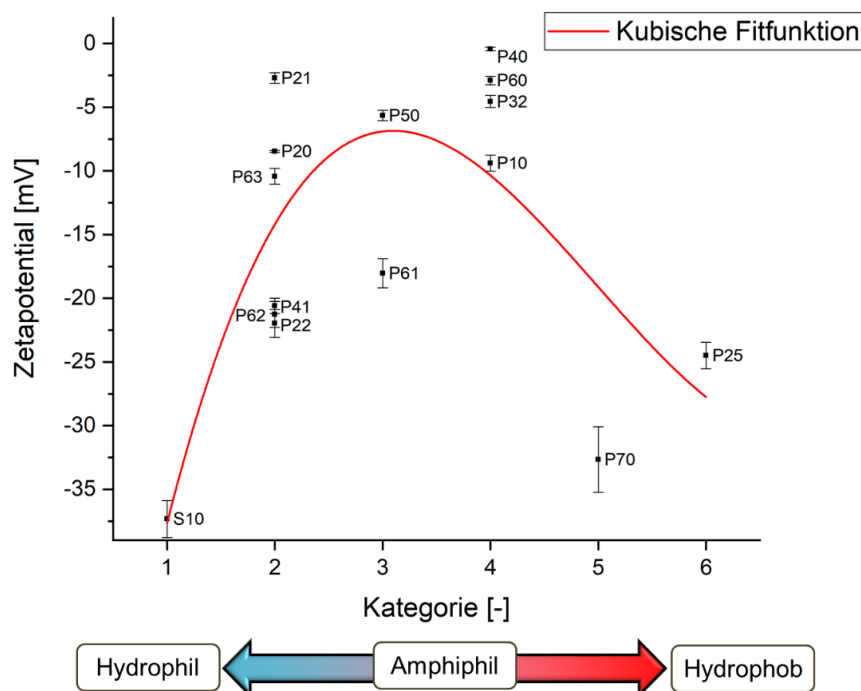


Abbildung 6.35: Korrelation zwischen Zetapotential und Kategorie der amphiphilen Partikel mit kubischer Fitfunktion. P30 und P31 wurden vollständig für Vorversuche verbraucht und konnten nicht untersucht werden.

Wie in Kapitel 3.3.3 erklärt wurde deutet dieses betragsmäßig niedrige Zetapotential auf eine quantitative Beladung hin. Sie kann theoretisch unabhängig der Polarität modifizierter Partikel vorliegen, weshalb alle Partikel der Kat. 2-6 kleine Zetapotentiale besitzen könnten. Eine interessante Beobachtung ist, dass hydrophobisierte Partikel (Kat. 5 und 6) keine geringen Zetapotentiale aufweisen. Laut der Bulkanalyse in Kapitel 6.4.1 befinden sich diese Partikel an der Emulsionsgrenzfläche oder in den Tropfen. Sie wurden entsprechend quantitativ beladen, was den Ergebnissen der Zetapotentialmessung widerspricht. Da PDMS keine polaren Wechselwirkungen zur hydrophilen Silikaoberfläche ausüben kann, bildet dieses vorwiegend unpolare PDMS-Tails aus. Das PDMS hat keinen Einfluss auf die Dissoziation der Silanolgruppen.

Dadurch weisen die mit H-PDMS-H modifizierten Partikel P70 ($-32,7 \pm 2,6$ mV) ein zu den unmodifizierten Partikeln S10 ($-37,3 \pm 1,5$ mV) vergleichbares Zetapotential auf. Der Unterschied basiert auf der Verschiebung der Scherebene durch Anbindung nichtionischer Polymere (siehe Kapitel 3.3.3). Falls ein PEG-Segment vorhanden ist, verhindern die Wasserstoffbrückenbindungen der polaren PEG-*Loops* und -*Trains* die Deprotonierung der Silanolgruppen. Dies ist beispielsweise bei den hydrophoberen P25 Partikeln ($-24,5 \pm 1,0$ mV) der Fall, deren Modifizierungsschicht aus 350 μ PEG und 4900 μ PDMS aufgebaut ist. Je größer der PEG-Anteil ist, desto stärker werden die Silanolfunktionen abgeschirmt und desto mehr nähert sich das gemessene Zetapotential 0 an. Als Schlussfolgerung eignet sich die Zetapotentialanalyse dazu insbesondere die auf PEG-Einheiten beruhende Beladung zu charakterisieren. Für Partikel der Kat. 4 ist ein hoher PEG-Anteil mit einem Zetapotential >-15 mV zu erwarten. In Kombination mit den Resultaten der Oberflächenenergiemessungen können zuverlässig Partikel zur Herstellung von *bijel*-Strukturen vorhergesagt werden. Diese entsprechen dem in Abbildung 6.36 grün unterlegten Bereich.

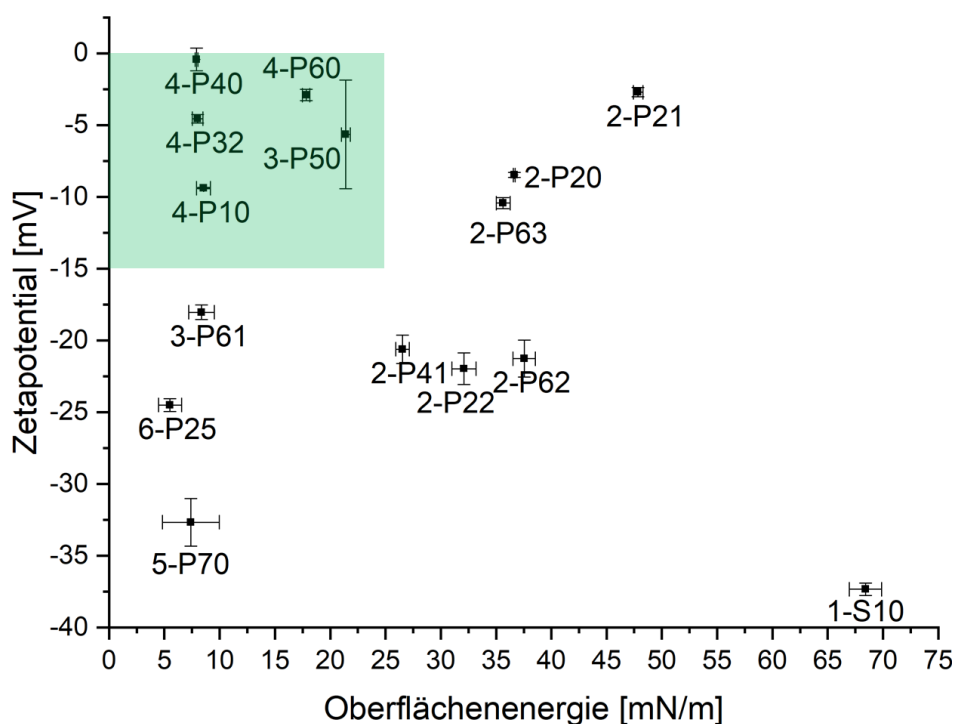


Abbildung 6.36: Eingrenzung (grün markiert) der *bijel*-erzeugenden amphiphilen Partikel (Kat. 4) über die Korrelation zwischen Zetapotential und Partikeloberflächenenergie. Angaben in der Form Kategorie-Partikelsorte.

Dieses Ergebnis erleichtert die Optimierung der Partikel, die für das vorliegende Lacksystem benötigt werden. Die nötigen Partikelpolaritäten von Lacksystemen mit anderer Matrixpolarität müssten neu bestimmt werden. Eine Analyse des Zetapotentials

und der Oberflächenenergie können unterstützend benutzt werden, um den Bereich der potentiellen Partikel wie im obigen Beispiel einzugrenzen.

6.4.4 Oberflächenenergien der SSP-Beschichtungen

In Kapitel 6.2.3 wurde festgestellt, dass die Befüllung des Lacksystems mit P10 Partikeln die Oberflächenenergie geringfügig gesenkt hat. Dieser Trend wird durch Messungen der P20-Reihe Partikel in Abbildung 6.37 bestätigt.

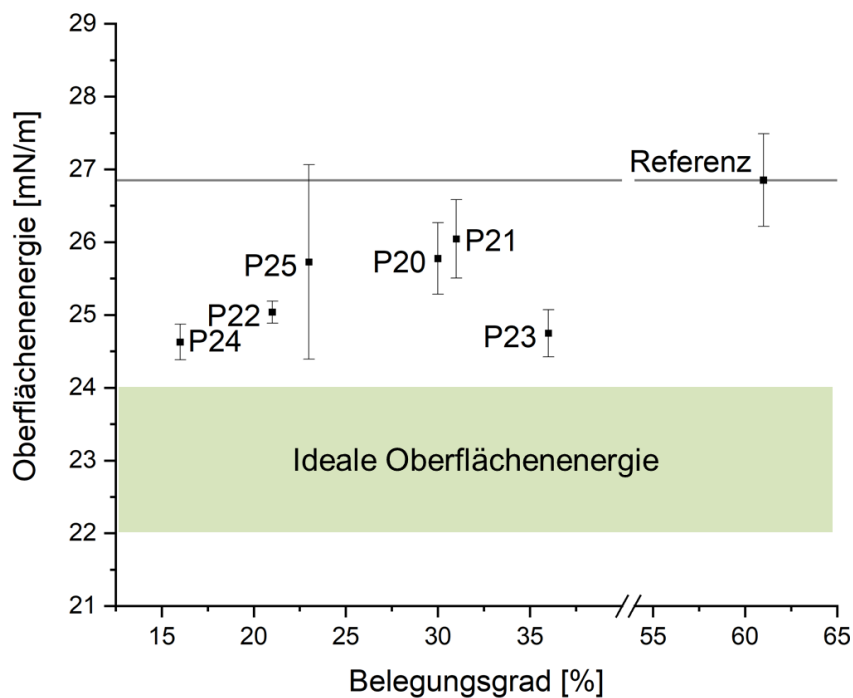


Abbildung 6.37: Oberflächenenergie in Relation zum Partikelfüllgrad der P2X-additivierten Lacksysteme L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 300 μm Nassfilmschichtdicke.

Insgesamt hat die Manipulation des Belegungsgrades keinen signifikanten Effekt auf die experimentell bestimmte Oberflächenenergie der Beschichtungen. In jedem Fall würde durch die Steigerung der Oberflächenbelegung der den Foulern zur Verfügung stehende Haftungsgrund verringert werden.

6.4.5 Härte der SSP-Beschichtungen

Ein zusätzliches Ziel ist die Härtesteigerung der Beschichtung, um anhaftende Organismen abreinigen zu können ohne die Lackierung zu beschädigen. In Kapitel 4.3.2 wurde anhand von zwei KEP-haltigen Beschichtungen beispielhaft eine Erhöhung der Martenshärte um 8 bzw. 12 % nachgewiesen. Dieser Einfluss wird mit der Wirkung der

SSP verglichen. Es wurden sechs verschiedene SSP-basierte Beschichtungen und sechs nicht additivierte Lackierungen in Abbildung 6.38 untersucht.

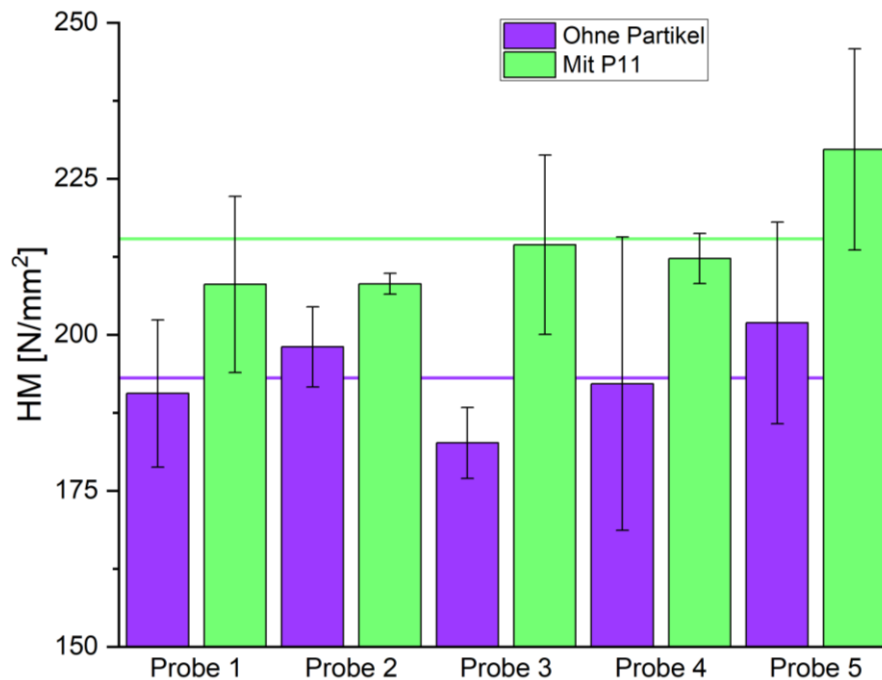


Abbildung 6.38: Martenshärten HM und deren Mittelwerte (Linien) von jeweils fünf reproduzierten L2.1-Beschichtungen mit P11-Additivierung und ohne Partikelzusatz.

Die mittlere Martenshärte konnte durch die SSP von $193,1 \pm 14,8 \text{ N/mm}^2$ um 11 % auf $214,5 \pm 13,6 \text{ N/mm}^2$ gesteigert werden. Dies stimmt mit Literaturwerten überein.^[209] Gegebenenfalls ist eine weitere Verbesserung durch die Erhöhung des Partikelfüllgrades zu erwarten.

6.5 Zusammenfassung

Dem Lacksystem der Fouling-Release-Beschichtung wurden modifizierte KEP und SSP zugesetzt, die zur Manipulation der auftretenden Phasenseparation genutzt wurden. Dazu wurde die Lackrezeptur und -formulierung von L2 angepasst, sodass die Reproduzierbarkeit verbessert und ein maximaler Belegungsgrad der Oberfläche erhalten wurde. In dem veränderten Lacksystem L2.1 wird mehr Vinylacetat zur feineren Verteilung der Emulsionstropfen verwendet. Idealerweise werden die Partikel mithilfe eines Ultra-Turrax dispergiert, um hohe Belegungsgrade zu erzielen. Diese Methode ist nicht für einen großen Stichprobenumfang geeignet. Deswegen wurden die Partikel der Hauptversuchsreihe ultraschallbehandelt und anschließend im Lack mit einem Dissolver homogenisiert. Es wird ein Partikelfüllgrad von 2,50 m% benutzt und eine

Nassfilmschichtdicke von 300 µm appliziert, wodurch die Oberflächenbelegung gesteigert werden konnte.

Das Lacksystem L2 wurde mit amphiphilen Silika-KEP (GEN¹) additiviert und in der Nordsee exponiert. Diese Beschichtung besitzt nach 78 Tagen der Auslagerung ein höheres Fouling rating als die Referenzbeschichtung von L2. Allerdings war der Belegungsgrad mit 39 % relativ klein, sodass keine Langzeitwirkung festgestellt werden konnte. Zur Verbesserung der Belegung wurden die Vorgänge in der Bulkphase untersucht. Es wurde die Vorstufe einer Pickering Emulsion beobachtet. Aus weiteren Separationsversuchen mit amphiphilem Montmorillonit konnte eine Korrelation zwischen Ansammlung der Partikel an der Emulsionstropfengrenzfläche und den gebildeten Domänen abgeleitet werden. Je mehr Partikel mit den Bulkdomänen wechselwirken, desto stärker ändert sich die Form der Domänen und es wird mehr Beschichtungsfläche mit Domänen bedeckt.

In der Hauptversuchsreihe wurden amphiphile SSP (GEN⁴) in L2.1 dispergiert, um die Manipulation der Phasenseparation genauer zu betrachten und einen optimalen Belegungsgrad zu erhalten. Insgesamt wurden vier Postulate aufgestellt, die zur Erklärung der beobachteten Phänomene benötigt werden. Der Separationsmechanismus beruht auf Pickering Emulsionen, die in Abhängigkeit der Partikelpolarität stabilisiert, nicht stabilisiert oder demulgiert werden. Je nach Partikelpolarität entsteht eine von sechs kategorischen Oberflächenstrukturen. Die leicht hydrophoben grenzflächenaktiven Partikel der Kategorie 4 bewirken, dass sich an der Beschichtungsoberfläche ein sogenanntes bijel abscheidet. In diesem Fall sind die Emulsionstropfen ideal mit amphiphilen Partikeln umhüllt, wodurch eine maximale Tropfendeformation und ein großer Belegungsgrad ermöglicht werden. Die Synthese von Partikeln zur bijel-Herstellung umfasst die Zudosierung von AMPEG über eine Stunde, einen Silanumsatz von 70 %, eine 40-stündige Modifizierung bei 110 °C und einen Blockcopolymerüberschuss von 65 : 1 Silanolgruppe. Zur Identifikation potentieller bijel-Partikel eignet sich die Kombination aus Oberflächenenergiemessung (<25 mN/m) und Zetapotentialanalyse (>-15 mV). Die Oberflächenenergie der L2.1-Beschichtung wird durch die Verwendung der Partikel leicht gesenkt und die Martenshärte nimmt um 11 % zu.

7 Epilog

7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine auf Phasenseparationsprozessen basierende umweltfreundliche Fouling-Release-Beschichtung weiterentwickelt. Dazu wurden die Separationsvorgänge innerhalb der Lackformulierung aufgeklärt. Die antifoulingaktiven PDMS-PUR Blockcopolymere bilden Emulsionstropfen aus, die an die Oberfläche separieren. Dort entstehen PDMS-haltige Domänenstrukturen, deren Form, Belegungsgrad und Verteilung gesteuert werden kann. Es wurden Feldtests im Hafen von Norderney durchgeführt, in denen der erhöhte Foulingschutz gegenüber einer PVC-Referenz bestätigt wurde (siehe Abbildung 7.1).

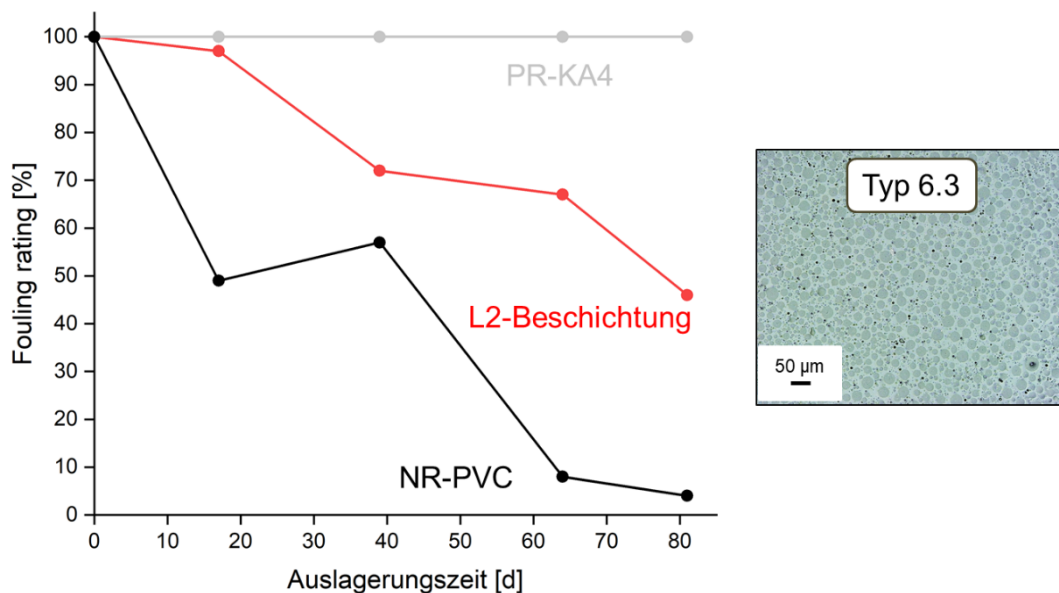


Abbildung 7.1: Fouling rating der L2-Beschichtung mit Domänentyp 6.3 (lasermikroskopische Aufnahme) sowie Negativ- und Positivreferenz.

Verglichen zum kommerziellen Lacksystem PR-KA4 ist die PDMS-Beschichtung nicht konkurrenzfähig. Allerdings besteht die PR-KA4 Lackierung aus ausleachenden Komponenten und einer mechanisch instabilen selbstpolierenden Oberfläche. Diese wirkt sich nachteilig auf die Haltbarkeit/Reinigungsfähigkeit aus, was bei dem Konzept der PDMS-Lackierung berücksichtigt wurde. Sie besteht aus mechanisch belastbaren Komponenten mit einer Martenshärte von $193,1 \pm 14,8 \text{ N/mm}^2$ und wurde mithilfe von Antifouling-Partikeln bzgl. ihrer Härte und des Bewuchsschutzes verbessert.

Als Hauptziel der Arbeit wurden amphiphile Partikel zur Additivierung der entwickelten Beschichtung synthetisiert. Sie sollen die Grenzflächenspannung zwischen Domäne und

Matrix senken, wodurch die Domänen spreiten und eine größere Oberfläche belegen. Die Herstellung beinhaltet drei Reaktionsschritte. Erstens werden über eine Stöbersynthese Silikaträgerpartikel generiert. Parallel geschieht die Hydrosilylierung von silanisiertem PDMS mit allylfunktionellem PEG, um monosilanisierte amphiphile Diblockcopolymere zu erhalten. Diese Reaktion ist sensibel gegenüber variierenden Eduktmolmassen. Deshalb wurde die Methode der on-line NMR-Molmassenbestimmung eingeführt, mit der die Stöchiometrie zuverlässig eingestellt werden kann. Abschließend werden die Silanolgruppen der Silikapartikel durch eine Dehydrierung mit dem silanfunktionellen Diblockcopolymer modifiziert. Nach Aufreinigung der Partikel, befinden sich laut REM-Aufnahmen, IR-Spektroskopie und Oberflächenspannungsmessung ausschließlich kovalent gebundene und fest adsorbierte Spezies auf den Partikeloberflächen. Zudem wurde die kovalente Bindung über eine Festkörper-NMR-Analyse qualitativ nachgewiesen. Der Gesamtanteil polymerer Verbindungen beträgt laut TGA 6,73 m%. Durch den Zusatz der ersten Generation an Partikeln zur Lackformulierung konnte ein erhöhter Antifoulingeffekt erzielt werden. Um den Effekt zu verstärken, wurden die Parameter der Lackherstellung und Partikelsynthese aufeinander abgestimmt, sodass ein größerer Oberflächenbelegungsgrad entsteht.

Da die Phasenseparation die Oberflächenstrukturierung bestimmt, wurde der ablaufende Mechanismus ausführlich betrachtet. Mithilfe von FIB-Schnitten wurden Einblicke in die Bulkphase des partikelbasierten Lacksystems erhalten. Dabei wurde ein Selbstorganisationsprozess entsprechend einer Pickering Emulsion beobachtet. Durch die Wahl der Partikelpolarität konnte die Separation manipuliert werden, wodurch eine von sechs kategorischen Oberflächenstrukturen forciert werden kann. Zur Bestimmung der relativen Partikelpolaritäten wurden die Oberflächenenergie des getrockneten Partikelfilms und das Zetapotential untersucht. Die Kombination beider Analysenverfahren dient zur sicheren Vorhersage der Beschichtungskategorie, die mit den vorliegenden Partikeln gebildet werden würde. Die Beschichtung mit dem größten Belegungsgrad entsteht, wenn leicht hydrophobe grenzflächenaktive Partikel verwendet werden. Diese umhüllen die Emulsionstropfen vollständig und führen zur Deformation der Emulsionstropfen. Das Entmischungsbild aus Abbildung 7.2 Kat. 4 ähnelt dem des spinodalen Zerfalls, der mittels Partikel stabilisiert wurde.

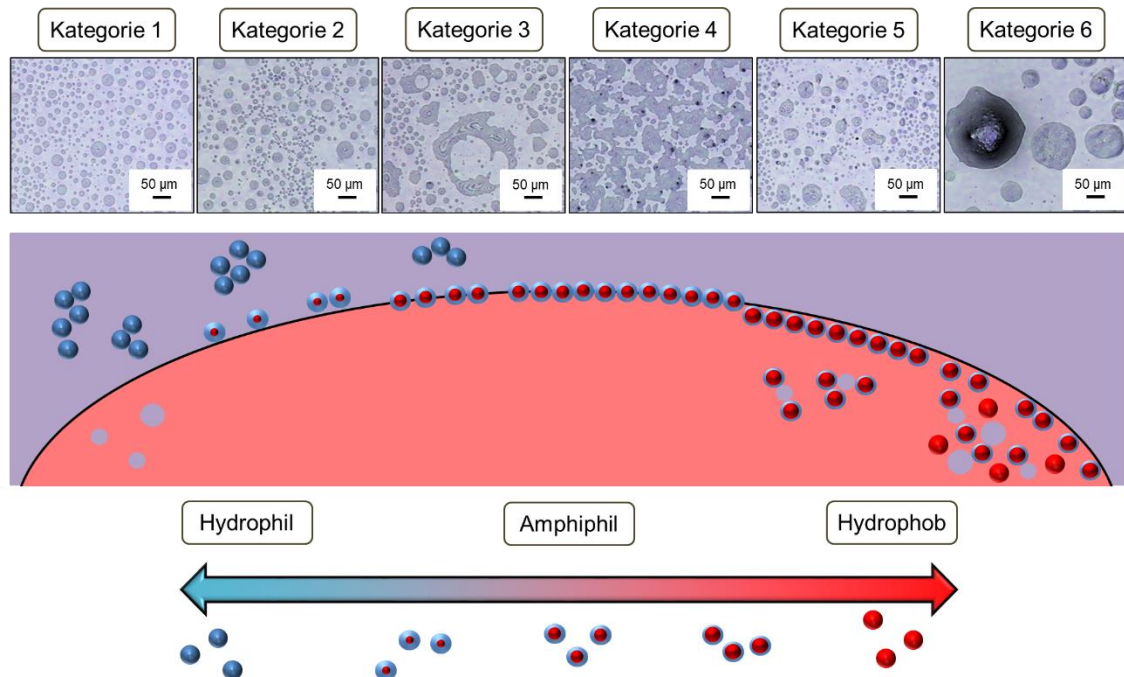


Abbildung 7.2: Zusammenfassung der Kategorien und zugehörigen lasermikroskopischen Aufnahmen, schematischen Vorgänge in der Bulkphase sowie Partikelpolaritäten.

Dieses Phänomen ist in der Literatur als bicontinuous interfacially jammed emulsion gel bekannt^[205], das ganzheitlich in der gesamten Bulkphase auftritt. Eine oberflächenspezifische bijel-Abscheidung wie bei Kat. 4 ist nach eingehender Recherche bisher noch nicht erforscht. Mit 62 % Belegungsgrad ist die bijel-Oberfläche vergleichbar mit der Domänenstruktur des nicht partikelhaltigen Lackes (61 % Belegung). In Vorversuchen konnte mittels Ultra-Turrax gezeigt werden, dass größere Scherkräfte während der Dispergierung der Partikel erforderlich sind. Hierdurch sind mit Partikeln der Kategorie 4 verlässlich sehr hohe Belegungsgrade bis zu 99 % zu realisieren (siehe Abbildung 7.3).

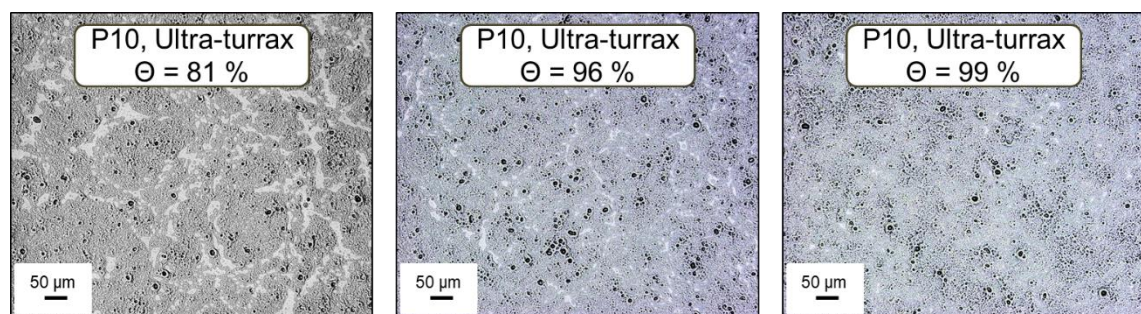


Abbildung 7.3: Reproduktion hoher Belegungsgrade durch 4-minütige Dispergierung von P10-Partikeln im Lacksystem L2.1.

Eine solche Beschichtung sollte die Antifoulingperformance signifikant erhöhen. In jedem Fall verstärken die Partikel die mechanischen Eigenschaften der Lackierung, da die Martenshärte um 11 % auf $214,5 \pm 13,6 \text{ N/mm}^2$ gesteigert werden konnte.

7.2 Ausblick

Das bestehende bijel-System ist bzgl. des Antifoulingverhaltens in Feldtests zu charakterisieren. Ebenfalls ist die gewünschte Reinigungsfähigkeit unter realen Bedingungen zu prüfen. Ein bestehendes Problem stellt die Reproduktion der Oberflächenbelegung dar. Durch Verbesserung der Rührcharakteristik könnten gleichbleibende Größenverteilungen der Emulsionstropfen erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit die Phasenseparation zu manipulieren, wäre die Verwendung anderer silanolfunktioneller Trägerpartikel wie beispielsweise Kaolin, Glimmer oder Talkum. Diese Füllstoffe können ähnlich wie Montmorillonit genutzt werden, um die Kratzfestigkeit zu erhöhen. In der Lackindustrie werden sphärische und schichtartige Partikel zusammen eingesetzt, wodurch ein möglichst großer Füllgrad ermöglicht wird.^[130] Die Kombination verschiedener Partikelgeometrien und –polaritäten würde eine stark heterogene Oberfläche erzeugen, die die Haftungssegmente der Fouler irritiert. Deswegen wurden testweise Silikapartikel sowie Montmorillonit amphiphil modifiziert und mit PDMS-modifizierten Silikapartikeln im Lacksystem dispergiert. Es ergeben sich Oberflächenstrukturen mit guten Belegungsgraden wie in Abbildung 7.4 zu sehen ist.

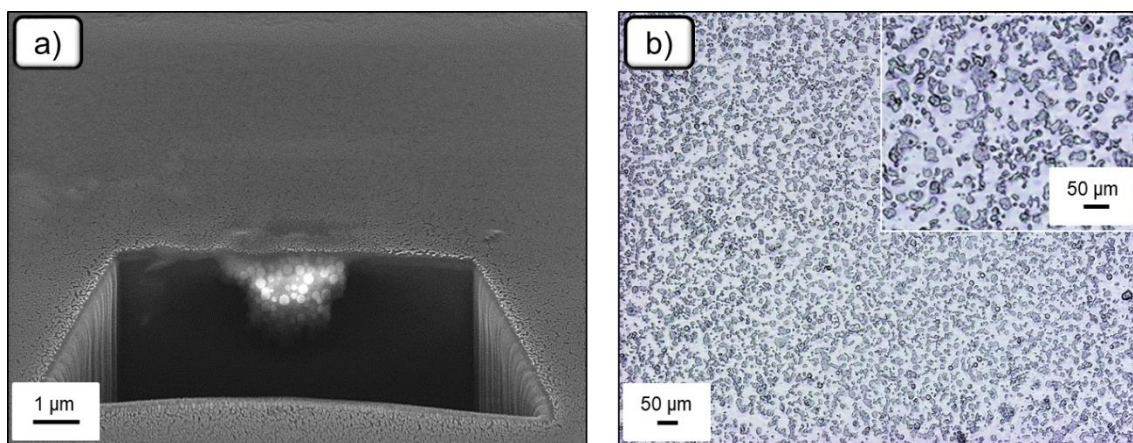


Abbildung 7.4: P11-, P12-, und P70-additivierte L2.1-Beschichtung untersucht mittels a) REM/FIB-Schnitt und b) lasermikroskopisch.

Der Einfluss der Partikelgröße ist ebenfalls zu untersuchen, da sich diese auf die Phasenseparation und mechanischen Eigenschaften auswirkt. Je kleiner die Partikel dimensioniert sind, desto mehr Grenzflächen entstehen, und desto besser ist der

Spannungstransfer der Polymermatrix zu den Partikeln. Zudem stabilisieren kleine Partikel die Pickering Emulsionen am besten.^[89]

Das wichtigste Ziel ist die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse zur Herstellung amphiphiler Partikel auf Lacksysteme, die unter praktischen Aspekten zur Applikation auf Schiffsrümpfen geeignet sind. Dazu zählen z.B. 2K-Epoxy-Amin-Beschichtungen, die bei Temperaturen von 5 °C vernetzungsfähig sind. Erwartungsgemäß ist die Verwendung von amphiphilen Partikeln wie P10 in einem solchen System laut Abbildung A.39 im Anhang nicht zielführend. Zur Ausbildung von bijel-Strukturen muss die benötigte Partikelpolarität je Lacksystem neu bestimmt werden.

Anhang

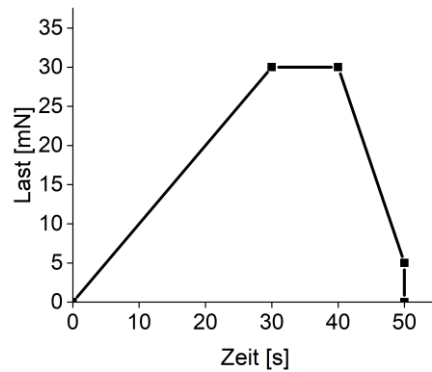


Abbildung A.1: Belastungsprofil der Martenshärtemessungen.

Tabelle A.1: Messwerte zur Untersuchung der Reaktionskinetik von Stöberpartikeln anhand des Partikelwachstums von Dispersion S08.

Reaktionszeit [h]	DLS-Durchmesser [nm]
0,0	$0,0 \pm 0,0$
1,5	$188,7 \pm 0,5$
3,5	$218,0 \pm 0,6$
4,5	$220,8 \pm 2,9$
5,5	$222,5 \pm 1,4$

Tabelle A.2: Messwerte der Massengenauigkeiten des ersten Abschnitts einfach geladener Spezies.

Isotopenpeak	$\delta m/m$ Diblockcopolymer [ppm]	$\delta m/m$ Triblockcopolymer [ppm]
1. Peak	$3,4 \pm 4,5$	$27,7 \pm 5,9$
2. Peak	$12,8 \pm 4,5$	$11,5 \pm 5,9$
3. Peak	$6,7 \pm 4,5$	$17,5 \pm 5,9$
4. Peak	$0,0 \pm 4,5$	$24,3 \pm 5,9$
5. Peak	$4,7 \pm 4,5$	$19,5 \pm 5,9$
6. Peak	$8,8 \pm 4,5$	$15,5 \pm 5,9$

Tabelle A.3: Messwerte der Massengenauigkeiten des ersten Abschnitts zweifach geladener Spezies.

Isotopenpeak	$\delta m/m$ Diblockcopolymer [ppm]	$\delta m/m$ Triblockcopolymer [ppm]
1. Peak	$24,0 \pm 8,0$	$37,9 \pm 9,6$
2. Peak	$13,9 \pm 8,0$	$27,9 \pm 9,6$
3. Peak	$3,9 \pm 8,0$	$17,8 \pm 9,6$
4. Peak	$6,2 \pm 8,0$	$20,1 \pm 9,6$
5. Peak	$3,1 \pm 8,0$	$10,8 \pm 9,6$
6. Peak	$0,8 \pm 8,0$	$13,1 \pm 9,6$
7. Peak	$1,5 \pm 8,0$	$15,4 \pm 9,6$
8. Peak	$3,9 \pm 8,0$	$17,8 \pm 9,6$
9. Peak	$17,8 \pm 8,0$	$3,9 \pm 9,6$
10. Peak	$2,3 \pm 8,0$	$11,6 \pm 9,6$

Tabelle A.4: Messwerte der Massengenauigkeiten des zweiten Abschnitts einfach geladener Spezies.

Isotopenpeak	$\delta m/m$ Diblockcopolymer [ppm]	$\delta m/m$ Triblockcopolymer [ppm]
1. Peak	$21,9 \pm 5,0$	$12,4 \pm 5,1$
2. Peak	$15,2 \pm 5,0$	$19,0 \pm 5,1$
3. Peak	$21,8 \pm 5,0$	$12,3 \pm 5,1$

Tabelle A.5: Messwerte zur Überwachung des Waschvorgangs durch Oberflächenspannungsmessung (hängender Tropfen) des 22-fach aufkonzentrierten Zentrifugats.

Zentrifugationsschritt	Oberflächenspannung [mN/m]
1x	$24,6 \pm 1,4$
2x	$29,8 \pm 1,1$
3x	$31,8 \pm 0,6$
4x	$32,2 \pm 0,4$
5x	$32,0 \pm 0,5$
6x	$31,8 \pm 0,8$

Tabelle A.6: Messwerte der Oberflächenenergien in Relation zum Partikelfüllgrad des P10-additivierten Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 100 μm Nassfilmschichtdicke.

Füllgrad [m%]	Oberflächenenergie [mN/m]
0,00	$28,0 \pm 0,4$
1,25	$26,4 \pm 0,2$
2,50	$24,8 \pm 0,4$
5,00	$25,1 \pm 0,4$

Tabelle A.7: Messwerte der Oberflächenbelegung des P10-additivierten und nichtpartikelhaltigen Lacksystems L2.1 jeweils nach 1 h Separationszeit in Abhängigkeit der Nassfilmschichtdicke.

Schichtdicke [μm]	L2.1 ohne Partikel Oberflächenbelegung [%]	L2.1 mit Partikel Oberflächenbelegung [%]
100	37	47
150	44	57
200	46	55
300	61	66

Tabelle A.8: Messwerte zur Korrelation zwischen Partikeloberflächenenergie und Kategorie der amphiphilen Partikel mit parabolischer Fitfunktion. P30 und P31 wurden vollständig für Vorversuche verbraucht und konnten nicht untersucht werden.

Probe	Kategorie	Oberflächenenergie [mN/m]
S10	1	$68,4 \pm 0,4$
P10	4	$8,5 \pm 0,0$
P20	2	$36,6 \pm 0,2$
P21	2	$47,9 \pm 0,3$
P22	2	$32,1 \pm 1,1$
P25	6	$5,5 \pm 0,4$
P32	4	$8,0 \pm 0,3$
P40	4	$7,9 \pm 0,8$
P41	2	$26,5 \pm 1,0$
P50	3	$21,4 \pm 3,8$
P60	4	$17,8 \pm 0,4$
P61	3	$8,3 \pm 0,5$
P62	2	$37,5 \pm 1,3$
P63	2	$35,6 \pm 0,4$
P70	5	$7,4 \pm 1,7$

Tabelle A.9: Messwerte zur Korrelation zwischen Zetapotential und Kategorie der amphiphilen Partikel mit kubischer Fitfunktion. P30 und P31 wurden vollständig für Vorversuche verbraucht und konnten nicht untersucht werden.

Probe	Kategorie	Zetapotential [mV]
S10	1	$-37,3 \pm 1,5$
P10	4	$-9,4 \pm 0,6$
P20	2	$-8,5 \pm 0,1$
P21	2	$-2,7 \pm 0,4$
P22	2	$-22,0 \pm 1,1$
P25	6	$-24,5 \pm 1,0$
P32	4	$-4,6 \pm 0,5$
P40	4	$-0,4 \pm 0,1$
P41	2	$-20,6 \pm 0,6$
P50	3	$-5,6 \pm 0,4$
P60	4	$-2,9 \pm 0,3$
P61	3	$-18,0 \pm 1,2$
P62	2	$-21,3 \pm 1,0$
P63	2	$-10,4 \pm 0,6$
P70	5	$-32,7 \pm 2,6$

Tabelle A.10: Messwerte der Oberflächenenergien in Relation zum Partikelfüllgrad der P2X-additivierten Lacksysteme L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 300 µm Nassfilmschichtdicke.

Probe	Belegungsgrad [%]	Oberflächenenergie [mN/m]
P20	30	$25,8 \pm 0,5$
P21	31	$26,0 \pm 0,5$
P22	21	$25,0 \pm 0,2$
P23	36	$24,7 \pm 0,3$
P24	16	$24,6 \pm 0,2$
P25	23	$25,7 \pm 1,3$
Referenz	61	$26,9 \pm 0,6$

Tabelle A.11: Messwerte der Martenshärten HM von jeweils fünf reproduzierten L2.1-Beschichtungen mit P11-Additivierung und ohne Partikelzusatz.

Probe	HM ohne Partikel [N/mm ²]	HM mit P11 [N/mm ²]
1	$190,6 \pm 11,8$	$208,1 \pm 14,1$
2	$198,0 \pm 6,4$	$208,1 \pm 1,7$
3	$182,7 \pm 5,7$	$214,4 \pm 14,4$
4	$192,1 \pm 23,5$	$212,2 \pm 4,0$
5	$201,9 \pm 16,2$	$229,7 \pm 16,1$

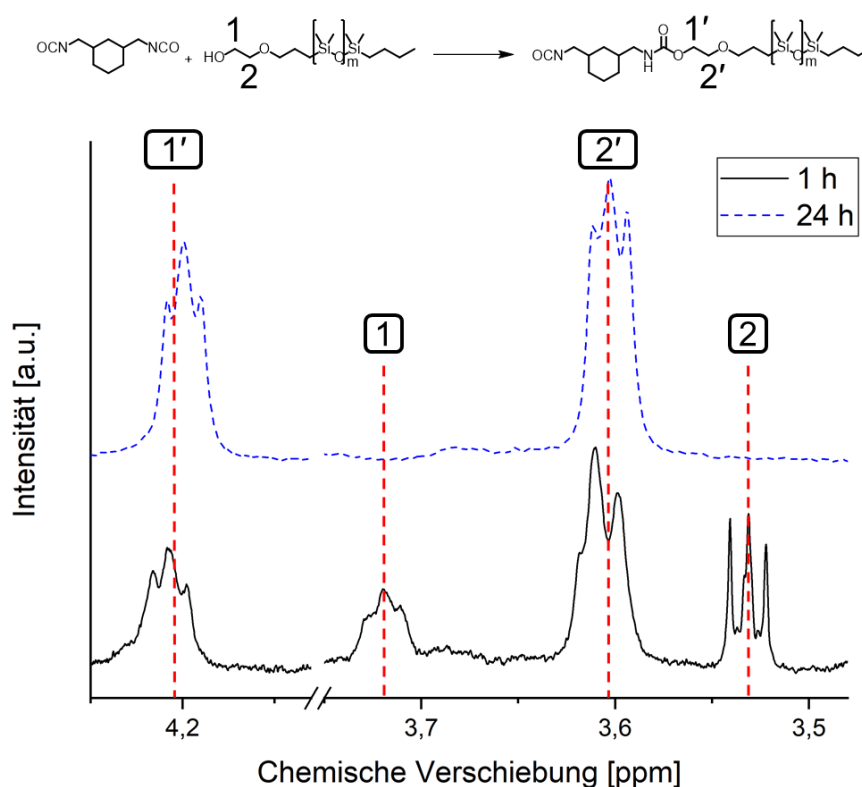


Abbildung A.2: Nachweis der kovalenten Anbindung des monocarbinolterminierten PDMS ($M_w=10.000$ g/mol). Nach 24 Stunden Reaktionszeit verschwinden die Peaks bei $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 3,53 (t, $^3J_{\text{HH}}=4,5$ Hz, 2H, 2'); 3,72 (t, $^3J_{\text{HH}}=4,4$ Hz, 2H, 1') zugunsten der Produktpeaks bei 3,60 (t, $^3J_{\text{HH}}=4,3$ Hz, 2H, 2); 4,20 (t, $^3J_{\text{HH}}=4,5$ Hz, 2H, 1).

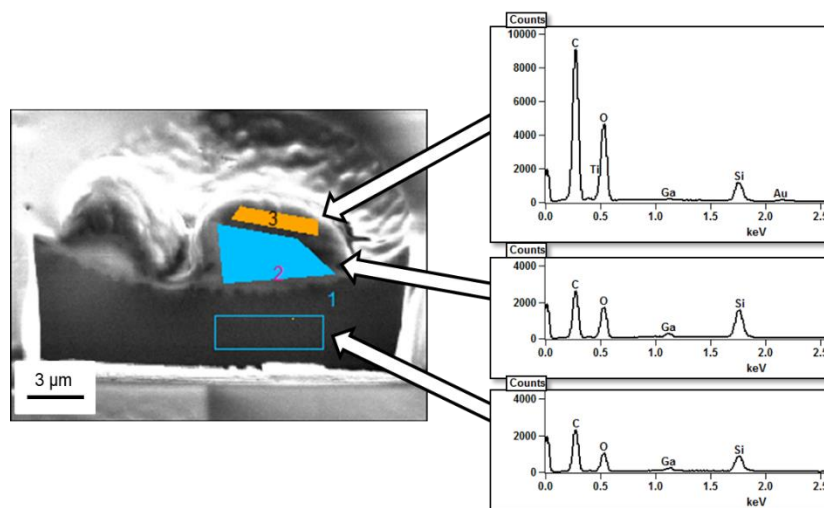


Abbildung A.3: REM-Aufnahme/EDX-Analyse des Domänentyps 2 von L1 nach 2 h Separationszeit.

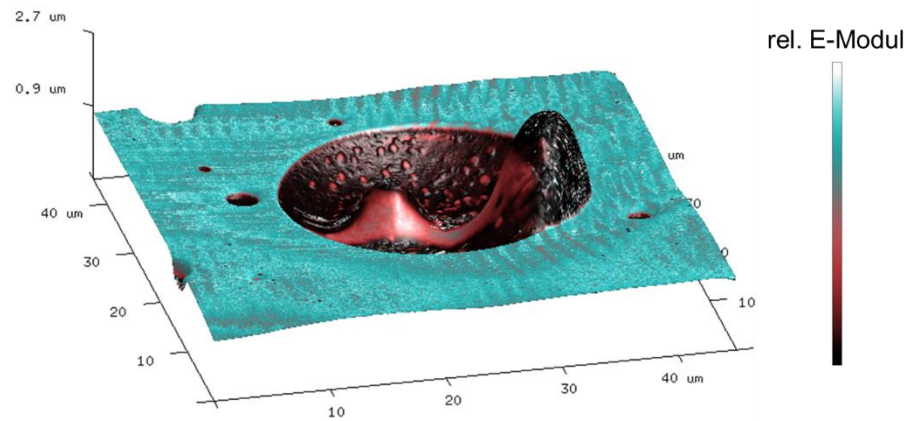


Abbildung A.4: AFM-Untersuchung des Domämentyps 2 von L1 nach 2 h Separationszeit.

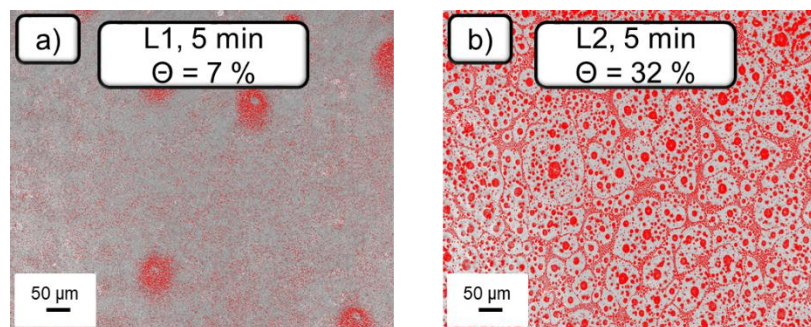


Abbildung A.5: Belegungsgrade von L1 und L2 nach 5 min Separationszeit.

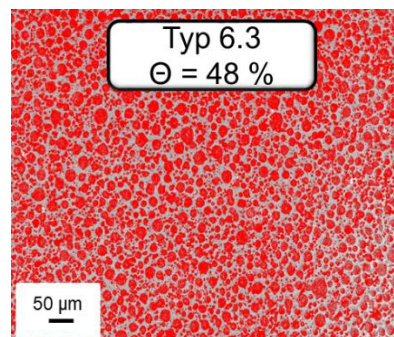


Abbildung A.6: Belegungsgrad des Domämentyps 6.3 von L2 nach 3 h Separationszeit.

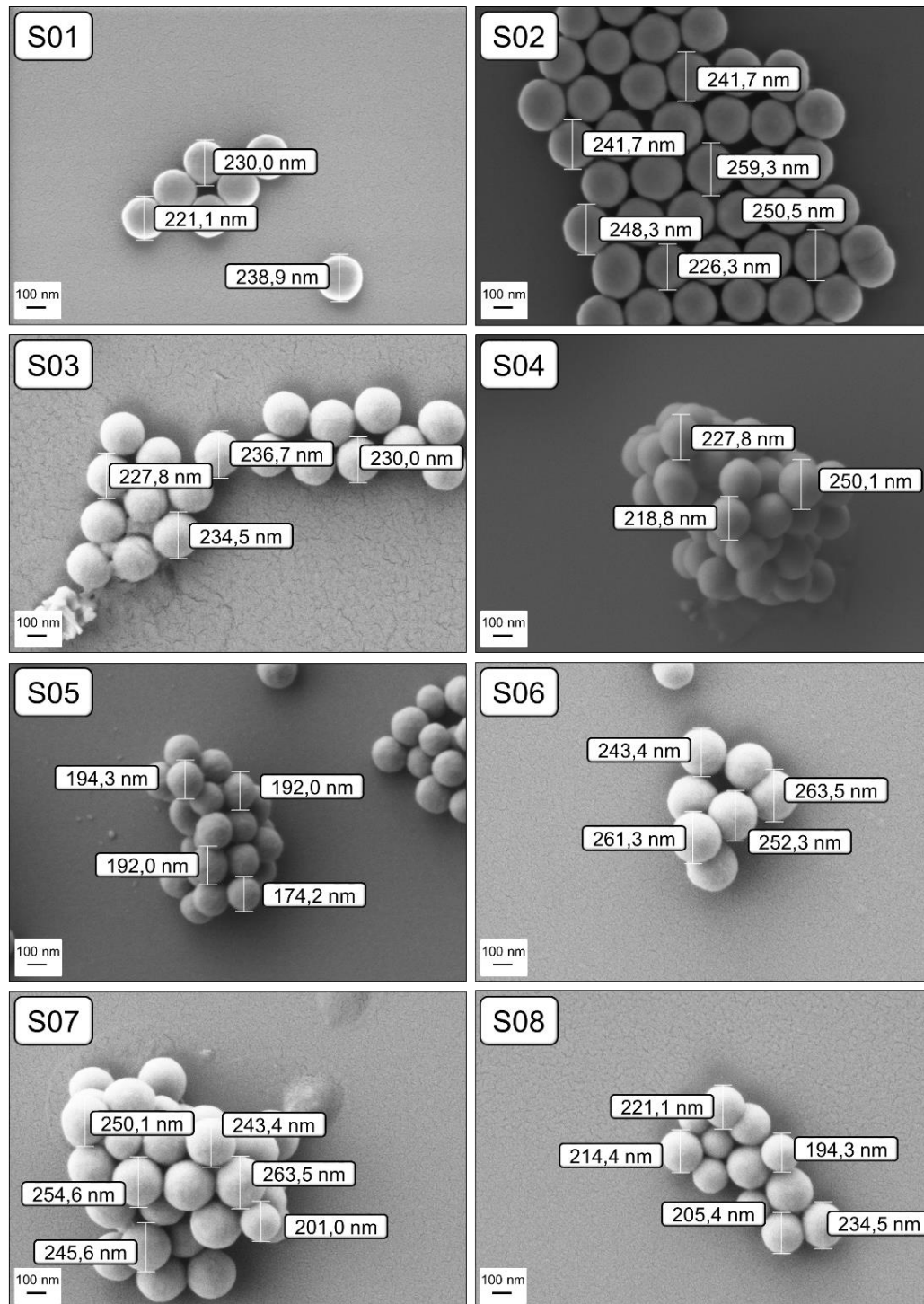


Abbildung A.7: REM-Aufnahmen zur Bestimmung des Partikeldurchmessers.

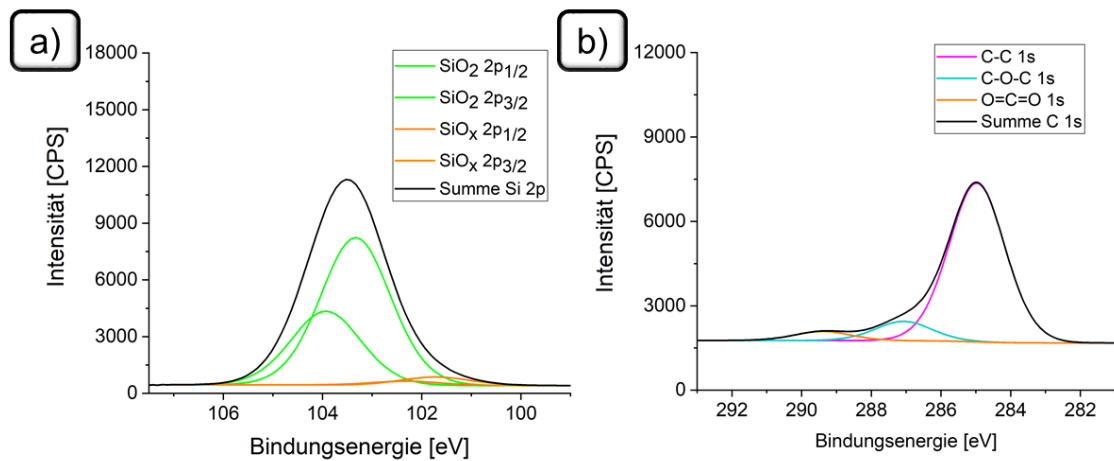


Abbildung A.8: XPS-Spektren von S10 mit a) Si 2p Peak und b) C 1s Peak.

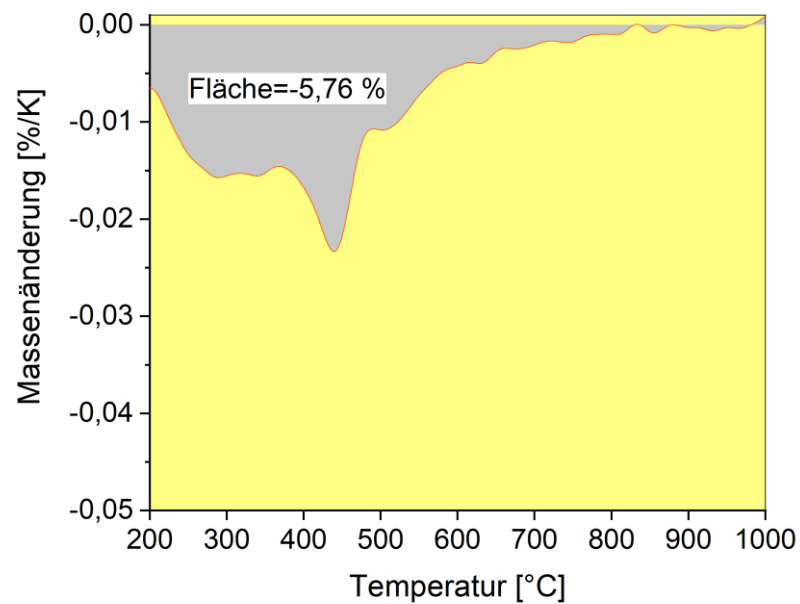


Abbildung A.9: DTG-Kurve von S10.

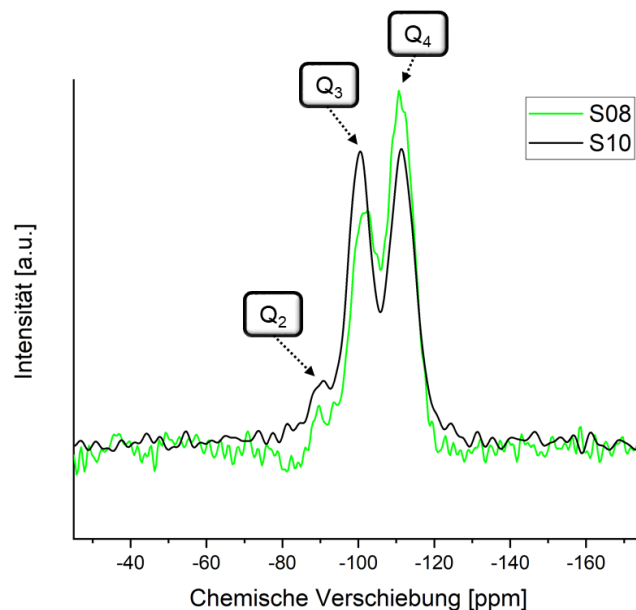


Abbildung A.10: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der Q-Zustände in Abhängigkeit der Stöbersyntheseparameter von Silikapartikeln GEN¹ (S10) und GEN² (S08).

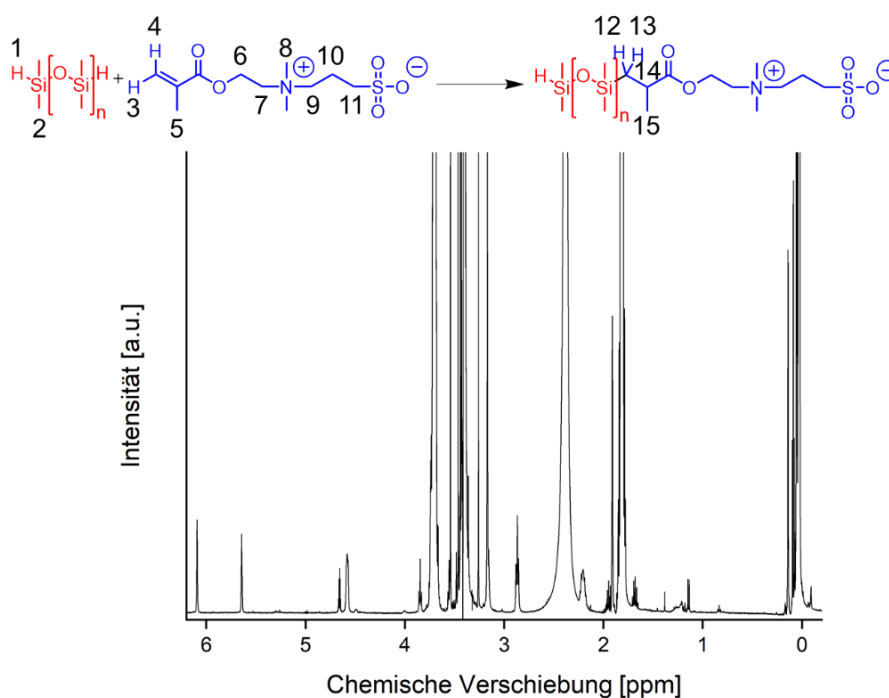


Abbildung A.11: Gesamtübersicht des ^1H -NMR-Spektrums der Betain-PDMS Synthese nach 24 Stunden Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: -0.04-0.16 (m, 841H, 2); 0.83 (pt, $J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, 1H, 13); 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, 3H, 15); 1.91 (s, 40H, 5); 2.16-2.25 (m, 41H, 10); 2.87 (t, $^3J_{\text{HH}}=6.6$ Hz, 30H, 11); 3.17 (s, 78H, 8); 3.43-3.45 (m, 74H, 7+9); 4.58 (t, $^3J_{\text{HH}}=4.4$ Hz, 27H, 6); 4.64-4.67 (m, 6H, 1); 5.64 (s, 13H, 3); 6.09 (s, 14H, 4). Die H-Atome der Positionen 12 und 14 befinden sich in den nicht vollständig identifizierten Multipletts bei 1.17-1.33 ppm und 2.25-2.65 ppm. Lösungsmittel-Peaks: 1.81 ppm CH_2 -THF; 3.40 ppm CH_3 -MeOH; 3.70 ppm CH_2 -THF.

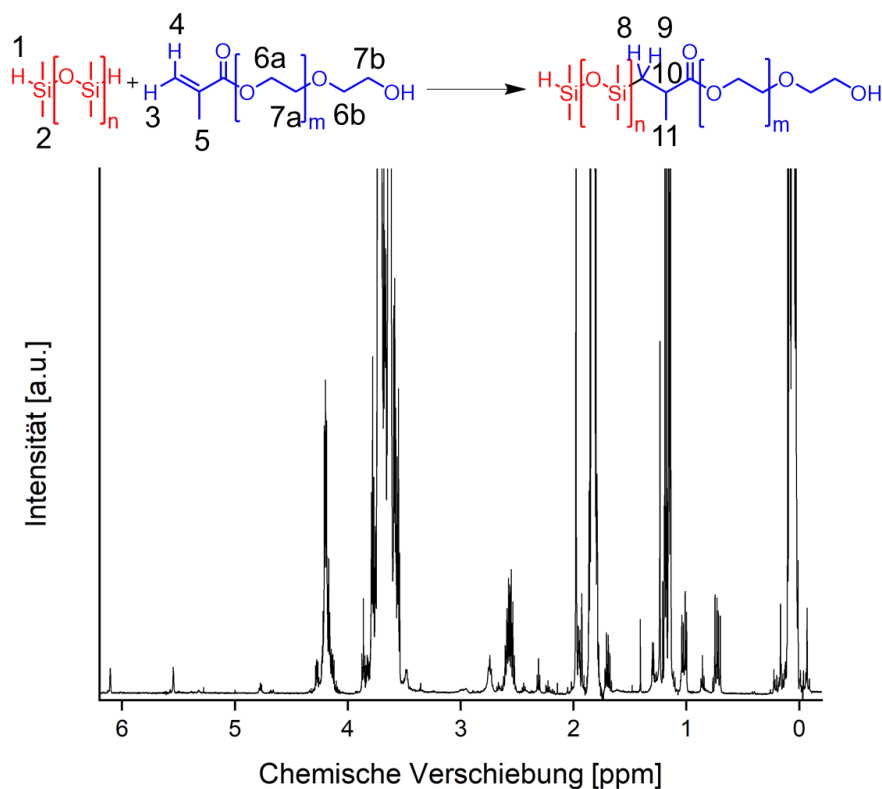


Abbildung A.12: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS-PEGmMA Copolymersynthese nach 24 Stunden Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: -0.11-0.24 (m, 74H, 2); 0.72 (dd, $^3J_{\text{HH}}=15.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}}=8.5$ Hz, 1H, 9); 1.02 (dd, $^3J_{\text{HH}}=14.7$, $^2J_{\text{HH}}=6.2$ Hz, 1H, 8); 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.4$ Hz, 3H, 11); 2.50-2.63 (m, 2H, 10+?); 3.53-3.60 (m, 6H, 6b+7b); 3.60-3.65 (m, 38H, 6a+7a); 4.77 (q, $^3J_{\text{HH}}=5.3$ Hz, 0.07H, 1); 5.53-5.58 (m, 0.12H, 3); 6.08-6.14 (m, 0.12H, 4). Die Peaks bei 1.15 ppm, 1.98 ppm und 4.20 ppm konnten nicht identifiziert werden. Lösungsmittel-Peaks: 1.83 ppm CH_2 -THF; 3.72 ppm CH_2' -THF.

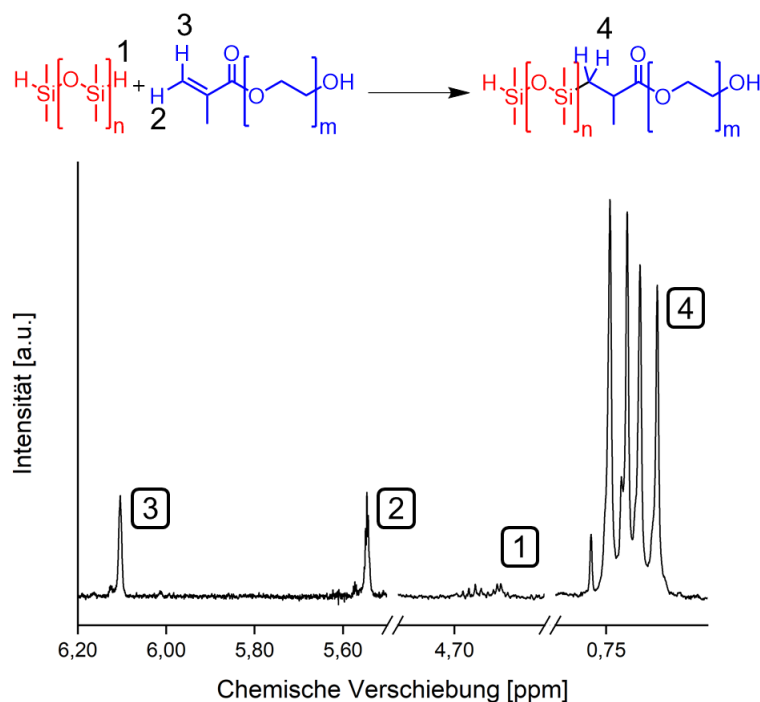


Abbildung A.13: ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS₄₅₀-PEGmMA Copolymersynthese nach 24 Stunden Reaktionszeit. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ(ppm): 0.72 (dd, ³J_{HH}=15.0 Hz, ²J_{HH}=8.5 Hz, 1H, 4); 4.77 (q, ³J_{HH}=5.3 Hz, 0.07H, 1); 5.53-5.58 (m, 0.12H, 3); 6.08-6.14 (d, 0.12H, 2).

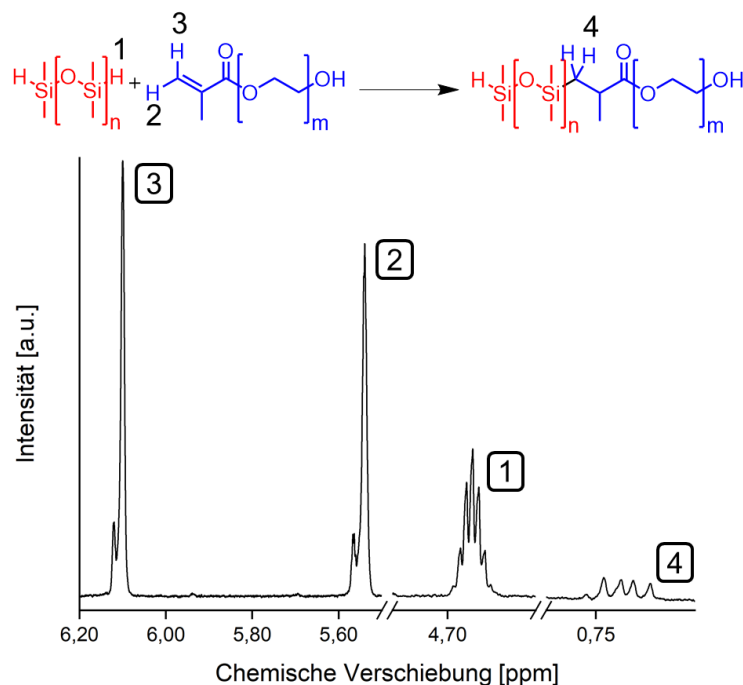


Abbildung A.14: ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS₁₀₅₀-PEGmMA Copolymersynthese nach 96 Stunden Reaktionszeit. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ(ppm): 0.72 (dd, ³J_{HH}=15.4 Hz, ²J_{HH}=8.7 Hz, 1H, 4); 4.65-4.70 (m, 10H, 1); 5.52-5.59 (m, 27H, 3); 6.08-6.13 (m, 27H, 2).

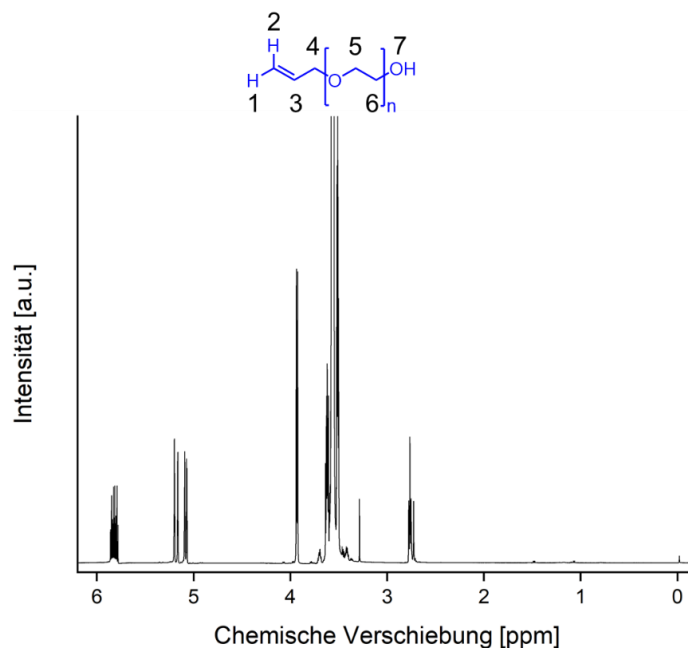


Abbildung A.15: Gesamtspektrum von APEG. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 2.77 (t, $^3J_{\text{HH}}=6.1$ Hz, 1H, 7); 3.39-3.73 (m, 42H, 5+6); 3.93 (d, $^3J_{\text{HH}}=5.6$ Hz, 2H, 4); 5.00-5.14 (m, 1H, 1) 5.14-5.24 (m, 1H, 2); 5.76-5.90 (m, 1H, 3).

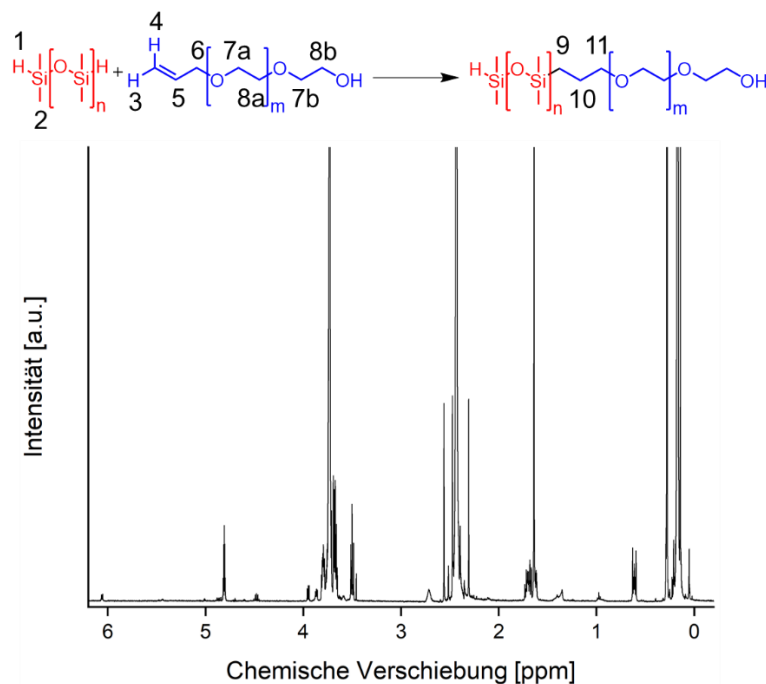


Abbildung A.16: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS_{450} -APEG Copolymersynthese nach drei Stunden Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.01-0.33 (m, 154H, 2); 0.57-0.66 (m, 2H, 9); 3.50 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, 2H, 11); 3.56-3.97 (m, 56H, 7a+7b+8a+8b); 4.75-4.83 (m, 1.24, 1). Die H-Atome der Position 10 befinden sich in dem nicht vollständig identifizierten Multiplett bei 1.58-1.75 ppm. Es wurden keine Signale der H-Atome von Position 3, 4, 5 und 6 detektiert. Dies beweist den vollständigen Umsatz von APEG. Die Peaks bei 1.38 ppm und 2.72 ppm konnten nicht zugeordnet werden. Lösungsmittel-Peaks: 2.44 CH_3 -Toluol; 7.29 CH-Toluol.

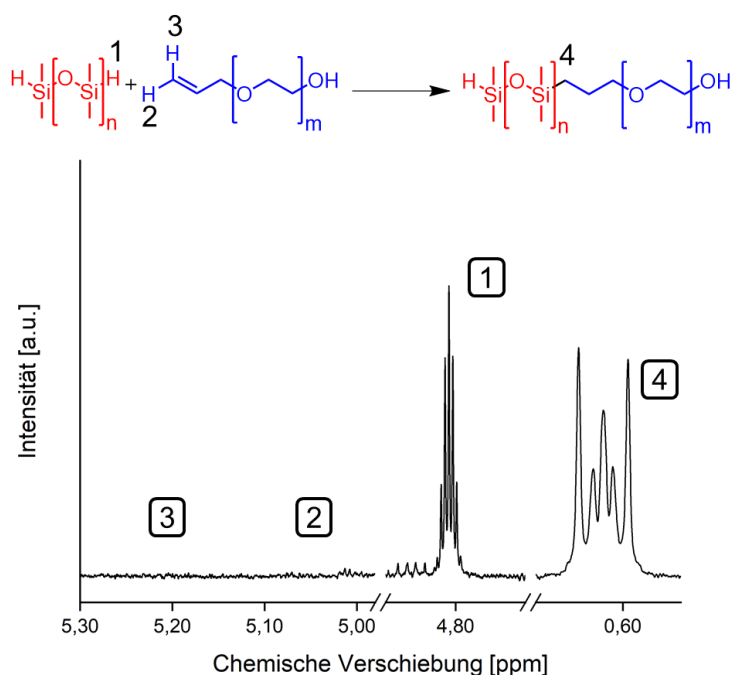


Abbildung A.17: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zur PDMS₁₀₅₀-APEG Copolymersynthese nach einer Stunde Reaktionszeit. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 0.58-0.65 (m, 2H, 4); 4.77-4.84 (m, 1.25, 1).

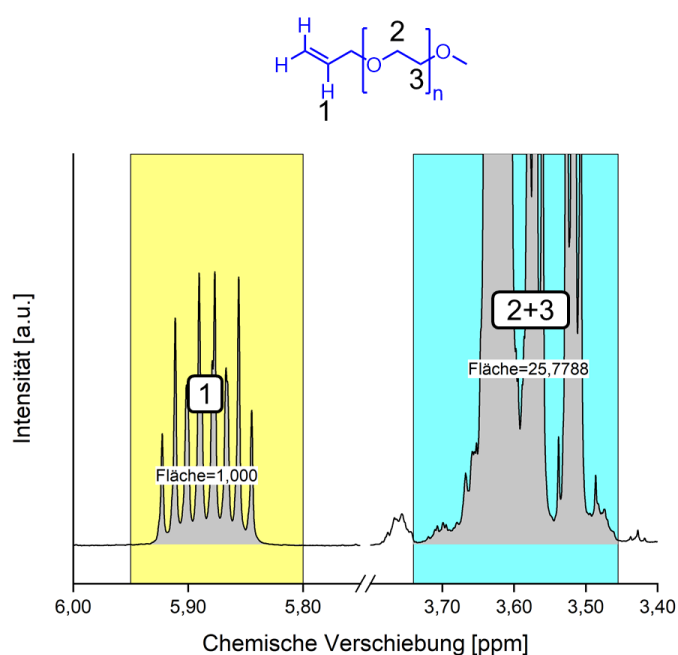


Abbildung A.18: ^1H -NMR-Endgruppenanalyse zur Berechnung der zahlenmittleren Molmasse von AMPEG. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 3.49-3.74 (m, 26H, 2+3); 5.50-5.95 (m, 1H, 1). Die Zahl der Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten beträgt durchschnittlich $n=25,78/4=6,44$. Zusammen mit 72 g/mol der Endgruppen ergibt sich $M_n(\text{AMPEG}_{350})=6,44 \cdot 44 \text{ g/mol} + 72 \text{ g/mol} = 356 \text{ g/mol}$.

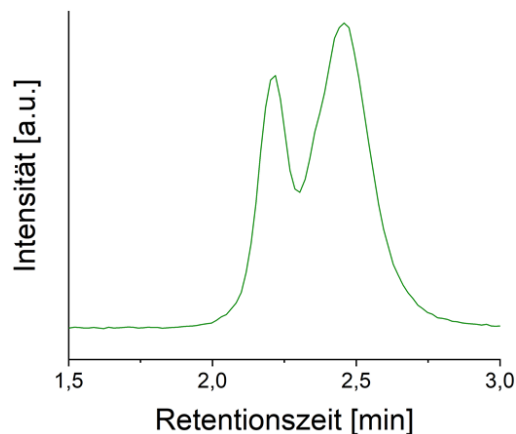


Abbildung A.19: TIC der APC-MS-Messung des Blockcopolymerreaktionsgemisches GEN³-Test.

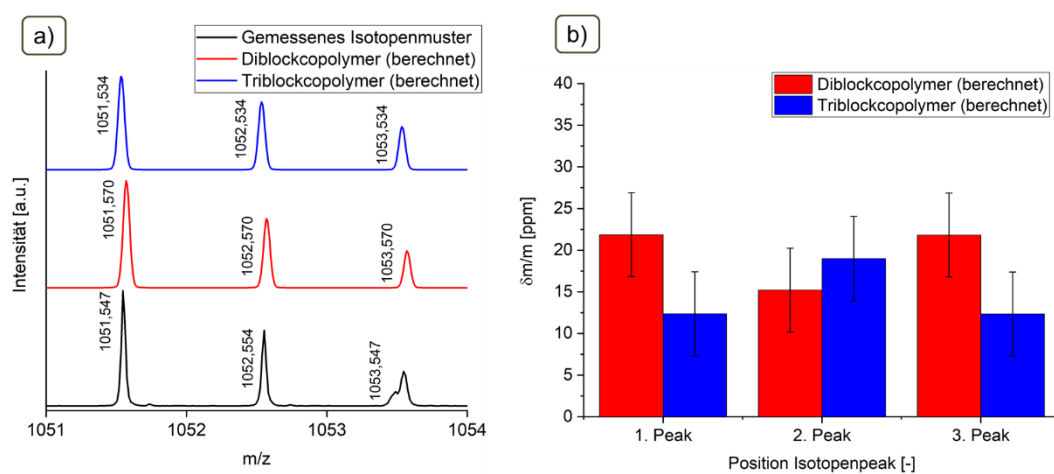


Abbildung A.20: APC-MS-Ergebnisse eines GEN³-Test-analogen Blockcopolymergemisches mit a) Isotopenmuster des zweiten Abschnitts einfach geladener Spezies und b) zugehörige relative Massengenauigkeiten $\delta m/m$. Die berechneten einfach ionisierten Diblockcopolymere entsprechen einer Siloxanwiederholungseinheit von $n=2$ und Diethylenglykolwiederholungseinheit von $m=17$. Für die einfach geladenen Triblockcopolymere ergibt sich $n=4$ und $m=12$.

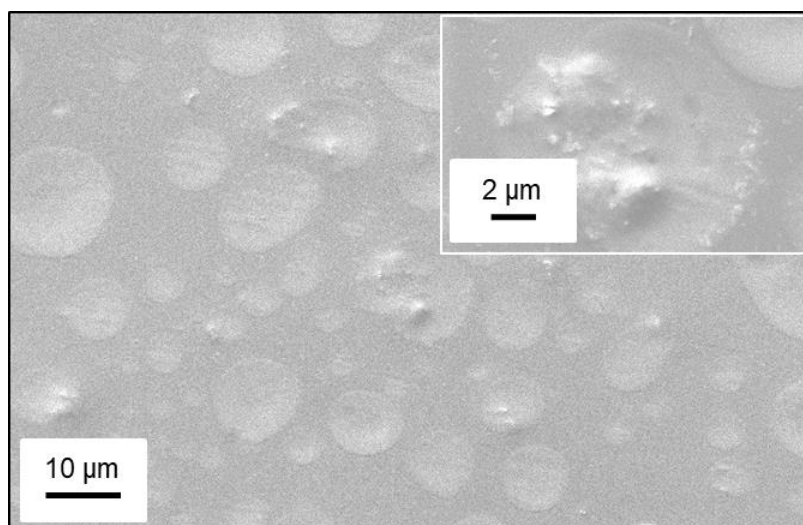


Abbildung A.21: REM-Aufnahme der Beschichtungsfläche von L2-Partikel.

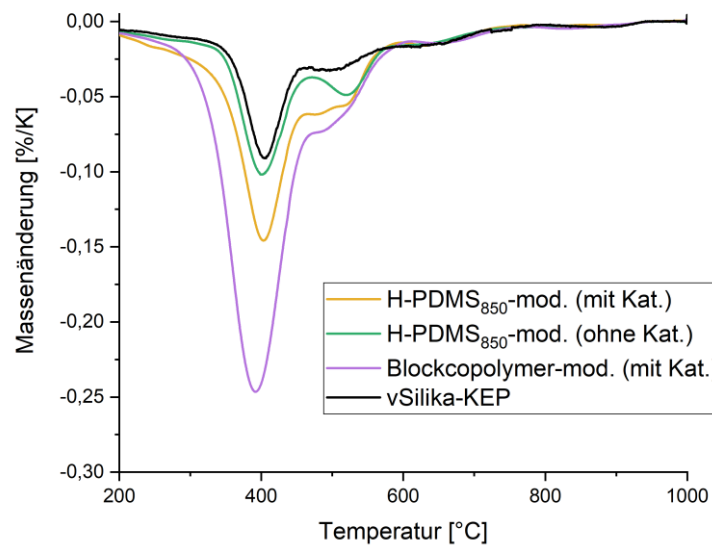


Abbildung A.22: DTG-Kurven der hydrosilylierten vSilika-KEP und Partikelreferenz.

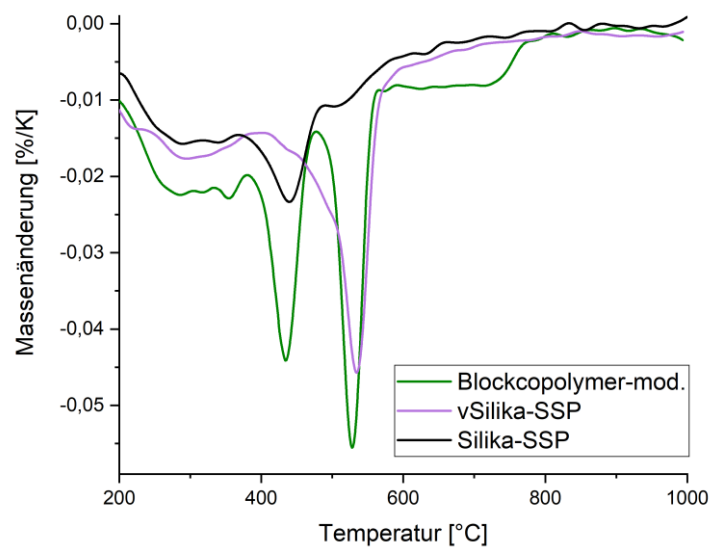


Abbildung A.23: DTG-Kurven der hydrosilylierten vSilika-SSP und Partikelreferenzen.

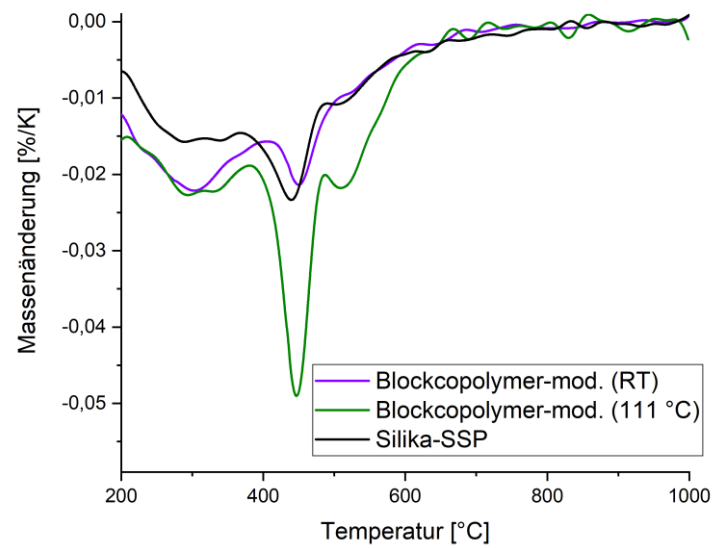


Abbildung A.24: DTG-Kurven der dehydrierten Silika-SSP und Partikelreferenz.

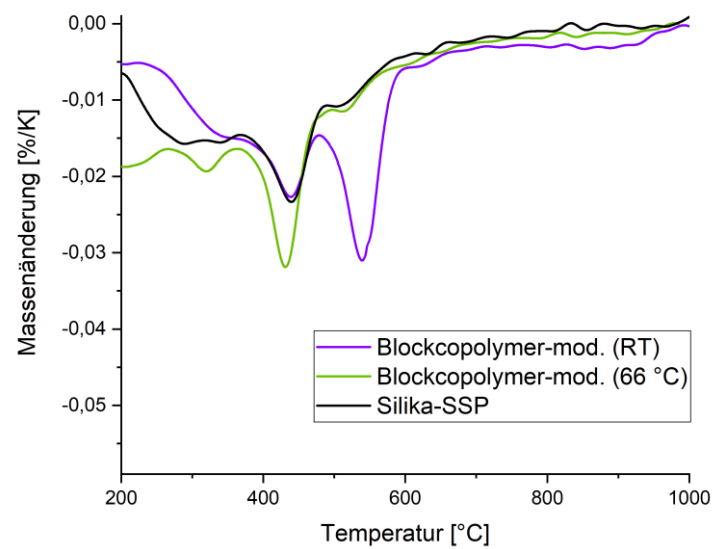


Abbildung A.25: DTG-Kurven der mittels Hydrolyse und Kondensation modifizierten Silika-SSP und Partikelreferenz.

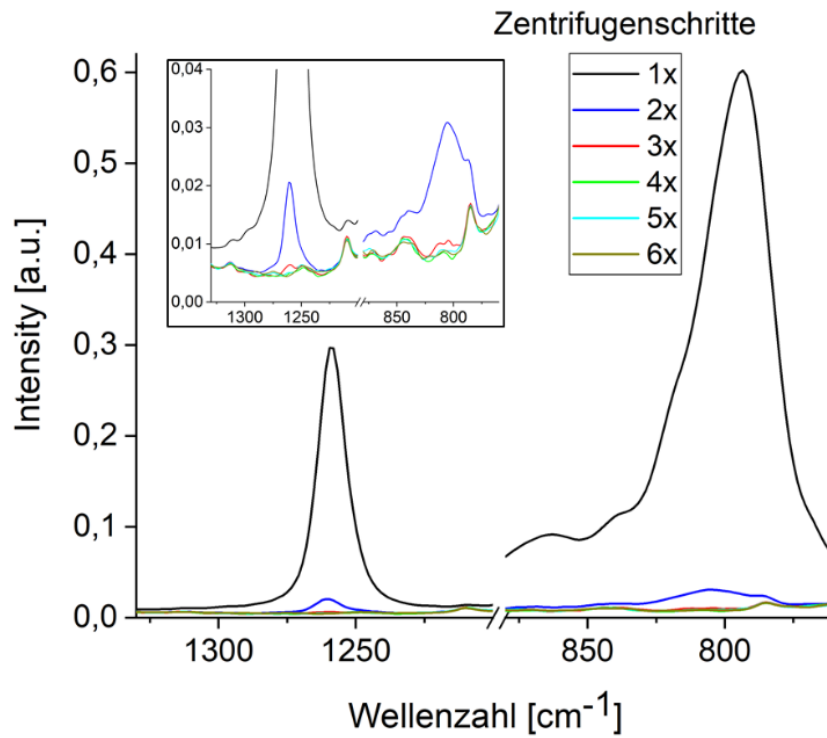


Abbildung A.26: FT-IR-Spektroskopie zur Untersuchung des Waschvorgang III.

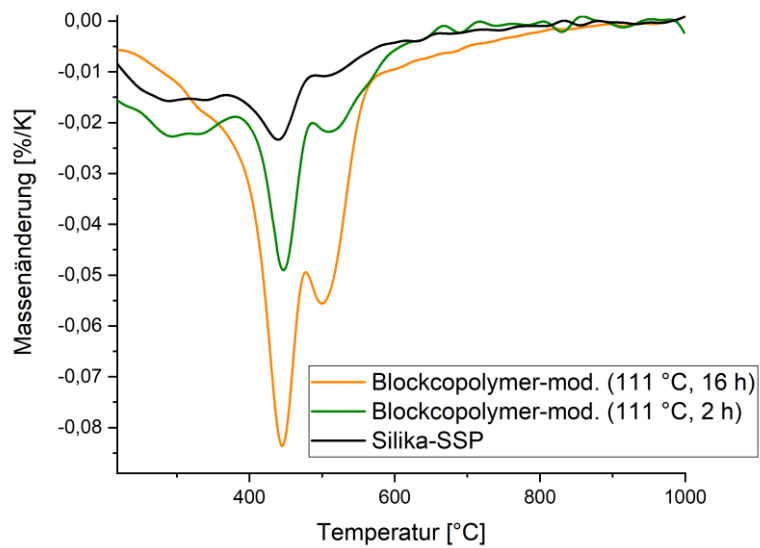


Abbildung A.27: DTG-Kurven der mittels optimierter Dehydrierung modifizierten Silika-SSP und Partikelreferenz.

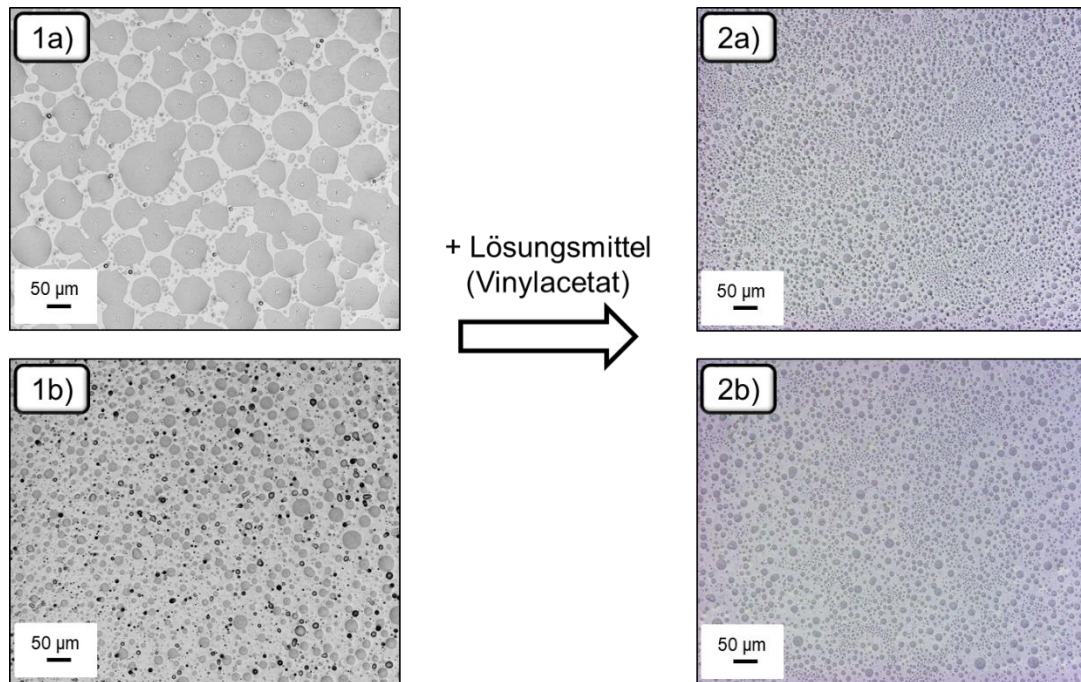


Abbildung A.28: Lasermikroskopische Aufnahmen des Lacksystems L2 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Verbesserung der Reproduzierbarkeit von Domänenstrukturen 2a) und 2b) nach zusätzlicher Vac-Zugabe und 1a) und 1b) ohne zusätzliche VAc-Zugabe.

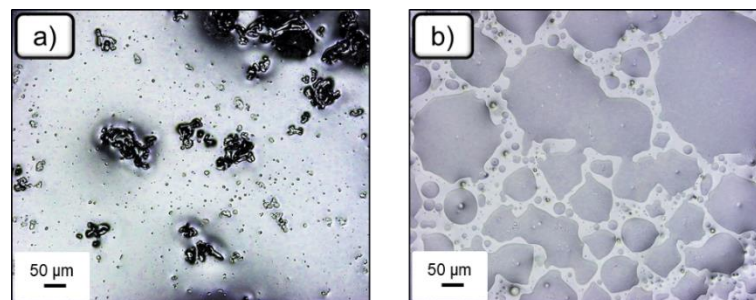


Abbildung A.29: Lasermikroskopische Aufnahmen des Lacksystems L2 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke und a) Temperaturniedrigung während der Lagerung auf 5 °C und b) unter kontinuierlichem Rühren bis zur Applikation.

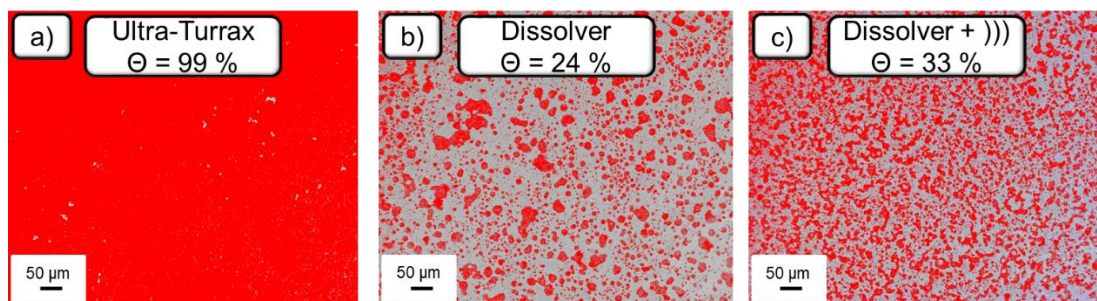


Abbildung A.30: Lasermikroskopische Aufnahmen des Lacksystems L2 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Belegungsgrad Θ in Abhängigkeit der Dispergierung mittels a) Ultra-Turrax (4 min, Stufe 1), b) 1000 U/min Dissolver (5 min) und c) 1.))) (1 h, 2. 1000 U/min Dissolver (5 min)).

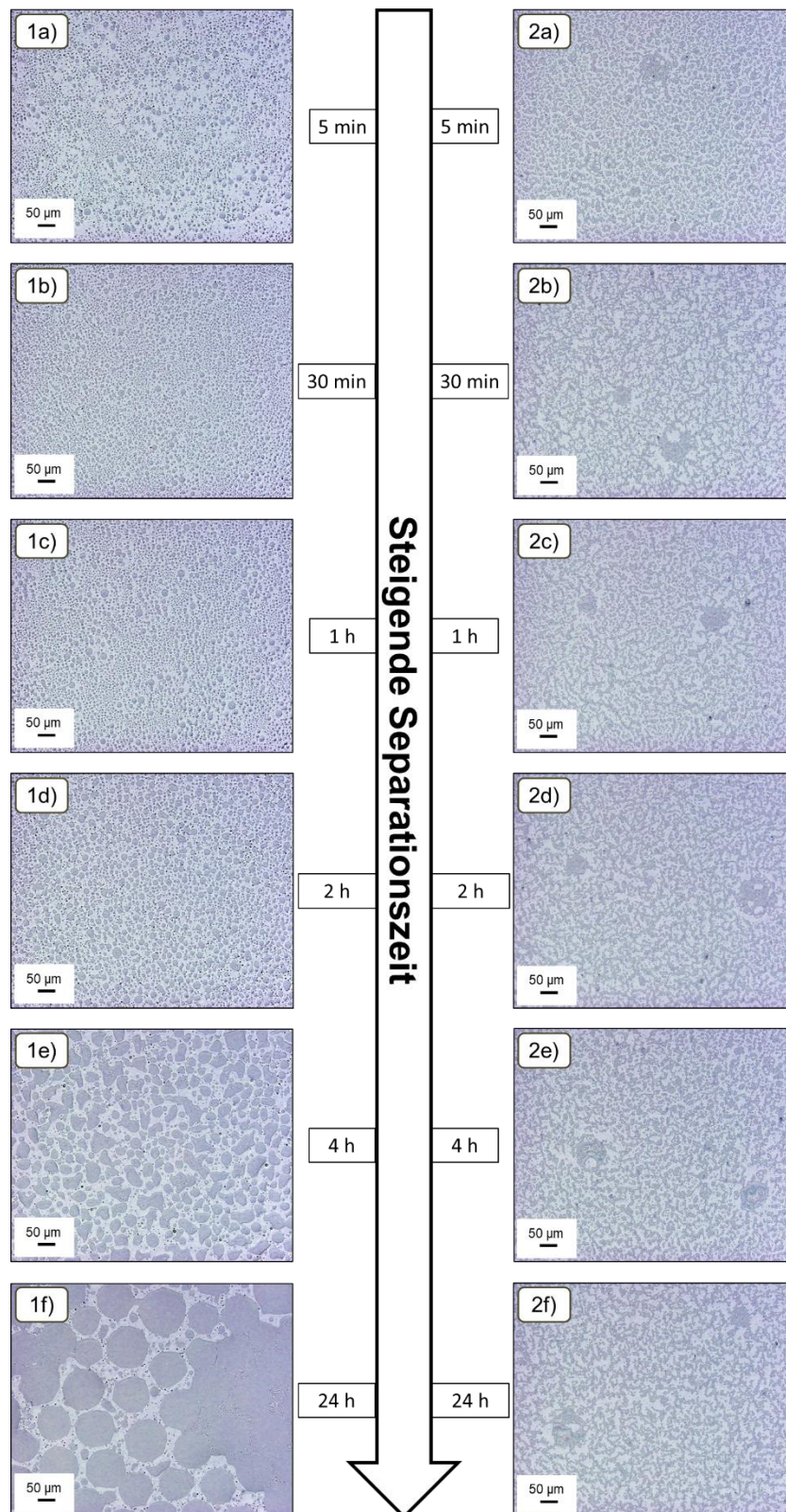


Abbildung A.31: Lasermikroskopische Aufnahmen des zeitaufgelösten Voranschreitens der Phasenseparation von L2.1-Formulierungen 1a)-1f) ohne Partikelzusatz und 2a-2f) mit P11-Additivierung.

Tabelle A.12: Syntheseparameter zur Herstellung von P11.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P11	4,39	1278	356
1. V(PEG) [ml]	1. J(PEG) [-]	1. J(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
1,69	0,00	0,33	75,1
2. V(PEG) [ml]	2. J(PEG) [-]	2. J(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,00	0,00	0,33	75,1
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
226,9 ± 3,6	0,108	1,67	15,5

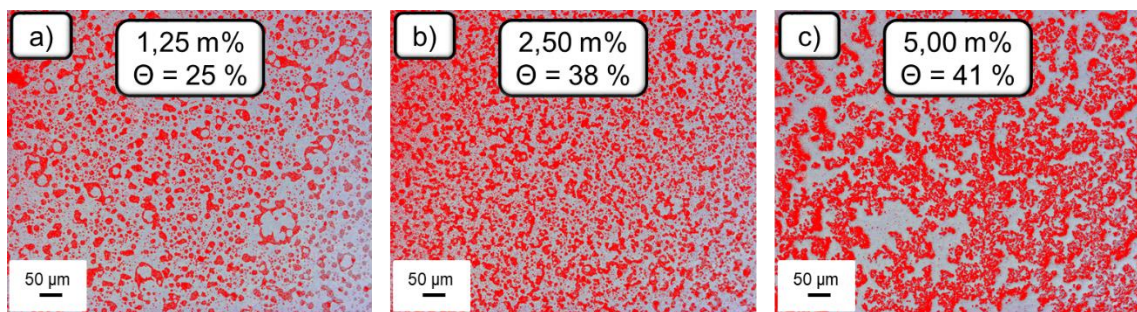
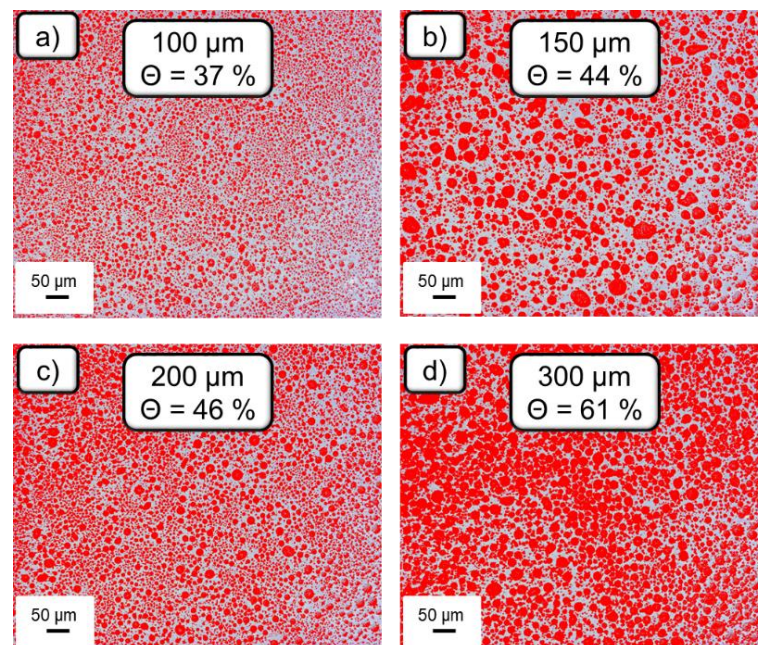
Abbildung A.32: Lasermikroskopische Aufnahmen des P10-additiven Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit mit 100 µm Nassfilmschichtdicke. Belegungsgrad Θ in Abhängigkeit des Partikelfüllgrades mit a) 1,25 m%, b) 2,50 m% und c) 5,00 m%.

Abbildung A.33: Lasermikroskopische Aufnahmen des nichtpartikelhaltigen Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit in Abhängigkeit der Nassfilmschichtdicke.

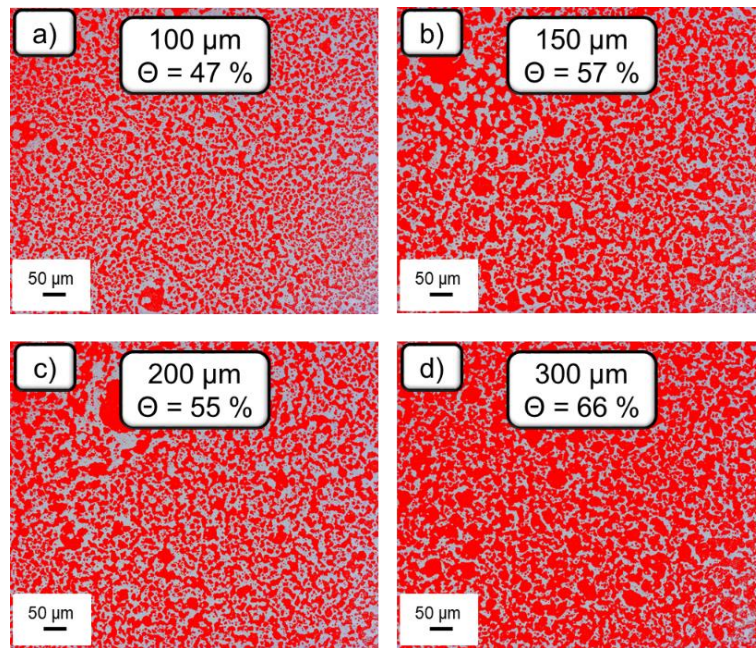


Abbildung A.34: Lasermikroskopische Aufnahmen des P10-additivierten Lacksystems L2.1 nach 1 h Separationszeit in Abhängigkeit der Nassfilmschichtdicke.

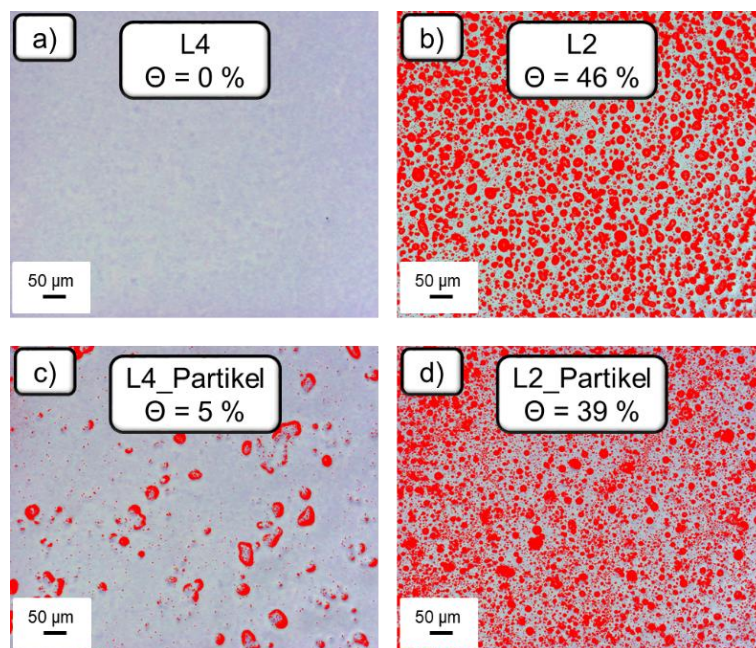


Abbildung A.35: Lasermikroskopische Aufnahmen der in der Auslagerungssaison 2017 exponierten L2.1-Beschichtungen nach 1 h Separationszeit in Abhängigkeit der Nassfilmschichtdicke.

Tabelle A.13: Fouling ratings der Auslagerung 2017. Einteilung der Fouling ratings entsprechend der Farbmarkierung von grün zu weiß.

Fouling rating in Abhängigkeit der Auslagerungszeiten			
Probe	33d [%]	56d [%]	78d [%]
L4	36	73	10
L2	21	67	34
L4_Partikel	27	68	31
L2_Partikel	28	74	43

Fouling rating	100-85	84-70	69-40	39-20	19-0
----------------	--------	-------	-------	-------	------

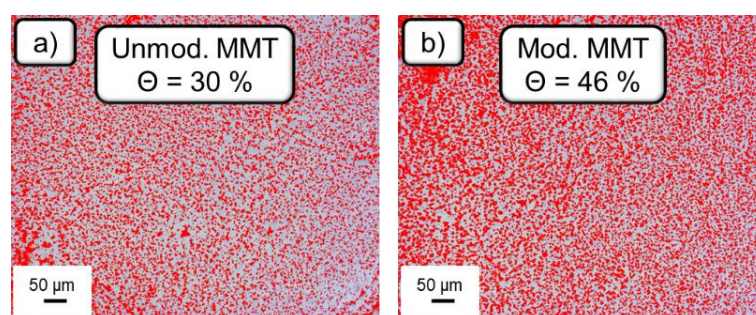


Abbildung A.36: Lasermikroskopische Aufnahmen der L2.1-Beschichtungen mit a) C30B-MMT-Additivierung und b) amphiphil modifiziertem MMT P12.

Tabelle A.14: Syntheseparameter zur Herstellung von P20.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P20	9,64	604	1105
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
17,14	6,05	10,22	62,8
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,00	0,00	0,91	52,2
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
258,3 ± 1,2	0,094	14,18	150,1

Tabelle A.15: Syntheseparameter zur Herstellung von P21.

Probe P21	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
	20,98	1262	1105
1. V(PEG) [ml]	1. J(PEG) [-]	1. J(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
17,14	6,08	10,00	64,4
2. V(PEG) [ml]	2. J(PEG) [-]	2. J(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,00	0,00	1,09	47,8
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
258,3 ± 1,2	0,094	15,51	164,2

Tabelle A.16: Syntheseparameter zur Herstellung von P22.

Probe P22	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
	8,18	647	356
1. V(PEG) [ml]	1. J(PEG) [-]	1. J(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
4,66	0,00	0,84	54,5
2. V(PEG) [ml]	2. J(PEG) [-]	2. J(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,00	0,00	0,84	58,9
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
258,3 ± 1,2	0,094	9,66	122,5

Tabelle A.17: Syntheseparameter zur Herstellung von P23.

Probe P23	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
	20,92	1305	356
1. V(PEG) [ml]	1. J(PEG) [-]	1. J(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
4,66	0,00	1,34	42,7
2. V(PEG) [ml]	2. J(PEG) [-]	2. J(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,80	0,00	0,92	52,0
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
258,3 ± 1,2	0,094	15,02	159,0

Tabelle A.18: Syntheseparameter zur Herstellung von P24.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P24	43,76	4219	1105
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
0,00	0,00	0,00	100,0
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
10,78	0,36	1,89	46,9
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
244,9 ± 3,2	0,100	9,75	97,9

Tabelle A.19: Syntheseparameter zur Herstellung von P25.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P25	43,76	4872	356
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
0,00	0,00	0,00	100,0
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
2,93	0,00	1,07	48,4
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
244,9 ± 3,2	0,100	8,72	87,5

Tabelle A.20: Syntheseparameter zur Herstellung von P30.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P30	12,73	1334	356
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
1,74	0,00	2,55	28,2
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
1,34	0,00	1,03	49,2
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
251,5 ± 1,2	0,097	9,16	94,4

Tabelle A.21: Syntheseparameter zur Herstellung von P31.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P31	14,97	1219	356
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
4,36	0,47	1,54	58,0
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,20	0,00	0,77	56,6
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
222,5 ± 1,3	0,110	10,40	94,8

Tabelle A.22: Syntheseparameter zur Herstellung von P32.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P32	14,97	1097	356
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
3,88	0,00	1,35	42,5
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
2,60	0,00	0,38	72,4
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
222,5 ± 1,3	0,110	7,35	67,0

Tabelle A.23: Syntheseparameter zur Herstellung von P40.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P40	14,96	1239	356
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
3,88	0,00	1,02	49,5
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
1,80	0,16	0,62	71,7
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
218,9 ± 1,6	0,111	6,67	59,8

Tabelle A.24: Syntheseparameter zur Herstellung von P41.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P41	14,96	1228	356
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
3,88	0,03	0,97	52,4
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
1,50	0,00	0,48	67,4
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
218,9 ± 1,6	0,111	7,75	69,6

Tabelle A.25: Syntheseparameter zur Herstellung von P50.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P50	14,96	1288	356
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
3,88	0,00	0,91	52,3
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
1,50	0,18	0,68	70,6
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
218,9 ± 1,6	0,111	6,66	59,8

Tabelle A.26: Syntheseparameter zur Herstellung von P60.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P60	3,48	1485	356
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
1,06	0,00	0,50	66,7
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,10	0,00	0,33	75,4
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
233,3 ± 2,0	0,105	1,13	10,8

Tabelle A.27: Syntheseparameter zur Herstellung von P61.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P61	8,71	1280	356
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
3,04	0,00	0,42	70,2
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,10	0,00	0,42	70,4
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
233,3 ± 2,0	0,105	3,93	37,6

Tabelle A.28: Syntheseparameter zur Herstellung von P62.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P62	17,42	1233	356
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
6,38	0,00	0,43	69,9
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,24	0,03	0,44	71,5
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
233,3 ± 2,0	0,105	7,86	75,1

Tabelle A.29: Syntheseparameter zur Herstellung von P63.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P63	26,13	1201	356
1. V(PEG) [ml]	1. f(PEG) [-]	1. f(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
9,62	0,00	0,49	67,3
2. V(PEG) [ml]	2. f(PEG) [-]	2. f(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,74	0,01	0,39	72,6
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(Diblock, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
233,3 ± 2,0	0,105	11,61	111,0

Tabelle A.30: Syntheseparameter zur Herstellung von P70.

Probe	V(PDMS) [ml]	M(PDMS) [g/mol]	M(PEG) [g/mol]
P70	15,77	1194	-
1. V(PEG) [ml]	1. J(PEG) [-]	1. J(PDMS) [-]	1. X(Si-H) [%]
0,00	-	-	0,0
2. V(PEG) [ml]	2. J(PEG) [-]	2. J(PDMS) [-]	2. X(Si-H) [%]
0,00	-	-	0,0
Partikeldurchmesser [nm]	n(Partikel, Si-OH) [mmol]	n(PDMS, Si-H) [mmol]	Überschuss Si-H zu Si-OH [-]
232,6 ± 2,4	0,105	25,75	245,4

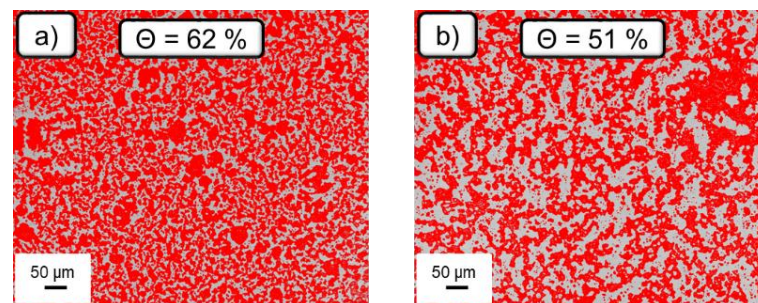


Abbildung A.37: Lasermikroskopische Aufnahmen von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P32 und b) P40 zur Veranschaulichung der Reproduzierbarkeit.

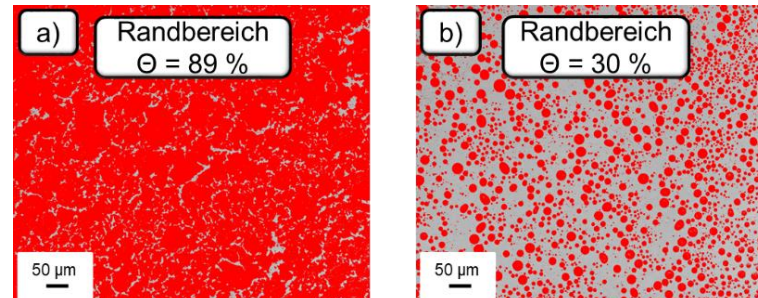


Abbildung A.38: Lasermikroskopische Aufnahmen des Randbereiches von L2.1-Beschichtungen auf Basis von a) P10 und b) ohne Partikel.

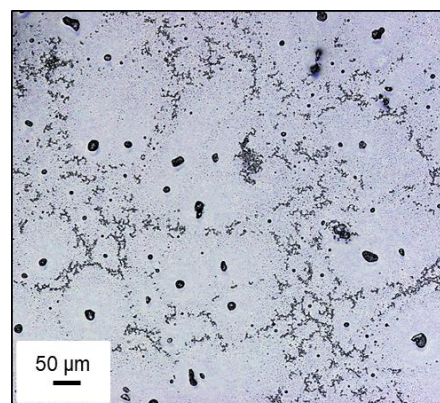


Abbildung A.39: Lasermikroskopische Aufnahme einer P10-additvierten 2K-Epoxy-Amin-Beschichtung.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Haras, *Mater. Tech.* **2005**, 93, 27-41.
- [2] C. McMillan, *Fathom FOCUS - Hull Coatings for Vessel Performance*, **2013**, Fathom.
- [3] Biocide Information Limited, *Report Biocides in Antifouling Paint*, **2017**.
- [4] J. Chapman, *The Development of Novel Antifouling Materials-A Multi Disciplinary Approach*, **2011**, Dublin City University, Dublin.
- [5] B. Watermann, L. Weaver, K. Hass, *Machbarkeitsstudie für neue Umweltzeichen nach Machbarkeitsstudie für neue Umweltzeichen nach DIN EN ISO 14024 zu ausgewählten Produktgruppen, Forschungsbericht*, **2004**, Berlin.
- [6] S. Ruthmann, *Untersuchung der Phasenseparation von UV vernetzbaren Polydimethylsiloxan/Polyurethan Diblockcopolymer Blends*, **2016**, Universität Paderborn, Paderborn.
- [7] S. Sommer, A. Ekin, D. C. Webster, S. J. Stafslie, J. Daniels, L. J. VanderWal, S. E. M. Thompson, M. E. Callow, J. A. Callow, *Biofouling* **2010**, 26, 961.
- [8] D. Dogan, *Maskieren einer 2K Lackmatrix mit intrinsischen Pseudo-Flüssigkeiten*, Universität Paderborn, Paderborn, **2022**.
- [9] M. Lejars, A. Margailan, C. Bressy, *Chemical reviews* **2012**, 112, 4347.
- [10] Terlizzi, A. and Faimali, M., *Fouling on artificial substrata*, *Biofouling*, **2010**, Wiley-Blackwell, Oxford, S. 170–184.
- [11] P.-Y. Qian, S. C. K. Lau, H.-U. Dahms, *Marine biotechnology (New York, N.Y.)* **2007**, 9, 399.
- [12] A. V. Bers, *Antifouling Protection at Different Scales*, **2006**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
- [13] D. K. Jain, *Water Research* **1995**, 29, 1869.
- [14] I. Sutherland, *Microbiology (Reading, England)* **2001**, 147, 3.
- [15] S. Gollasch, *Biofouling* **2002**, 18, 105.
- [16] A. M. Berendsen, *Marine Painting Manual*, **1989**, Springer, Dordrecht, S. 137.
- [17] R. Kätsch, J. Ranke, M. Bergenthal, *Vorstudie zum Bewuchsschutz für Seeschiffe*, **1999**, Bremen.
- [18] I. Omae, *Chemical reviews* **2003**, 103, 3431.
- [19] M. Feibicke, S. Setzer, T. Schwanemann, *Sind kupferhaltige Antifouling-Anstriche ein Problem für unsere -Gewässer?*, **2018**.
- [20] LimnoMar, *Antifouling-Produktliste*, **2013**, Hamburg, S. 148.
- [21] Daehne B., *Bewuchs-Atlas, Antifouling-Handbuch*, **2011**, Hamburg, S. 185.
- [22] Daehne B., *Bewuchs-Atlas, Antifouling-Handbuch*, **2012**, Hamburg, S. 190.
- [23] R. E. Baier, *Journal of materials science. Materials in medicine* **2006**, 17, 1057.
- [24] R. E. Baier, *Bulletin of the New York Academy of Medicine* **1972**, 48, 257.
- [25] S. C. Dexter, J. D. Sullivan, J. Williams, S. W. Watson, *Applied microbiology* **1975**, 30, 298.
- [26] S. C. Dexter, *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, 70, 346.

- [27] R. E. Baier, *In Proceedings of the third International Congress on Marine Corrosion and Fouling*, Northwestern University Press, **1973**, Evanston, IL, S. 633.
- [28] D. C. Webster, B. J. Chisholm, *Biofouling*, **2010**, Wiley-Blackwell, Oxford, U.K., S. 366.
- [29] T. Berque, *Coating for undersea protection*, FR2157074, **1973**.
- [30] J. R. Griffith, J. D. Bultman, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1978**, 17, 8.
- [31] R. F. Brady, I. L. Singer, *Biofouling* **2000**, 15, 73.
- [32] S. Gilles, *Nanoimprint-Lithographie als Methode zur chemischen Oberflächenstrukturierung für Anwendungen in der Bioelektronik*, Bd. 19, **2011**, Aachen, S. 58.
- [33] Hempel, *Hempel's Silic One, Hempel Silic One System Brochure*, **2016**.
- [34] R. F. Brady, *Progress in Organic Coatings* **1999**, 35, 31.
- [35] T. Ekblad, G. Bergström, T. Ederth, *Poly(ethylene glycol)-containing hydrogel surfaces for antifouling applications in marine and freshwater environments*, *Biomacromolecules*, 9, **2008**, S. 2775–2783.
- [36] C. M. Magin, J. A. Finlay, G. Clay, M. E. Callow, J. A. Callow, A. B. Brennan, *Biomacromolecules* **2011**, 12, 915.
- [37] P. Thorlaksen, D. M. Yebra, P. Catala, *Hydrogel-based third generation fouling release coatings*, *Gallois Mag.*, 5, **2010**, S. 218.
- [38] E. Branscomb, D. Rittschof, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **1984**, 79, 149.
- [39] M. L. Miloud R., *Application of mechanical waves induced by piezofilms to marine fouling protection of oceanographic sensors*, *Smart. Mater. Struct.*, 4, **1995**, S. 195–201.
- [40] D. M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen, *Progress in Organic Coatings* **2004**, 50, 75.
- [41] P. Freiesleben Hansen, O. M. Jensen, *The Science of Construction Materials*, **2009**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 5.3.
- [42] R. Gupta, R. Mauri, R. Shinnar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2418.
- [43] W. Richtering, *Smart colloidal materials*, 133, **2006**, Springer, Berlin, Heidelberg, S. 84–85.
- [44] Y. Tsori, U. Steiner, *Polymers, liquids and colloids in electric fields Series in soft condensed matter*, 2, **2009**, World Scientific, New Jersey, S. 171.
- [45] A. Karim, T. M. Slawacki, S. K. Kumar, J. F. Douglas, S. K. Satija, C. C. Han, T. P. Russell, Y. Liu, R. Overney, J. Sokolov et al., *Macromolecules* **1998**, 31, 857.
- [46] P. C. Painter, M. M. Coleman, *Essentials of polymer science and engineering*, **2009**, DEStech Publications, Lancaster, Pa., S. 336–338.
- [47] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer physics*, **2010**, Oxford Univ. Press, Oxford, S. 137.
- [48] K. Freed, N. Clarke, *Phase behavior of polymer blends Advances in polymer science*, 183, **2005**, Springer, Berlin Heidelberg, S. 15.

- [49] I. M. Kalogeras, *Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends*, *Encyclopedia of Polymer Blends*, **2016**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, S. 68.
- [50] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, 19, 35.
- [51] J.-L. Barrat, J.-P. Hansen, *Basic concepts for simple and complex liquids*, **2003**, Cambridge University Press, Cambridge, S. 52.
- [52] P. C. Hohenberg, B. I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **1977**, 49, 435.
- [53] J. D. Gunton, M. S. Miguel, P. H. Sahn, *Phase*, **1983**, Academic Press, London.
- [54] Guenoun, Gastaud, Perrot, Beysens, *Phys. Rev. A* **1987**, 36, 4876.
- [55] Y. C. Chou, W. I. Goldburg, *Phys. Rev. A* **1979**, 20, 2105.
- [56] N.-C. Wong, C. M. Knobler, *Phys. Rev. A* **1981**, 24, 3205.
- [57] L. P. McMASTER in *Advances in Chemistry* (Hrsg.: N. A. J. Platzer), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, D. C., **1975**, S. 43–65.
- [58] B. Crist, *Macromolecules* **1996**, 29, 7276.
- [59] E. D. Siggia, *Phys. Rev. A* **1979**, 20, 595.
- [60] J. Luger, R. Lay, W. Gronski, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, 101, 7181.
- [61] H. Kroger, I. Donner, G. Skiello, *Arzneimittel-Forschung* **1975**, 25, 1426.
- [62] J. Colombani, J. Bert, *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* **2004**, 29.
- [63] H. N. Stein, *The preparation of dispersions in liquids*, 58, **1996**, Dekker, New York, S. 33–34.
- [64] L. Ratke, W. K. Thieringer, *Acta Metallurgica* **1985**, 33, 1793.
- [65] W. K. Thieringer, L. Ratke, *Acta Metallurgica* **1987**, 35, 1237.
- [66] G. Wan, P. R. Sahm, *Acta Metallurgica et Materialia* **1990**, 38, 967.
- [67] G. Wan, P. R. Sahm, *Acta Metallurgica et Materialia* **1990**, 38, 2367.
- [68] G. J. Lauth, J. Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, **2016**, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, S. 404.
- [69] B. Memminger, *Aufbereitung von Spülwässern bei der hydraulischen In-situ Sanierung*, 187, **2007**, Oldenbourg Industrieverl., München, S. 22.
- [70] P. Calandra, V. Turco Liveri, A. M. Ruggirello, M. Licciardi, D. Lombardo, A. Mandanici, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 3198.
- [71] C. Fong, T. Le, C. J. Drummond, *Chemical Society reviews* **2012**, 1297.
- [72] D. Lombardo, M. A. Kiselev, S. Magazù, P. Calandra, *Advances in Condensed Matter Physics* **2015**, 2015, 1.
- [73] R. Zana, *Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases*, **2005**, London, UK.
- [74] S. Nakai, E. Li-Chan, *Hydrophobic interactions in food systems*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2018**.
- [75] F. A. Greco, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 3132.
- [76] C. Allen, D. Maysinger, A. Eisenberg, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **1999**, 16, 3.

- [77] M.-C. Jones, J.-C. Leroux, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **1999**, 48, 101.
- [78] G. S. Kwon, *Crit Rev Ther Drug Carrier Syst* **1998**, 15, 32.
- [79] G. S. Kwon, K. Kataoka, *Advanced Drug Delivery Reviews* **1995**, 16, 295.
- [80] A. Lavasanifar, J. Samuel, G. S. Kwon, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2002**, 54, 169.
- [81] D. Shah, *Micelles*, **2017**, Routledge, Boca Raton, S. 172.
- [82] A. M. Grumezescu, *Engineering of nanobiomaterials*, **2016**, William Andrew is an imprint of Elsevier, Waltham, MA, S. 241.
- [83] W. C. Griffin, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1949**, S. 311–326.
- [84] J. Sjöblom, *Encyclopedic handbook of emulsion technology*, **2001**, Dekker, New York, S. 47.
- [85] M. M. Villiers, P. Aramwit, G. S. Kwon, *Nanotechnology in Drug Delivery Biotechnology*, X, **2009**, Springer New York, New York, NY, S. 461–464.
- [86] B. P. Binks, *Modern Aspects of Emulsion Science*, **2007**, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [87] T. F. Tadros, *Applied Surfactants*, **2005**, Wiley.
- [88] Tadros, Th.F. and Vincent, B., *Encyclopedia of Emulsion Technology*, **1983**, New York.
- [89] B. P. Binks, T. S. Horozov, *Colloidal particles at liquid interfaces*, **2006**, Cambridge University Press, Cambridge.
- [90] A. Kabalnov, J. Weers, R. Arlauskas, T. Tarara, *Langmuir* **1995**, 11, 2966.
- [91] D. J. McClements, *Food emulsions*, **2016**, CRC Press, Boca Raton, S. 289–294.
- [92] L. L. Schramm, *Emulsions, foams, and suspensions*, **2010**, Wiley-VCH, Weinheim, Great Britain, S. 89.
- [93] G. Broze, U. Zoller, *Handbook of detergents Surfactant science series*, 82, **1999**, Dekker, New York, S. 66–69.
- [94] I. Zimmermann, *Pharmazeutische Technologie*, **1998**, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, S. 526.
- [95] M. Pérez, N. Zambrano, M. Ramirez, E. Tyrode, J.-L. Salager, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2002**, 23, 55.
- [96] P. Fernandez, V. André, J. Rieger, A. Kühnle, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, 251, 53.
- [97] R. Najjar, *Microemulsions*, **2012**, InTech, Rijeka, Croatia, S. 87–89.
- [98] J. Sjöblom, *Emulsions and Emulsion Stability*, **2005**, CRC Press, Hoboken, S. 190–191.
- [99] K. S. Birdi, *Handbook of surface and colloid chemistry*, **2009**, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, S. 285.
- [100] E. Ruckenstein, *Langmuir* **1996**, 12, 6351.
- [101] S. Abbott, *Surfactant Science: Principles and Practice*, **2018**, Ipswich, UK.
- [102] K. Köhler, H. P. Schuchmann, *Emulgiertechnik*, **2012**, Behr, Hamburg, S. 363–364.

- [103] S. Akbari, *Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review 1*, *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies*, **2018**, S. 14–21.
- [104] O. C. Mullins, E. Y. Sheu, *Structures and dynamics of asphaltenes*, **1998**, Plenum Press, New York, S. 380.
- [105] E. Dickinson, D. J. McClements, *Advances in food colloids*, **1996**, Blackie Academic & Professional, London, 75-168.
- [106] P. Tierno, W. A. Goedel, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 122, 94712.
- [107] H. Xu, W. A. Goedel, *Langmuir* **2003**, 19, 4950.
- [108] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, *Langmuir* **2001**, 17, 4708.
- [109] A.W., Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of surfaces*, **1997**, Wiley, New York.
- [110] T. Young, *Phil. Trans.*, 95, **1805**, 84.
- [111] D. D. JOSEPH, J. WANG, R. BAI, B. H. YANG, H. H. HU, *J. Fluid Mech.* **2003**, 496, 139.
- [112] J. C. Loudet, A. M. Alsayed, J. Zhang, A. G. Yodh, *Physical review letters* **2005**, 94, 18301.
- [113] T. F. Tadros, B. Vincent, *Encyclopedia of Emulsion Technology*, 1, **1983**, Marcel Dekker, S. 129.
- [114] S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Partridge, *Colloids and Surfaces* **1989**, 38, 325.
- [115] A. F. Koretsky, P. M. Kruglyakov, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk USSR*, 2, **1971**, S. 139.
- [116] J. Vermant, G. Cioccolo, K. Golapan Nair, P. Moldenaers, *Rheol Acta* **2004**, 43, 529.
- [117] I. D. Morrison, S. Ross, *Colloidal dispersions*, **2002**, Wiley, New York, NY.
- [118] D. E. Tambe, M. M. Sharma, *Advances in colloid and interface science* **1994**, 52, 1.
- [119] A. V. Nushtaeva, P. M. Kruglyakov, *Colloid Journal* **2003**, 65, 341.
- [120] P. M. Kruglyakov, A. V. Nushtayeva, N. G. Vilkova, *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 276, 465.
- [121] N. Denkov, I. Ivanov, P. Kralchevsky, D. Wasan, *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 150, 589.
- [122] N. Yan, J. H. Masliyah, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 96, 243.
- [123] N. Yan, J. H. Masliyah, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, 117, 15.
- [124] Y. Yan, J. H. Masliyah, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1993**, 75, 123.
- [125] D. E. Tambe, M. M. Sharma, *Journal of Colloid and Interface Science* **1994**, 162, 1.
- [126] D. E. Tambe, M. M. Sharma, *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, 147, 137.

- [127] S. Sinha Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utracki, *Polymer* **2004**, *45*, 8403.
- [128] E. Dickinson, *An introduction to food colloids*, **1992**, Univ. Press, Oxford.
- [129] E. Dickinson, G. Stainsby, *Colloids in food*, **1982**, Appl. Science Publ., London.
- [130] J. E. Kogel, N. C. Trivedi, J. M. Barker, *Industrial Minerals & Rocks*, **2006**, SME, Littleton, S. 1302–1307.
- [131] B. Müller, *Lackadditive kompakt erklärt*, **2018**, Vincentz Network, Hannover, S. 68–73.
- [132] S. Thomas, A. Reghunadhan, J. Haponiuk, J. Datta, *Polyurethane Polymers*, **2017**, Elsevier Science, Saint Louis, S. 554–555.
- [133] L. Vulliet, L. Laloui, B. Schrefler, *Environmental Geomechanics*, **2002**, EPFL Press, Lausanne, Schweiz, S. 38–44.
- [134] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62.
- [135] H. K. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 176.
- [136] K. Natte, *Synthesis of novel polymeric hybrid nanoparticles with enhanced interfacial and colloidal properties for biomedical studies*, **2013**, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, S. 6–10.
- [137] R. D. Badley, W. T. Ford, F. J. McEnroe, R. A. Assink, *Langmuir* **1990**, *6*, 792.
- [138] M. Szekeres, J. Tóth, I. Dékány, *Langmuir* **2002**, *18*, 2678.
- [139] R. K. Iler, *Colloid chemistry of silica and silicates*, **1955**, Cornell University Press, Ithaca, New York.
- [140] R. K. Iler, *The chemistry of silica*, **1979**, Wiley, New York, NY.
- [141] L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *173*, 1.
- [142] J. H. de Boer, *Angew. Chem.*, *70*, **1958**, S. 383.
- [143] J. H. de Boer, J. M. Vleeskens, *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch.*, *B60*, **1957**, S. 234.
- [144] J. H. de Boer, J. M. Vleeskens, *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch.*, *B61*, **1958**, 2 und 85.
- [145] J. H. de Boer, M. Hermans, J. M. Vleeskens, *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch.*, *B60*, **1957**, 45 und 54.
- [146] G. J. Young, T. P. Bursh, *J. Colloid Sci.*, *15*, **1960**, S. 361.
- [147] G. J. Young, *J. Colloid Sci.*, *13*, **1958**, S. 67.
- [148] F. Machatschki, *Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage*, **1953**, Springer Vienna, Vienna, S. 177.
- [149] H. Strunz, E. H. Nickel, *Strunz mineralogical tables*, **2001**, Schweizerbart, Stuttgart.
- [150] A. Ranade, *Polyamide-Imide and Montmorillonite Nanocomposites*, **2001**, University of North Texas, Denton, Texas.
- [151] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg, *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, **2014**, Carl Hanser Fachbuchverlag.

- [152] M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, 28, 1.
- [153] S. Granick, K. Binder, P.-G. Gennes, E. P. Giannelis, G. S. Grest, H. Hervet, R. Krishnamoorti, L. Léger, E. Manias, E. Raphaël et al., *Polymers in Confined Environments Advances in polymer science*, 138, **1999**, Springer, Berlin, Heidelberg, S. 111.
- [154] S. M. Nedelcu, *Thermoplastische und duroplastische Nanocomposites auf Basis von plättchen- und röhrenchenförmigen Schichtsilikaten mit thermostabiler organophiler Modifizierung*, **2010**, Universität Freiburg, Freiburg.
- [155] R. A. Pethrick, *Polym. Int.* **2002**, 464.
- [156] Z. Wang, X. Lu, X. Liang, J. Ji, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2020**, 1900342.
- [157] N. B. Cech, C. G. Enke, *Analytical chemistry* **2000**, 72, 2717.
- [158] D. Derouet, S. Forgeard, J.-C. Brosse, J. Emery, J.-Y. Buzare, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1998**, 36, 437.
- [159] H. Kimura, K. Wada, H. Senshu, H. Kobayashi, *ApJ* **2015**, 812, 67.
- [160] L. Li, Q. Yang, *Advanced coating materials*, **2018**, Wiley-Scrivener, Hoboken, NJ, S. 399.
- [161] D. Dinger, *Practical Pointers for Ceramists - Vol. II*, **2010**, Dinger, D., S. 66.
- [162] M. Kosmulski, J. Hartikainen, E. Maczka, W. Janusz, J. B. Rosenholm, *Analytical chemistry* **2002**, 74, 253.
- [163] A. M'Pandou, B. Siffert, *Colloids and Surfaces* **1987**, 24, 159.
- [164] S. Rossi, P. Luckham, T. Tadros, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 201, 85.
- [165] S. Barany, V. Shilov, F. Madai, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, 300, 353.
- [166] P.-G. C. R. de Gennes, *Acad. Sci. Paris*, 297, **1983**, S. 883–886.
- [167] S. Chibowski, *Adsorption Science & Technology* **1996**, 14, 179.
- [168] Y. Shin, D. Lee, K. Lee, K. H. Ahn, B. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2008**, 14, 515.
- [169] C. Barthet, A. J. Hickey, D. B. Cairns, S. P. Armes, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 408.
- [170] J. J. Friel, *X-ray and image analysis in electron microscopy*, **1998**, Princeton Gamma-Tech, Princeton, NJ, S. 29.
- [171] K. Bender, *Entwicklung und Charakterisierung verschiedener biomimetischer Lipidmembransysteme zur Untersuchung von Membranproteinen*, **2005**, Cuvillier Verlag, Göttingen, S. 106.
- [172] H. Haferkorn, *Optik*, **2008**, Wiley-VCH, Hoboken, S. 754.
- [173] N. Chemin, L. Rozes, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Le Bourhis, J.-P. Jolivet, E. Barthel, C. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 2675.
- [174] A. Kalweit, *Handbuch für Technisches Produktdesign VDI-Buch*, **2006**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, S. 107.
- [175] R. Perneder, *Handbuch Zahnriementchnik*, **2009**, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, S. 33.

- [176] ASTM D6990-05, *Standard Practice for Evaluating Biofouling Resistance and Physical Performance of Marine Coating Systems*, **2011**, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [177] Auf dem deutschen Markt erhältliche Antifoulingsysteme für den Wassersport, **2017**, LimnoMar, Hamburg.
- [178] G. Su, T. Zhou, Y. Zhang, X. Liu, A. Zhang, *Soft matter* **2016**, 12, 1145.
- [179] R. Rajan, S. Varghese, K. E. George, *Rubber Chemistry and Technology* **2013**, 86, 488.
- [180] H. Lobo, J. V. Bonilla, *Handbook of plastics analysis Plastics engineering*, 68, **2003**, Marcel Dekker, New York, S. 269–270.
- [181] C. Bressy, G. van Ngo, F. Ziarelli, A. Margailan, *Langmuir* **2012**, 28, 3290.
- [182] S. Ruanpan, M. D. Soucek, H. Manuspiya, *Waterborne acrylic hybrid adhesives based on a methacrylate-functionalized porous clay heterostructure for potential lamination application*, 32, **2017**, Cambridge University Press, S. 3689–3698.
- [183] L. M. Johnson, L. Gao, C. W. Shields IV, M. Smith, K. Efimenko, K. Cushing, J. Genzer, G. P. López, *Journal of nanobiotechnology* **2013**, 11, 22.
- [184] S. Kühl, B. Ilsinger, S. Lenz, M. Thaler, *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie UTB*, 4864, **2018**, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, S. 348.
- [185] B. P. Binks, A. T. Tyowua, *Soft matter* **2016**, 12, 876.
- [186] G. E. Molau, *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* **1965**, 3, 1267.
- [187] C. Afeltowicz, *Untersuchung der Wirtschaftlichkeit silikonbasierter Antifouling Unterwasseranstriche*, **2006**, S. 51.
- [188] F. Zafar, *Polyurethane*, InTech, Rijeka, **2012**.
- [189] W. Possart, *Adhesion: Current research and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [190] W.-H. Kuo, M.-J. Wang, H.-W. Chien, T.-C. Wei, C. Lee, W.-B. Tsai, *Biomacromolecules* **2011**, 12, 4348.
- [191] B. Huang, H. Wu, S. Kim, R. N. Zare, *Lab on a chip* **2005**, 5, 1005.
- [192] T. F. J. Quinn, *Physical analysis for tribology*, **1991**, Cambridge University Press, Cambridge, S. 187–188.
- [193] M. M. Khader, M. J. Al-Marri, S. Ali, G. Qi, E. P. Giannelis, *AJAC* **2015**, 06, 274.
- [194] K. Takeuchi, S. Yamamoto, Y. Hamamoto, Y. Shiozawa, K. Tashima, H. Fukidome, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, M. Suemitsu et al., *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 2807.
- [195] M. Zourob, A. Lakhtakia, *Optical Guided-wave Chemical and Biosensors I*, **2010**, Springer-Verlag, S. 84.
- [196] N. Živković, S. Šerbanović, M. Kijevčanin, E. Živković, *Int J Thermophys* **2013**, 34, 1002.
- [197] W. Rückert, *Beitrag zur Entwicklung einer elastischen Linse variabler Brennweite für den Einsatz in einem künstlichen Akkommodationssystem*, **2009**, KIT Scientific Publishing, S. 33.

- [198] J. H. Gross, *Isotopic Composition and Accurate Mass*, **2017**, Springer International Publishing, Cham, S. 85–150.
- [199] C. A. Burtis, E. R. Ashwood, D. E. Bruns, N. W. Tietz, *Tietz textbook of clinical chemistry and molecular diagnostics*, **2013**, Saunders, St. Louis, Mo, S. 349.
- [200] N. Moitra, S. Ichii, T. Kamei, K. Kanamori, Y. Zhu, K. Takeda, K. Nakanishi, T. Shimada, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11570.
- [201] K. Beshah, J. E. Mark, J. L. Ackerman, *Characterization of PDMS Model Junctions and Networks by Solution and Solid-State Silicon-29 NMR Spectroscopy*, **24**, **1986**, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, S. 1207–1225.
- [202] Y. Ko, B. Ratner, A. Hoffman, *Journal of Colloid and Interface Science* **1981**, 82, 25.
- [203] T. G. Vargo, D. J. Hook, J. A. Gardella, M. A. Eberhardt, A. E. Meyer, R. E. Baier, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1991**, 29, 535.
- [204] H. Busscher, A. van Pelt, H. de Jong, J. Arends, *Journal of Colloid and Interface Science* **1983**, 95, 23.
- [205] E. M. Herzig, K. A. White, A. B. Schofield, W. C. K. Poon, P. S. Clegg, *Nature materials* **2007**, 6, 966.
- [206] F. Jansen, J. Harting, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2011**, 83, 46707.
- [207] J. W. Tavaoli, J. H. J. Thijssen, P. S. Clegg, *Particle-Stabilized Emulsions and Colloids RSC Soft Matter Series*, **2014**, Royal Society of Chemistry, Cambridge, S. 129–168.
- [208] L. Dai, C. Toprakcioglu, *Macromolecules* **1992**, 25, 6000.
- [209] M. Malaki, Y. Hashemzadeh, M. Karevan, *Progress in Organic Coatings* **2016**, 101, 477.