

Untersuchungen zur Belagsbildung an Oberflächen  
metallischer Mischer bei der wässrigen Polymerisation

**Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)  
der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Universität Paderborn

vorgelegt von

**Vanessa Neßlinger, geb. Latzke, M. Sc.**  
geboren in Bad Pyrmont



Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bremser

Tag der Einreichung: 18.12.2023

**Eidesstattliche Erklärung:**

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Dissertation „Untersuchungen zur Belagsbildung an Oberflächen metallischer Mischer bei der wässrigen Polymerisation“ unter der Betreuung von Herr Prof. Dr.-Ing Guido Grundmeier von mir eigenständig angefertigt wurde. Die verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind an entsprechenden Stellen genannt, gekennzeichnet und vorschriftsmäßig zitiert. Weiterhin bestätige ich, dass die Arbeit keiner anderen Prüfungsbehörde in dieser oder ähnlicher Anfertigung vorliegt.

Vanessa Neßlinger

Paderborn, den 18.12.2023



## Danksagung

Zunächst möchte ich meinen herzlichen Dank an Herr Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier als Erstgutachter aussprechen. Sie haben mir die Möglichkeit gegeben, in Ihrem Arbeitskreis an diesem interessanten und industrierelevanten Thema im Rahmen meiner Dissertation zu forschen und haben diese Arbeit mit neuen Ansätzen und Ideen sowie zahlreichen fachlichen Diskussionen jederzeit unterstützt.

Weiterhin gilt mein Dank Herr Prof. Dr. Wolfgang Bremser für die Betreuung und Übernahme des Zweitreferendums.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der ENPRO-Initiative „KoPPonA 2.0“ danke ich dem Bundesministerium für Wirtschaft, Energie und Klimaschutz (FKZ 03EN2004J).

Zudem danke ich dem gesamten KoPPonA 2.0-Projektteam für den regen Austausch während der zahlreichen Projekttreffen und den daraus entstandenen Forschungsansätzen. Vor allem danke ich Herr Stefan Welzel vom ICVT Stuttgart sowie Herr Sören Rust von der Universität Hamburg für die hervorragende und unkomplizierte Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft und den großartigen Austausch während des gesamten Projektes.

Weiterhin sage ich allen aktuellen und ehemaligen Kollegen des TMC „Danke“ für die Unterstützung, die hilfreichen Diskussionen und die interessanten Mittagspausen. Ihr habt in erheblichem Maße zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Insbesondere danke ich Dr. Sabrina Kollmann, Rabea Schreckenberg und Sandra Golebiowska für Ihre Mithilfe in den letzten Monaten. Ein großer Dank gilt ebenfalls Dr. Dennis Meinderink, der mich in das Doktoranden Dasein eingeführt, hilfreiche Tipps gegeben und mit Fachwissen unterstützt hat. Ebenfalls möchte ich mich bei Herr Jan Atlanov bedanken, der mich im Rahmen seiner WHB-Tätigkeit fachlich unterstützte und mit unserer ereignisreichen Dienstreise nach Hamburg lustige Erinnerungen schuf.

Ein sehr großes Dankeschön geht außerdem an Dr. Sabrina Kollmann, Magdalena Mrzyk und Christopher Neßlinger, die diese Arbeit Korrektur gelesen und mit hilfreichen Anmerkungen optimiert haben.

Zuletzt möchte ich meiner Familie danken, die mich in der gesamten Studienzeit vor allem durch Zuhören und Kinderbetreuung unterstützten. Ganz besonders danke ich meinem Mann Christopher Neßlinger dafür, dass er mich jederzeit geduldig unterstützt sowie in meinem Vorhaben bestärkt, mir sein Fachwissen zur Verfügung gestellt und tagtäglich an mich geglaubt hat.

## Zusammenfassung

Unerwünschtes Belagswachstum in kontinuierlich betriebenen Reaktoren zur Polymersynthese stellt eine signifikante Herausforderung für die Prozessindustrie hinsichtlich energieeffizienter, energieeinsparender und ressourcenschonender Produktionsprozesse dar, denn dieser als Polymerfouling bezeichnete Vorgang resultiert innerhalb kurzer Zeit in einem Aufwachsen von Belägen, die den Reaktor final verblocken. Als Folge dessen werden Polymerisationsprozesse abgebrochen, Reaktoren aufwendig thermisch, mechanisch oder unter Einsatz von Lösungsmitteln gereinigt und ein Betrieb häufig im diskontinuierlichen Prozess fortgeführt. Um diese Problematik zu überwinden, ist das Verständnis der für die Belagsbildung ursächlichen Mechanismen essenziell.

In dieser Arbeit wurde daher zunächst die Adsorption der im Prozess zu signifikanter Belagsbildung neigenden Polyacrylsäure (PAA) im wässrigen Elektrolyten auf edelstahlanalogen Fe-Cr Legierungs- und vergleichend dazu auf Siliziumoxidoberflächen mittels in-situ FTIR-ATR Spektroskopie unter sauren Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse wurden durch ex-situ durchgeführte Schichtdickenmessungen mittels Ellipsometrie sowie Rasterkraftmikroskopieaufnahmen (AFM) der Oberflächen im Flüssigen ergänzt und mittels Einzelmolekülspektroskopie verifiziert. Dabei zeigte sich, dass PAA sowohl auf der Fe-Cr Legierungs-, als auch auf der  $\text{SiO}_x$ -terminierten Oberfläche einen nanometerskaligen, konzentrationsunabhängig chemisorbierten Film mit Defektstellen ausbildet. Die Anbindung an die Fe-Cr Legierungsoberfläche erfolgt dabei über spezifische Koordinationsbindungen zwischen funktionellen Gruppen des Polymers und Metallionen der Oberfläche. Im Gegensatz dazu bildet sich auf einer mit PAA vorbelegten Oberfläche eine konzentrationsabhängige, physisorbierte Polymerschicht aus. Die Ergebnisse wurden in einem Adsorptionsmodell schematisch zusammengefasst und tragen zu einem mechanistischen Verständnis des polymeren Foulings während der Lösungspolymerisation bei.

Auf den Analysen aufbauend wurden verschiedene Filme mit nanometerskaligen Schichtdicken unter Variation von Oberflächentopografie und -chemie entwickelt, was in unterschiedlichen hydrophilen, hydrophoben und zum Teil substratglättenden Charakteristika resultierte. Unter kombinatorischem Einsatz von FTIR-ATR Spektroskopie und elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) konnten anti-adhäsive Eigenschaften der mit einem perfluorierten Organosilan mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) modifizierten Fe-Cr Legierung gegenüber PAA demonstriert werden. Die wissensbasierte Optimierung der Schicht wurde sequenziell durch mikroskopische, spektroskopische und elektrochemische Methoden begleitet und resultierte in einer erhöhten Langzeitstabilität und Belegungsdichte der Oberflächen, sodass eine weitere Reduktion der PAA-Adsorption komplementär zu beobachten war.

Durch Kombination des perfluorierten Organosilans mit inertem  $ZrO_x$  konnte zudem ein Hybridfilm mittels Sol-Gel Beschichtung via Dip-Coating generiert werden. Beide genannten Schichten wurden auf Mikromischelemente appliziert und zeigten während der Lösungspolymerisation von N-Vinyl-2-pyrrolidon im Mikroreaktor signifikant belagsreduzierende Eigenschaften. Die Wirksamkeitsanalyse fand durch Aufnahme von Druckprofilen im Reaktor, nachträglich durch visuelle Analyse sowie durch die Aufnahme von FTIR-Spektren statt. Optimierte Schichten erlaubten auch hier einen zeitlich verlängerten Polymerisationsprozess gegenüber einfachen und vor allem gegenüber nicht modifizierten Oberflächen.

Um die unerwünschte Deponatbildung während der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat (VAc) in den Initialphasen der Reaktion quantitativ zu analysieren, wurde eine EIS-Flusszelle mit Möglichkeit zur in-situ Messung der elektrochemischen Impedanz entwickelt und im Prozess eingesetzt. Der Verlauf der Belagsbildung konnte zeitlich hochauflöst verfolgt und elektrochemisch mit der Belagsbildung korrelierbare Parameter festgelegt werden. Gleichzeitig zeigte die Messzelle sowohl Sensitivität gegenüber dünnen Schichten als auch dicken polymeren Belägen. Der Einsatz der niederenergetischen CVD-Schicht sowie der des Hybridfilms resultierten in einer Reduktion der Belagsbildung und/oder verbesserten Reinigung der Oberflächen mit Wasser gegenüber unbehandeltem Edelstahl, wobei der Hybridfilm die geringste Anhaftung zeigte.

Weiterhin konnte mittels eines hydrothermalen Prozesses eine nanostrukturierte  $TiO_2$ -Oberfläche generiert und dessen superhydrophile Charakteristik durch Applikation eines biokompatiblen Polydimethylsiloxan-Films in superhydrophobe Substrateigenschaften umgewandelt werden. Die Oberfläche zeigte reduziertes Polyvinylacetat (PVAc) Fouling und die Wechselwirkungen wurden basierend auf spektroskopischen und elektrochemischen Analysemethoden in einem Modell dargestellt.

Mittels Atomlagendeposition wurde Edelstahl mit einer dünnen, hochglatten  $TiO_2$ -Schicht modifiziert und diese während der Polymerisation von VAc testweise eingesetzt. Die gebildeten Beläge wurden im Vergleich zu Edelstahl visuell sowie mittels FT-IRRAS und AFM untersucht und die Ergebnisse durch den Einsatz von kolloidaler Kraftspektroskopie untermauert. Es konnte gezeigt werden, dass Polyvinylalkohol, welcher als Emulgator im Polymerisationssystem Einsatz findet, stark mit  $TiO_2$  an der fest/flüssig Grenzfläche wechselwirkt, während die Anlagerung weiterer PVAc-Partikel und das damit einhergehende signifikante Belagswachstum durch repulsive Wechselwirkungen größtenteils vermieden wird. Die glatte  $TiO_2$ -Oberfläche scheint sich somit im Gegensatz zur komplementären nanostrukturierten Oberfläche als anti-fouling Schicht zu eignen.

## Summary

The unwanted deposit formation in continuously operating reactors utilized for polymer synthesis poses a significant challenge for the process industry regarding energy-efficient, energy-saving and resource-saving production processes since this process, widely known as polymer fouling, results in the growth of deposits after short operation times, which ultimately block the reactor. As a result, polymerization processes are stopped, reactors are cleaned thermally, mechanically or by using a significant amount of solvents and reactions are proceeded discontinuously. To overcome this issue, fundamental knowledge of the mechanisms behind is essential.

In this thesis, the adsorption of polyacrylic acid (PAA), which tends to form significant deposits during polymerization, was first investigated on a technically relevant Fe-Cr alloy surface in an aqueous electrolyte solution under acidic conditions and, in comparison, on silicon oxide terminated surfaces by using *in-situ* FTIR-ATR spectroscopy. The results were supplemented by *ex-situ* layer thickness determination using ellipsometry, atomic force microscopy (AFM) images of the surfaces acquired in liquid and were finally verified quantitatively by single molecule force spectroscopy studies. It could be shown that PAA forms a nanometer-scale, concentration-independent chemisorbed film with defects on both the Fe-Cr alloy and SiO<sub>x</sub>-terminated surface. The binding of PAA to the Fe-Cr alloy occurs via specific coordination bonds formed between functional groups of the polymer and metal ions on the surface. In contrast, a concentration-dependent, physisorbed polymer layer forms on a surface covered by pre-adsorbed PAA. The results were schematically summarized in an adsorption model and contribute to the mechanistic understanding of polymeric fouling during solution polymerization.

Based on the analysis, several films with nanometer-scale layer thicknesses were developed under variations of surface topography and chemistry, which resulted in different hydrophilic, hydrophobic and, in some cases, substrate smoothening characteristics. By a combinatorial application of FTIR-ATR spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), anti-adhesive properties of the Fe-Cr alloy modified with a perfluorinated organosilane layer using chemical vapour deposition (CVD) could be demonstrated. The knowledge-based optimization of the layer was sequentially followed by microscopic, spectroscopic and electrochemical techniques and resulted in an increased long-term stability as well as coverage density of the surfaces. As a consequence, a further reduction of PAA adsorption was observed.

By combining the perfluorinated organosilane with inert ZrO<sub>x</sub>, a hybrid film could be generated on stainless steel by application of the sol-gel method via dip coating. Both described layers were deposited onto micromixing elements and showed significant deposit-reducing properties during the solution polymerization of N-Vinyl-2-pyrrolidon. The effectiveness of the coatings

was tested by recording pressure profiles during the polymerization and by recording FTIR-spectra after the process. Again, the optimized layers extended the reactor's operation time compared to the single and especially to the non-modified stainless steel surfaces.

To quantitatively analyze the deposit formation during the emulsion polymerization of vinyl acetate (VAc) in the initial phases of the reaction, a flow cell with the possibility of in-situ measurement of the electrochemical impedance during the polymerization process was developed. The time course of the fouling process could thus be followed with high temporal resolution and electrochemical parameters that correlate with the deposit formation could be determined. Since the measuring cell shows sensitivity to both thin as well as thick polymer fouling layers, both low surface free energy coatings could be tested and showed a reduction in deposit formation and/or improved water cleaning properties compared to non-modified stainless steel. The hybrid coating exhibited lowest adhesion in comparison.

Further, a nanostructured  $\text{TiO}_2$  surface was generated on a Ti-based alloy by a hydrothermal method and its superhydrophilic characteristics were converted into superhydrophobic by applying a biocompatible polydimethylsiloxane film. The latter showed a reduced polyvinyl acetate (PVAc) particle fouling with the polymer/surface interactions being modelled schematically based on spectroscopic and electrochemical analysis.

By using atomic layer deposition, stainless steel was modified by a thin  $\text{TiO}_2$  layer with smooth surface characteristics and the highly polar substrate was tested during the VAc polymerization. The formed deposits were examined visually as well as by using FT-IRRAS and AFM in comparison to stainless steel and the results were supported by colloidal force spectroscopy. It could be shown that polyvinyl alcohol, which is used as emulsifier in the system, interacts strongly with  $\text{TiO}_2$  at the solid/liquid interface, while the attachment of further PVAc particles that is associated with significant fouling layer growth, is mainly avoided by repulsive interactions. Therefore, the smooth  $\text{TiO}_2$  surface seems to be suitable as anti-fouling film compared to the analogous nanostructured substrate.

## Abkürzungsverzeichnis

AA	Acrylsäure
AE	Arbeitselektrode
AFM	Rasterkraftmikroskopie
ALD	Atomlagendeposition
CFM	Kolloidale Kraftspektroskopie
CPE	Konstantes Phasenelement
CTA	Kettentransfermoleküle
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DLC	Diamantähnliche Kohlenstoffschichten
DRIFTS	Diffuse Reflexions Infrarot Fourier Transformierte Spektroskopie
EC	Elektrischer Schaltkreis
EDC	3-(Ethyliminomethylidenamino)-N,N-dimethylpropan-1-amin
EDTA	Ethyldiamintetraessigsäure
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie
[FOTS] <sub>I</sub>	Singulär mit Perfluorooctyltriethoxysilan modifiziert
[FOTS] <sub>II</sub>	Doppelt mit Perfluorooctyltriethoxysilan modifiziert
FTIR	Fourier Transformierte Infrarotspektroskopie
FTIR-ATR	Fourier Transformierte Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion
FT-IRRAS	Fourier Transformierte Infrarot Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
GE	Gegenelektrode
GLYMO	(3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan
In	Initiator
<sup>i</sup> PrOH	Isopropanol
IRE	Internes Reflexionselement
KOH	Kaliumhydroxid
NaClO <sub>4</sub>	Natriumperchlorat
NHS	1-Hydroxy-2,5-pyrrolidindion
nps	Nicht polierter Edelstahl
ns-TiO <sub>2</sub>	Nanostrukturierte TiO <sub>2</sub> Oberfläche
NVP	N-Vinyl-2-pyrrolidon

PAA	Polyacrylsäure
PBS-Puffer	Phosphat-gepufferte Salzlösung
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEEK	Polyetheretherketon
ps	Polierter Edelstahl
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVAc	Polyvinylacetat
PVAI	Polyvinylalkohol
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PZC	Point of Zero Charge, Ladungsnulypunkt
QCM-D	Quartzkristall-Mikrowaage mit Dissipationsanalyse
RE	Referenzelektrode
SAM	Selbstorganisierte Monolage
SFE	Freie Oberflächenenergie
SMFS	Einzelmolekülspektroskopie
Ti6Al4V	Titan-Aluminium-Vanadium Legierung
<i>t</i> BHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TDB	Terminale Doppelbindung
TEOS	Tetraethylorthosilikat
THF	Tetrahydrofuran
TTIP	Titanisopropoxid
UHV	Ultrahochvakuum
VAc	Vinylacetat
VINNAPAS®	Copolymer aus Vinylester, Ethylen und Acrylsäureester
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
Zr(acac) <sub>4</sub>	Zirkonium(IV)-acetylacetonat
[ZrO <sub>x</sub> /FOTS] <sub>I</sub>	Singulär mit Zirkoniumoxid/ Perfluorooctyltriethoxysilan Hybridfilm modifiziert
[ZrO <sub>x</sub> /FOTS] <sub>II</sub>	Doppelt mit Zirkoniumoxid/ Perfluorooctyltriethoxysilan Hybridfilm modifiziert
ZV	Zyklovoltammetrie

# Inhaltsverzeichnis

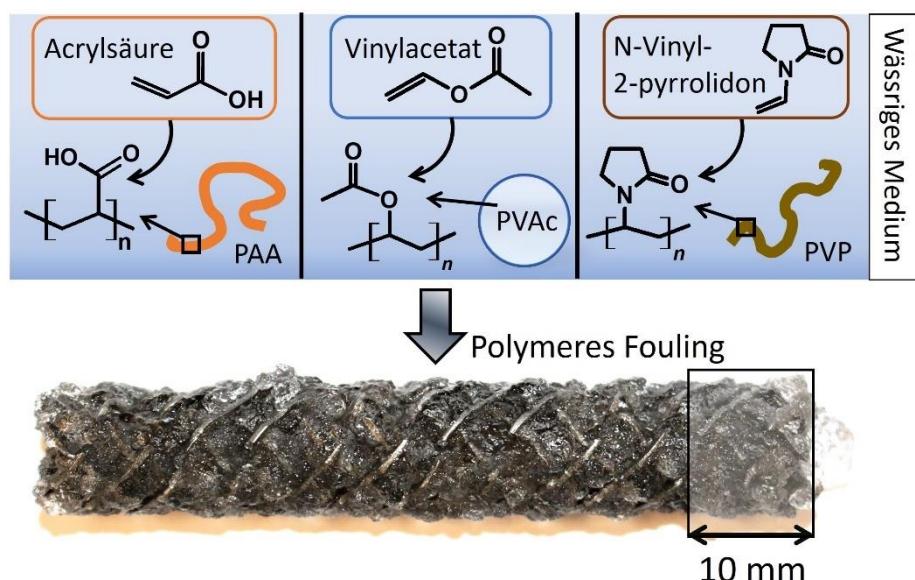
1	Einleitung .....	1
2	Stand der Forschung.....	3
2.1	Polymerisationsmechanismen.....	3
2.1.1	Wässrige Lösungspolymerisation von Acrylsäure.....	3
2.1.2	Wässrige Lösungspolymerisation von N-Vinyl-2-pyrrolidon .....	5
2.1.3	Wässrige Emulsionspolymerisation von Vinylacetat .....	7
2.2	Fouling verursachende Prozesse im kontinuierlichen Reaktor.....	10
2.2.1	Lösungspolymerisation.....	11
2.2.2	Emulsionspolymerisation.....	13
2.3	Methoden zur Belagsvermeidung .....	15
2.3.1	Variation von Prozessparametern .....	15
2.3.2	Oberflächenmodifikationen.....	17
2.4	Detektion von polymeren Belagsbildungsprozessen.....	19
3	Motivation und wissenschaftliche Herangehensweise .....	20
4	Theoretische Grundlagen und Methoden .....	23
4.1	Fourier Transformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR) .....	23
4.1.1	Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS).....	24
4.1.2	Abgeschwächte Totalreflexion (ATR) .....	25
4.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	26
4.2.1	Einzelmolekülspektroskopie (SMFS) .....	26
4.2.2	Kolloidale Kraftspektroskopie (CFM) .....	29
4.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....	30
4.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	32
4.5	Kontaktwinkelmessung.....	34
4.5.1	Statische und dynamische Kontaktwinkel.....	34
4.5.2	Oberflächenenergiemessungen .....	37
4.6	Nanoskalige Oberflächenmodifikationen .....	38
4.6.1	Sol-Gel Beschichtung.....	38

4.6.2	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) .....	40
4.6.3	Atomlagendeposition (ALD).....	41
5	Experimentelles.....	43
5.1	Materialien und Chemikalien .....	43
5.2	Reinigung und Vorbehandlung der Substrate .....	44
5.3	Synthese der nanoskaligen Beschichtungen .....	45
5.3.1	Chemische Gasphasenabscheidung des perfluorierten Organosilans .....	45
5.3.2	Sol-Gel Prozess der Hybridbeschichtung .....	46
5.3.3	Atomlagendeposition von Titandioxid .....	46
5.3.4	Hydrothermale Modifizierung von Ti6Al4V Legierungen .....	47
5.3.5	UV-Grafting von Polydimethylsiloxan .....	47
5.4	Messeinstellungen und Vorstellung eingesetzter Messzellen .....	48
5.4.1	Schwingungsspektroskopie (FT-IR, FT-IRRAS, DRIFTS, FTIR-ATR).....	48
5.4.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....	49
5.4.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	49
5.4.4	Mikroskopische Analysen (AFM, FE-REM).....	51
5.4.5	Kontaktwinkel und Oberflächenenergie .....	52
5.5	Funktionalisierung und Analyse der Cantilever.....	53
5.5.1	Einzelmolekülspektroskopie (SMFS) .....	53
5.5.2	Kolloidale Kraftspektroskopie (CFM) .....	55
6	Ergebnisse und Diskussion .....	56
6.1	Charakterisierung der erzeugten Oberflächen .....	56
6.1.1	Perfluorooctyltriethoxysilan (FOTS).....	56
6.1.2	Hybridfilm aus Zirkoniumoxid und FOTS .....	65
6.1.3	Nanostrukturiertes Titandioxid mit/ohne Polydimethylsiloxan .....	74
6.1.4	Hochglattes Titandioxid .....	86
6.2	Adsorption von Polyacrylsäure (PAA) an der Elektrolyt/ Metalloxid Grenzfläche .....	88
6.2.1	FTIR-ATR und Ellipsometrie.....	88
6.2.2	AFM-Aufnahmen in Flüssigkeit.....	94

6.2.3	Einzelmolekülspektroskopie (SMFS) .....	96
6.2.4	Modellbildung .....	100
6.2.5	Einfluss des perfluorierten Organosilans auf die Adsorption von PAA .....	101
6.2.6	Schlussfolgerungen.....	103
6.3	Emulsionspolymerisation von Vinylacetat.....	104
6.3.1	Elektrochemische Analyse der initialen Belagsbildung auf beschichteten Oberflächen.....	104
6.3.2	Analyse der Belagsbildung auf Edelstahl und hochglattem Titandioxid .....	110
6.3.3	Wirkung superhydrophiler und superhydrophober Oberflächen.....	117
6.3.4	Schlussfolgerungen.....	123
6.4	Lösungspolymerisation von N-Vinyl-2-pyrrolidon .....	123
6.4.1	Wirkung beschichteter Edelstahloberflächen auf Belagsbildung im Prozess .	123
6.4.2	Schlussfolgerungen.....	131
7	Übergreifende Schlussfolgerungen .....	131
8	Ausblick.....	135
9	Literaturverzeichnis .....	136
10	Anhang .....	156
10.1	Ergänzendes Material .....	156
10.1.1	Anhang 1: Einfluss einer Säurebehandlung auf die Oberflächenzusammensetzung von Edelstahl.....	156
10.1.2	Anhang 2: Einfluss einer O <sub>2</sub> -Plasmabehandlung auf die chemische Oberflächenzusammensetzung von Edelstahl.....	158
10.1.3	Anhang 3: Chemische Zusammensetzung und Beständigkeit der Fe-Cr Legierungsschicht .....	160
10.1.4	Anhang 4: Point of Zero Charge Bestimmung der Fe-Cr Legierung.....	162
10.2	Abbildungsverzeichnis.....	164
10.3	Tabellenverzeichnis.....	172
10.4	Liste publizierter Arbeiten .....	174

# 1 Einleitung

Bedingt durch vielfältige Nutzungsmöglichkeiten erfolgt die Herstellung von Spezialpolymeren in industrieller Umgebung derzeit häufig in halb- oder diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren. Die Umstellung zu vollständig kontinuierlich betriebenen Reaktoren rückt in der Verfahrenstechnik aufgrund der Forderung nach gleichmäßiger Produktqualität und erhöhter Wärmeabfuhrkapazität, sowie der immer aktueller werdenden Notwendigkeit hinsichtlich energieeffizienter, energieeinsparender und ressourcenschonender Produktionsprozesse immer weiter in den Fokus. [1, 2] Während die kontinuierliche Polymerisation bei einigen Herstellungsprozessen gelingt, treten bei anderen [2–5] unerwünschte Deponate in Form von Gel- oder hochviskosen Ablagerungen auf, welche Reaktoren sowie deren Bestandteile nach kurzer Zeit verblocken. Dieser Effekt verstärkt sich, sobald mikrometerskalige anstelle makroskaliger Apparate Einsatz finden. [6] Es resultieren veränderte Wärmeübertragungseigenschaften der betroffenen Oberflächen, eine unzureichende Durchmischung der Reaktionslösung und als Folge dessen ein finaler Verlust der Prozesskontrolle. Eine Fortführung der Reaktion ist somit ausgeschlossen und es resultieren zeit-, kosten- und energieintensive Reinigungsprozesse unter Verbrauch erheblicher Mengen Lösungsmittel, die in kontinuierlichen Prozessen im Gegensatz zu denen zum Teil in Batch-Reaktoren implementierten automatischen Reinigungsprozessen aufgrund des komplexeren Aufbaus und innerer Strukturen zusätzliche Herausforderungen mit sich bringen (Abb. 1). [2, 7]



**Abb. 1.** Darstellung der Herausforderung des polymeren Foulings, auftretend während der wässrigen Lösungspolymerisation von Acrylsäure zu Polyacrylsäure (PAA), N-Vinyl-2-pyrrolidon zu Polyvinylpyrrolidon (PVP) sowie der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat zu Polyvinylacetat (PVAc).

Diese als „Fouling“ bezeichnete Problematik ist aus zahlreichen industriellen Bereichen wie mariner Infrastruktur [8] und Lebensmittelherstellung [9], dem medizinischen Sektor [10] und der Membran- und Filtrationstechnik [11] bekannt sowie in der Literatur vielfach zusammengefasst und diskutiert. Das polymere Fouling ist trotz der signifikanten Auswirkungen auf die ökonomische und nachhaltige industrielle Prozessführung jedoch erst kürzlich Gegenstand universitärer Forschung und wird in wissenschaftlicher Literatur nur geringfügig oder für wenige Spezialfälle aufgearbeitet. Denn während Polymerisationsprozesse hinreichend bekannt sind und in der Vergangenheit maximal hinsichtlich Effizienz optimiert wurden, stellt die Korrelation zwischen Polymerisationsmechanismus und Foulingprozess eine fortwährende Herausforderung dar. Weiterhin sind grenzflächennahe Wechselwirkungsmechanismen zwischen Polymer und industrierelevanten oder spezifisch modifizierten Festkörperoberflächen weitestgehend unbekannt.

In dieser Arbeit wird daher zunächst ergänzend zu der Beschreibung von ausgewählten Polymerisationsmechanismen auf den aktuellen Stand der Fouling-verursachenden Mechanismen eingegangen. Ebenfalls werden detailliert bestehende Möglichkeiten zur Belagsvermeidung zusammengefasst sowie derzeit verfügbare Methoden zur Detektion von Belagsbildungsprozessen aufgezeigt. Prinzipiell wird sich in der gesamten Arbeit auf die wässrige Co-Emulsionspolymerisation eines Vinylacetat-Vinylneodecanoat Comonomers, die wässrige Lösungspolymerisation von N-Vinyl-2-pyrrolidon sowie die wässrige Lösungspolymerisation von Acrylsäure fokussiert. Diese Systeme sind von industrieller Relevanz und neigen zu signifikanter Belagsbildung. Die Ansätze werden dabei in Bezug auf die Herausforderungen bei Einsatz von Mikrostrukturen aufweisenden Miniplant-Anlagen („Mikroreaktoren“) ausgewählt, von denen ausgehend zukünftig ein Up-Scaling sowie ein Transfer Richtung realer Reaktoren in der Industrie stattfinden kann.

Unter Einsatz zahlreicher, zum Teil kombinatorisch eingesetzter ex-situ und in-situ mikroskopischer und spektroskopischer Analysemethoden leistet diese Arbeit durch Erstellung von Adsorptionsmodellen einen Beitrag zur Aufklärung von grenzflächennahen Wechselwirkungsmechanismen zwischen ausgewählten Polymeren und metalloxidischen oder beschichteten Festkörpern. Dabei werden topografisch und/oder chemisch modifizierte Oberflächen sowohl im Prozess als auch unter reaktionsähnlichen Bedingungen getestet und im Nachgang analysiert. Aufgrund der beschriebenen Anwendung steht neben nanometerskaliger Schichtdicke, Filmbeständigkeit und Möglichkeit zur Belegung auch komplexer Bauteile bei der Herangehensweise zudem die industrielle Umsetzbarkeit der Depositions- und Monitoringtechniken im Fokus.

## 2 Stand der Forschung

Die unerwünschte Belagsbildung in kontinuierlich betriebenen Reaktoren stellt eine komplexe und signifikant systemabhängige Herausforderung für die Betreiber aktueller Polymerisationsanlagen dar.

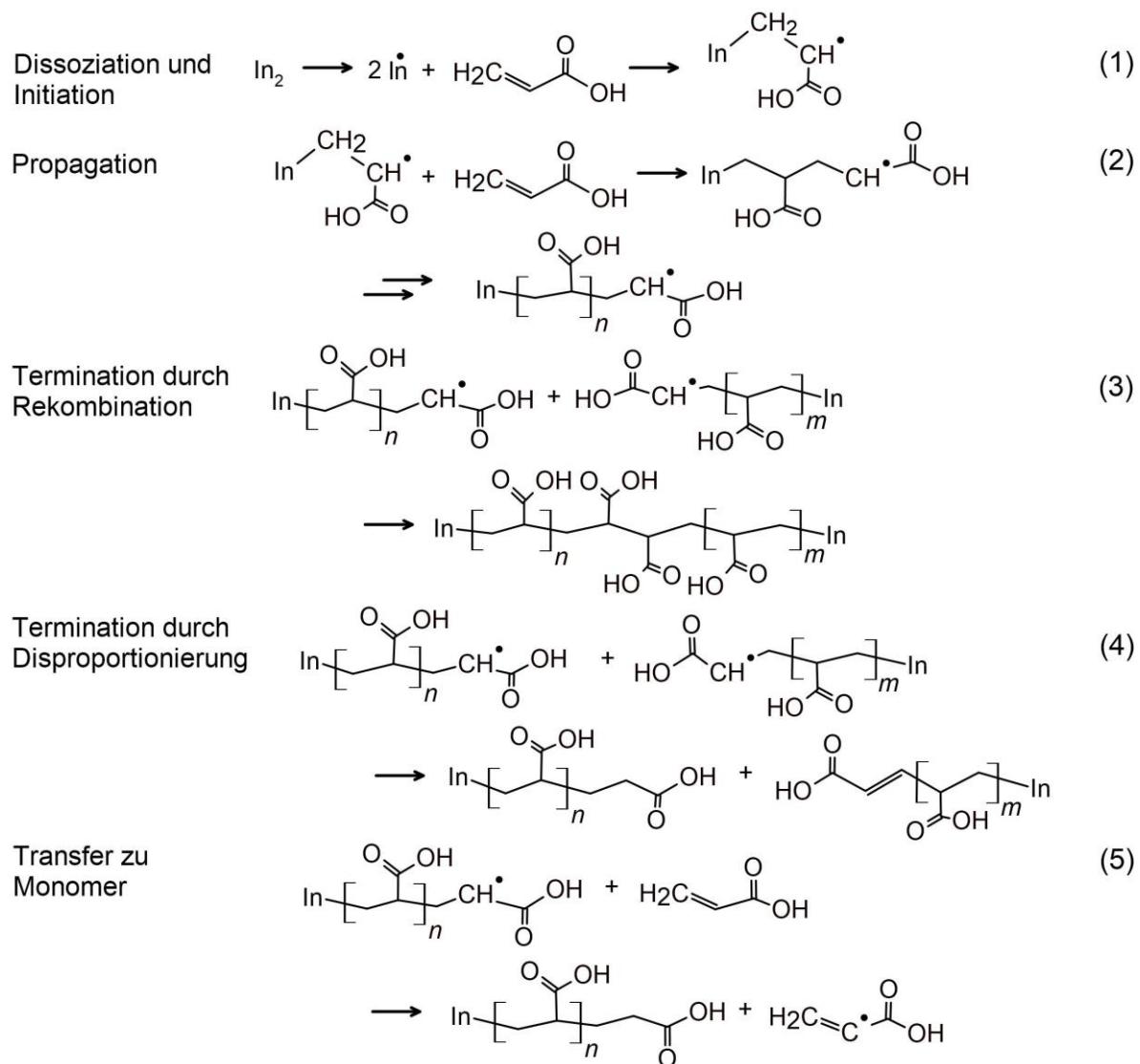
Prinzipiell sind experimentelle Techniken zur Analyse von Belagsbildung im weitesten Sinne vorhanden, ebenso wurden kürzlich theoretische Ansätze zur Reaktionskinetik und dem diffusiven Transport der Polymere an die Grenzfläche sowie zur Wandschichtbildung erarbeitet. Zudem gerät der Einfluss von Oberflächenchemie und -topografie auf die Belagsbildung immer mehr in den Fokus aktueller Analysen und auch grundlegende Reaktionsmechanismen sind bekannt und größtenteils bezüglich Effizienz optimiert. Welchen Einfluss die einzelnen Reaktionsschritte jedoch genau auf die Belagsbildung haben und wie sich Topografie und Chemie im Einzelfall auf das Adsorptionsverhalten einzelner funktioneller Gruppen eines Polymers auswirken oder welche Wechselwirkungskräfte qualitativ und quantitativ auftreten, ist ungeklärt. Zudem ist das Auftreten und die Mechanismen stark von den Systemparametern abhängig und Ergebnisse häufig nur bedingt in die Praxis übertragbar. Im folgenden Kapitel werden daher die Mechanismen der für diese Arbeit relevanten Polymerisationsmechanismen besprochen (Kapitel 2.1), der aktuelle Forschungsstand zu den Fouling verursachenden Prozessen dargestellt (Kapitel 2.2), detailliert auf Interventionsmöglichkeiten zur Belagsvermeidung eingegangen (Kapitel 2.3) sowie derzeitig verfügbare Möglichkeiten zur Detektion polymerer Belagsbildungsprozesse zusammengefasst (Kapitel 2.4).

### 2.1 Polymerisationsmechanismen

#### 2.1.1 Wässrige Lösungspolymerisation von Acrylsäure

Aufgrund der vielfachen Einsatzbereiche und der Möglichkeit zur variablen Einstellung von Eigenschaften wie Molekulargewichtsverteilung und Ionisierungsgrad stellt das während der freien radikalischen Polymerisation von Acrylsäure (AA) synthetisierte Polymer Polyacrylsäure (PAA) ein sowohl mechanistisch, als auch hinsichtlich Kinetik gut untersuchtes Polymerisationssystem dar. [12]

Aufgrund der Relevanz in dieser Arbeit wird im Folgenden auf die Syntheseroute der zuletzt genannten Polymerisation im Wässrigen eingegangen und schematisch unter Einsatz eines Initiators (*In*) dargestellt (Abb. 2).



**Abb. 2.** Reaktionsmechanismus der wässrigen, radikalischen Polymerisation von Acrylsäure zu Polyacrylsäure unter Berücksichtigung der Nebenreaktion Transfer-zu-Monomer. Basierend auf [12].

Während der freien radikalischen Polymerisation erfolgt zunächst die Radikalerzeugung durch homolytische Spaltung der Bindung im Initiatormolekül, direkt gefolgt von der Initiierung der Polymerisation durch Reaktion des gebildeten Radikals mit dem Monomer (Abb. 2, (1)). Für den Schritt finden typischerweise thermische Initiatoren wie Persulfate [2, 12] oder Redox-Initiatoren wie das System Persulfat/Metabisulfat [13] Anwendung. Im Anschluss findet die Propagation statt, bei der das gebildete Monomerradikal mit einem weiteren Monomer reagiert und Kettenwachstum resultiert (Abb. 2, (2)). Termination kann über eine Kombination zweier wachsender Ketten mit verschiedenen Kettenlängen erfolgen (Abb. 2, (3)) oder durch Disproportionierung (Abb. 2, (4)). [12, 13] Weiterhin sind Nebenreaktionen wie inter- und intramolekulare Transferreaktionen möglich, welche zur Bildung von Radikalen in der Mitte einer Polymerkette führen und somit Verzweigungen im Makromolekül hervorrufen. Bei dem Transfer zum Monomer wird beispielsweise ein H-Atom abstrahiert und auf die propagierende

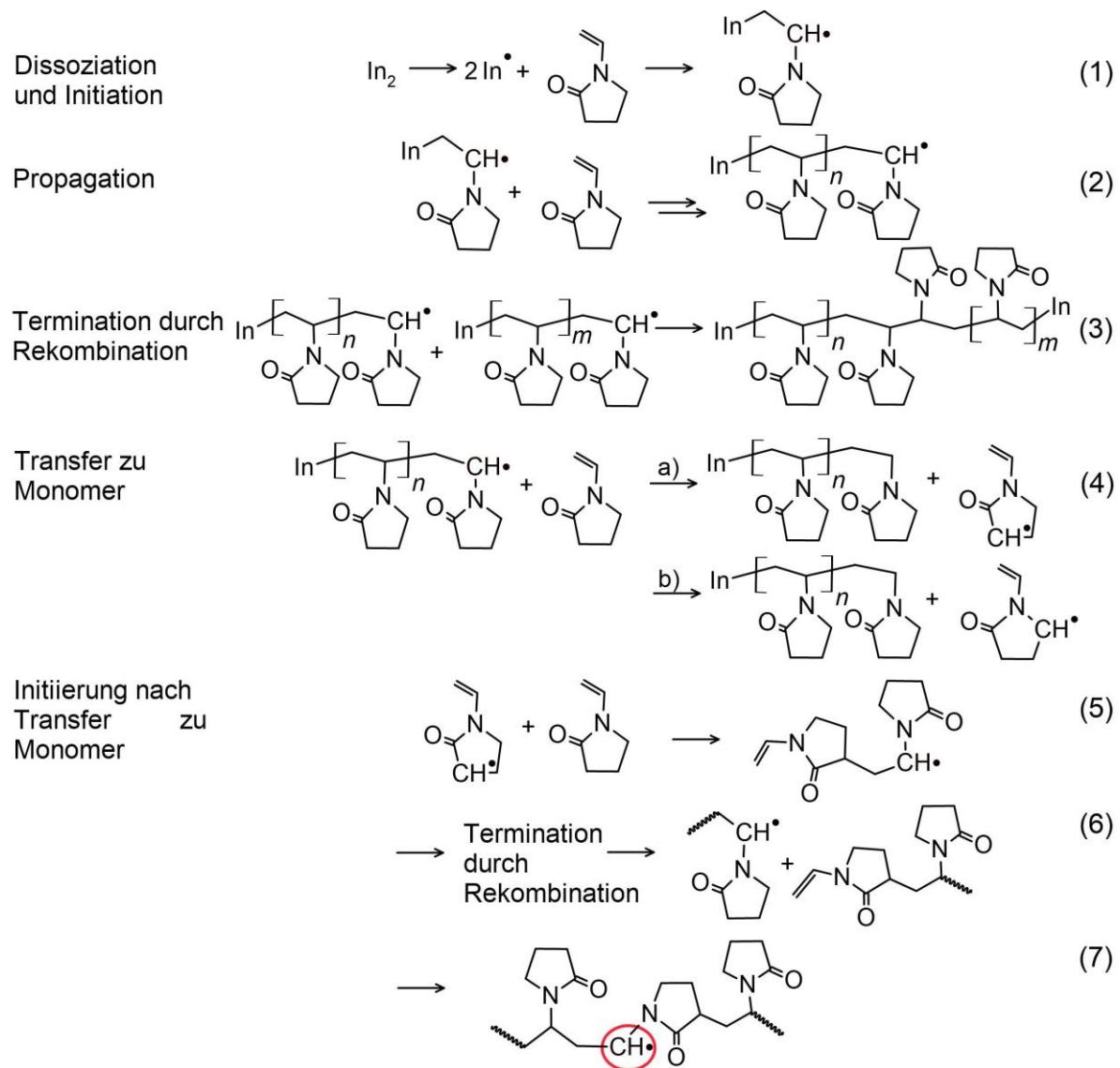
Polymerkette übertragen, sodass ein ausreagiertes Polymer entsteht (Abb. 2, (5)). Ausgehend von der gebildeten Radikalspezies erfolgt eine erneute Initiierung und Terminierung. Weiterhin sind ein intramolekularer und intermolekularer Transfer zum Polymer möglich. Ein Modell zur kinetischen Beschreibung des Prozesses unter Berücksichtigung aller Nebenreaktionen wird in [13] vorgestellt.

Zur Regelung der Kettenlänge und des damit einhergehenden Molekulargewichts werden in die Reaktionslösung Kettentransfermoleküle (*chain transfer agents*, CTAs) eingebunden. Werden die Reaktionsbedingungen derart gewählt, dass die Kettentransferrate zu CTA größer ist als die korrespondierende Größe zur Termination, kann die Länge der inaktiven Polymerkette direkt über das molare Verhältnis von CTA zu Monomer kontrolliert werden. In [2] wird hierzu 2-Mercaptoethanol eingesetzt. Zur Inhibition der Reaktion wird in [12] Hydrochinon verwendet.

### 2.1.2 Wässrige Lösungspolymerisation von N-Vinyl-2-pyrrolidon

Die zu Polyvinylpyrrolidon (PVP) führende Polymerisation von N-Vinyl-2-pyrrolidon (NVP) kann in Abhängigkeit der gewünschten Produkteigenschaften wie Vernetzungsgrad und Molekulargewicht prinzipiell in der Volumenphase, in Suspension oder in Lösung stattfinden, während der kationischen Polymerisation mit  $\text{BF}_3$  aufgrund der exklusiven Bildung von Oligomeren keine technische Bedeutung zukommt. Auch die Herstellung über Polymerschmelze ist aufgrund mäßiger Fließeigenschaften der Schmelze sowie der geringen Zersetzungstemperatur von PVP nicht umsetzbar. In der Regel wird PVP über die freie radikalische Polymerisation in wässriger Lösung synthetisiert. [14]

Im Folgenden wird aufgrund der Relevanz in dieser Arbeit detailliert auf die Syntheseroute der zuletzt genannten Polymerisation im Wässrigen eingegangen und schematisch unter Einsatz eines Initiators dargestellt (Abb. 3).



**Abb. 3.** Reaktionsmechanismus der wässrigen, radikalischen Polymerisation von N-Vinyl-2-pyrrolidon zu Polyvinylpyrrolidon. Aufgrund dominierender Relevanz [15] wurde die Termination durch Rekombination als einzige Abbruchreaktion dargestellt und der Übersicht halber nur eine Möglichkeit zur Bildung von Verzweigungspunkten weiter verfolgt. Basierend auf [7, 16].

In einem ersten Schritt erfolgt die Radikalerzeugung durch homolytische Spaltung der Bindung im Initiatormolekül. [14] Typisch eingesetzte thermische Initiatoren stellen Azobis(isobutyronitril) (AIBN) [17], Wasserstoffperoxid [14] oder 2,2'-Azobis(2-Methylpropionamidin) Dihydrochlorid („V-50“) [7, 18] dar. Als direkter Folgeschritt findet die Reaktion des gebildeten Radikals mit dem Monomer zur Erzeugung eines aktiven Kettenendes statt (Abb. 3, (1)). Durch wiederholte Reaktion zwischen gebildeter Radikalspezies und Vinylmonomer kommt es zur Kettenbildung, wobei eine Radikalübertragung an das jeweils zuletzt angelagerte Monomer stattfindet (Abb. 3, (2)). [7] Termination durch Kombination zweier Radikale wird aufgrund dominierender Relevanz für monosubstituierte Vinylmonomere als einzige Abbruchreaktion berücksichtigt (Abb. 3, (3)). [15] Zusätzlich treten

Nebenreaktionen, wie der Transfer zum Monomer-Schritt auf, welche die Ursache für die Bildung von Verzweigungen innerhalb der Polymerkette darstellen. Dabei findet eine H-Abstraktion durch das propagierende Radikal statt. Neben den gezeigten Transfers (Abb. 3, (4) a und b) ist eine weitere Übertragungsmöglichkeit existent, welche jedoch nicht favorisiert ist und daher nicht gezeigt und weiterverfolgt wird. In Anwesenheit eines Monomers können die gebildeten Radikale in einem Folgeschritt erneut eine Reaktion initiieren (Abb. 3, (5)), welche zum Wachstum einer Kette mit einer terminalen Doppelbindung (TDB) führt. Durch die folgende Termination durch Rekombination können die TDB-aufweisenden, primären Ketten Makromoleküle mit einer (bei Kombination mit einer Initiatorradikal initiierten Kette, in Abb. 3, (6) gezeigt) oder zwei TDBs (Kombination mit analogem Molekül, in Abb. 3, (6) nicht gezeigt) bilden. Ausgehend davon findet die Propagation statt, in der unter Verbrauch einer TDB ein Radikal in der Mitte der makromolekularen Kette entsteht (Abb. 3, (7), markiert). Auf diese Weise besteht die Möglichkeit zur Entwicklung hochverzweigter Makromoleküle [7], welche als möglicher Grund für Fouling in Abschnitt 2.2.2 diskutiert wird. Der Mechanismus wurde in [19] für den kontinuierlichen Reaktorbetrieb simuliert sowie experimentell validiert und in [16] weiter verfolgt.

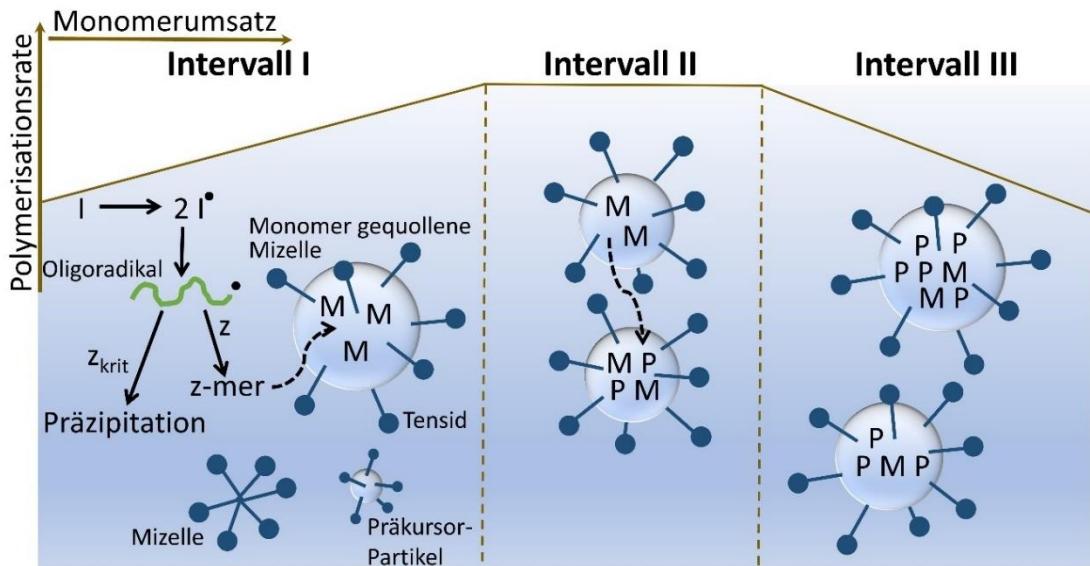
Das Molekulargewicht von PVP ist, wie in [18] durch experimentelle Analysen und Simulationsstudien gezeigt, über die Initiator- und Monomerkonzentration sowie der Reaktionstemperatur steuerbar. Eine umsatzbezogene Zunahme des Molekulargewichtes wird zudem mit dem Auftreten einer weiteren Nebenreaktion, dem wie in [7] detailliert beschriebenen intermolekularen Transfer zu Polymer-Schritt, korreliert. Analysen [7, 18] zufolge ist der Anteil dieser Nebenreaktion jedoch vernachlässigbar. Ebenso wird das Auftreten eines intramolekularen H-Transfers während der NVP-Polymerisation als unwahrscheinlich angenommen. [20]

### 2.1.3 Wässrige Emulsionspolymerisation von Vinylacetat

Die Emulsionspolymerisation stellt eine Reaktion im heterogenen Medium dar, denn der Polymerisationsprozess erfolgt sowohl in der flüssigen Phase, als auch in den Monomer-gequollenen Partikeln. Im Rahmen der freien radikalischen Emulsionspolymerisation im Wässrigen wird neben Wasser als Hauptbestandteil der Reaktionslösung ein Wasserlöslichkeit-aufweisendes Monomer, ein ionisches oder nicht-ionisches Tensid oder Schutzkolloid, welches vorwiegend die Emulsion und gebildete Partikel stabilisiert, sowie ein Initiator benötigt, welcher freie Radikale erzeugt und die Reaktion initiiert. [21, 22]

Das Wachstum von Partikeln während der wässrigen Emulsionspolymerisation kann dabei im Rahmen der mizellaren oder homogenen Nukleation erfolgen. [22] Für die in dieser Arbeit relevante Emulsionspolymerisation wird basierend auf [23] eine primär über mizellare Nukleation ablaufende Partikelgeneration angenommen und das Mizellen-Nukleationsmodell

im Folgenden prinzipiell beschrieben. Basierend auf [24] wird der genannte Prozess in insgesamt drei Intervalle unterteilt (Abb. 4).

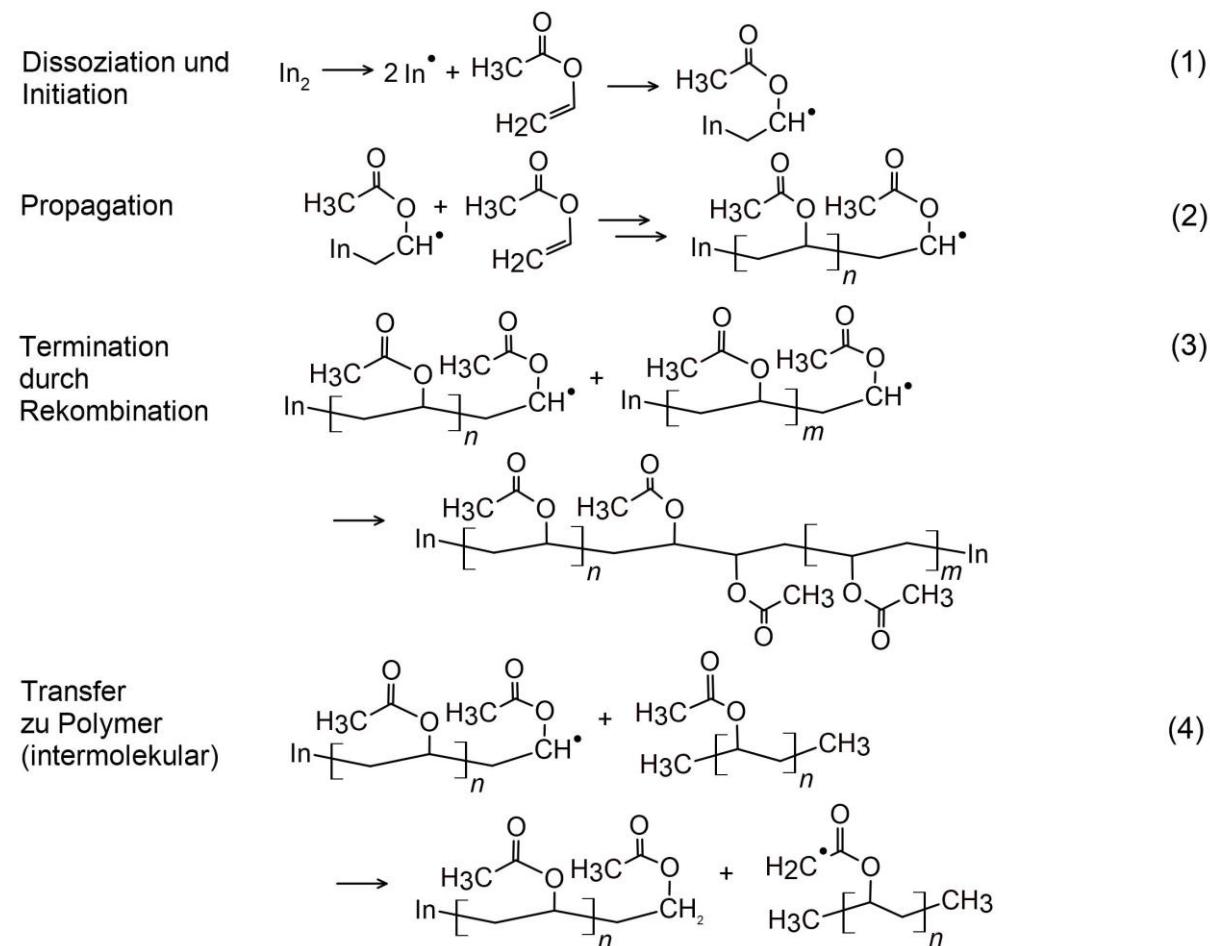


**Abb. 4.** Schematische Darstellung des Mizellen-Nukleationsmodells. Basierend auf [22].

Im Intervall I findet die Partikelbildung statt. In dieser Nukleationsphase liegen emulgierte Monomertropfen in wässriger Phase vor und die Reaktion wird durch Zugabe eines Initiators gestartet (Initiierung). Das eingesetzte Initiatormolekül wird zersetzt, sodass zwei Radikale entstehen, welche in wässriger Phase zu Oligoradikalen propagieren und bei Erreichen eines Polymerisationsgrades  $z$  (Bildung des „ $z$ -mers“) und einhergehender Oberflächenaktivität in die Mizellen migrieren oder bei einem kritischen Polymerisationsgrad  $z_{krit}$  ausfallen und terminieren. [25, 26] Als Folge dessen bilden sich Präkursor-Partikel mit einem Durchmesser weniger Nanometer, welche den Hauptort der folgenden Polymerisation darstellen (Abb. 4, Intervall I). In der Partikelwachstumsphase (Propagation, Intervall II) diffundiert das Monomer aus den Monomer-gequollenen Mizellen durch die wässrige Phase in das gebildete Partikel hinein und die Propagation mit vorhandenen Monomeren findet statt, was folglich in einer Vergrößerung der Partikeloberfläche resultiert. Die Stabilisierung der gewachsenen Partikel wird über Tenside erreicht, welche von nicht aktivierten emulgierten Monomertropfen durch Diffusion in wässriger Phase übertragen werden. Die Monomertropfen dienen im gesamten Reaktionsprozess somit als Reservoir, um die wachsenden Partikel mit Monomeren und Tensiden zu bedienen. Auch der Zusatz von wasserlöslichen Polymeren als Schutzkolloide, welche sich auf der Partikeloberfläche anlagern oder in diese, wie für Polyvinylalkohol via Grafting Prozess gezeigt, inkorporiert werden, können sterische und/oder elektrostatische Stabilisierung implementieren, die Koagulation einzelner Partikel verhindern und Vinylacetat-basierte Emulsionspolymerisationen stabilisieren. In dem insgesamt auch als Quellung bezeichneten Intervall II wird ein Großteil der Monomere (bis 60%) verbraucht und während

die Polymerisationsrate in der Nukleationsphase ansteigt, stagniert diese im Intervall II. [22, 26] Der Prozess ist thermodynamisch gesteuert und es wird eine Gleichgewichtskonzentration von Monomeren im Partikel erreicht (Abb. 4, Intervall II). Intervall III wird durch eine Abnahme der Polymerisationsrate charakterisiert. In der Phase werden restliche Monomere polymerisiert und final liegt das Polymer dispergiert in der wässrigen Phase vor (Abb. 4, Intervall III). [21, 22]

Der Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation erfolgt prinzipiell analog zu denen in Abschnitt 2.1.1 und 2.1.2 beschriebenen Reaktionen Dissoziation und Initiation, Propagation, Termination sowie Transfer zu Monomer und intra- und intermolekularem Transfer zu Polymer. Der Übersicht halber wurde für die Polymerisation von Vinylacetat (VAc) der Dissoziations- und Initiationsschritt, die Propagation, die Termination sowie aufgrund der Relevanz während Vinylester Polymerisationen der intermolekulare Transfer zu Polymer-Schritt gezeigt (Abb. 5). [26]

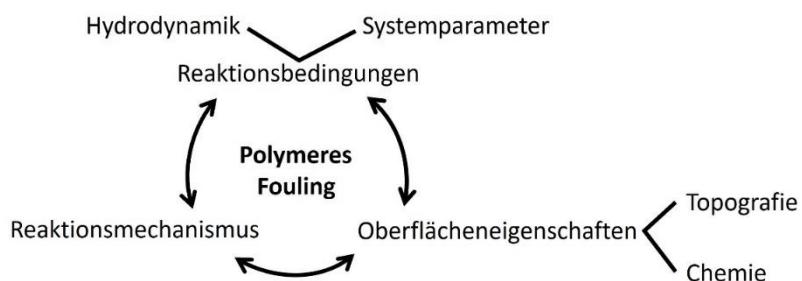


**Abb. 5.** Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation von Vinylacetat mit den Teilschritten Dissoziation und Initiation, Propagation, Termination durch Rekombination und intermolekularem Transfer zu Polymer. Der Schritt Transfer zu Monomer ist der Übersicht halber nicht gezeigt und aufgrund der Analogie zu Abb. 1 und Abb. 2 auf das gezeigte Makromolekül zu übertragen. Basierend auf [26].

Zur Initiierung des Radikal-basierten Polymerisationsprozesses finden in der Regel thermische Initiatoren wie Persulfate Einsatz, welche Temperaturen im Bereich 60-95°C zur Spaltung benötigen. Die hohen Temperaturen wirken sich auf die Umsatzrate und Produkteigenschaften aus. Im Gegensatz dazu können Redox-Initiatoren aufgrund geringerer Aktivierungsenergie bei niedrigeren Temperaturen eingesetzt werden, was die Transfer-zu-Polymer-Rate und damit die Wahrscheinlichkeit für einhergehende Nebenreaktionen reduziert, sowie eine optimierte Kontrolle der Umsatzrate und Reaktionskinetik ermöglicht. Solche Redox-Initiatoren bestehen aus einer Oxidations- und Reduktionskomponente mit wahlweisem Zusatz eines Katalysators. Die Generation freier Radikale erfolgt durch eine Ein-Elektronen-Transferreaktion, welche für das in dieser Arbeit eingesetzte Initiatorsystem, basierend auf einer eisenkatalysierten Reaktion eines Peroxids mit Fe(II) sowie Ascorbinsäure mit Fe(III) schematisch in [23] dargestellt ist. (Abb. 5, (1)). Auf die Initiation folgt das Kettenwachstum (Propagation), welches eine sukzessive Anlagerung von Monomermolekülen an das reaktive Kettenende beinhaltet (Abb. 5, (2)). Die Termination erfolgt durch Kombination zweier Polymerradikale (Abb. 5, (3)) oder Disproportionierung. Da die Emulsionspolymerisation bei generell hohen Monomer-zu-Polymer Umsatzraten arbeitet, spielt im Gegensatz zur Lösungspolymerisation die Nebenreaktion Transfer-zu-Polymer eine zunehmende Rolle. Dabei ist die H-Abstraktion vom Kohlenstoffatom neben der Ester-Carbonylgruppe gegenüber der Abstraktion vom Kohlenstoffatom des Polymerrückgrats aufgrund Stabilisierung über Resonanz dominierend (Abb. 5, (4)). Durch Folgereaktionen kann dies zu Vernetzungen und Verzweigungen führen, wobei für ähnliche Temperaturen und Umsatzraten während der Polymerisation von VAc weniger Verzweigungen beobachtbar sind als bei beispielsweise Acrylaten. Hingegen werden zum Teil synergetische Effekte während Copolymerisationen beobachtet. [26]

## 2.2 Fouling verursachende Prozesse im kontinuierlichen Reaktor

Die Fouling verursachenden Prozesse sind von verschiedenen Parametern abhängig und eng miteinander vernetzt (Abb. 6).

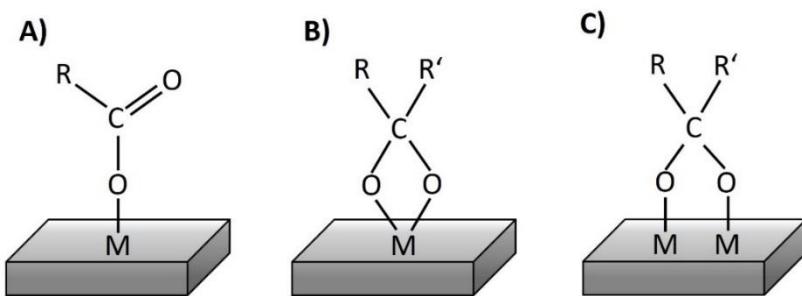


**Abb. 6.** Schema zu den Polymerfouling beitragenden Faktoren.

Im folgenden Kapitel wird die Adsorption von Polymeren an der fest/flüssig Grenzfläche anhand aktueller Publikationen beschrieben, sowie näher auf die Gründe der Belagsbildung im kontinuierlichen Reaktorbetrieb im Rahmen der Emulsions- und Lösungspolymerisation eingegangen.

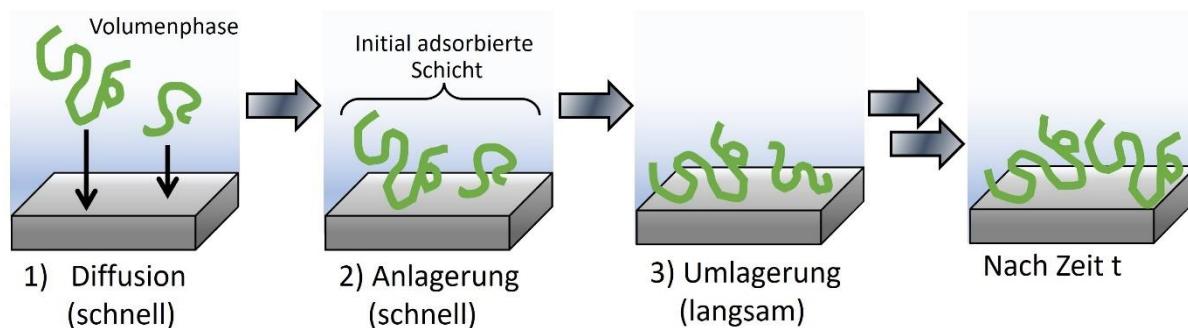
### 2.2.1 Lösungspolymerisation

Der Belagsbildung in kontinuierlich geführten Lösungspolymerisationen geht zunächst die molekulare Adsorption von Polymerketten via einzelner funktioneller Gruppen oder die Anlagerung einzelner, im Eduktstrom vorhandener Reaktanden voraus, welche eine weiterführende Reaktion oder eine fortlaufende Anlagerung nichtreaktiver Spezies initiieren. So ist die Ausbildung einer hochviskosen Randschicht charakteristisch für verschiedene, zu Fouling neigende Systeme [3, 27, 28]. In der Literatur wurde die Polymeradsorption an der fest/flüssig Grenzfläche experimentell vielfach untersucht. In [29] und [30] wurde gezeigt, dass Wasserstoffbrückenbindungen, ausgebildet zwischen dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe von PVP und oxidischen Partikoloberflächen, für die Adsorption an OH-terminierten Oberflächen verantwortlich sind. In [30] wurde zudem eine verringerte Tendenz zur PVP-Adsorption auf Eisenoxid- und Aluminiumoxid Partikeln festgestellt und die Beobachtung mit Lewis-Säure Bindungsstellen korreliert, welche aufgrund der fest an Metallionen koordinierten Hydroxid-Gruppen nicht für chemische Bindungen verfügbar sind. Auch Säure-Base-Wechselwirkungen stellen demnach eine für die Polymeradsorption bedeutsame Wechselwirkung dar. In [31] wurde zudem gezeigt, dass an der Grenzfläche vorhandenes Wasser die Polymeradsorption beeinflusst. Die Autoren zeigten, dass die Anzahl der für die Polyelektrolytadsorption an Aluminiumoxidoberflächen verantwortlichen Carboxylatationen nach Eindosierung von Wasser zunimmt und bei Erreichen der Grenzfläche gleichzeitig zwischen Polymer und Hydroxylgruppen der Oberfläche gebildete Wasserstoffbrückenbindungen ersetzt. Die makromolekulare Adsorption von PAA auf Zinkoxid wurde beispielsweise in-situ in [32] untersucht, wobei an metalloxidischen Oberflächen eine Komplexierung beobachtet wird. Dabei handelt es sich um koordinative Bindungen zwischen der Carboxylatgruppe der PAA und dem Sauerstoffatom des Metalloxids, welche laut [33] in die verschiedenen Bindungsmodi monodentat, bidentat-chelat und bidentat-verbrückend unterteilt werden (Abb. 7).



**Abb. 7.** Koordinationsmodi für die Komplexbildung von PAA an einer Metalloxid Oberfläche:  
A) Monodentatbindung, B) Bidentat-Chelatbindung, C) Bidentat-Brückenbindung. Basierend auf [33].

Die Polymeradsorption kann somit an mehreren Punkten der Oberfläche erfolgen, wobei die Adsorptionsplätze während der Reaktion nahezu gleich effizient von Polymeren unterschiedlicher Länge besetzt werden können. Dabei ist die gesamte Bindungsenergie mit der Segmentzahl skaliert, was zu einer bevorzugten Adsorption von längeren Molekülen führt. [34] Die korrespondierende Kinetik kann in schnelle und langsame Prozesse unterteilt werden (Abb. 8).



**Abb. 8.** Schematische Darstellung der schnellen (Diffusion, Anlagerung) und geschwindigkeitsbestimmenden Schritte (Umlagerung), auftretend während der Polymeradsorption auf einem Festkörper im Polymerisationsprozess. Basierend auf [34, 35].

Als schnelle Prozesse werden die Diffusion des Adsorptivs aus der Volumenphase an die Grenzfläche (Abb. 8, Schritt 1), sowie die Oberflächenanlagerung (Adsorption/Desorption) (Abb. 8, Schritt 2) verstanden. Bei Letzterem sind hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen von primärer Relevanz. Die Dicke der initial adsorbierten Schicht ist im Bereich des Gyrationsradius einzuordnen. Die Umlagerungsprozesse zur optimierten Anlagerung an der fest-flüssig Grenzfläche und Minimierung der freien Energie stellen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar (Abb. 8, Schritt 3). [34, 35] Mit zunehmender Reaktionszeit liegen vermehrt hochmolekulare Polymere auf der Oberfläche adsorbiert vor. [34]

Der Einsatz verschiedener Reaktanden hat Einfluss auf das Molekulargewicht und den Vernetzungs- und Verzweigungsgrad des im Prozess erzeugten Polymers, welche direkt mit

der gebildeten Belagsmasse korreliert werden. So wurde für die wässrige Polymerisation von AA im kontinuierlichen Prozess durch in Nebenreaktionen gebildete vernetzte Ketten vermehrtes Fouling beobachtet. Ebenso wurde eine vermehrte Belagsbildung in strömungsberuhigten Reaktorbereichen detektiert und bei Rezepten, welche zu Polymeren mit hohem Molekulargewicht und Verzweigungen führten. [2] Ähnliches wurde in [36] für die NVP-Polymerisation beobachtet. Auch in [37] werden mit Verweis auf entsprechende Sekundärliteratur Seitenreaktionen, welche zur Bildung von TDBs und damit zu hochmolekularen und verzweigten PVP-Makromolekülen führen (s. Kapitel 2.1.2), sowie in lokal erhöhte Verweilzeiten resultierender stagnierender Fluss und lokale Rückvermischung als Grund für die Ausbildung eines hochviskosen Polymernetzwerks genannt. Weiterhin wird in [28] ein quantitativ variierendes PVP Fouling in Abhängigkeit der Position im Reaktor einer Kaskade beobachtet. Während in Bereichen geringen Monomerumsatzes (Reaktandeneinlass) signifikante Belagsbildung auftrat, war bei annähernd unendlichem Umsatz nahezu kein Fouling erfassbar. In der gleichen Arbeit wurde ein verändertes Belagsbildungsverhalten auf unbenutzten, neuen und mit einem Wasserstrahl gereinigten Mischelementen visuell detektiert. Die Ergebnisse lassen auf die Bildung einer irreversibel gebundenen PVP-Monolage auf Edelstahloberflächen schließen, welche durch Wasserreinigung nicht entferbar ist. Die Notwendigkeit zur mikroskopischen im Gegensatz zur makroskopischen Betrachtung der Foulingproblematik wird somit ergänzend zu der Entwicklung geeigneter Reinigungsprozeduren ersichtlich. In [27] wird Fouling während der LDPE-Synthese durch eine vom Temperaturgradienten induzierte Phasenseparation begründet. Als weiterer Einflussfaktor wird die unvollkommene Vermischung der Reaktanden vor dem Reaktoreingang diskutiert. Die Implementierung von Mikromischern bei der AA-Polymerisation zeigten in [2] jedoch keinerlei Verbesserung hinsichtlich Belagsbildung.

## 2.2.2 Emulsionspolymerisation

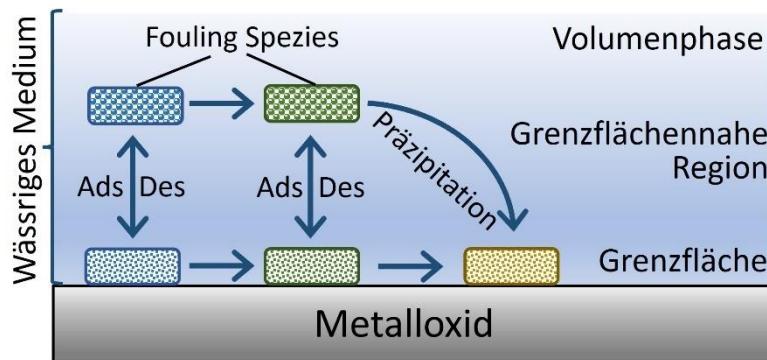
Basierend auf dem aktuellen Stand der Literatur kann die während der wässrigen Emulsionspolymerisation auftretende unerwünschte Belagsbildung in zwei Arten von Fouling-Mechanismen unterschieden werden.

Bei dem Partikelfouling [38] findet eine Zusammenlagerung von Partikeln in der Volumenphase statt. Die gebildeten Koagulate weisen eine geringfügige Stabilität auf und haben starke Tendenz zur Sedimentation [39], was durch eine geringe kolloidale Stabilität katalysiert wird. [40] Die chemisch inaktiven polymeren Partikel lagern sich auf Oberflächen ab und bilden Deponate.

Das Reaktionsfouling beschreibt hingegen die Belagsbildung in polymerisierenden Systemen, in denen eine Vielzahl reaktiver Spezies vorhanden ist und bei denen im flüssigen Medium oder an der Festkörperoberfläche chemische Reaktionen initiiert werden, die letztendlich zu

Belagsbildung führen. So kann eine Radikalanlagerung an der Oberfläche in Anwesenheit von Monomeren oder die Akkumulation von reaktiven Polymerketten durch Wechselwirkung mit Letzteren in einer Filmbildung resultieren. [41] In [4] konnten in diesem Zusammenhang topografische und strukturelle Unterschiede in denen durch Partikel- oder Reaktionsfouling gebildeten Filme aufgezeigt werden.

In realen Multiphasen-Systemen ist der Grund für auftretendes Fouling jedoch nur schwer vorherzusagen, da sich beide Mechanismen gegenseitig beeinflussen und als parallele Prozesse ablaufen (Abb. 9). [42, 43]



**Abb. 9.** Schematische Darstellung zur Bildung unerwünschter Deponate während der wässrigen Emulsionspolymerisation mit den synergetisch ablaufenden Prozessen Partikelfouling und Reaktionsfouling. Basierend auf [42, 43].

Aktuell wird Reaktionsfouling als Mechanismus diskutiert, welcher hauptsächlich zum Gesamtfouling eines Systems beiträgt. [44]

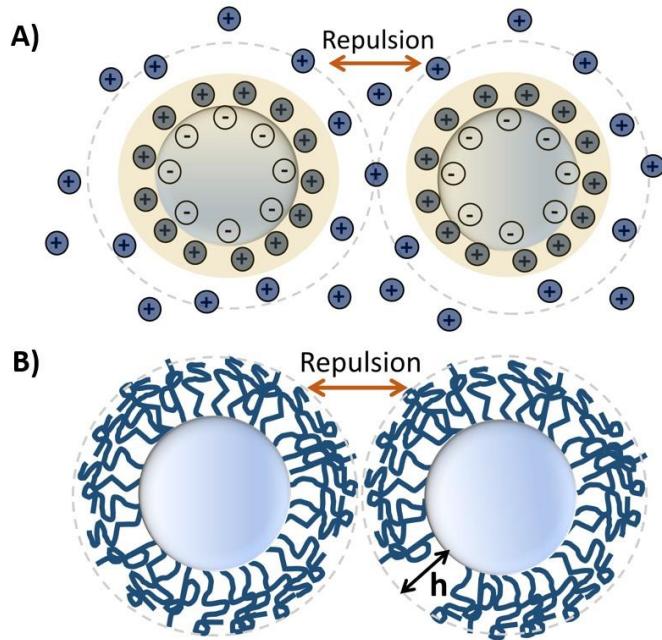
Als Ursache für das Partikelfouling wird in [38] ein Gradient in der Scherkraft an der Reaktorwand, was zu orthokinetischer Destabilisierung führt, oder eine Verringerung der Kolloidstabilität durch erhöhte Temperatur diskutiert. Die festen, während der Reaktion gebildeten Ablagerungen an einer Oberfläche mit erhöhter Temperatur könnten hingegen die Konsequenz einer erhöhten Polymerisationsrate sein. [42] Auch in [40] wurde vermehrtes Fouling durch polymere Latexpartikel mit zunehmender Zeit, erhöhte Temperatur und zunehmendem Festkörpergehalt im Medium beobachtet. Ebenso zeigten sich zunehmende Foulingtendenzen mit dem Anstieg des Monomergehalts im System [44] sowie durch Einstellung einer verringerten Glasübergangstemperatur des Polymers. [25] Elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzt geladener Latexpartikel- und Reaktoroberfläche resultierte zudem in der Ausbildung einer partiellen Monolagenbelegung von Edelstahl und größere Aggregatbildung wurde in Bereichen mit geringer Flussrate beobachtet. [40] Andererseits kann eine übermäßige Scherrate neben dem gewünschten Konzentrations- und Temperaturausgleich des Mediums für eine Energieübertragung auf die Partikel sorgen, sodass diese ausreichend kinetische Energie zur Überwindung der für die Koagulation erforderliche Energiebarriere haben. [26]

## 2.3 Methoden zur Belagsvermeidung

Bei der Steuerung komplexer Foulingmechanismen kommen mechanistischen, prozessparametrischen, äußereren Einflüssen wie der Temperatur sowie Oberflächenmodifikationen eine bedeutende Rolle zu. Auf diese wird basierend auf aktueller Literatur in den folgenden Kapiteln eingegangen.

### 2.3.1 Variation von Prozessparametern

Mit dem Ziel eines begrenzten Polymerwachstums oder vereinfachten Ablösung polymerer Beläge und Agglomerate werden der Reaktionslösung zum einen Additive zugesetzt, wie anhand verschiedener Patentanmeldungen ersichtlich wird. So wird für die Synthese von Acrylaten, Methacrylaten und Methacrylsäuren der Zusatz verschiedener Phthalate vorgeschlagen [45] oder während der Lösungspolymerisation von Ethylen Homo- und Copolymeren nicht-ionische Tenside wie Polyoxyalkylene und deren Copolymeren zugesetzt. [46] Weiterhin ist der Einsatz von 2-Mercaptoethanol als Kettentransfermolekül möglich, was die Belagsbildung während der AA-Polymerisation hemmte. [2] Eine weitere Möglichkeit hinsichtlich reduzierter partikulärer Belagsbildung besteht darin, das Partikel/Oberfläche Repulsionspotenzial durch Anlagerung entsprechend geladener Moleküle oder durch Änderung des pH-Wertes der Reaktionslösung unter Beachtung des isoelektrischen Punkts der Oberfläche zu variieren und somit elektrostatische Repulsion zu implementieren (Abb. 10 A). [40] Durch Anlagerung oder Inkorporation wasserlöslicher Polymere, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polyvinylalkohol, kann sterische Stabilisierung erreicht werden. Bei Abwesenheit elektrostatischer Wechselwirkungen tritt Repulsion bei einem Partikelabstand von kleiner der doppelten Schichtdicke  $2h$  des angelagerten Polymers auf, da dieser Zustand enthalpisch sowie entropisch nicht favorisiert ist (Abb. 10 B).



**Abb. 10.** Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Reduzierung der partikulären Belagsbildung durch A) elektrostatische und B) sterische Partikelstabilisierung, bei der  $h$  die Schichtdicke des angelagerten Polymers beschreibt. Basierend auf [26].

Eine Kombination von sterischer und elektrostatischer Repulsion ist üblich und wird als elektrosterische Stabilisierung bezeichnet. [26] Basierend auf der Korrelation zwischen zunehmender Temperatur und Belagsbildung wird der Einsatz von Redox- anstelle von thermischen Initiatoren vorgeschlagen, sodass eine Reaktion bei insgesamt niedrigeren Temperaturen möglich ist. [23, 25] Weiterhin sollte eine verringerte Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Fluid gewährleistet sein. [47] Erwartungsgemäß wirkt sich nach [25] auch eine verringerte Initiatorkonzentration positiv auf die Belagsbildung aus, was jedoch zu Einbußen bei der Umsatzrate und somit bei der quantitativen Produktsynthese führt. Der Ansatz ist damit industriell nicht attraktiv. In [16] wird für die NVP Polymerisation kalkuliert, dass bei erhöhter im Vergleich zu erniedrigter Monomerkonzentration ein höheres Molekulargewicht des Polymers resultiert, sich aber im Vergleich weniger Verzweigungen bilden, welche für das Fouling in entsprechenden Reaktoren von zentraler Bedeutung sind. Da höhere Molekulargewichte jedoch auch zu erhöhter Deponatbildung, beispielsweise aufgrund erhöhter Verweilzeiten im Reaktor, führen können, ist die Änderung des Parameters für jedes System einzeln zu erforschen und abzuwägen. Bei der Optimierung von Reaktor- und Mischergeometrien ist jedoch in der Regel auf die Vermeidung strömungsberuhigter Bereiche zu achten. [2, 28, 36] In [48] wird außerdem das Konzept eines Rohrreaktors vorgestellt, bei dem polymere Ablagerungen während der kontinuierlichen Emulsions-Copolymerisation durch gepulste Strömung und Einbauten verhindert wurden. Kürzlich wurde in [25] zudem ein experimentbasiertes Model zur Vorhersage der Foulingmasse in Abhängigkeit von

Reaktortemperatur, Monomerzusammensetzung, sowie Initiator- und Emulgatorgehalt für kontinuierliche Prozesse vorgestellt.

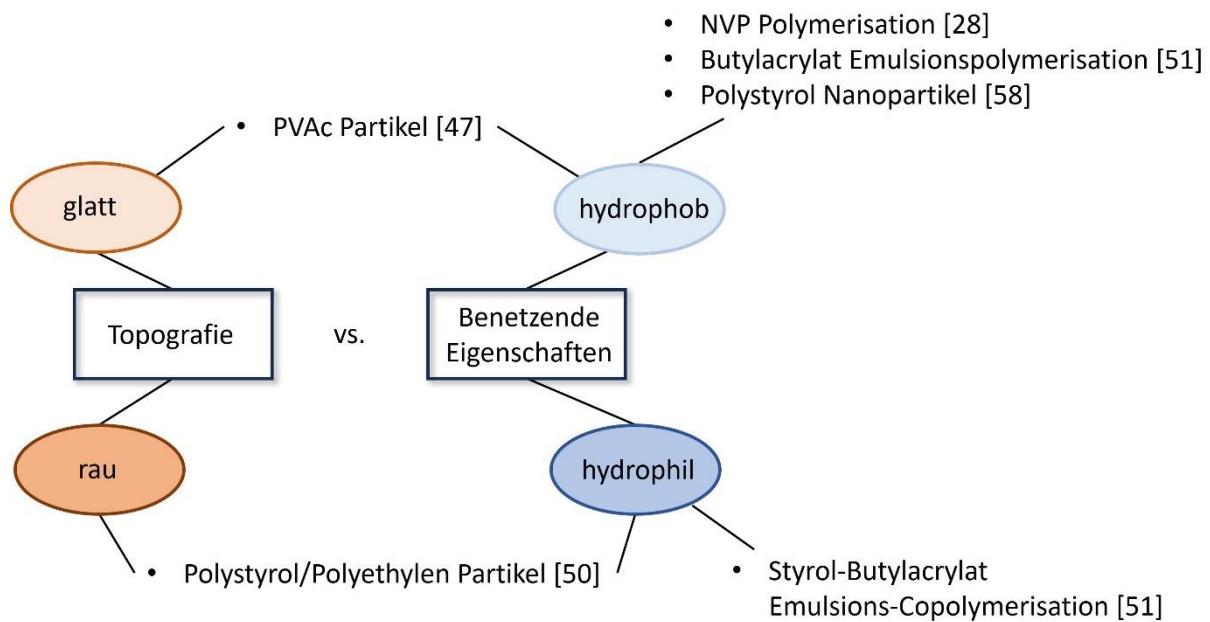
### 2.3.2 Oberflächenmodifikationen

Die Oberflächenchemie- und topografie eines Werkstoffs korreliert maßgeblich mit der für Foulingprozesse in Polymerisationsreaktoren relevanten Adsorption von Makromolekülen an der Grenzfläche zwischen wässriger Phase und Festkörperoberfläche. Die Verknüpfung der Parameter mit einzelnen Polymerisationssystemen ist jedoch komplex und signifikant systemabhängig. So wird einerseits für Substrate mit geringer Oberflächenenergie und Nanostrukturierung anti-adhäsive Eigenschaften während des Kristallisationsfoulings beobachtet [49], andererseits wird eine verringerte Adhäsionskraft und Distanz der attraktiven Wechselwirkungen zwischen Polystyrol- sowie Polyethylen-Partikeln und einer rauen, hydrophilen Oberfläche gemessen und hydrophilen Oberflächen generell reduzierte Foulingtendenzen zugesprochen. [50] In [51] konnten der polare Anteil einer Beschichtung und die Oberflächenenergie mit anti-fouling Eigenschaften während Emulsionspolymerisationen korreliert werden. Während die größte Belagsmenge bei der Polymerisation von Butylacrylat auf hydrophilen Oberflächen mit hohem polarem Anteil beobachtet wurde, zeigten sich bei der Copolymerisation von Styrol/Butylacrylat mehr Ablagerungen auf Oberflächen mit hydrophoben Eigenschaften und geringem polaren Anteil.

In [47] wiesen diamantähnliche Kohlenstoffschichten (*diamond-like carbon*, DLC) sowie Silizium-dotierte DLC-Beschichtungen eine geringe Foulingneigung gegenüber einer PVAc-basierten Polymerdispersion im Batch-Reaktor bei erhöhten Prozesstemperaturen auf. Auf Metallnitriden basierende, mikrometerskalige Beschichtungen kombinieren erhöhte Verschleißfestigkeit und thermische Stabilität mit anti-adhäsiven Eigenschaften im Spritzgussverfahren. [52] Die Hydrophobisierung verschiedener Oberflächen mit biokompatiblem Polydimethylsiloxan (PDMS) wird in [53] vorgestellt sowie die mechanische Stabilität und anti-adhäsive Eigenschaften gegenüber polaren und unpolaren Flüssigkeiten thematisiert. Eine weitere verbreitete Möglichkeit zur Implementierung von Hydrophobizität in Kombination mit thermischer und chemischer Schichtstabilität stellen perfluorierte Organosilane dar. Aufgrund der reduzierten Polarisierbarkeit der vorhandenen C-F Bindungen wird die Suszeptibilität der attraktiven Van der Waals Wechselwirkungen reduziert, sodass nur geringfügige Interaktionen mit anderen Materialien auftreten. [54] Eine optimale Eignung der Molekülspezies zum Einsatz als anti-adhäsive Schicht wird daher angenommen. So konnten perfluorierte Organosilane auf Silizium [55] abgeschieden werden oder mit der Nanostrukturierung einer Eisenoberfläche kombiniert anti-korrosive sowie anti-adhäsive Eigenschaften gegenüber organischen Medien präsentieren. [56] Ebenso zeigten mikrometerskalige Multilagenfilme aus einem Perfluoropolyether in Kombination mit

keramischen Oxiden wie  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  Schutzwirkung gegenüber partikulärem  $\text{CaSO}_4$ -Fouling. Durch Kombination mit anorganischen Materialien konnten mechanische und chemische Stabilität erhöht werden. [57] In [58] wurden Goldoberflächen mit einem niederenergetischen Fluoropolymer modifiziert und somit anti-fouling Eigenschaften gegenüber Proteinen sowie Polystyrol Nanopartikeln implementiert. Eine hydrophobe Eigenschaft-aufweisende fluorierte Ethylen-Propylen Polymerbeschichtung reduzierte die Adhäsion während der NVP-Polymerisation. [28] Während in der gleichen Arbeit eine Reduzierung der Oberflächenrauigkeit durch Gleitschleifen von Edelstahlmischern keinen Einfluss auf die PVP-Belagsbildung im kontinuierlichen Reaktorbetrieb zeigte, waren elektropolierte gegenüber technisch glatten Oberflächen aus Edelstahl tendenziell weniger anfällig für Belagsbildung gegenüber einer PVAc-basierten Partikeldispersion im Batch Prozess. [47]

Oberflächencharakteristika, welche basierend auf der zuvor genannten Literatur zu anti-adhäsiven Eigenschaften gegenüber Polymeren führen, sind in Abb. 11 schematisch und nach Oberflächentopografie sowie benetzenden Eigenschaften aufgeteilt dargestellt.



**Abb. 11.** Auf Literatur basierende Zusammenfassung der Oberflächencharakteristika, welche anti-adhäsive Eigenschaften gegenüber verschiedenen Polymeren aufweisen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass basierend auf der Literatur zwar Tendenzen hinsichtlich anti-adhäsiver Wirkung einiger Beschichtungscharakteristika festzustellen sind, übergreifende Aussagen jedoch nur bedingt möglich sind.

So wird für einen Großteil der Polymere (PVAc, PVP, Butylacrylat), welche von Kohlenwasserstoffen abweichende funktionelle Gruppen aufweisen, eine tendenziell verringerte Adhäsion unter Einsatz hydrophober Oberflächen festgestellt. Im Gegensatz dazu scheint sich die Hydrophilie eines Substrates gegenüber Polymeren wie Polystyrol positiv auf

das anti-adhäsive Verhalten auszuwirken. Da die erforderlichen Oberflächencharakteristika jedoch, wie beispielsweise in [47] für die Temperatur beschrieben, signifikant von den eingestellten Prozessparametern abhängt, ist eine Generalisierung der komplexen Problematik nicht möglich und der Einsatz einer Beschichtung im Einzelfall zu entscheiden.

## 2.4 Detektion von polymeren Belagsbildungsprozessen

Eine vielseitig eingesetzte Methode zur Analyse von Polymerisationsprozessen stellt die Raman Spektroskopie dar. In [59] wurde die Technik beispielsweise erfolgreich eingesetzt, um den Prozess der Veresterung und darauffolgenden Polyesterisierung in-situ analytisch zu verfolgen, sowie die Veresterung im Prozess zu quantifizieren. Zur Analyse des zeitlichen Umsatzes werden die Flächenverhältnisse der charakteristischen Ester- zu Carboxylbanden anhand der Spektren bestimmt und diese mit Titrationsergebnissen verglichen. In [60] wurde der Monomerumsatz während der radikalischen Polymerisation von Acrylsäure im Wässrigen verfolgt und die Verweilzeitverteilung in einem Rohrreaktor, unter anderem durch die Bandenanalyse eines zugesetzten Indikators (*Tracer*), im Labormaßstab analysiert.

Zur qualitativen Foulingdetektion während der NVP-Polymerisation wurde die UV/VIS Spektroskopie in einem Mikroreaktor implementiert und Messungen unter Variation des Monomer- und Initiatorgehalts durchgeführt. [61] Eine Quantifizierung der Belagsbildung ist aufgrund der Korrelation von gemessener Extinktion mit sowohl dem Schichtwachstum als auch der Umsatzrate nicht möglich. Weiterhin wurde in [42] eine Quarzkristall-Mikrowaage mit Dissipationsanalyse (QCM-D) als Wärmeübertragungsfläche genutzt, um die Charakteristika von Belägen während der Emulsionspolymerisation von Butylacrylat und Methylmethacrylat zu untersuchen. Dabei werden Partikel- und Reaktionsfouling thematisiert. Bei der Methode werden die Frequenzänderung sowie eine Verschiebung der Bandbreite mit der Schichtdicke des gebildeten Belags korreliert, wobei höhere Schichtdicken zu einer Abweichung vom optimalen gravimetrischen Bereich führen. Eine Flusszelle zur zeitlichen in-situ Deponatbildungsanalyse via Ultraschallmessungen wurde für die Oligomerisierung von Isocyanaten [62] sowie die Emulsionspolymerisation von VAc [63] vorgestellt. Eine Voraussetzung zur Belagsbildungsanalyse mittels der Technik erfordert jedoch exakte Kenntnis der akustischen Systemeigenschaften. Eine weitere, klassische Methode zur Quantifizierung stellt die post-gravimetrische Ermittlung der gebildeten polymeren Beläge in kontinuierlich betriebenen Reaktoren durch Differenzwägung dar. [25, 51] Diese ist jedoch wenig sensitiv und hauptsächlich für Oberflächen im fortgeschrittenen Belagsstadium geeignet.

Zur besseren Übersicht sind die besprochenen in-situ Analysemethoden mit Angaben zum Messprinzip, sowie der Dickenempfindlichkeit und Zeitauflösung (soweit Angaben vorhanden) in Tab. 1 zusammengefasst.

**Tab. 1.** Gegenüberstellung der Methoden zur in-situ Verfolgung der Belagsbildung oder des Monomerumsatzes in Reaktoren zur Polymersynthese mit Informationen zum Messprinzip, der Schichtdickenempfindlichkeit sowie der Zeitauflösung (soweit aus jeweiliger Publikation ersichtlich).

Methode	Messprinzip	Schichtdicken-empfindlichkeit	Zeit- auflösung
Raman Spektroskopie [59, 60]	- Korrelation von Umsatz mit A) Peakflächenverhältnis charakteristischer Banden [59, 60] B) Indikator charakteristischer Bande [60]	-	1 Min [59] < 10 s [60]
UV-VIS Spektroskopie [61]	- Ermittlung der Extinktion aus Intensitätssignalen nach Lambert-Beer	-	5 s
QCM-D [42]	- Korrelation von Frequenz- und Bandbreitenverschiebung mit Schichtdicke	3 nm bis 500 nm	Wenige Minuten
Ultraschall [62, 63]	- Korrelation von Belagsdicke mit A) Abschwächung der Reflexionsenergie B) Änderung der mittleren Schallgeschwindigkeit	0 bis 4 mm	150 µs

Es wird ersichtlich, dass die gelisteten Analysemethoden eine zum Teil gute Zeitauflösung aufweisen, an die Datenaufnahme angeschlossen jedoch eine Berechnung des foulinginduzierenden Parameters erforderlich ist, sodass trotz in-situ Messung erst eine zeitlich verschobene Lagebewertung des Reaktors erfolgt. Ebenso sind die für die Auswertung benötigten Kenntnisse zum Teil komplex, von systematischen Unsicherheiten während der Kalibrierung geprägt und die Techniken nur eingeschränkt auf weitere Polymerisationssysteme übertragbar.

Die oberflächensensitive elektrochemische Impedanzspektroskopie wird derzeit hingegen hauptsächlich zum Monitoring im biologischen Bereich [64] oder während des Membranfoulings [65] eingesetzt.

### 3 Motivation und wissenschaftliche Herangehensweise

Industrielle Polymerisationsprozesse erfolgen derzeit meist in halb- oder diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren. Die Umstellung auf eine kontinuierliche Prozessführung wird unter Berücksichtigung ökonomischer und ökologischer Gesichtspunkte angestrebt, stellt

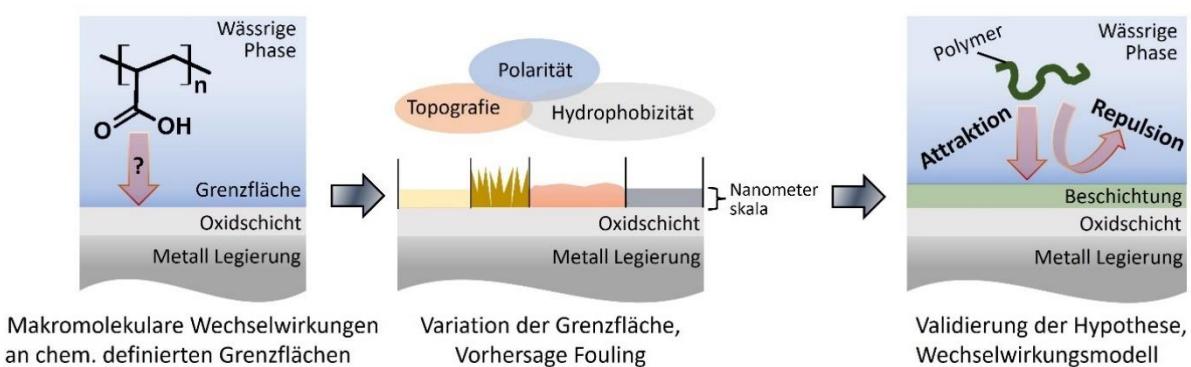
jedoch aufgrund von unerwünschter polymerer Belagsbildung an den Reaktorkomponenten und -wänden und dem damit einhergehendem Kontrollverlust des Prozesses eine signifikante Herausforderung in der Verfahrenstechnik dar. Dieser als „Polymerfouling“ bezeichnete Prozess tritt in Frühstadien der Synthesen auf und verstärkt sich mit der Zeit, sodass eine vollständige Verblockung des Reaktors resultiert und eine Abschaltung der Anlage mit aufwendigen und ressourcenverbrauchenden Reinigungsprozeduren folgt. Die Gründe der für diese in der Praxis gemachten Beobachtungen sind bisher nur im Ansatz erforscht und verstanden. Zudem sind die Mechanismen komplex und signifikant systemabhängig.

Um einen wesentlichen Beitrag zur mechanistischen Aufklärung der initialen Polymeradsorption auf molekularer Ebene zu leisten, wird in dieser Arbeit zunächst die Adhäsion ausgewählter und zu Belagsbildung neigender Polymere auf chemisch definierten Oberflächen untersucht. Das im Mikroreaktor sowie für die Mischelemente eingesetzte Material wird chemisch simuliert, indem eine edelstahlähnliche Fe-Cr Legierung ausgewählt und die PAA-Adsorption an der Grenzfläche zwischen wässriger Phase und dem Metalloxid einer  $\text{SiO}_x$ -terminierten Modelloberfläche gegenübergestellt wird. Durch Kombination von *in-situ* FTIR-ATR Spektroskopie mit *ex-situ* Ellipsometrie zur Bestimmung der Polymerschichtdicke kann die Kinetik der Adsorptions- und Desorptionsprozesse sowie der Einfluss eines Spülprozesses auf die makromolekulare Oberflächenbelegung untersucht werden. Durch ergänzend eingesetzte Einzelmolekülspektroskopie können die Ergebnisse validiert und an der Grenzfläche auftretende Wechselwirkungen aufgeklärt werden. Insbesondere wird verdeutlicht, wie funktionelle Gruppen eines Polymers an die chemisch definierten Oberflächen binden. Durch Erstellung eines Wechselwirkungsmodells kann eine Aussage zum initialen Foulingverhalten getroffen und basierend darauf Möglichkeiten zum reduzierten Fouling aufgezeigt werden.

Auf den Ergebnissen aufbauend erfolgt eine Variation der Grenzfläche durch Entwicklung und Abscheidung von potenziell anti-adhäsive Eigenschaften präsentierenden Filmen. In bisherigen Studien wurden diese meist in Form von Beschichtungen im Bereich der Mikro- bis Makroskala auf Oberflächen appliziert. Zum Erhalt der für die optimale Durchmischung des Reaktionsmediums essenziellen Mikrostruktur der Mischelemente sowie zur Vermeidung einer technisch beobachteten lang- und kurzfristigen Schichtdegradation, werden in dieser Arbeit eine chemisch stabile Oberflächenanbindung mit Nanometerskaligkeit der Beschichtungen verbunden. Aufgrund der hohen technischen Relevanz der Thematik wird ein weiterer Fokus auf industriell umsetzbare und praktikable Applikationstechniken gelegt. Zur Variation der Oberflächentopografie und -chemie werden nanostrukturierte, hochglatte, (super)hydrophobe und (super)hydrophile Oberflächen mittels geeigneter Applikationstechniken, beispielsweise chemischer Gasphasenabscheidung, Sol-Gel Verfahren, Atomlagendeposition, Grafting und

hydrothermaler Abscheidung, erzeugt, diese umfangreich hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert und auf Schichtstabilität unter Prozessbedingungen untersucht.

Im Anschluss wird die Wirksamkeit der nanoskaligen Beschichtungen gegenüber polymerer Belagsbildung durch kombinatorische Anwendung elektrochemisch, spektroskopisch und mikroskopisch im Rahmen von ex-situ und in-situ Messungen oder während der Polymerisation selbst visuell, spektroskopisch sowie physikalisch durch die Aufnahme von Druckprofilen analysiert. Basierend auf den Ergebnissen werden die initial getroffenen Hypothesen zum reduzierten Fouling validiert, die Annahmen bezüglich zugrundeliegender Wechselwirkungen erweitert und die Ergebnisse final in einem Wechselwirkungsmodell zusammengefasst. Die wissenschaftliche Herangehensweise ist in Abb. 12 schematisch dargestellt.



**Abb. 12.** Wissenschaftliche Herangehensweise zur Analyse und Vermeidung der polymeren Belagsbildung in Reaktoren zur Polymersynthese.

Durch die schrittweise und komplementäre Herangehensweise sowie sequenzielle Analyse der Schichten vor und nach dem Einsatz im Prozess können auftretende Herausforderungen gezielt und zeitnah erfasst sowie Schichten beispielsweise hinsichtlich Stabilität und Effizienz optimiert werden. Ebenso hebt das Vorgehen und der vergleichende Einsatz der Schichten mit unterschiedlichen Charakteristika unmittelbar hervor, welcher Parameter für das jeweilige Polymerisationssystem hinsichtlich anti-adhäsiver Wirkung primär relevant ist. Eine schnelle Rückkopplung zwischen Struktur und Eigenschaften wird bei der Methodenentwicklung angestrebt.

Parallel dazu werden Methoden entwickelt, welche eine Verfolgung der initialen Belagsbildung während der Polymerisationsprozesse in Echtzeit ermöglichen. Zwar wurden in bisherigen Studien verschiedene Methoden zur Belagsdetektion vorgestellt, diese erlauben häufig jedoch nur eine rein qualitative, zeitlich verschobene Analyse der Belagsbildung und sind von aufwendiger Dateninterpretation oder einer geringen Schichtdickenempfindlichkeit geprägt. Um polymere Beläge durch frühzeitige Erkennung mit Spülphasen entgegenzuwirken und somit einen vollständigen Prozessabbruch zu vermeiden, sollen die in dieser Arbeit

entwickelten Messmethoden den Verlauf der Belagsbildung quantitativ und bei gleichzeitig hoher Zeitauflösung beschreiben sowie die Dateninterpretation in Echtzeit ermöglichen.

## 4 Theoretische Grundlagen und Methoden

### 4.1 Fourier Transformierte Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die FTIR-Spektroskopie stellt eine vielseitig einsetzbare Methode zur Identifizierung und Charakterisierung von Molekülen, Filmen und Adsorbaten auf Oberflächen dar und findet Einsatz in verschiedenen Bereichen der Biologie, Chemie und Materialwissenschaften. Dazu nutzt die Technik Molekülschwingungen und -rotationen (symmetrische und asymmetrische Valenz- und Deformationsschwingungen), welche bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung entsprechender Frequenz (in der Regel im mittleren Infrarotbereich (MIR) von 2,5-15  $\mu\text{m}$ ) angeregt werden. [66] Im Detail werden Moleküle durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung von einem niedrigen auf ein höheres Energieniveau angehoben. Die dabei zu überwindende Energiedifferenz  $\Delta E$  kann von einem Lichtquant im Infrarotbereich erreicht werden und ist definiert als Produkt aus Planckschem Wirkungsquantum  $h$  und der Frequenz  $\nu$  (Gl. 1):

$$\Delta E = h\nu = h\bar{\nu}c \quad (1)$$

Da die Wellenzahl  $\bar{\nu}$  Proportionalität gegenüber der Frequenz aufweist (vgl. Gl. 1), kann aus der Energiedifferenz direkt auf die Wellenzahl geschlossen werden. Diese ist molekülcharakteristisch und erlaubt Rückschlüsse auf die vorliegende Molekülspezies. Die Absorption elektromagnetischer Strahlung findet jedoch nur statt, wenn mit der Schwingungsanregung der Atomgruppe eine Änderung des Dipolmoments mit der Zeit einhergeht und somit ein oszillierender Dipol vorliegt oder durch antisymmetrische Verlagerung der Ladungsschwerpunkte ein Dipolmoment induziert wird (Auswahlregel IR-Aktivität). [67]

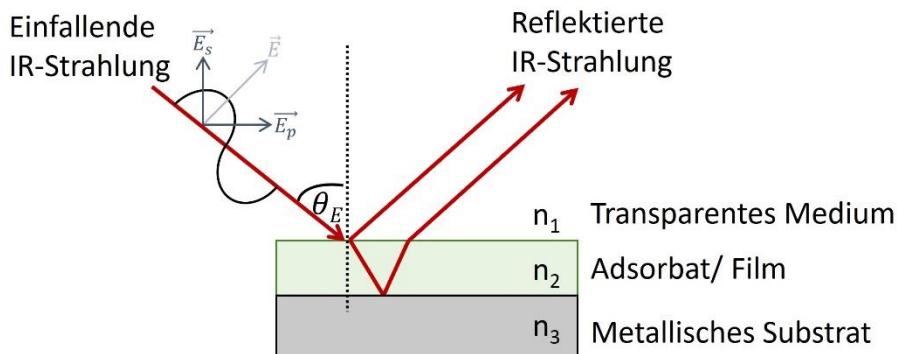
Im Gegensatz zu dispersiven Messungen findet bei der FTIR-Spektroskopie ein Interferometer Einsatz, was die schnelle Analyse von Schwingungsfrequenzen über einen großen Wellenlängenbereich ermöglicht, sowie in einer deutlichen Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses, höherer Wellenzahlgenauigkeit („Connes-Vorteil“) und höherem Strahlungsdurchsatz („Throughput-Vorteil“) resultiert. Eine Fourier-Transformation des aufgenommenen Interferogramms ergibt zunächst das Einkanalspektrum, welches im Verhältnis zu einer als Referenz gesetzten Oberfläche das zu analysierende IR-Spektrum (Transmission oder Absorbanz versus Wellenzahl) ergibt. [66, 67]

Im Folgenden werden zwei verschiedene und in dieser Arbeit Anwendung findende Varianten der FTIR-Spektroskopie näher vorgestellt.

#### 4.1.1 Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Die Reflexions-Absorptions-Spektroskopie ist vor allem zur qualitativen und quantitativen Analyse von Dünnschichten auf hoch reflektiven Metalloberflächen geeignet. Die Methode erlaubt zudem die Untersuchung der Orientierung von Molekülen auf der Oberfläche, da basierend auf einer Kalkulation zur Überlagerung von Dipolen an der Grenzfläche eine zusätzliche Oberflächenauswahlregel gilt. Nach dieser sind im Spektrum nur Schwingungsmodi detektierbar, welche ein Dipolmoment oder eine Komponente dessen senkrecht zur Oberfläche aufweisen. [67, 68]

Lichtreflektion tritt prinzipiell an jeder Grenzfläche auf, an welcher sich der komplexe Brechungsindex  $n$  einer Schicht ändert. [69] Bei der Reflexions-Absorptions-Spektroskopie wird IR-Strahlung in einem definierten Einfallswinkel  $\theta_E$  auf ein mit einem dünnen Film belegtes Metallsubstrat gelenkt. Die Strahlung durchdringt die Dünnschicht (mit Brechungsindex  $n_2$ ), wird von dem metallischen Substrat (mit Brechungsindex  $n_3$ ) reflektiert und die austretenden Photonen zu einem sensitiven Detektor gelenkt. Der Film wird somit zweifach durchsetzt. Zusätzlich leistet die an der oberen Grenzschicht auftretende Fresnel-Reflexion (Übergang optisch dünneres Medium mit  $n_1$  (z.B. Gas) zu optisch dichterem Medium mit höheren Brechungsindex  $n_2$ ) einen Beitrag zum Gesamtspektrum (Abb. 13). [67]



**Abb. 13.** Schematische Darstellung einer FT-IRRAS Messung an der Luft/Dünnschicht Grenzfläche auf einem reflektiven Metallsubstrat. Basierend auf [68, 70].

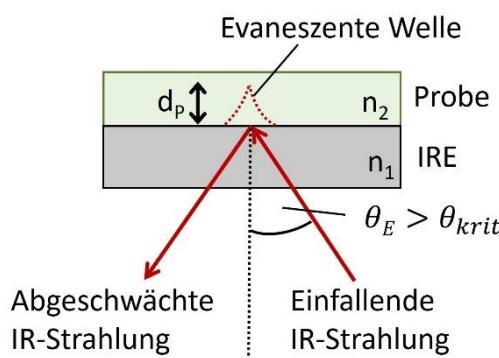
Wird elektromagnetische Strahlung an der metallischen Phase reflektiert, erfährt der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  eine Phasenverschiebung, welche von dem Einfallswinkel sowie vom Polarisationszustand des einfallenden Lichtes abhängt. Während die Änderung des Phasenwinkels bei der senkrecht zur Einfallsebene orientierten Strahlung (s-Komponente) nahezu unabhängig von  $\theta_E$  konstant bei  $180^\circ$  liegt, was zur destruktiven Interferenz der einfallenden und austretenden Strahlung und somit zu einem elektrischen Feldvektor  $\vec{E}_s$  von nahe Null führt, zeigt die parallel zur Einfallsebene polarisierte Strahlung (p-Komponente) starke Abhängigkeit von der Größe. So steigt die Absorbanz der p-Komponente durch die adsorbierte Spezies an der Metalloberfläche mit zunehmendem Einfallswinkel an und ist für

Dünnschichten bei streifendem Einfall (Optimum 87°) am höchsten. [67, 69] In der Praxis werden in der Regel Einfallswinkel von <80° gewählt. Die Gründe hierfür sind in [69] beschrieben.

#### 4.1.2 Abgeschwächte Totalreflexion (ATR)

Die auch als interne Reflexionsspektroskopie (IRS) bezeichnete Methode der abgeschwächten Totalreflexion (*Attenuated Total Reflection, ATR*) eignet sich vorwiegend zur Analyse von mehreren Mikrometer dicken und stark absorbierenden Filmen sowie Flüssigkeiten und wässrigen Proben. [67] Die Technik findet daher in unterschiedlichsten Bereichen, beispielsweise zur Charakterisierung von Membranen [71], zur Verfolgung von Polymerisationsprozessen [72] oder zur Untersuchung der Adsorption von Proteinen an mineralischen [73] sowie Polymeren an metalloxidischen Oberflächen [33], Einsatz.

Die Methode basiert darauf, dass die am optisch dichteren Medium vollständig reflektierte Strahlung ein evaneszentes Feld an der Grenzfläche internes Reflexionselement (inner reflective element, IRE)/Probenoberfläche erzeugt. Dieses dringt einige Wellenlängen in das optisch dünneren Medium ein und nimmt exponentiell zum Abstand der Grenzfläche ab, sodass in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel des IR-Lichtes ( $\theta_E$ ) sowie der Wellenlänge ( $\lambda$ ) und den Brechungsindizes des ATR-Kristalls ( $n_1$ ) und aller beteiligten adsorbierten Filme (z.B.  $n_2$ ) Informationen über ein Material oder eine adsorbierte Spezies erhalten werden (Abb. 14).



**Abb. 14.** Schematische Darstellung einer FTIR-ATR Messung unter Einsatz eines internen Reflexionselementes (IRE). Basierend auf [68, 70].

Die Eindringtiefe ( $d_p$ ) und damit die Tiefe, aus der Informationen des Films generiert werden, ist definiert als Tiefe, bei der die evaneszente Welle auf das 1/e-fache gegenüber dem Wert an der Grenzfläche abgefallen ist. Die Größe ist durch folgende Beziehung gegeben (Gl. 2): [67, 68]

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\left(\sin^2 \theta_E - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right)}} \quad (2)$$

Die Bedingung für Totalreflexion sowie Erzeugung der exponentiell abnehmenden evaneszenten Welle ist dabei ein auf die Grenzfläche treffender Strahlungswinkel, welcher einen kritischen Winkel der Totalreflexion ( $\theta_{krit}$ ) übersteigt. Basierend auf dem Snelliusschen-Gesetz ist diese Voraussetzung definiert durch (Gl. 3): [67]

$$\theta_{krit} = \sin^{-1} \left( \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (3)$$

Interne Reflexionselemente sollten demnach neben optischer IR-Transparenz einen hohen Brechungsindex aufweisen, weshalb häufig Materialien wie Zinkselenid, Silizium, Diamant oder Germanium Einsatz finden. Zur Analyse von Pulvern ist zudem die Herstellung von KBr Presslingen verbreitet, da diese eine optimale optische Verbindung zwischen IRE und zu analysierendem Medium herstellen. [70]

## 4.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) wird neben der bildgebenden Analyse von topografischen Oberflächeneigenschaften auch für die hochpräzise Untersuchung von molekularen und kolloidalen Wechselwirkungen im Rahmen der Kraftspektroskopie genutzt. Die AFM-basierten Methoden ermöglichen dabei im Gegensatz zu Methoden wie der Oberflächenkraftapparatur (*surface force apparatus*, SFA) eine signifikant verbesserte Kraft-, sowie vertikale und laterale Auflösung. [74]

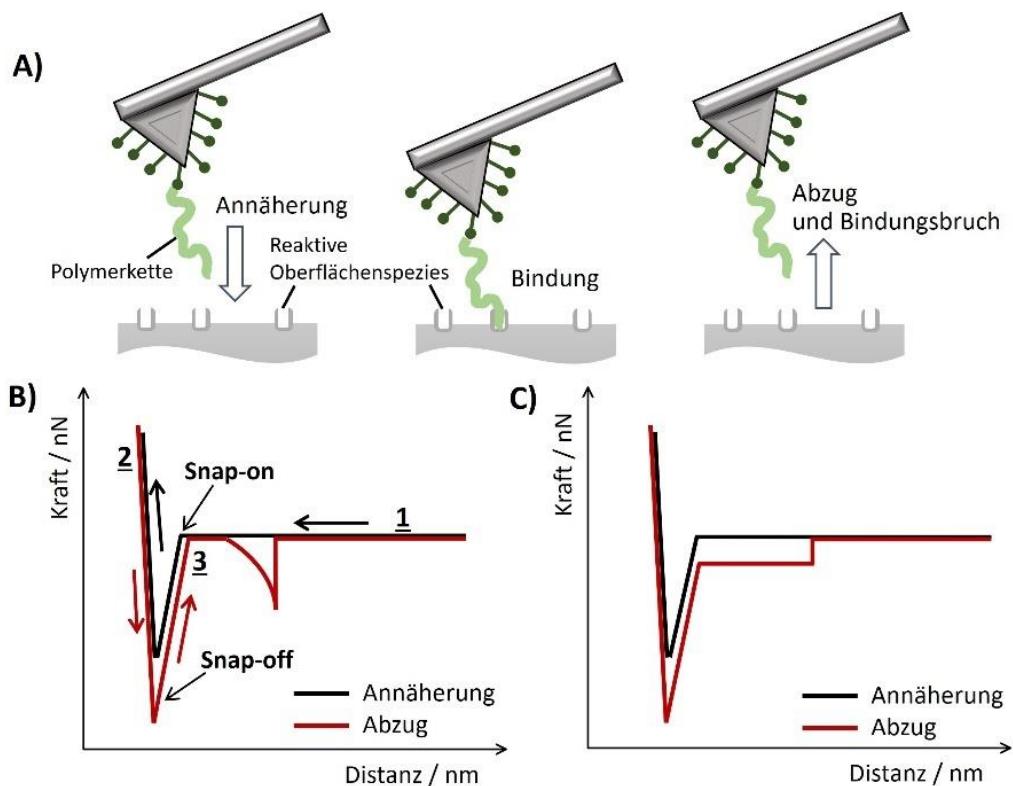
Die Möglichkeiten zur Messung der Adhäsionskraft mittels kolloidaler Kraftspektroskopie sowie zur Analyse der Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen mittels Einzelmolekülspektroskopie werden aufgrund der Relevanz in dieser Arbeit im Weiteren näher thematisiert.

### 4.2.1 Einzelmolekülspektroskopie (SMFS)

Im Rahmen der Einzelmolekülspektroskopie (*Single Molecule Force Spectroscopy*, SMFS) wird zunächst die Spitze eines Cantilever mit entsprechenden Makromolekülen von Interesse modifiziert. In der Literatur werden hierzu Funktionalisierungen mit Biomolekülen [75, 76] oder Polymeren [77, 78] beschrieben, was die Analyse von Faltungs- und Entfaltungsmechanismen, Konformationsänderungen oder Grenzflächenkräften ermöglicht. Letztere treten vom Nanometer- bis Pikometerbereich auf und sind primär von den gewählten experimentellen Bedingungen wie eingesetzte Materialien (Cantilever, Probenoberfläche, chemische Funktionalisierung) und umgebendem Medium abhängig. Während Kapillarkräfte gegenüber Van der Waals Wechselwirkungen bei Messungen im Trockenen überwiegen, dominieren elektrostatische Wechselwirkungen (attraktiv oder repulsiv in Abhängigkeit von Oberflächenpotenzial, Ionenstärke und pH-Wert) meist bei Messungen in Flüssigkeit.

Weiterhin sind Dipol-Dipol Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und kovalente Bindungen messbar. [74]

Das Prinzip der Messung besteht darin, dass sich ein funktionalisierter Cantilever einer Festkörperoberfläche nähert, im Anschluss die an der Spitze kovalent gebundenen funktionellen Gruppen an der reaktiven Oberflächenspezies chemi- oder physisorbieren und durch Entfernung des Cantilevers von der Probenoberfläche und Überschreitung der Energiebarriere final ein irreversibler Bindungsbruch stattfindet (Abb. 15 A). Die hierzu aufgewendete Kraft wird in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche detektiert und es resultieren charakteristische Kraft-Abstands Kurven (Abb. 15 B, C). [74, 79]



**Abb. 15.** Schematische Darstellung des A) Annäherungs-, Bindungs- und Abzugsvorgangs während der Einzelmolekülspektroskopie sowie B) einer charakteristischen Kraft-Abstands Kurve für ein Nicht-Gleichgewichts Desorptionereignis und C) eines Gleichgewichts Desorptionereignisses. Basierend auf [74].

Im Detail befindet sich der funktionalisierte Cantilever zunächst in großer Distanz zum Substrat, sodass keine Oberflächenkräfte wirken und keinerlei Ablenkung des Cantilevers auftritt (Abb. 15 B, 1). Durch Oberflächenannäherung nehmen die attraktiven Wechselwirkungen zu und resultierende mechanische Instabilität zeigt sich als „Snap-on“ in der Kraft-Abstands Kurve. Die Spitze des Cantilevers tritt anschließend in repulsiven Kontakt mit der Oberfläche. Als Folge repulsiver Wechselwirkungen kommt es zur Ablenkung des Cantilevers. (Abb. 15 B, 1-2). Im Anschluss folgt der langsame Abzug des Cantilevers von der Oberfläche, sodass die repulsiven Wechselwirkungen kontinuierlich abnehmen, bis am „Snap-

off“ die Separation der Spitze von der Oberfläche erfolgt. Dies tritt direkt nach dem Durchlaufen des lokalen Minimums auf, an welchem die attraktiven Kräfte maximal sind und als Adhäsionskraft bestimmt werden können (Abb. 15 B, 2-3). [74]

Bei zunehmender Distanz treten dann Bindungsbrüche zwischen den funktionellen Gruppen des funktionalisierten Cantilevers und der reaktiven Oberflächenspezies auf. Diese sind als Abrissereignisse in den Kraft-Abstands Kurven ersichtlich und treten bei dominierenden Nicht-Gleichgewichtsbedingungen als Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignisse („rupture events“) auf (Abb. 15 B). Diese können mittels mathematischer Modelle angepasst werden. Beispielsweise ist das Modell der frei beweglichen Kette (*Freely Jointed Chain*, FJC) zur Beschreibung flexibler Polymerketten geeignet. Bei diesem Modell wird das Polymer als eine Aneinanderreihung statistisch unabhängiger und frei beweglicher Elemente mit einer definierten Länge (Kuhn-Länge) verstanden. [79]

Zur Ermittlung der freien Desorptionsenergie kann der von Valtiner et al. [80] beschriebene Ansatz angewendet werden. Hierzu wird die Fläche unter der Kurve des Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignisses integriert ( $\int F dz$ ) und die Änderung der freien Jarzynski Energie  $\Delta G_0^{JE}$  basierend auf dem gleichnamigen Theorem als akkurate Abschätzung für die freie Energiedifferenz genutzt (Gl. 4): [81, 82]

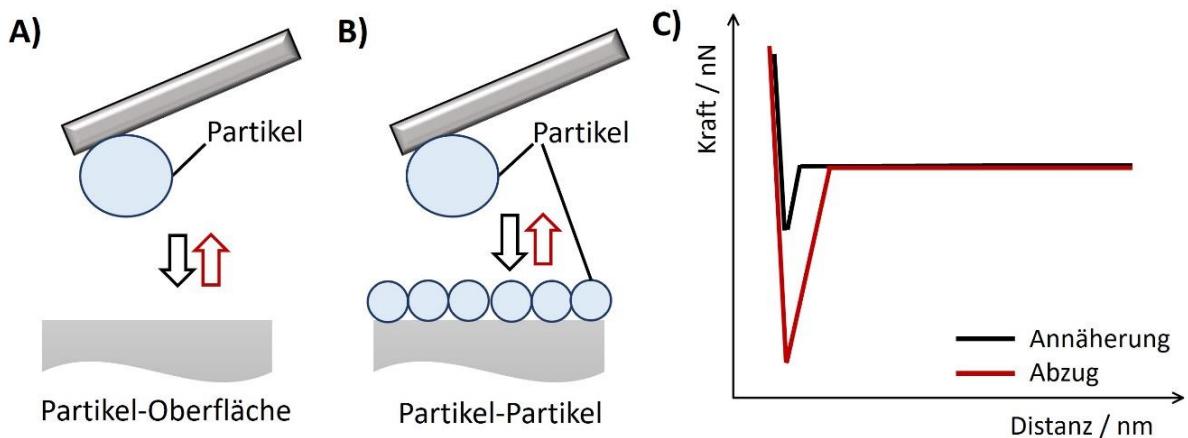
$$e^{-\frac{\Delta G_0^{JE}}{kT}} = \langle e^{-\frac{\int F dz}{kT}} \rangle_n \quad (4)$$

Dabei sind  $k$  die Boltzmann Konstante und  $T$  die Temperatur. Der Mittelwert wird aus allen Messwerten bestimmt. Unter Voraussetzung einer ausreichend hohen Anzahl von Trajektorien kann somit, unabhängig davon wie weit der Gleichgewichtszustand entfernt ist, die freie Energiedifferenz  $\Delta G_0$  ermittelt werden.

Bei vorherrschenden Gleichgewichtsbedingungen treten hingegen Gleichgewichts Desorptionsereignisse („Plateau-events“) auf (Abb. 15 C). Bei diesen korrespondiert die Höhe der Ereignisse direkt mit der Desorptionskraft. Durch Integration der Fläche unter der Kurve kann die freie Desorptionsenergie bestimmt werden. [83] Aufgrund des Erreichens eines thermodynamischen Gleichgewichts ist die basierend auf Plateau-Events ermittelte Kraft unabhängig von der Rückzugsrate [83–85], während bei der Bestimmung der freien Energie aus Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignissen über das Jarzynski Theorem eine Korrelation der Größe mit der Rückzugsrate beobachtet wurde. [86] Um die Voraussetzung für SMFS zu schaffen und einzelne im Gegensatz zu zusammenhängenden Bindungsbrüchen zu detektieren, ist bei der Funktionalisierung des Cantilevers auf eine geringe Dichte angebundener Polymerketten zu achten. Dies kann durch eine Verdünnung erreicht werden. Eine weitere Voraussetzung ist die stabile Anbindung der Polymerketten über einen längeren Messzeitraum. Dazu hat sich die Thiol-Gold Chemie im Gegensatz zur Silanisierung als geeignet erwiesen. [87]

#### 4.2.2 Kolloidale Kraftspektroskopie (CFM)

Die kolloidale Kraftspektroskopie (*Colloidal Force Spectroscopy*, CFM) ermöglicht die Analyse von Grenzflächeneigenschaften wie Substratadhäsion, elektrostatische Wechselwirkungen sowie Stabilität und mechanische Verformung. Bei der Methode wird ein Cantilever mit einem Partikel (Partikeldurchmesser typischerweise 1-50  $\mu\text{m}$ ) funktionalisiert, mit dem zu analysierenden, planaren (Abb. 16 A) oder partikelmodifizierten Substrat (Abb. 16 B) in Kontakt gebracht und langsam wieder von diesem abgezogen. [88, 89]



**Abb. 16.** Schematische Darstellung des Messprinzips während der kolloidalen Kraftspektroskopie (CFM) zur Analyse von A) Partikel-Oberfläche und B) Partikel-Partikel Wechselwirkungen sowie C) einer charakteristischen mittels CFM erhaltenen Kraft-Abstands Kurve. Basierend auf [89].

Ähnlich zur SMFS werden auch bei dieser Technik Kraft-Abstands Kurven aufgenommen (Abb. 16 C), welche durch Bestimmung des Kräfteminimums in der Rückzugskurve Aufschluss über die Adhäsionskraft geben. Dabei ist die Adhäsion primär durch die Deformation der beteiligten Körper beeinflusst. Eine Auswertung der Kurven erfolgt in der Regel durch Anwendung des Modells nach Johnson, Kendall und Roberts (JKR) oder Derjaguin, Muller und Toporov (DMT). Nach beiden Modellen wird eine elastische Verformung der beteiligten Materialien angenommen und die Adhäsionskraft als linear abhängig vom Partikelradius  $R$  beschrieben, weshalb in der Praxis häufig die reduzierte Adhäsionskraft als Quotient aus Adhäsionskraft und Partikelradius angegeben wird. [88] Mittels JKR-Modell kann folgender Zusammenhang zwischen Adhäsionskraft  $F_{ad}$ , die benötigt wird, um Partikel und Oberfläche zu separieren, und der Adhäsionsarbeit  $W_{ad}$  hergestellt werden (Gl. 5): [90]

$$F_{ad} = -\frac{3}{2}\pi R W_{ad} \quad (5)$$

Im Gegensatz zum JKR- berücksichtigt das DMT-Modell auch Wechselwirkungen außerhalb der Kontaktfläche. Beide Modelle lassen die Abhängigkeit der angewandten Kraft („*applied load*“) und der Kontaktzeit jedoch unberücksichtigt, obwohl die Adhäsion signifikant von diesen

Größen beeinflusst wird, je nachdem welche Art mechanischer Verformung im Experiment auftritt. Eine Erweiterung des JKR-Modells wurde daher von Maugis und Pollock [91] entwickelt. Weiterhin sind die Messergebnisse signifikant abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit (entfällt bei Messungen in Flüssigkeit), da in diesem Fall Kapillarkräfte dominierend auftreten, sowie von der Rauigkeit des Substrats. [88]

In-situ CFM erlaubt somit die Analyse der Grenzflächenkräfte zwischen hydrophilen und hydrophoben Oberflächen unter reaktionsähnlichen Bedingungen in wässrigen Medien. Die Wechselwirkungen können dabei durch die Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO) beschrieben werden [89], bei welcher die Koagulation von Partikeln als Wechselspiel zwischen der attraktiven Van der Waals Kraft und der repulsiven Kraft der elektrostatischen Doppelschicht verstanden wird. [92]

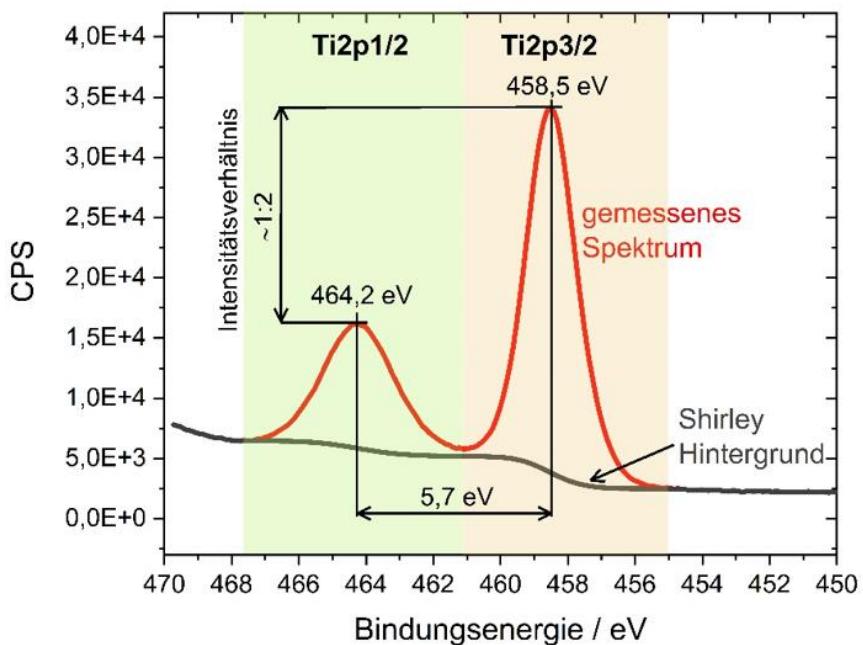
### 4.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) handelt es sich um eine oberflächensensitive Analysemethode, welche in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen und des Analysewinkels eine Untersuchung der Bindungszustände auf einer Tiefenskala von wenigen Nanometern ermöglicht. Die Methode basiert auf dem photoelektrischen Effekt, wobei die auftretende Photoemission prinzipiell in drei Schritten stattfindet. Zunächst werden hochenergetische Photonen (Röntgenstrahlen) auf das zu analysierende Substrat gelenkt, was zu einer Anregung und schließlich zu einer Emission der Elektronen aus den inneren Atomorbitalen führt (Photoemission). Die Photoelektronen weisen eine spezifische kinetische Energie auf ( $E_{kin}$ ) und werden von einem Elektronenspektrometer analysiert. Bei Kenntnis der Energie des eingestrahlten Lichtes ( $h\nu$ ) sowie der spektrometerabhängigen Arbeitsfunktion ( $\Phi_S$ ), kann die Bindungsenergie der Elektronen ( $E_{BE}$ ) durch Messung der kinetischen Energie bestimmt werden (Gl. 6): [93]

$$E_{BE} = h\nu - E_{kin} - \Phi_S \quad (6)$$

Diese ist elementspezifisch, sodass Elektronen den Ursprungsorbitalen zugewiesen und somit Aufschluss über die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche erlangt werden kann. Elektronen, welche ohne Verlust von Energie die Oberfläche verlassen, bilden dazu die charakteristischen Elementpeaks im Spektrum, wohingegen solche, die Energieverluste durch inelastische Stöße erfahren, den Hintergrund bilden. Für eine qualitative und quantitative Analyse der XPS-Spektren ist daher ein geeigneter Abzug des Untergrunds erforderlich, dessen Form in der Regel durch die Shirley Methode beschrieben wird. Bei dieser wird davon ausgegangen, dass der Hintergrund an jedem Punkt durch inelastisch gestreute Elektronen verursacht wird und ausschließlich aus der Streuung von Elektronen mit hoher kinetischer Energie resultiert. Der Untergrund ist demnach proportional zur Summe der Photoelektronen mit höherer kinetischer Energie. [94] Ein Begleitprozess der Messung stellt die Emission eines

Auger-Elektrons dar, durch welches das im Prozess ionisierte Atom relaxiert. [93] Chemische Verschiebung tritt aufgrund von Ladungsübertragung zwischen zwei Atomen mit unterschiedlicher Elektronegativität auf. So wird Elektronendichte auf das stärker elektronegative Atom übertragen, was zu einer positiven Ladung der weniger elektronegativen Komponente und folglich zu einer Verschiebung dieser in Richtung höherer Bindungsenergien führt. Dadurch treten oxidische gegenüber metallischen Komponenten, ebenso wie fluorierte Kohlenwasserstoffe gegenüber Kohlenwasserstoffen zu höheren Bindungsenergien verschoben auf. [55, 95] Um die Einzelkomponenten quantitativ zu analysieren und damit die Präsenz einer Spezies zu verifizieren, ist eine schrittweise, numerische Zerlegung der gemessenen Kurve in Einzelkomponenten unter Minimierung der Abweichung zwischen gemessenem und angepasstem Spektrum erforderlich. Letzteres wird als Residuum (ResSTD) angegeben und weist bei optimaler Anpassung einen möglichst geringen Wert auf. Bei der Anpassung ist Kenntnis der chemischen Struktur der Oberfläche und der auftretenden Komponenten unerlässlich. In den Elementspektren der Übergangsmetalle der ersten Reihe im Periodensystem treten zudem die für die p-, d- und f-Linien charakteristischen Spin-Doublets auf, welche für eine eindeutige Elementidentifizierung eine elementspezifische Separation sowie Intensitätsverhältnisse aufweisen müssen. Für p-Linien ist das Intensitätsverhältnis auf 1:2, für d-Linien auf 2:3 und für f-Linien auf 3:4 beschränkt. Für das Ti2p Detailspektrum eines Titan(IV)oxids wird demnach ein Ti2p<sub>1/2</sub>:Ti2p<sub>3/2</sub> Intensitätsverhältnis von 1:2 sowie eine Separation von etwa 5,7 eV erwartet. [96] Ein beispielhaftes Spektrum ist in Abb. 17 gezeigt.



**Abb. 17.** XPS Detailspektrum im Bereich Ti2p einer Ti(IV)oxid Oberfläche mit Shirley Hintergrundkorrektur und elementcharakteristischem Spin-Orbit Splitting.

Dies ist konsistent mit dem erwarteten Verhältnis von  $(2j_1 + 1):(2j_2 + 1)$ , wobei  $j_1$  und  $j_2$  die gekoppelten Orbital (l) und Spin (s) Drehimpulsquantenzahlen aus den jeweiligen spin-up und spin-down Zuständen der ungepaarten Elektronen darstellen, welche nach der Photoionisierung noch vorhanden sind. [96]

Durch exakte Analyse der Peakposition, -breite und -form können somit Oberflächen und deren Schichten auf molekularer Ebene charakterisiert und die elementare Zusammensetzung quantifiziert werden.

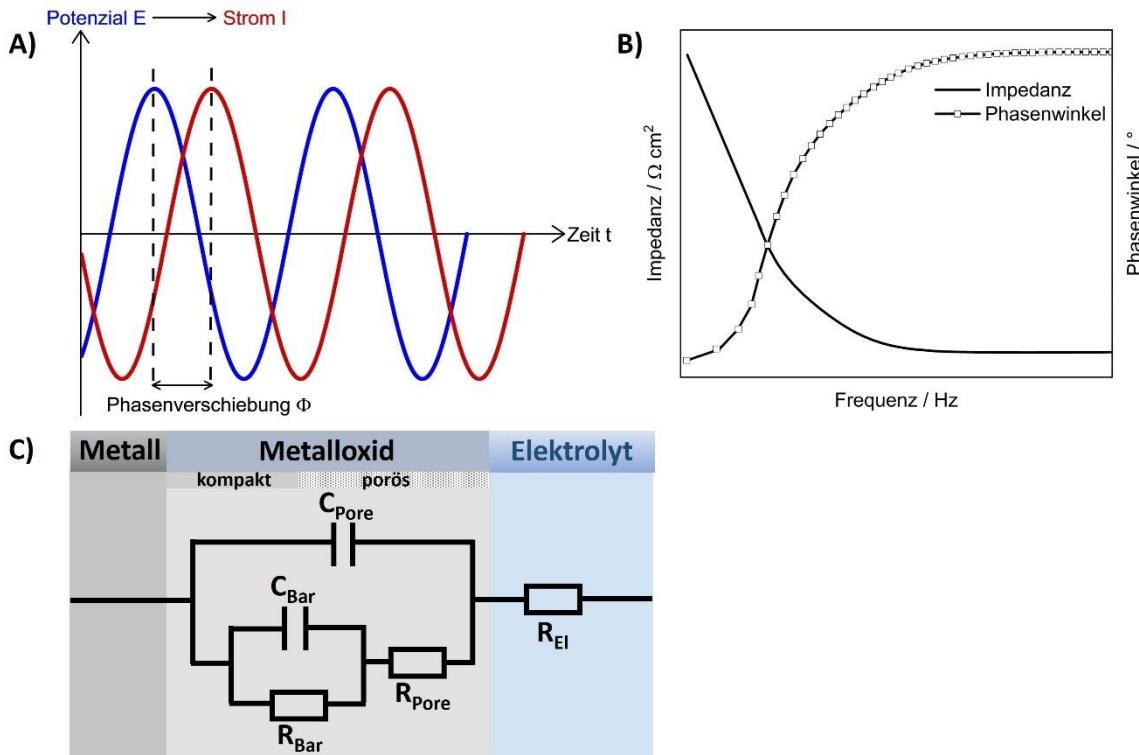
#### 4.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Analyse der elektrochemischen Impedanz stellt eine vielfältig einsetzbare Methode zur grenzflächennahen Untersuchung von Korrosionsvorgängen [97], Adsorptionseigenschaften von Molekülen an Grenzflächen [98] oder Charakterisierung verschiedenster Beschichtungen [99] und deren Wasseraufnahme [100] dar.

Bei der Methode wird dem System, in der Regel bestehend aus einem 3-Elektrodenaufbau mit einer Referenz-, Gegen-, und Arbeitselektrode, eine sinusförmige Wechselspannung unter Variation der Frequenz aufgeprägt und die frequenzabhängige Impedanz als Wechselstromwiderstand sowie die zeitliche Verschiebung zwischen Strom- und Spannungsmaxima als Phasenwinkelverschiebung aufgenommen. Basierend auf dem Ohm'schen Gesetz kann die Impedanz  $Z$  als Quotient des angelegten Potenzials  $E$  und dem gemessenen Strom  $I$  angegeben werden (Gl. 7), wobei zur Gewährleistung des linearen Zusammenhangs der Größen eine geringe Wechselstromspannung im Experiment gewählt werden sollte: [101, 102]

$$Z = \frac{E}{I} \quad (7)$$

Dabei tragen zwei verschiedene Komponenten zu der Impedanz bei. Zum einen der Realteil, welcher den Ohm'schen Widerstand im System beschreibt, zum anderen der Imaginärteil, welcher durch kapazitive oder induktive Elemente induzierte imaginäre Widerstände beschreibt und die zeitabhängige Charakteristik der sinusförmigen Welle beeinflusst (Abb. 18 A).



**Abb. 18.** Grafische Darstellung A) des sinusförmigen Anregungs- (Potenzial  $E$ ) und Antwortsignals (Strom  $I$ ) als Funktion der Zeit, B) der elektrochemischen Impedanzmessung durch ein Bode-Diagramm und C) eines für ein Metalloxid charakteristisches Ersatzschaltbild zur Anpassung der Messdaten. Basierend auf [101, 103].

Für das sinusförmige Anregungs- bzw. Antwortsignal als Funktion der Zeit gelten (Gl. 8) bzw. (Gl. 9): [101]

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (8)$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi) \quad (9)$$

Dabei beschreibt  $E_t$  das Potenzial, bzw.  $I_t$  den Strom bei maximaler Amplitude nach einer Zeit  $t$ ,  $E_0$  die Amplitude des Signals,  $\Phi$  die Phasenwinkelverschiebung mit veränderter Amplitude  $I_0$  und  $\omega$  die Kreisfrequenz. Bei Anwesenheit kapazitiver oder induktiver Elemente werden demnach Strom- und Spannungsmaxima nicht mehr gleichzeitig erreicht und es kommt zur charakteristischen Phasenwinkelverschiebung, welche Werte von  $0^\circ$  (ausschließlich Ohm'sche Widerstände) bis  $90^\circ$  (ausschließlich kapazitives Verhalten) annimmt. [102] Durch Einsetzen von Gl. 8 und Gl. 9 in das Ohm'schen Gesetz (Gl. 7), kann die Impedanz  $Z_0$  experimentell ermittelt werden (Gl. 10): [101]

$$Z = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)} \quad (10)$$

Eine graphische Darstellung der Messergebnisse erfolgt häufig durch ein Bode-Diagramm, in welchem die Impedanz und die Phasenwinkelverschiebung als Funktion der Frequenz

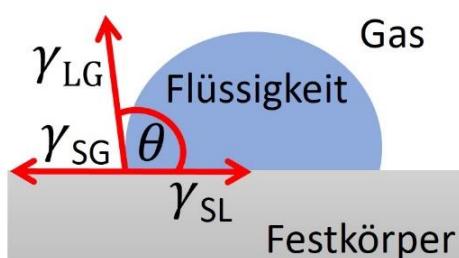
aufgetragen werden (Abb. 18 B). Dieses eignet sich vorwiegend, um kapazitive und induktive Effekte eines elektrochemischen Systems herauszuarbeiten. [104]

Mittels äquivalenten Schaltkreises (*equivalent circuit*, EC) werden die generierten Daten der Impedanz und des Phasenwinkels anschließend mit einem Modell belegt, welches weiterführende Aussagen zum elektrochemischen System sowie die Unterscheidung verschiedener in dem System vorhandenen Komponenten ermöglicht. Edelstahl sowie andere Metalle und Metalllegierungen zeichnen sich neben einer metallischen Schicht typischerweise durch einen Oxidfilm aus. Letzterer setzt sich aus einer kompakten, inneren Schicht zusammen, welcher durch die Kapazität  $C_{Bar}$  sowie dem Widerstand  $R_{Bar}$  im korrespondierenden EC charakterisiert wird, sowie einer äußeren, porösen Schicht, welche durch die entsprechende Kapazität  $C_{Pore}$  und  $R_{Pore}$  beschrieben wird (Abb. 18 C). Durch eine Serienschaltung der die Oxidschicht beschreibenden Komponenten mit dem Widerstand des Elektrolyten ( $R_{El}$ ) kann das elektrochemische System bei Kontakt mit der wässrigen Phase abgebildet werden. Das Metall selbst fungiert als Arbeitselektrode, wohingegen Referenz- und Gegenelektrode in den Elektrolyten hineinragen und somit einen geschlossenen Schaltkreis bilden. [103]

## 4.5 Kontaktwinkelmessung

### 4.5.1 Statische und dynamische Kontaktwinkel

Mittels Kontaktwinkelmessung ist die Benetzungbarkeit von Oberflächen analysierbar, wobei die Benetzung der Oberfläche auftritt, sobald der Festkörper mit einer Flüssigkeit in Kontakt gebracht wird. Die in dem Dreiphasensystem Flüssigkeit, Gas und Feststoff auftretenden Wechselwirkungen bestimmen dabei das Verhalten des Flüssigkeitstropfens auf der Festkörperoberfläche. Durch Anlegen einer Tangente an den Schnittpunkt der drei Phasen wird der sogenannte Kontaktwinkel  $\theta$  gemessen (Abb. 19). [105, 106]



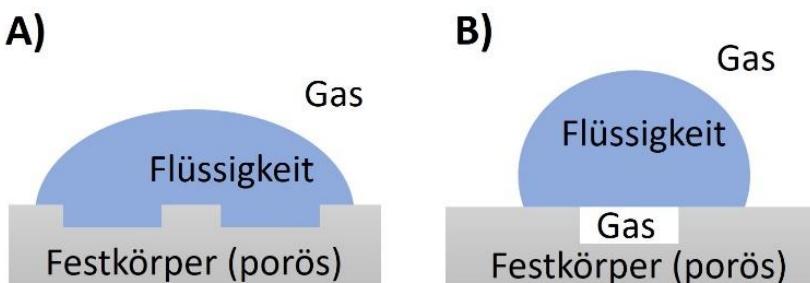
**Abb. 19.** Schematische Darstellung eines sitzenden Flüssigkeitstropfens auf einer topografisch glatten Festkörperoberfläche zur Ermittlung des statischen Kontaktwinkels mit Einzeichnung der Grenzflächenenergien  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SG}$  und  $\gamma_{LG}$  nach Young. Basierend auf [105].

Dieser bildet sich aus, wenn sich die Oberflächenspannung des Festkörpers mit dem umgebenden Gas ( $\gamma_{SG}$ ), die Oberflächenspannung des Festkörpers mit dem darauf

befindlichen Tropfen ( $\gamma_{SL}$ ) und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit dem umgebenden Gas ( $\gamma_{LG}$ ) im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Einen quantitativen Zusammenhang für ideale, topografisch glatte und inerte Oberflächen stellt die Youngsche Gleichung her (Gl. 11). [92, 106]

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (11)$$

Ist  $\gamma_{SG}$  größer als  $\gamma_{SL}$ , weist der Kontaktwinkel einen Wert von  $<90^\circ$  auf und die Oberfläche ist benetzbar (=hydrophil). Im Gegensatz dazu ist die Oberfläche laut Definition nicht benetzbar (=hydrophob), falls der Kontaktwinkel einen Wert von  $>90^\circ$  annimmt. In diesem Fall ist die Benetzung des Festkörpers mit Wasser gegenüber der Exposition mit dem Gas weniger energetisch favorisiert. [92] Der Begriff Superhydrophobizität ist nicht klar definiert, wird in Abhängigkeit der Literatur jedoch für Oberflächen mit einem Wasserkontaktwinkel von in der Regel  $>145-150^\circ$  in Kombination mit ausreichend niedriger Kontaktwinkelhysterese vorgeschlagen. [105, 107, 108] Zur Erlangung solcher vollständig wasserabweisenden Oberflächen wird häufig Oberflächenrauigkeit mittels hydrophober Materialien implementiert. [108] Zur Analyse der Benetzungseigenschaften von strukturierten oder stark porösen Festkörperoberflächen ist anstelle der Vorstellung von Young das Modell nach Wenzel oder Cassie-Baxter heranzuziehen (Abb. 20). [106]



**Abb. 20.** Schematische Darstellung eines sitzenden Flüssigkeitstropfens auf einer porösen Festkörperoberfläche A) mit homogener Benetzung nach Wenzel sowie B) einer heterogenen Benetzung nach Cassie-Baxter. Basierend auf [106].

Das Wenzel-Modell bezieht den signifikanten Einfluss der Rauigkeit einer Festkörperoberfläche auf die benetzenden Eigenschaften und den damit einhergehenden Kontaktwinkel mit ein. Die Benetzung der Oberfläche erfolgt dabei homogen, sodass Porositäten und Einkerbungen mit Wasser belegt sind (Abb. 20 A). Gleichzeitig wird angenommen, dass das Tropfenprofil skalenmäßig größer ist als die Rauigkeitsskala der Oberfläche. Um die geometrische Nicht-Linearität eines Materials abzubilden, wurde der Rauigkeitsparameter  $r$  eingeführt und dieser definiert als Quotient der realen ( $A_{Real}$ ) und der geometrischen Fläche des Materials ( $A_{Geometrisch}$ ) (Gl. 12): [106]

$$r = \frac{A_{Real}}{A_{Geometrisch}} \quad (12)$$

Für den Kontaktwinkel nach Wenzel ( $\theta_{Wenzel}$ ) ergibt sich somit folgende Korrektur im Vergleich zum Youngschen Kontaktwinkel (Gl. 13): [106]

$$\cos(\theta_{Wenzel}) = r \cos(\theta_{Young}) \quad (13)$$

Da der Rauigkeitsparameter immer einen Wert von größer 1 aufweist, bewirkt Rauigkeit nach dem Modell bei vorliegender Oberflächenhydrophilie eine Verkleinerung von  $\theta_{Wenzel}$  im Vergleich zu  $\theta_{Young}$ .

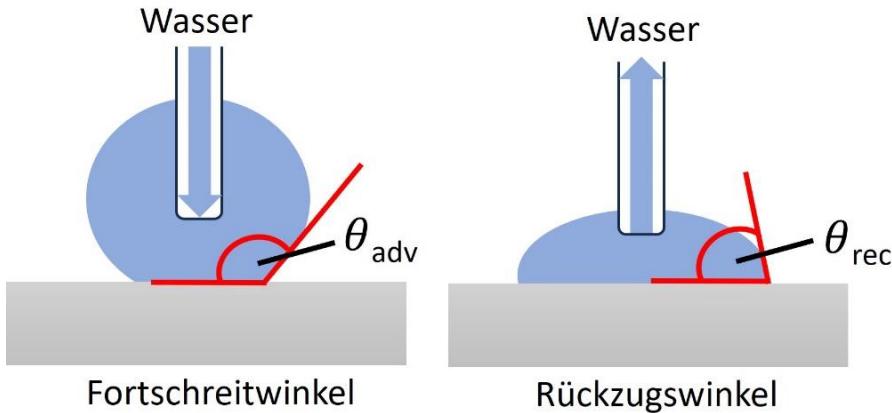
Das Cassie-Baxter Modell beschreibt die Benetzung von heterogenen Oberflächen. Dabei dringen Wassermoleküle nicht in die porösen Strukturen ein und es bilden sich Lufteinschlüsse zwischen Substrat und Flüssigkeitstropfen (Abb. 20 B). Die Cassie-Baxter Gleichung charakterisiert daher den Cassie-Baxter Winkel ( $\theta_{CB}$ ) eines Flüssigkeitstropfens auf einer porösen Oberfläche mit Lufteinschlüssen wie folgt (Gl. 14): [106]

$$\cos(\theta_{CB}) = F_1 \cos(\theta_1) - F_2 \quad (14)$$

Dabei beschreibt  $F_1$  die Wasser-Substrat Flächenanteile mit dem Kontaktwinkel  $\theta_1$  und  $F_2$  die Luft-Substrat Flächenanteile. Gegenüber dem Wenzel Modell beschreibt das Modell nach Cassie und Baxter die für reale Systeme beobachteten Phänomene präziser, eine exakte Bestimmung der Parameter  $F_1$  und  $F_2$  ist jedoch herausfordernd. [106]

Zusätzlich zu statischen Messungen können dynamische Kontaktwinkelmessungen genutzt werden, um über die Kontaktwinkelhysterese Aufschluss über Oberflächenrauigkeit und Heterogenität zu erlangen. [106]

Bei der Methode wird ein definiertes Tropfenvolumen einer Flüssigkeit auf die Festkörperoberfläche gesetzt und diese kontinuierlich benetzt und entnetzt. Durch aufeinanderfolgende Kontraktion und Expansion des Tropfens können Fortschreit- ( $\theta_{adv}$ ) und Rückzugswinkel ( $\theta_{rec}$ ) ermittelt werden (Abb. 21). [105]



**Abb. 21.** Schematische Darstellung eines sitzenden Flüssigkeitstropfens auf einer topografisch glatten Festkörperoberfläche zur Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels mit eingezeichnetem Fortschreit- und Rückzugswinkel  $\theta_{adv}$  und  $\theta_{rec}$ . Basierend auf [105].

Die Kontaktwinkelhysterese  $\theta_H$  beschreibt die Differenz der genannten Winkel (Gl. 15): [105]

$$\theta_H = \theta_{adv} - \theta_{rec} \quad (15)$$

Liegt eine ausreichend chemische Homogenität der Oberfläche vor, sind Fortschreit- und Rückzugswinkel konstant und eine Änderung unter Variation des Tropfenvolumens tritt nicht auf. [109] Superhydrophobe Oberflächen weisen neben einem hohen Kontaktwinkel eine sehr niedrige Hysterese auf, was in einem Abrollen des Tropfens resultiert. [107] Voraussetzung für eine aussagekräftige Messung sind die Verwendung von reinen Fluiden sowie konstante Messbedingungen unter Abwesenheit chemischer Reaktionen. [110]

#### 4.5.2 Oberflächenenergiemessungen

Einen weiteren, die Oberfläche charakterisierenden Parameter stellt die Oberflächenenergie (*surface free energy*, SFE,  $\gamma_{SL}$ ) dar. Zur Bestimmung dieser können in Abhängigkeit der Begriffsdefinition sowie der getroffenen Annahmen verschiedene, auf der Bestimmung von Kontaktwinkeln basierende Methoden herangezogen werden. Hierzu zählen die Methoden nach Zisman [111] sowie Fowkes [112, 113], die Theorien von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [114] sowie van Oss-Chaudhury-Good [115], welche sich vor allem in der Aufteilung und Definition der Einzelkomponenten unterscheiden. Die Idee, die SFE in einzelne Komponenten aufzuspalten beruht dabei auf der Annahme, dass der Wert über verschiedene Wechselwirkungen an der Grenzfläche bestimmt wird und in Abhängigkeit der Eigenschaften des Festkörpers sowie der eingesetzten Flüssigkeiten variiert.

Bei der in dieser Arbeit eingesetzten OWRK-Methode werden die von Fowkes beschriebenen und einzeln aufgeführten Anteile der Wasserstoffbrückenbindungen, sowie Säure-Base, induzierten und polaren Wechselwirkungen zu einem polaren Teil zusammengeführt. [116, 117] Die SFE setzt sich demnach nur noch aus einem dispersen und einem polaren Anteil

zusammen, sodass die Beschreibung in einem Zweiphasensystem (hier flüssig (l) und fest (s)) über (Gl. 16)

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (16)$$

erfolgt. Dabei stellen  $\gamma_s^p$  und  $\gamma_l^p$ , bzw.  $\gamma_s^d$  und  $\gamma_l^d$  den jeweils polaren bzw. dispersen Anteil des eingesetzten Feststoffs oder der Flüssigkeit dar. Durch Einsetzen von Gl. 16 in die Youngsche Gleichung (Gl. 11) ergibt sich folgender linearer Zusammenhang der Form  $y = mx + b$  (Gl. 17):

$$\frac{\gamma_l(1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (17)$$

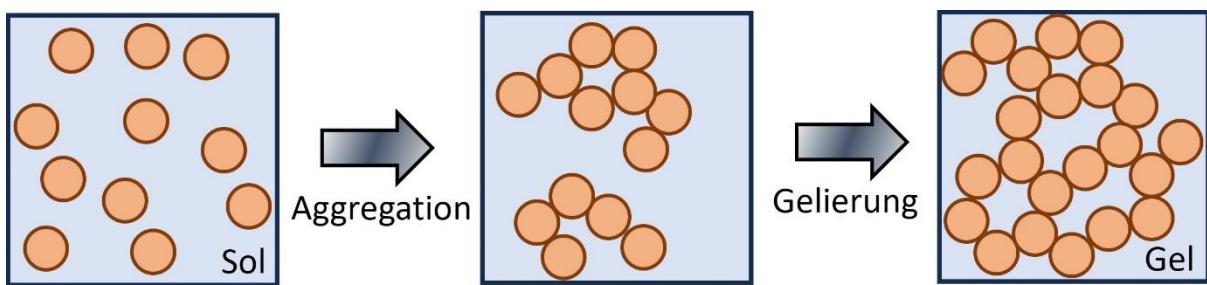
Durch Bestimmung der Kontaktwinkel auf der zu analysierenden Oberfläche unter Einsatz von mindestens zwei beliebigen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen, aber bekannten polaren und dispersen Anteilen, kann durch lineare Auftragung und Regression  $\gamma_s^p$  aus der Steigung sowie  $\gamma_s^d$  über den Ordinatenabschnitt berechnet werden. [117, 118] Für die Wahl der Testflüssigkeiten sollte eine Kombination aus Fluiden mit einem dominierenden polaren Anteil (z.B. Wasser) und einem dominierenden dispersen Anteil (z.B. Diiodmethan) herangezogen werden. [117]

## 4.6 Nanoskalige Oberflächenmodifikationen

### 4.6.1 Sol-Gel Beschichtung

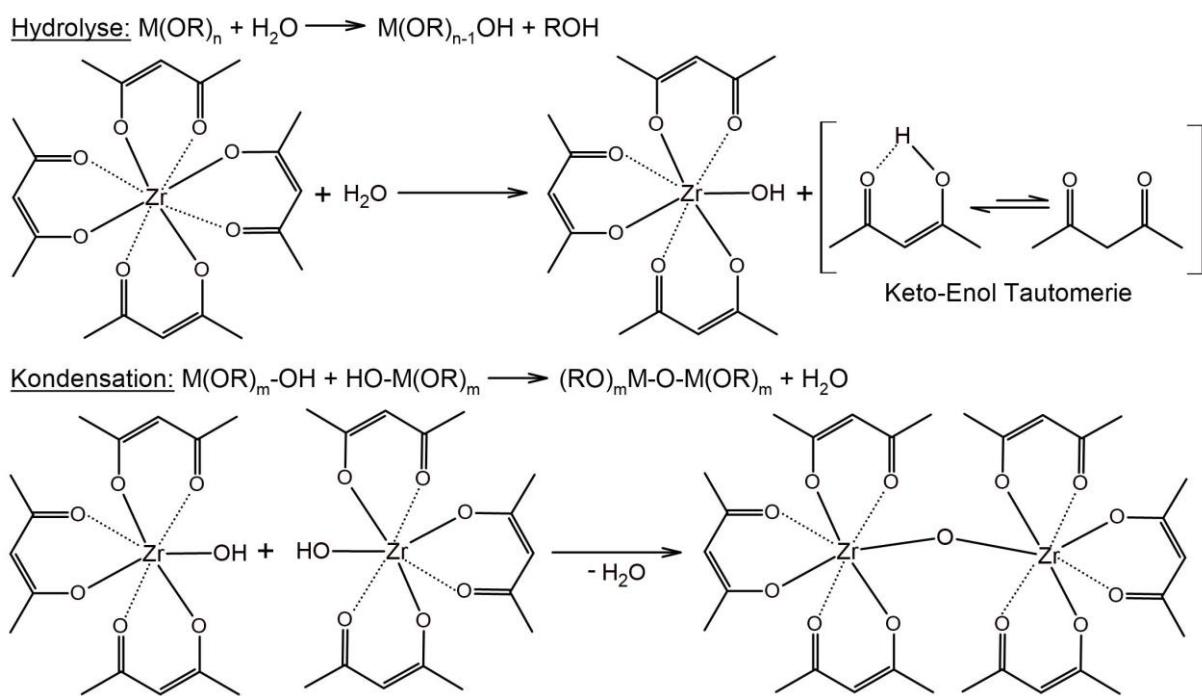
Sol-Gel Beschichtungen sind auf verschiedenste Oberflächen anwendbar, um deren Eigenschaften wie Benetzung, Topografie oder Leitfähigkeit zu verändern und diese somit widerstandsfähiger gegenüber Oxidation, Korrosion, Abrasion oder Ablagerungen zu machen. Aufgrund ihrer hervorragenden thermischen und elektrischen Eigenschaften sowie hohen Härtegrade, werden metallische Substrate häufig mit keramischen Materialien modifiziert. [119] So konnte durch Applikation von  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  Filmen via Sol-Gel Methode die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit von metallischen Legierungen optimiert [120] oder der Einfluss von  $\text{ZrO}_2$  für elektronische Anwendungen [121] gezeigt werden.

Klassischerweise wird bei dem Sol-Gel Prozess zunächst ein Vorläuferstoff (Präkursor) in Form eines Sols hergestellt, mit welchem die zu beschichtende Oberfläche via Dip- oder Spin-Coating, Sprühtechnik oder auch elektrophoretisch in Kontakt gebracht wird. Es folgt die Aggregation, bei der sich die Solpartikel zu einem stark porösen Netzwerk zusammenschließen und die Poren mit Flüssigkeit gefüllt sind. Der Gelierungsprozess geht mit einem Anstieg der Viskosität einher und das Gel bildet sich aus (Abb. 22). [122]



**Abb. 22.** Schematische Darstellung eines Sol-Gel Prozesses. Basierend auf [122].

Für die Bildung und den Aggregationsprozess der Solpartikel sind die Grundreaktionen Hydrolyse und Kondensation essenziell. Diese sind beispielhaft unter Einsatz eines  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  Präkursors sowie in der allgemeinen Form für ein Alkoxid gezeigt (Abb. 23). [123, 124]



**Abb. 23.** Illustration der während des Sol-Gel Prozesses essenziellen Reaktionen Hydrolyse und Kondensation, beispielhaft gezeigt für den Einsatz eines  $\text{Zr}(\text{acac})_4$ -Präkursor Moleküls sowie in der allgemeinen Form für ein Alkoxid (M: Metall, R: organischer Substituent). Basierend auf [123, 124].

Die finale Filmbildung und Filmaushärtung wird in der Regel durch eine abschließende Temperaturbehandlung erreicht. Eine Herausforderung bei der Sol-Gel Chemie stellt die Rissbildung nach der Trocknung oder Temperaturbehandlung dar. Die kritische Schichtdicke, definiert als maximale, rissfreie Dicke nach dem Sintern [125], liegt in Abhängigkeit der Solzusammensetzung und den Syntheseparametern im Bereich von etwa 0,3-1,0  $\mu\text{m}$  [119]. Durch den Einsatz von klassischen Alkoxiden wie TEOS als Präkursormolekül von  $\text{SiO}_2$  und die Inkorporation von kolloidalen Partikeln in das Sol kann dieser Wert jedoch deutlich erhöht werden. [126] Die potenzielle Rissbildung kann zudem durch die Auswahl geeigneter

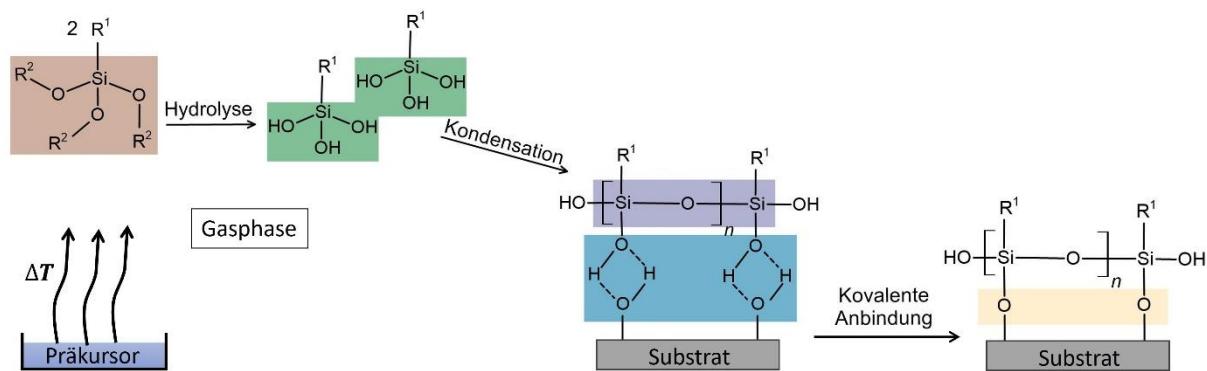
Präkursoren mit ähnlichem thermischem Ausdehnungskoeffizienten wie das zu beschichtende Substrat minimiert werden. So weist Zirkonia im Gegensatz zu Silica einen zu Edelstahl ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizient auf [119] und ist daher für eine rissminimierte Modifizierung von entsprechenden Substraten geeignet.

#### 4.6.2 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Die chemische Gasphasenabscheidung (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) stellt ein geeignetes Verfahren zur homogenen Modifizierung von Oberflächen verschiedenster Topografien und Komplexität von der Makro- bis zur Mikrometerskala dar. Oberflächen können beispielsweise hinsichtlich anti-korrosiver [127–129], anti-fouling [130–132] oder anti-erosiver Eigenschaften [133] modifiziert werden. Aufgrund der Erreichbarkeit der Gasphase ist es im Gegensatz zur PVD auch möglich, poröse und nanostrukturierte Materialien auf großer Skala zu beschichten, weshalb die Technik immer häufiger industriellen Einsatz, z.B. im Bereich der Mikroelektronik, findet. [134]

Prinzipiell werden bei dem Verfahren ein oder mehrere geeignete Präkursoren durch Energiezufuhr in die Gasphase versetzt, wobei der Transport zur Oberfläche durch einen induzierten Gasstrom, Diffusion oder einer Kombination von beidem stattfindet. [92] Die Vorläufersubstanzen liegen dabei meist als Feststoff oder Flüssigkeit vor, wobei die zu synthetisierenden Filme stark an die Verfügbarkeit der molekularen Präkursoren mit geeigneten physikalischen Eigenschaften (Flüchtigkeit) sowie entsprechend chemischer Reaktivität (partielle Zersetzung) gekoppelt sind. Häufig erfolgt die Abscheidung unter Einsatz organometallischer Verbindungen. [135] Insbesondere ist die Nutzung von Organosilanen, welche moderate Verdampfungstemperaturen aufweisen und in Kombination mit Halogeniden wie Fluor die Hydrophobisierung einer Oberfläche bei geringer Schichtdicke ermöglichen, weit verbreitet [136, 137].

Im Folgenden wird aufgrund der Relevanz in dieser Arbeit beispielhaft die CVD-Modifizierung eines hydroxylierten Substrats unter Einsatz eines Trialkoxysilans als Vorläufersubstanz gezeigt (Abb. 24).



**Abb. 24.** Schematische Darstellung des CVD-Prozesses unter Einsatz eines organofunktionalisierten Trialkoxysilans als Präkursor mit den Reaktionen Hydrolyse und Kondensation zu Oligomeren sowie kovalente Bindung an OH-präsentierendes Substrat. Basierend auf [138].

Dabei werden die Alkoxygruppen als Substituenten (Abb. 24,  $-\text{OR}^2$ , braun gefärbt) zunächst hydrolysiert und bilden unter Abspaltung des korrespondierenden Alkohols Silanolgruppen präsentierende Spezien (Abb. 24, grün gefärbt). Die für die Hydrolysereaktion essenziellen Wassermoleküle sind auf der Oberfläche selbst oder aufgrund atmosphärischer Abscheidungsbedingungen präsent. Unter Abspaltung von Wasser erfolgt die Kondensation zu Oligomeren (Abb. 23, violett gefärbt), welche im Anschluss Wasserstoffbrückenbindungen mit der OH-präsentierenden Oberfläche ausbilden (Abb. 24, blau gefärbt). Durch eine finale Temperaturbehandlung erfolgt unter begleitender Entfernung von Wassermolekülen die Ausbildung kovalenter Bindungen (Abb. 24, rosa gefärbt), was in der gewünschten Filmbildung resultiert. [135, 138] Trotz schrittweiser Darstellung werden simultan ablaufende Prozesse nach der initialen Hydrolyse angenommen.

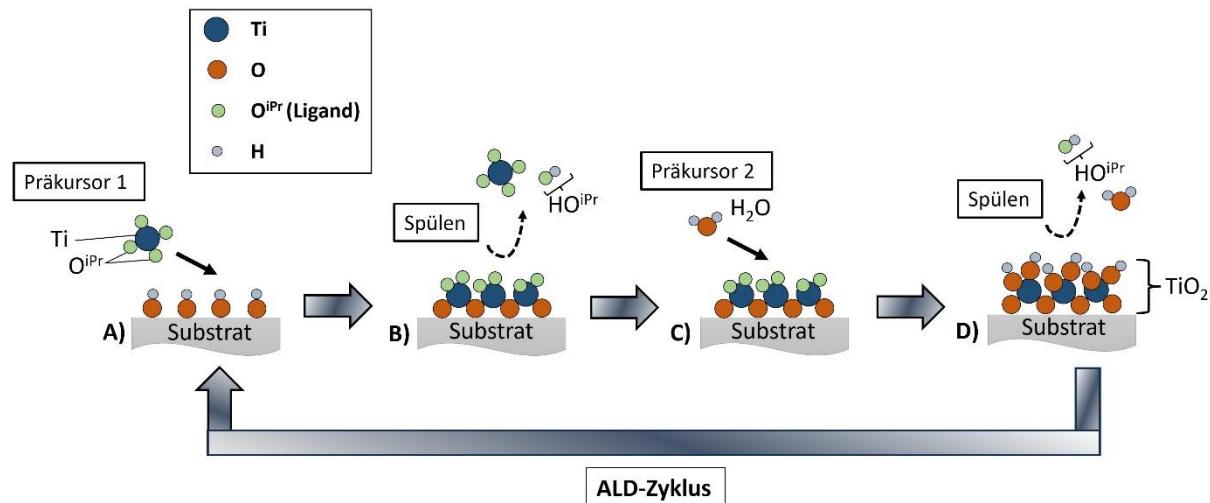
Bei vollständiger Abwesenheit von Wassermolekülen im System wird in [138] zudem eine wasserfreie Deposition von Organosilanen auf hydroxylierten Oberflächen vorgestellt, bei der die Anbindung an das Substrat direkt unter Abspaltung eines Alkohols erfolgt.

#### 4.6.3 Atomlagendeposition (ALD)

Eine Möglichkeit zur Generation metalloxidischer Schichten mit geringer Oberflächenrauigkeit stellt die Atomlagendeposition (*Atomic Layer Deposition*, ALD) dar. Bei dieser Methode werden Vorläuferstoffe (Präkursoren) mittels eines inerten Träergases sequenziell in eine Depositionskammer eindosiert, sodass eine atomlagenweise Abscheidung von Dünnstfilmen auf Substraten erfolgt und sowohl komplex als auch filigran geformte Bauteile hinsichtlich Leitfähigkeit, chemischer Beständigkeit oder Oberflächeneigenschaften wie Hydrophobizität oder Hydrophilie homogen modifiziert werden können. Eine Steuerung der Schichtdicke ist dabei über die Anzahl der Zyklen möglich, wobei der selbstbegrenzende Charakter der ablaufenden Teilreaktionen das Schichtwachstum idealerweise auf eine Monolage pro Zyklus

begrenzt. Aus diesem Grund findet die ALD-Technik immer häufiger Einsatz in industriellen Bereichen der Mikroelektronik und Nanotechnologie. [139]

Ein idealisierter ALD-Zyklus ist beispielhaft für die Generation von  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen unter Einsatz des Zweikomponentensystems TTIP und Wasser gezeigt (Abb. 25).



**Abb. 25.** ALD-Zyklus zur Generation von  $\text{TiO}_2$  Oberflächen, beispielhaft gezeigt für den Einsatz der Präkursoren TTIP und Wasser.

Während des ersten ALD-Halbzyklus' findet zunächst ein Ligandenaustausch statt, bei dem das TTIP chemisch mit dem Ti-Atom an die oxidbelegte und Hydroxidgruppen-präsentierende Oberfläche bindet und eine Vernetzung über das Sauerstoffatom auftritt (Abb. 25 A, B). Die ablaufende chemische Reaktion ist selbstbegrenzend und das Abspaltungsprodukt  $\text{iPrOH}$  sowie nicht gebundenes TTIP werden durch einen nachfolgenden Spülsschritt mit einem Inertgas rückstandsfrei entfernt (Abb. 25 B).

Nach Eindosierung von Wasser als zweiten Präkursor (Abb. 25 C) findet ein erneuter Ligandenaustausch unter Bildung einer  $\text{TiO}_2$  Monolage statt. Durch gleichzeitige Hydroxylierung der Oberfläche unter erneuter Abspaltung des Nebenproduktes  $\text{iPrOH}$  sowie Entfernung von nicht gebundenem Wasser entsteht eine Ti-OH-präsentierende Oberfläche, welche die Grundlage für eine erneute Anbindung des TTIPs darstellt (Abb. 25 D). [140, 141] Der ursprüngliche Oberflächenzustand wird somit nach jedem ALD-Zyklus erreicht. Eine sequenzielle Eindosierung der reaktiven Spezies mit zwischengeschalteten Spülsschritten verhindert dabei eine unerwünschte Gasphasenreaktion der Reaktionspartner. [142] Ebenso wird auf eine Entfernung der Passivoxidschicht im Anfangsstadium verzichtet, da diese den  $\text{TiO}_2$ -Abscheidungsprozess unterstützt. [143]

Der beschriebene Prozess ist auf zahlreiche ALD-Prozesse, welche zur Modifizierung metalloxidischer Oberflächen genutzt wird, übertragbar; beispielsweise auf das gängige Präkursorsystem Titanetetrachlorid/ $\text{H}_2\text{O}$  zur Generation von  $\text{TiO}_2$ . [142]

Hackler et al. [144] zeigten durch Einsatz von SERS jedoch, dass die Reaktion aufgrund der  $\text{TiO}_2$ -Oberflächenchemie unter Einsatz von Alkoxyliganden neben ALD-Charakter nach dem ersten Abscheidungszyklus auch CVD-Wachstum aufweist, welches im Gegensatz zu ALD keine Selbstlimitierung aufweist. Ebenso zeigten Johnson und Stair [140] während der  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung auf  $\text{MoO}_x$ , dass dabei anstelle von  $^i\text{PrOH}$  via  $\beta$ -Hydrideliminierung Propen als Abspaltungsprodukt entsteht und die Dehydratisationsreaktion die Abscheidung unter UHV Bedingungen ( $10^{-6}$  Torr), erhöhter Temperatur und geringer Flussrate sogar dominiert.

## 5 Experimentelles

### 5.1 Materialien und Chemikalien

Im Rahmen der Lösungsmittelreinigung fanden Tetrahydrofuran (THF, p.a. Qualität, stabilisiert), Aceton (p.a. Qualität), Propan-2-ol (p.a. Qualität), Ethanol (p.a. Qualität) von Sigma Aldrich Einsatz. Als Beizlösung wurde Citrisurf® von der BASF SE zur Verfügung gestellt und Wasser von Carl Roth GmbH + Co. KG in HPLC-Qualität eingesetzt.

Chrom-Nickel-Molybdän Edelstahlsubstrate (Typ 1.4404, X2CrNiMo17-12-2, kaltgewalzt 2B) von Marcegaglia (weiterhin als 1.4404 nps abgekürzt) sowie entsprechende spiegelpolierte Edelstahlsubstrate (Typ 1.4404, X2CrNiMo17-12-2) von Ullner (weiterhin als 1.4404 ps abgekürzt) wurden eingesetzt. Eine Ti90/Al6/V4 Legierung (Grade 5, ASTM B265, annealed) (weiterhin als Ti6Al4V Legierung bezeichnet) wurde von Goodfellow erworben. Für die ATR-Spektroskopie wurden Silizium ATR-Kristalle von Irubis GmbH genutzt und zum Teil mittels Magnetron Sputterprozess unter Einsatz eines Edelstahltargets (Typ X5CrNi18-10) mit einer Fe-Cr-Legierungsschicht belegt. Die eingesetzten Silizium Wafer (spiegelpoliert) wurden von Siegert Wafer erworben.

Für die Einzelmolekülspektroskopie wurden Gold-beschichtete Silizium Cantilever (HQ:CSC17/Cr-Au, 10-17 kHz, 0,2 N/m) von MikroMasch genutzt. 11-Mercaptoundecanol (97%), 16-Mercaptohexadecansäure (99%), 3-(Ethyliminomethylidenamino)-N,N-dimethylpropan-1-amin (EDC, >97%), 1-Hydroxy-2,5-pyrrolidindion (NHS, 98%) und Polyacrylsäure (PAA,  $M_w$  450000 g/mol), sowie Ethylendiamin, Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz Dihydrat (EDTA, 99,0-101,0%), Phosphatpuffer (PBS, 0,01 M) und Schwefelsäure (96%) von Sigma Aldrich fanden Einsatz. Natriumperchlorat-Hydrat (99,99%) und Polyacrylsäure ( $M_w$  250000 g/mol, 35 wt.-% in Wasser) von Sigma Aldrich wurden zur Herstellung der Elektrolytlösung und der zu analysierenden PAA-Lösung eingesetzt. Im Rahmen der Kraftspektroskopie wurde ultrareines Wasser in HPLC-Qualität von Carl Roth GmbH + Co. KG verwendet.

Perfluorooctyltriethoxysilan (FOTS, 98%), Zirkonium(IV)-acetylacetonat ( $\text{Zr}(\text{acac})_4$ , 97%, zur Synthese), Butan-1-ol (p.a. Qualität) sowie Kaliumhydroxid (KOH, p.a. Qualität) wurden von Sigma Aldrich und Polydimethylsiloxan (PDMS,  $M_w$  4200 g/mol, OH-terminiert) von Alfa Aesar

erworben. Für den ALD-Prozess wurden Titanisopropoxid (TTIP, 99,999%) von Sigma Aldrich und ultrareines Wasser von Carl Roth GmbH + Co. KG eingesetzt.

Für die AFM-Bildgebung wurden HQ:NSC18/AIBS Cantilever (75 kHz, 2,8 N/m, Nominalradius 8 nm) und für entsprechende Messungen in Flüssigkeit HQ:NSC14/No Al Cantilever (160 kHz, 5,0 N/m, Nominalradius 8 nm) von MikroMasch Europe eingesetzt. Für die Funktionalisierung im Rahmen von CFM wurden Siliziumnitrid Cantilever PNP-TR-TL-50 (17 kHz, 0,08 N/m) von NanoWorld verwendet und mit  $\text{SiO}_2$ -Partikeln (Durchmesser 3,92  $\mu\text{m}$ ) von MicroParticles GmbH modifiziert. Der 2-K-Epoxidkleber wurde von UHU und (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GLYMO) von Sigma Aldrich erworben.

Für die Polymerisationsprozesse wurden N-Vinyl-2-pyrrolidon (NVP, stabilisiert mit 0,5% NaOH) von der BASF SE und 2,2'-Azobis(2-Methylpropionamidin) Dihydrochlorid (V-50) von Wako Chemicals Europe GmbH sowie Mowiol 4-88<sup>®</sup> und VERSA 10<sup>®</sup> von der Wacker Chemie AG verwendet. L-Ascorbinsäure, Butylhydroperoxid-Lösung (70% in Wasser) und Ammonium-Eisen(III)sulfat Dodecahydrat wurden von Sigma Aldrich erworben. Die Dispersion VINNAPAS<sup>®</sup> (Copolymer aus Vinylester, Ethylen und Acrylsäureester mit 6,5 m% teilverseiftem Polyvinylalkohol (PVAI) in Wasser, pH 4,6) wurde ebenso wie der teilverseifte PVAI (Hydrolysegrad 88%,  $M_w$  26000 g/mol) von der Wacker Chemie AG zur Verfügung gestellt.

## 5.2 Reinigung und Vorbehandlung der Substrate

Zur Entfernung organischer Verunreinigungen wurden alle eingesetzten Edelstahl- und Ti6Al4V Legierungsoberflächen zunächst einer vierstufigen Lösungsmittelreinigung unterzogen. Diese bestand aus einer zeitlich aufeinanderfolgenden Behandlung in THF, Aceton, Propan-2-ol und Ethanol für jeweils 20 Min im Ultraschallbad (Leistung 120 W). Anschließend erfolgte eine Trocknung im  $\text{N}_2$ -Strom. Die für die optimierten FOTS und  $\text{ZrO}_x$ /FOTS-Schichten eingesetzten Edelstahlsubstrate wurden zusätzlich einer in der Industrie gängigen, milden Beizbehandlung auf Zitronensäurebasis unterzogen. Hierzu wurde eine Lösung aus Citrisurf<sup>®</sup> und Wasser (Verhältnis 1:4 (v/v)) hergestellt und die Substrate für 30 Min bei 55 °C im Ultraschallbad behandelt. Anschließend erfolgte eine 5-min. Behandlung in Wasser bei Raumtemperatur, sowie ein erneutes Eintauchen in Wasser bei 55 °C für 5 Min. Zuletzt wurden die Substrate für 40 Min im Ofen bei 80 °C behandelt. XPS-Analysen zeigten, dass das Vorgehen in einer Anreicherung von Chromoxiden an der Grenzfläche sowie einer partiellen Auflösung der Eisen- und Nickeloxid Komponenten resultierte (Kapitel 10.1.1, Anhang 1).

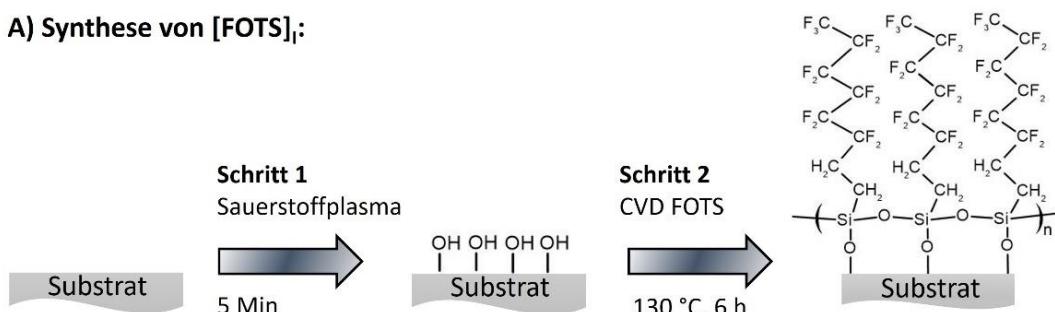
## 5.3 Synthese der nanoskaligen Beschichtungen

### 5.3.1 Chemische Gasphasenabscheidung des perfluorierten Organosilans

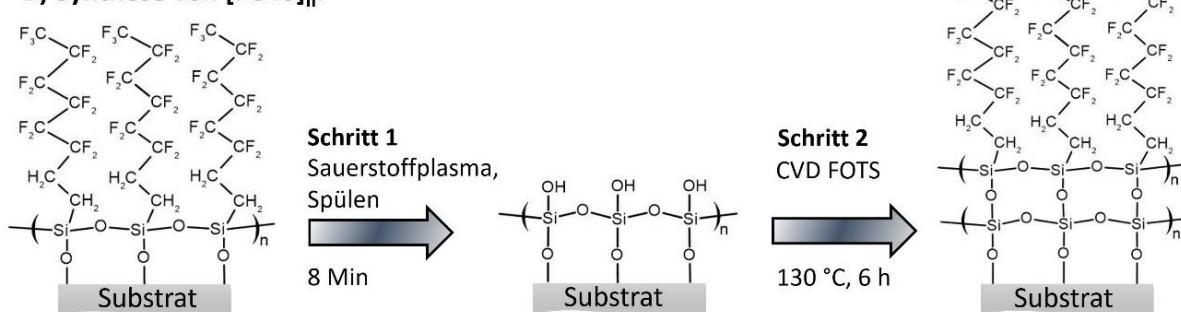
Die Abscheidung des perfluorierten Organosilan FOTS erfolgte mittels CVD nach der von Hozumi et al. [55] vorgeschlagenen und in [136] publizierten Prozessroute auf polierten (1.4404 ps), sowie nicht polierten (1.4404 nps) Edelstahloberflächen.

Hierzu wurden die Oberflächen zunächst einer 5-min. Sauerstoffplasmabehandlung ( $p < 0,6$  mbar,  $>40$  L/h, Plasma Surface Technology, Diener electronic GmbH) unterzogen (Abb. 26 A, Schritt 1). Durch die Bildung von Ozon bei Anregung der  $O_2$ -Moleküle findet neben photochemischer Zersetzung von organischen Oberflächenkontaminanten [145] eine Hydroxylierung der Oberfläche statt [55, 146]. Dies konnte chemisch mittels XPS-Analyse gezeigt werden (Kapitel 10.1.2, Anhang 2). Im direkten Anschluss wurden die Oberflächen mit  $200\ \mu L$  FOTS in einen PTFE-Behälter gegeben und nach Verschluss für 4 h bei  $130\ ^\circ C$  im Ofen behandelt. Um eine Kondensationsreaktion und die Bildung der FOTS-modifizierten Oberfläche zu ermöglichen, wurde der Behälter anschließend für weitere 2 h (ohne FOTS) bei gleicher Temperatur in den Ofen gegeben (zusammengefasst in 26 A, Schritt 2). Es resultierte die in Abb. 26 A gezeigte Oberfläche nach singulärer Deposition (weiterhin als  $[FOTS]_I$  abgekürzt).

#### A) Synthese von $[FOTS]_I$ :



#### B) Synthese von $[FOTS]_{II}$ :



**Abb. 26.** Schematische Darstellung zur Synthese der A)  $[FOTS]_I$ - und B)  $[FOTS]_{II}$ -modifizierten Oberfläche via CVD-Prozess.

Für die zweifache FOTS-Deposition (weiterhin als  $[FOTS]_{II}$  abgekürzt) wurden die singulär modifizierten Oberflächen einer 8-min. Sauerstoffplasmabehandlung zu den bereits genannten Bedingungen unterzogen (Abb. 26 B, Schritt 1). Dies führte zu einer

photochemischen Zersetzung aller organischen Bestandteile wie  $\text{CH}_2$  und  $\text{CF}_{2,3}$ . Durch ausgeprägte Spülung der Oberflächen mittels Wasser und Ethanol wurden die zersetzen und gelösten Adsorbate im Anschluss entfernt. Die erfolgreiche Behandlung konnte mittels FT-IRRAS sowie entsprechenden Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden (s. Kapitel 6.1.1). Das somit erzeugte Si-O-Si Netzwerk diente dabei als Grundlage für eine erneute FOTS-Anbindung, dessen Deposition analog zu dem zuvor beschriebenen CVD-Prozess durchgeführt wurde (Abb. 26 B, Schritt 2). Das für die doppelte Modifizierung eingesetzte 1.4404 ps Basissubstrat wurde vor der primären FOTS-Deposition neben einer Lösungsmittelreinigung zusätzlich einer Beizbehandlung mit Citrisurf® unterzogen (vgl. Kapitel 5.2).

### 5.3.2 Sol-Gel Prozess der Hybridbeschichtung

Die Synthese der FOTS enthaltenen Sol-Gel Beschichtung (nachfolgend  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]_I$  genannt) wird basierend auf der von Izumi et al. [147] vorgeschlagenen und in [136] publizierten Prozessroute auf polierten (ps), sowie nicht polierten (nps) Edelstahloberflächen via Dip-Coating durchgeführt.

Hierzu wird zunächst  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  in Butan-1-ol gelöst mit einer Konzentration von 50 mmol/L. Unter Rühren erfolgt die Zugabe des FOTSS mit einer Konzentration von 5 mmol/L in dem finalen Sol. Für den Dip-Coating Prozess werden die zu beschichtenden Oberflächen mittels Dip Coater (DC Multi – 8, Nima Technology Ltd) mit einer Geschwindigkeit von 30 mm/s in das Sol abgesenkt und nach 24 h mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/s herausgezogen. Im Anschluss wurden die Oberflächen für 2 h bei 130 °C im Ofen behandelt.

Für die doppelte Sol-Gel Beschichtung (nachfolgend als  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]_{II}$  bezeichnet) wurde die singulär modifizierte Oberfläche, analog zu dem in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Prozess für FOTS, für 8 Min einer Sauerstoffplasmabehandlung unterzogen, was in einer Zersetzung der organischen Oberflächenbestandteile ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ) resultierte. Dies konnte mittels FT-IRRAS sowie entsprechenden Kontaktwinkelmessungen gezeigt werden (s. Kapitel 6.1.2). Nach Spülung mit Wasser und Ethanol wird das Dip-Coating wie zuvor beschrieben wiederholt. Das erzeugte  $\text{ZrO}_x/\text{Si-O-Si}$  Netzwerk bildet ein optimales Substrat für eine erneute Anbindung des Hybridfilms. Das für die doppelte Modifizierung eingesetzte 1.4404 ps Basissubstrat wurde vor dem primären Sol-Gel Prozess neben einer Lösungsmittelreinigung zusätzlich einer Beizbehandlung mit Citrisurf® unterzogen (vgl. Kapitel 5.2). Das Vorgehen ist in [148] publiziert.

### 5.3.3 Atomlagendeposition von Titandioxid

Dünne  $\text{TiO}_2$ -Filme (nachfolgend als  $\text{TiO}_2$ -ALD bezeichnet) wurden unter Verwendung eines ALD-Systems von CTECHnano atomlagenweise aufgebracht. Hierzu wurden die zu

beschichtenden Oberflächen in die auf 200 °C erwärmte ALD-Kammer gelegt, während eine Temperierung des Zulauf- und Ablauftrohres auf 145 °C, bzw. 140 °C erfolgte. TTIP und H<sub>2</sub>O wurden als Präkursoren eingesetzt, wobei TTIP auf 80 °C erwärmt wurde. Die reaktiven Spezies wurden im Anschluss mit N<sub>2</sub> als inertes Trägergas alternierend in die Reaktionskammer geleitet. Der während der Deposition mittels Durchflussregler eingestellte Gasfluss betrug 100 sccm. Mit einer Expositionszeit von 1,4 s für TTIP (1. Halbzyklus) und 0,4 s für H<sub>2</sub>O (2. Halbzyklus) sowie einem nachfolgenden N<sub>2</sub>-Spülschritt von 30 s bzw. 40 s betrug die TiO<sub>2</sub> Wachstumsrate 0,027 nm/Zyklus. Der gesamte Prozess wurde über die ALD PLAY Series Control Software v1.10 TB-CT (CTECHnano) kontrolliert. Eine Abscheidung fand auf Si-Wafern sowie verschiedenen Edelstahloberflächen (Typ 1.4404) statt. Die Schichtdicke wurde bei jeder Abscheidung durch die Messung eines analog behandelten Si-Wafers mittels Ellipsometrie überprüft.

### 5.3.4 Hydrothermale Modifizierung von Ti6Al4V Legierungen

Die Behandlung der Ti6Al4V Legierung (nachfolgend als Ti6Al4V bezeichnet) erfolgt basierend auf der von Anitha et al. [149] vorgeschlagenen Prozessroute. Hierzu fand zunächst eine hydrothermale Behandlung statt, indem die Substrate in eine wässrige 10 M KOH-Lösung eingetaucht und für 30 Min im Autoklaven bei 121 °C behandelt wurden. Dies resultierte in einer dichten Nanostrukturierung der Oberfläche, welche zeitlich an die Problematik der PVAc Partikeladsorption angepasst ist. Nach ausgiebigem Spülen mit Wasser wurden die geätzten Oberflächen für 3 h im Ofen bei 400 °C behandelt und anschließend mit einer schrittweisen Temperaturabnahme von 10 °C auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter den gewählten Bedingungen von hoher Temperatur sowie KOH-Konzentration dominiert die Auflösung des metallischen Titans zu Ti<sup>IV</sup>(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup> das Oxidwachstum, sodass eine TiO<sub>2</sub>-nanostrukturierte Oberfläche resultiert (nachfolgend als ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V bezeichnet). [149, 150] Aufgrund der Anwesenheit von KOH bilden sich zudem Polytitanat-Anionen [150], welche sich möglicherweise als Kaliumtitanate auf der Oberfläche abscheiden. [149]

### 5.3.5 UV-Grafting von Polydimethylsiloxan

Für die PDMS-Modifizierung ausgewählter Oberflächen wurde das von Tesler et al. [151] vorgestellte Verfahren des UV-Graftings angewandt. Hierzu wurde PDMS auf das Substrat bis zur vollständigen und homogenen Belegung aufgetropft und im Anschluss für 30 Min unter der UV-Lampe (250-450 nm UV-Filter, OmniCure S1000 UV curing system, EXFO Life Science & Industrial Division) behandelt. Bei dem gewählten Lampe-Probe Abstand betrug die Leistung 50 mW/cm<sup>2</sup>. Darauffolgend wurden die Oberflächen mit Toluol gespült und für jeweils 15 Min in Toluol und Ethanol im Ultraschallbad mit einer Leistung von 120 W behandelt. Die

Modifizierung der Oberfläche (nachfolgend als PDMS|ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V bezeichnet) wurde durch Spülen mit Wasser und Trocknung mit N<sub>2</sub> abgeschlossen.

## 5.4 Messeinstellungen und Vorstellung eingesetzter Messzellen

### 5.4.1 Schwingungsspektroskopie (FT-IR, FT-IRRAS, DRIFTS, FTIR-ATR)

Für die FT-IR Spektroskopie wurde ein Vertex 70 Spektrometer in Kombination mit einem Hyperion 1000 Mikroskop (Bruker Corporation) verwendet. Für die Messung wurde ein Objektiv mit 15-facher Vergrößerung in vertikaler Reflexion eingesetzt. Für ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis wurden 512 individuelle Spektren aufgenommen und diese für jedes Spektrum gemittelt.

FT-IRRAS wurde unter Einsatz eines Vertex 70 Spektrometers (Bruker Corporation) unter einem Reflexionswinkel von 70° durchgeführt. Für ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis wurden 256 individuelle Spektren aufgenommen und diese für jedes Spektrum gemittelt.

Für die DRIFT Spektroskopie wurde ein Vertex 70 Spektrometer (Bruker Corporation) in Kombination mit einer DRIFTS Analyseeinheit (Praying MantisTM, Harrick Scientific) eingesetzt. Für ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis wurden 256 individuelle Spektren aufgenommen und diese für jedes Spektrum gemittelt.

Für die in-situ FTIR-ATR Spektroskopie wurde ein Vertex 70 Spektrometer (Bruker Optics GmbH) in Kombination mit einer single-bounce ATR-Einheit (Irubis GmbH) verwendet. Diese wurde mit einer Flusszelle (Zellvolumen 0,1 mL, Irubis GmbH) verbunden. Als IRE dienten ATR-Kristalle aus Silizium, welche mit einer natürlichen SiO<sub>x</sub>-Schicht belegt waren und für die Analysen zum Teil mit einer 10 nm dicken Fe-Cr Legierungsschicht via Magnetron Sputtering (Targetmaterial Edelstahl, Typ X5CrNi18-10) und FOTS-Schicht (s. Abschnitt 5.3.1) belegt wurden. Der äußere Einfallswinkel betrug 20°. Für die Messung wurden die verwendeten Lösungen (wässrige 2 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung sowie in 2 mM NaClO<sub>4</sub>-Elektrolyt gelöste PAA mit einer Konzentration von 0,01 mM, 0,07 mM und 0,15 mM) mit einem Volumenfluss von 0,8 mL/Min mittels peristaltischer Pumpe (Watson Marlow 205U) in die Zelle geleitet und die Temperatur mittels Ölbad konstant bei 60 °C gehalten. Für die Hintergrundmessung wurde zu Beginn jeweils ein Spektrum unter trockenen Bedingungen aufgenommen. Zur CO<sub>2</sub>- und Wasserkorrektur wurde die mit trockener Luft gespülte IR-Kammer kurzzeitig geöffnet und die Spektrenaufnahme nach 10 Min wiederholt. Anschließend wurde der reine Elektrolyt in die Zelle geleitet und nach Erreichen des Gleichgewichtzustands (30 Min) ein erneutes Spektrum aufgenommen. Dieses wurde während der gesamten Messung für die Subtraktion des Elektrolyten genutzt, was die Analyse der adsorbierten Spezies ermöglichte. Im Anschluss wurde die Polymerlösung für eine Dauer von 60 Min eingeleitet und zeitabhängig Spektren mit einer Anzahl von 65 Scans aufgenommen (= Adsorptionsphase). Um Informationen zur Desorptionskinetik zu erhalten, wurde die Polymerlösung im Anschluss gegen den reinen

Elektrolyten ausgetauscht und Spektren für weitere 60 Min zeitabhängig aufgenommen (= Desorptionsphase). Zur statistischen Evaluierung erfolgten für die mit  $\text{SiO}_x$ - und der Fe-Cr Legierung belegten ATR-Kristalle jeweils drei analoge Messungen auf unterschiedlichen, aber identisch präparierten Substraten.

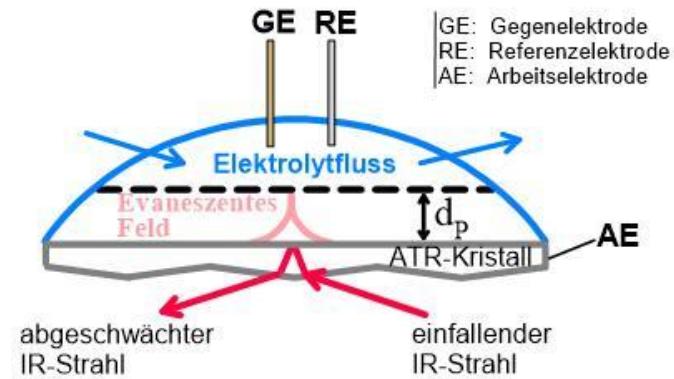
Bei allen Messungen erfolgte die Spektrenaufnahme im Wellenzahlbereich von 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$  unter Einsatz eines Quecksilber-Cadmium-Tellurid Detektors (MCT), welcher mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Die OPUS Software (V6.5 Bruker Optics GmbH) wurde für atmosphärische Korrekturen sowie weiterführende Datenbearbeitung, wie eine Polynom-Basislinienkorrektur 1. Ordnung, eingesetzt. Für Letztere wurden in den zu vergleichenden Spektren jeweils benutzerdefinierte Basislinienpunkte an identischen Wellenzahlpositionen festgelegt, sodass eine optimale Vergleichbarkeit der Spektren resultiert.

#### 5.4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Für die Analyse der molekularen, chemischen Zusammensetzung wurde Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) an einem Omicron ESCA+-System (Omicron NanoTechnology GmbH) durchgeführt, welches mit einem hemisphärischen Analysator ausgestattet ist und bei einem Basisdruck von  $<10^{-9}$  mbar betrieben wird. Die Übersichtsspektren wurden mit einer Energie von 100 eV, die hochauflösten Elementspektren mit 20 eV unter Einsatz einer monochromatischen Al  $\text{K}\alpha$  (1486,3 eV) Röntgenquelle bei einem Winkel von 30° in Relation zur Oberfläche aufgenommen. Für Peak Anpassungen sowie weiterführende Datenanalyse wurde die CasaXPS Software (V 2.3.23, Casa Software Ltd.) genutzt. Für die Auswertung wurde die Skala der Bindungsenergie mittels Kalibrierung auf die aliphatischen Kohlenwasserstoffe im Bereich des C1s-Spektrums bei 285,0 eV festgelegt. Für alle Spektren wurde eine Shirley Hintergrundkorrektur gewählt und Quantifizierungen wurden unter Berücksichtigung der relativen Sensitivitätsfaktoren (RSF), gegeben durch die CasaXPS Software, durch Integration der Peakflächen vorgenommen. Zur Peakanpassung wurde eine Gauss-Lorentz Peakform mit einem Verhältnis von 70:30 gewählt.

#### 5.4.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

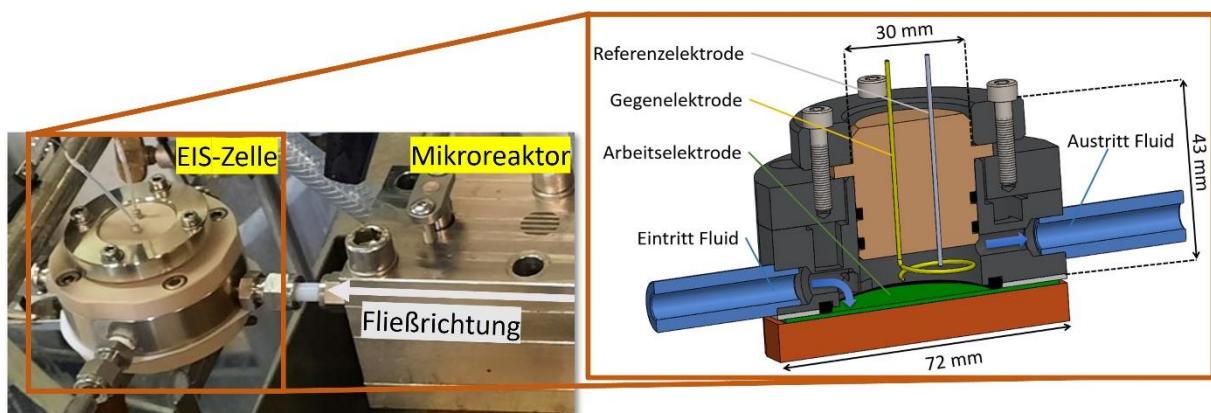
Für die elektrochemisch gestützte in-situ FTIR-ATR Spektroskopie wurde die ATR-Flusszelle modifiziert, sodass eine simultane Messung der Absorbanz und elektrochemischen Impedanz möglich wurde (Abb. 27).



**Abb. 27.** Schematische Darstellung der für die in-situ FTIR-ATR Spektroskopie genutzte Flusszelle mit Möglichkeit zur Messung der elektrochemischen Impedanz.

Dabei fungierte ein Platin-Draht als Pseudo-Referenzelektrode (RE) sowie ein Golddraht als Gegenelektrode (GE). Der mit der Fe-Cr Legierung und zum Teil zusätzlich mit [FOTS]<sub>I</sub> und [FOTS]<sub>II</sub> belegte ATR-Kristall wurde mittels Kontaktstift von oben kontaktiert und bildete die Arbeitselektrode (AE) (Abb. 27). Zur zeitlichen Aufnahme der elektrochemischen Impedanz und Phase wurde ein Femtostat (Gamry Instruments) genutzt. Die Messung erfolgte in einem zeitlichen Abstand von 30 s bei einer festen Frequenz von 1 Hz unter Einstellung einer Amplitude des sinusförmigen Spannungssignals von 10 mV (rms). Die restliche Messung erfolgte analog zu dem in Abschnitt 5.4.1 beschriebenen Vorgehen.

Für die elektrochemische Analyse der initialen Belagsbildung auf beschichteten Oberflächen wurde basierend auf Zeichnungen von Projektpartnern [62, 63] eine temperierbare Messzelle zur in-situ Messung der elektrochemischen Impedanz angefertigt und in [148] veröffentlicht (Abb. 28).



**Abb. 28.** Experimenteller Aufbau (links) sowie CAD-simulierter Voll schnitt der temperierbaren Flusszelle (rechts) zur in-situ Messung der elektrochemischen Impedanz während der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat. Basierend auf [148].

In der gezeigten Flusszelle wurde ein Platindraht als RE sowie ein Golddraht als GE in den zylindrischen Mittelteil (hellbraun) eingeführt. Der Golddraht wurde dabei helikal eingesetzt,

um ein möglichst homogenes elektrisches Feld zu generieren. Ein Edelstahlsubstrat (mit und ohne anti-adhäsivem Film) stellt die AE dar (grün) und wird lateral von außen kontaktiert. Eine elektrische Isolation des zu analysierenden Substrates sowie optimale Wärmeübertragungseigenschaften der relevanten Bauteile wurde durch den kombinatorischen Materialeinsatz von Edelstahl (graue Elemente), PEEK (hellbraun, orange), sowie durch den Einsatz einer dünnen PTFE-Folie (weiß) sichergestellt.

Zur Aufnahme der Impedanz und Phase wurde ein Referenz 1000E Potentiostat (Gamry Instruments) genutzt und die Daten mit 10 Messpunkten pro Dekade über einen Frequenzbereich von 100 kHz bis 1 Hz für einen Zeitraum von 38 Min aufgenommen. Die Amplitude des sinusförmigen Spannungssignals wurde auf 20 mV (rms) eingestellt.

Zur Analyse der initialen Filmbildung wurde der Mikroreaktor von Projektpartnern an der Universität Hamburg genutzt. Die Zelle wurde hinter den Mikroreaktor gebaut und zunächst das Co-Monomer Vinylacetat-VeoVa10® sowie die Emulgatorlösung, bestehend aus Polyvinylalkohol in Wasser, für 5 Min in den Reaktor sowie die Zelle eingeströmt. Das gesamte System wurde dabei auf 20 °C temperiert. Nach Erreichen konstanter Bedingungen wurde der Redox-Initiator, bestehend aus tBHP, Ascorbinsäure und Ammoniumeisen(III)-sulfat-Dodecahydrat, zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Datenaufnahme startete nach Ablauf der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit von 210 s. Vor jeder EIS-Messung wurde das OCP für 60 s gemessen. Der angegebene zeitliche Fehler ergibt sich aus der Dauer der jeweiligen EIS-Messung. In Abschnitt 6.3.1 wird daher der jeweilige Startzeitpunkt der Messung mit einem Fehler von +90 s angegeben. Details zum Aufbau des Polymerisationsreaktors sind der Publikation [148] zu entnehmen.

Die elektrochemische Charakterisierung der topografisch und chemisch modifizierten Ti6Al4V Legierung erfolgte unter Einsatz eines Referenz 1000 Potentiostaten (Gamry Instruments) in einer wässrigen 2 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung oder verdünnten PVAc Dispersion (1:10 in 2 mM NaClO<sub>4</sub>, v:v) bei einer konstanten Temperatur von 20 °C. Ein 3-Elektroden Aufbau mit einer Platin-RE, Graphit als GE und dem entsprechend zu charakterisierenden Substrat (Ti6Al4V Legierung, nanostrukturierte TiO<sub>2</sub> Oberfläche, zusätzlich mit PDMS modifiziertes Substrat) als AE wurde verwendet. Im Fall der Dispersionslösung wurde anstelle von Platin gegen Ag/AgCl referenziert. Die Daten wurden über einen Frequenzbereich von 100 kHz bis 1 Hz mit 10 Messpunkten pro Dekade und einer Amplitude des sinusförmigen Spannungssignals von 20 mV (rms) aufgenommen. Vor jeder Messung der Impedanz und Phase wurde für 2 Min das OCP gemessen.

#### 5.4.4 Mikroskopische Analysen (AFM, FE-REM)

Zur Analyse der Oberflächentopografie mittels AFM fand ein JPK Nanowizard (Bruker Optics GmbH) Anwendung.

Dieses wurde unter atmosphärischen Bedingungen im alternierenden Kontaktmodus mit einer Abtastrate von 0,5-1,2 Hz unter Einsatz von HQ:NSC18/AIBS Cantilevern verwendet. Die Auflösung betrug 512x512 oder 1024x1024 Pixel.

Für die in-situ Messungen wurden HQ:NSC14/No Al Cantilever im alternierenden Kontaktmodus mit einer Abtastrate von 0,4-0,8 Hz genutzt. Die Messungen wurden mit einer Auflösung von 512x512 Pixel unter konstanter Amplitude bei der Resonanzfrequenz aufgenommen, welche im Gegensatz zu Messungen an Luft um 38-43% reduziert war. Die Messung erfolgte bei 20 °C in einer 2 mM NaClO<sub>4</sub>-Elektrolytlösung (pH 7). Um mit dem Trocknungsprozess einhergehende Konformationsänderungen des Polymers zu vermeiden, wurden die Adsorbate während des Transfers zur AFM-Messzelle mit dem Elektrolyten in Kontakt gehalten und direkt nach Abschluss des FTIR-ATR Experiments analysiert.

Zur Datenbearbeitung sowie zur Bestimmung der mittleren quadratischen Rauigkeit (rms(sq)) wurde die frei zugängliche Gwyddion Software [152] (V 2.56, Gwyddion) eingesetzt. Zur Ermittlung der Standardabweichung wurden mindestens drei verschiedene Positionen vermessen.

Für die Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) wurde ein NEON 40 FE-REM Mikroskop (Carl Zeiss SMT AG) genutzt, welches mit einem InLens und SE2 Detektor ausgestattet ist. Die Bilder wurden in Abhängigkeit der Oberflächencharakteristika mit einer Beschleunigungsspannung von 0,5 bis 2,0 kV aufgenommen. Die gewählten Vergrößerungen und Neigungswinkel sind an geeigneter Stelle im Ergebnisteil angegeben.

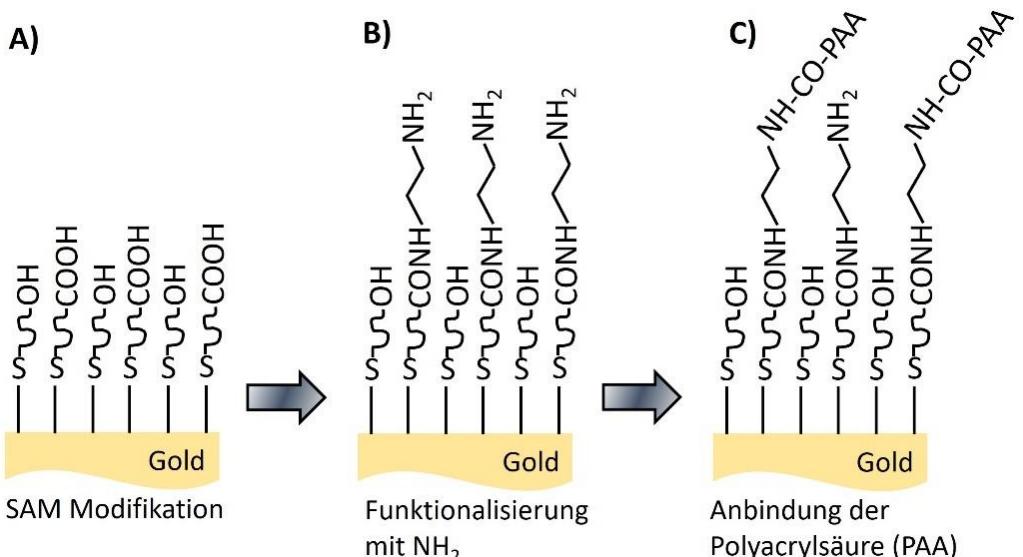
#### 5.4.5 Kontaktwinkel und Oberflächenenergie

Zur Bestimmung der Kontaktwinkel wurde das Kontaktwinkelmessgerät OCA 15 plus (Dataphysics) eingesetzt. Für die statische Messung wurde die „sessile drop“-Methode angewendet und hierzu ein Tropfenvolumen von 5 µL mittels motorisierter Spritze auf die Oberfläche gesetzt. Für die Messung des Wasserkontaktwinkels wurde Reinstwasser ( $\gamma_S^p$ : 51,0 mN/m,  $\gamma_S^d$ : 21,8 mN/m [153]) verwendet. Für die statistische Fehlerberechnung wurden drei Tropfen an jeweils mindestens zwei verschiedenen, aber analog präparierten Oberflächen vermessen. Zur Bestimmung der Oberflächenenergie wurde neben Reinstwasser Diiodmethan ( $\gamma_S^p$ : 0 mN/m,  $\gamma_S^d$ : 50,8 mN/m [153]) sowie Dimethylsulfoxid ( $\gamma_S^p$ : 8,0 mN/m,  $\gamma_S^d$ : 36,0 mN/m [154]) eingesetzt und der Parameter mittels OWRK-Methode (s. Abschnitt 4.5.2) bestimmt. Für die dynamischen Messungen zur Ermittlung der Hysterese wurde die „sessile drop needle-in“ Methode gewählt. Ein Tropfenvolumen von 8 µL wurde auf die entsprechenden Oberflächen gesetzt und dieses im Anschluss fünfmal um jeweils 5 µL expandiert und kontrahiert.

## 5.5 Funktionalisierung und Analyse der Cantilever

### 5.5.1 Einzelmolekülspektroskopie (SMFS)

Die Modifizierung der Gold-beschichteten Cantilever mit PAA erfolgte basierend auf dem von Friedsam et al. [87] beschriebenen Ansatz, welcher in [155] veröffentlicht wurde (Abb. 29).

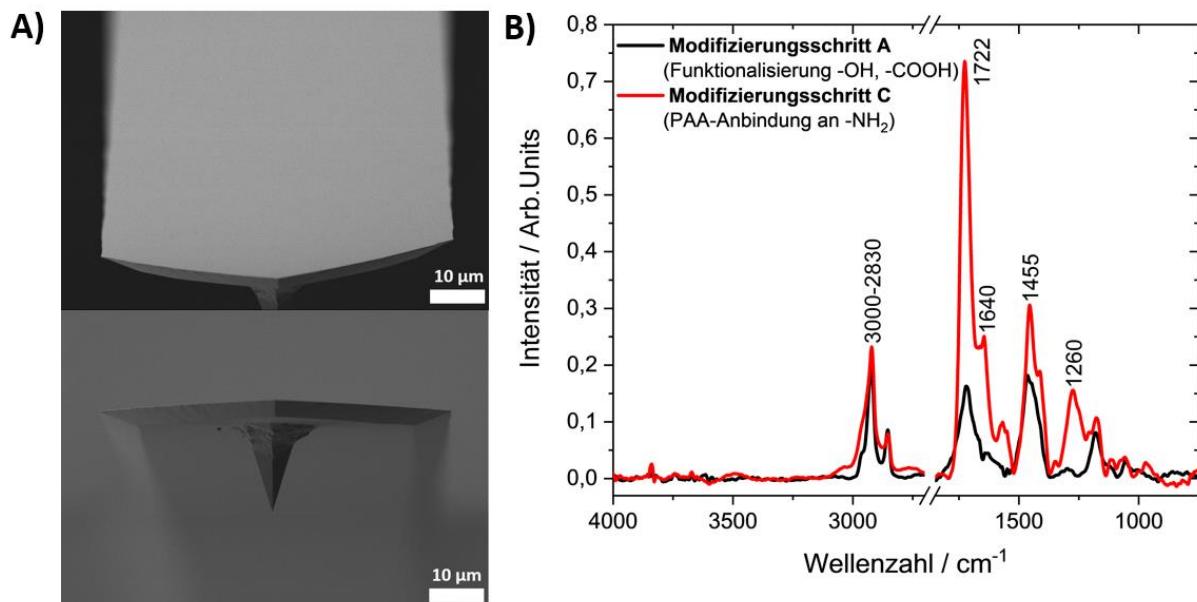


**Abb. 29.** Schematische Beschreibung zur PAA-Modifizierung einer Goldoberfläche für den Einsatz während SMFS durch A) 1:1 SAM-Modifizierung mit Carboxyl- und Hydroxyleinheiten, B) verdünnter Amid-Funktionalisierung und C) Anbindung der Polyacrylsäure. Basierend auf [155].

Zur Reinigung wurden die Cantilever zunächst für 2 Min in Schwefelsäure (96%) und nach ausgiebigem Spülen mit Wasser für 24 h in eine Lösung, bestehend aus 0,5 mM 11-Mercaptoundecanol und 0,5 mM 16-Mercaptohexadecansäure in Ethanol, eingetaucht. Dies resultierte in einer selbstorganisierten Monolage (SAM) mit einer 1:1 Mischung aus carboxyl- und hydroxylterminierten Strängen (Abb. 29 A). Anschließend erfolgte durch dreimaliges Eintauchen in Ethanol eine Reinigung der Oberflächen. Die Anbindung von PAA an das Amid erfordert das Vorliegen von Amino-funktionalisierten SAMs (Abb. 29 B). Dies wurde durch 30-min. Eintauchen der Cantilever in eine Lösung aus 22 mg NHS, 50 mg EDC, 200 µL Ethyldiamin und 900 µL PBS-Puffer erreicht. Die PAA-Anbindung erfolgte, indem die Cantilever für 30 Min in eine 1 mL PBS-Puffer Lösung getaucht wurden, welche 6 µL verdünnte PAA-Lösung (10% in PBS-Puffer) und 10 µL einer NHS/EDC Stammlösung (1 mL PBS, 3 mg NHS and 15 mg EDC) enthält (Abb. 29 C). Zur Entfernung bivalenter Kationen wurden die Cantilever final für 24 h in eine 1 mM EDTA-Lösung gelegt. Die Cantilever wurden nach einmaligem Eintauchen in Wasser eingesetzt.

Um von der 2-min. Säurebehandlung resultierende Defekte an dem Au-beschichteten Cantilever auszuschließen, wurden FE-REM Aufnahmen angefertigt (Abb. 30 A). Ebenso wurden zur Bestätigung der erfolgreichen Modifizierung PM-IRRAS Spektren nach dem

primären und finalen Schritt der Funktionalisierung aufgenommen (Abb. 30 B). Hierzu wurden mit Au-beschichtete Silizium Wafer analog zu den Cantilevern behandelt.



**Abb. 30.** A) FE-REM Aufnahmen des Au-beschichteten Cantilevers nach 2-min. Säurebehandlung sowie B) PM-IRRAS Spektren einer analogen Au-Oberfläche nach dem primären und finalen Funktionalisierungsschritt. Basierend auf [155].

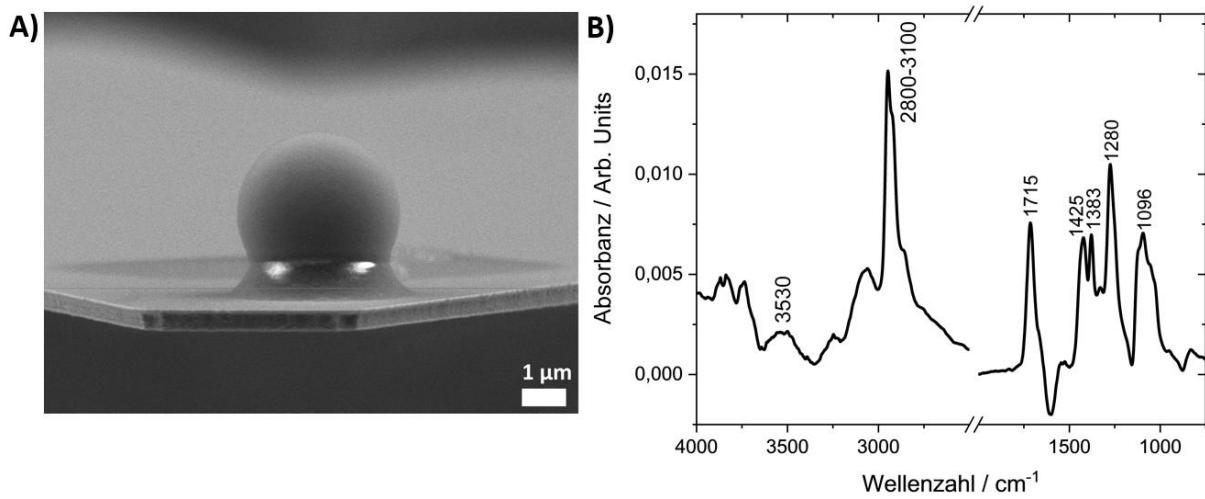
Anhand der FE-REM Aufnahmen wird ersichtlich, dass die eingesetzte Säurebehandlung zielführend ist und keine Oberflächendefekte oder Delamination der Au-Beschichtung verursacht (Abb. 30 A). Eine erfolgreiche chemische Modifizierung wird anhand der PM-IRRAS Spektren erkennbar. So weist die Oberfläche nach der Carboxyl- und Hydroxylgruppenterminierung (Abb. 30 B, Modifizierungsschritt A) die erwarteten Peaks für C=O- ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) und C-O-Streckschwingungen ( $1260\text{ cm}^{-1}$ ) sowie  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen ( $1455\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Nach Anbindung von PAA (Abb. 30 B, Modifizierungsschritt C) sind die für das Polymer charakteristischen Streckschwingungen der Carbonyl- und C-O-Gruppe, ebenso wie die  $\text{CH}_2$ -Deformations- und korrespondierenden Streckschwingungen ( $3000\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$ ) in der Intensität erhöht. Weiterhin resultiert aus dem Amid eine weitere Schwingung bei einer Wellenzahl von  $1640\text{ cm}^{-1}$ . [156, 157]

Für die Aufnahme der Kraft-Abstands Kurven fand ein JPK Nanowizard AFM (Bruker Optics GmbH) Einsatz. Eine mittels äquimolarer  $\text{HClO}_4$ -Lösung auf einen pH-Wert von 3,6 eingestellte und mit Argon entgaste 2 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung wurde mit einem konstanten Volumenfluss von 0,5 mL/Min in die Messzelle gepumpt und nach dem Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen die Messung mit einer Annäherungs- und Abzugsgeschwindigkeit von 1  $\mu\text{m/s}$  (in z-Richtung) gestartet. Ein Elektrolyt mit geringer Ionenstärke verhinderte dabei die Abschirmung elektrostatischer Wechselwirkungen und der pH-Wert wurde möglichst niedrig eingestellt, um analog zur ATR-Zelle gewählte Bedingungen

zu simulieren. Um Bindungszustände zu generieren, wurde der Cantilever für 2 s in Kontakt mit der Oberfläche gehalten. Während der Messung betrug der relative Setpoint 4 nN. Zur quantitativen Auswertung der Kraft wurde die Federkonstante des Cantilevers mittels thermaler, kontaktfreier Methode durch Einsatz der Software (Bruker Optics GmbH) bei 28 °C zu 0,35 N/m bis 0,38 N/m bestimmt. Die an der Steigung der Annäherungskurve ermittelte Sensitivität des Cantilevers nahm Werte von kleiner als 60 nm/V an. Für jede Oberfläche wurden drei identisch präparierte Substrate an mindestens drei unterschiedlichen Positionen unter Einsatz von mindestens drei Cantilevern verschiedener Herstellungsserien vermessen und eine 2x2  $\mu\text{m}^2$  große Fläche mit 16x16 Pixel analysiert, sodass mehr als 2000 Kraft-Abstands Kurven resultierten. Die Auswertung der einzelnen Kraft-Abstands Kurven sowie die Anpassung der Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignisse an das FJC-Model erfolgte wie in [158] beschrieben unter Einsatz der JPK Datenbearbeitungssoftware.

### 5.5.2 Kolloidale Kraftspektroskopie (CFM)

Siliziumnitrid Cantilever PNP-TR-TL-50 wurden mit Hilfe eines Mikromanipulators mit  $\text{SiO}_2$ -Partikeln (MicroParticles GmbH, Durchmesser 3,92  $\mu\text{m}$ ) modifiziert. Hierzu wurde der Cantilever zunächst unter dem Lichtmikroskop vorsichtig in 2-K-Epoxidkleber getaucht, welcher zur Erhöhung der Grenzflächenstabilität 2% GLYMO enthielt. Durch Abstreifen wurde überschüssiger Kleber entfernt und im Anschluss ein singulär vorliegendes  $\text{SiO}_2$  Partikel angeklebt. Nach Trocknung über Nacht erfolgte eine Reinigung der fertig modifizierten Cantilever für 1 Min im Sauerstoffplasma, gefolgt von einer Überprüfung eines jeden Cantilevers mittels FE-REM (Abb. 31 A).



**Abb. 31.** A) Beispielhafte FE-REM Aufnahme eines  $\text{SiO}_2$ -Partikels auf einem Siliziumnitrid Cantilever nach 1-min.  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung und B) FT-IR Spektrum eines Silizium Wafers nach dem Kontakt mit einer 0,01 g/mL enthaltenen Lösung aus teilverseiftem PVAI in Wasser sowie Spülung mit Wasser.

Anschließend wurden die partikelmodifizierten Cantilever basierend auf Uner et al. [159] in eine PVAI-Lösung (teilverseift, 0,01 g/mL in Wasser) eingetaucht. Es folgte ein Eintauchen in

Wasser, wodurch sich eine nanometerskalige, chemisorbierte Polymerschicht auf dem Partikel ausbildet. [160] Letzteres wurde durch die für teilverseiften PVAI charakteristischen Banden im FT-IR Spektrum eines analog zu den Cantilevern behandelten Silizium Wafers bestätigt (Abb. 31 B). [161]

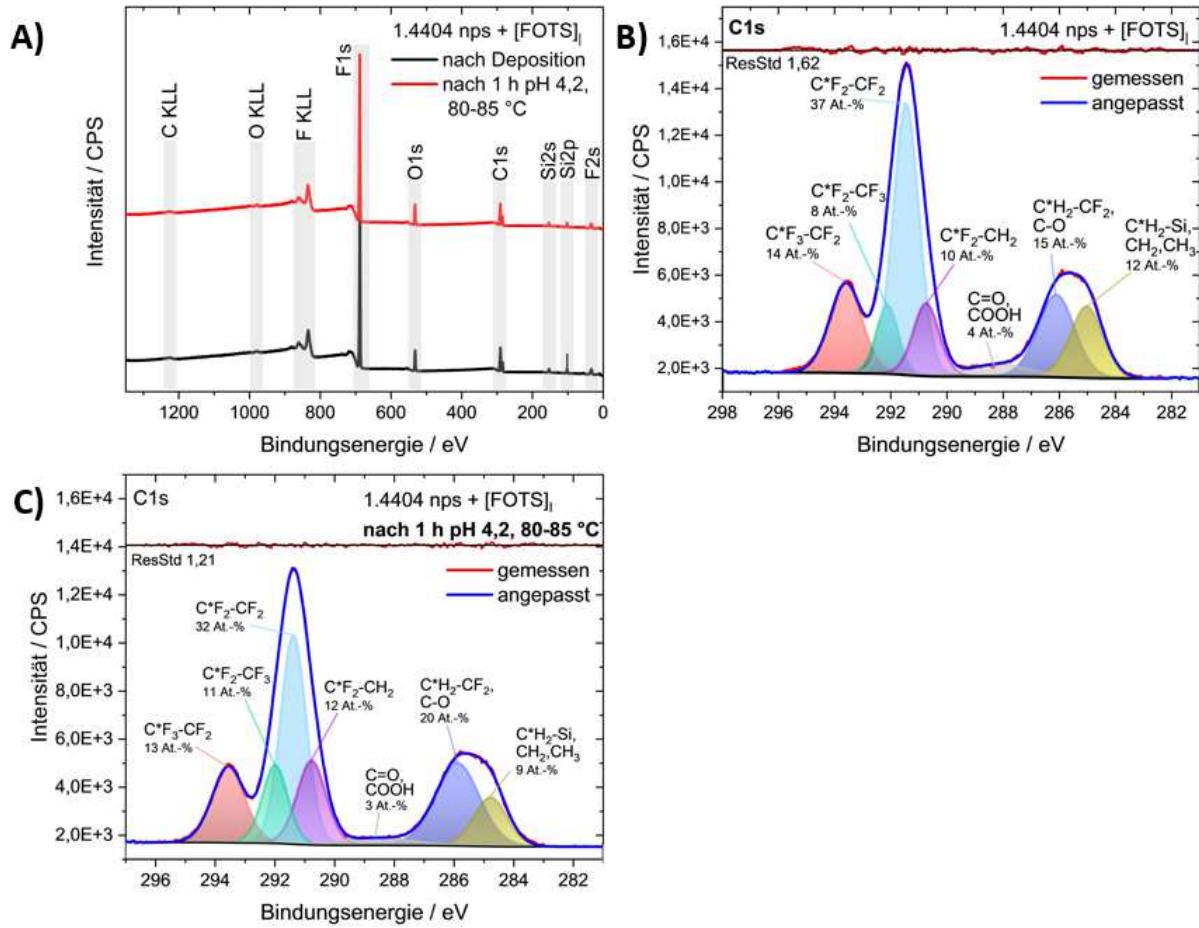
Für die Aufnahme der Kraft-Abstands Kurven fand ein JPK Nanowizard AFM (Bruker Optics GmbH) Anwendung. Um die Bedingungen im Reaktor zur Polymerisation von VAc zu simulieren, wurde eine mittels äquimolarer  $\text{HClO}_4$ -Lösung auf einen pH-Wert von 4,0 eingestellte und mit Argon entgaste 2 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung als Elektrolyt eingesetzt. Die Lösung wurde bei 25 °C mit einem konstanten Volumenfluss von 0,5 mL/Min in die Messzelle gepumpt und nach dem Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen die Messung mit einer Annäherungs- und Abzugsgeschwindigkeit von 1  $\mu\text{m/s}$  (in z-Richtung) ohne Verweilzeit auf der Probe gestartet. Die Kalibrierung erfolgte durch die kontaktfreie Methode unter Einsatz der Software (Bruker Optics GmbH) und Berücksichtigung der Cantilever charakteristischen Parameter. Die Federkonstante lag bei 0,032-0,034 N/m. Für jede Oberfläche wurden drei identisch präparierte Substrate an mindestens drei unterschiedlichen Positionen unter Einsatz von mindestens drei verschiedenen Cantilevern vermessen und eine  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  große Fläche mit 16x16 Pixel analysiert. Die Auswertung der einzelnen Kraft-Abstands Kurven erfolgte unter Einsatz der JPK Datenbearbeitungssoftware.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Charakterisierung der erzeugten Oberflächen

#### 6.1.1 Perfluorooctyltriethoxysilan (FOTS)

Um die molekulare Oberflächenzusammensetzung der mit [FOTS]<sub>1</sub>-modifizierten Edelstahlsubstrate zu analysieren sowie die chemische Beständigkeit des Films unter reaktionsähnlichen Bedingungen (80-85 °C, pH 4,2) zu demonstrieren, wurden Übersichts- und relevante Detailspektren direkt nach Deposition sowie nach 60-min. Eintauchen in eine wässrige Elektrolytlösung mittels XPS aufgenommen (Abb. 32).



**Abb. 32.** A) XPS Übersichts- und hochauflöste Spektren im Bereich C1s nach singulärer FOTS-CVD Beschichtung von 1.4404 nps Substraten B) direkt nach Deposition und C) nach 1 h Eintauchen in eine Elektrolytlösung unter prozessrelevanten Bedingungen. Die Komponentenzusammensetzung ist im Bereich C1s in At.-% angegeben. Basierend auf [136].

Anhand der Übersichtsspektren wird ersichtlich, dass die auftretenden Signale und deren Intensitäten für beide aufgenommenen Oberflächenstadien ähnlich sind und die für das FOTS-Molekül zu erwartenden Signale für Kohlenstoff, Sauerstoff, Fluor und Silizium aufweisen (Abb. 32 A). Auch die aufgenommenen Detailspektren im Bereich C1s weisen sowohl direkt nach Deposition (Abb. 32 B), als auch nach dem Eintauchen in eine Elektrolytlösung bei erniedrigtem pH-Wert und erhöhter Temperatur (Abb. 32 C) eine identische und für perfluorierte Oberflächen charakteristische Peakform auf [55, 146, 162], was auf eine erfolgreiche Oberflächenmodifikation sowie Filmbeständigkeit unter Reaktionsbedingungen [79] hindeutet. Letzteres wird durch die Ermittlung der molekularen chemischen Zusammensetzung der unbehandelten Oberfläche im Vergleich mit den modifizierten Oberflächen bestätigt. (Tab. 2).

**Tab. 2.** Chemische Zusammensetzung der 1.4404 nps sowie der entsprechend singulär mit FOTS-modifizierten Oberfläche vor und nach 1 h Eintauchen in eine Elektrolytlösung unter prozessrelevanten Bedingungen. Alle Angaben sind in At.-%, basierend auf XPS-Spektren. Basierend auf [136].

1.4404 nps	C1s	O1s	F1s	Si2p	Zr3p	Fe2p	Cr2p	Ni2p	N1s
unbeschichtet	40,2	41,9	-	<1	-	13,4	3,1	< 1	1,2
+ [FOTS] <sub>l</sub>									
direkt nach Deposition	34,3	7,2	53,2	5,3	-	< 1	< 1	< 1	< 1
1 h pH 4,2, 80 °C	33,9	7,8	53,0	5,2	-	< 1	< 1	< 1	< 1

Während die unbehandelte 1.4404 nps Oberfläche Signale für Eisen, Chrom, Nickel sowie Kohlenstoff und Sauerstoff in einer für das Edelstahlsubstrat erwartbaren atomaren Zusammensetzung aufweist (Verhältnis Fe:Cr:Ni 11:4,7:1), sind die Anteile der metalloxidischen Komponenten bei gleichzeitigem Auftreten der FOTS-spezifischen Komponenten nach der Modifizierung deutlich reduziert. Basierend auf den Ergebnissen ist unter Berücksichtigung der Messeinstellungen und Informationstiefe während der XPS-Messung eine FOTS-Schichtdicke im Bereich weniger Nanometer anzunehmen. Diese Annahme wird gestützt durch Messungen mittels Ellipsometrie, bei denen auf einem Silizium-Wafer eine FOTS-Schichtdicke von  $3,8 \pm 0,2$  nm und auf einem 1.4404 ps Substrat von  $4,0 \pm 0,1$  nm bestimmt wurde. Die Ergebnisse zur Schichtdicke sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur [55].

Weiterhin wurden die Spektren im Bereich C1s basierend auf charakteristischen chemischen Verschiebungen von auftretenden Einzelkomponenten angepasst und im Detail analysiert (Abb. 32 B, C). Im Rahmen dessen fand eine Aufspaltung in insgesamt sieben Peaks statt, von denen sechs Komponenten eindeutig dem perfluorierten Organosilan zugeordnet werden können. Die bei 284,8-285,0 eV und 285,9-286,0 eV zentrierten Einzelkomponenten sind hauptsächlich der C\*H<sub>2</sub>-Si und C\*H<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-Spezies zuzuordnen, mit marginalen atmosphärischen Kontaminationen von CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> und C-O. Aufgrund der hohen Elektronegativität von Fluor sind die Komponenten C\*F<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>, C\*F<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> und CF<sub>2</sub>-C\*F<sub>3</sub> zu höheren Bindungsenergien verschoben und treten sukzedan bei 290,7-290,8 eV, 291,4-291,5 eV, 292,0-292,1 eV und 293,6 eV auf. Der bei 288,2 eV, bzw. 288,6 eV lokalisierte breite Peak ist carbonylischer- und carboxylischer atmosphärischer Kontamination zuzuordnen. Weiterhin wurde das prozentuale Flächenverhältnis aller auftretenden Komponenten bestimmt und in den C1s-Spektren dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass

diese sehr gut mit denen, anhand der FOTS-Stöchiometrie theoretisch ermittelten Werte übereinstimmen. Das anhand von Peakpassungen bestimmte Flächenverhältnis von  $\text{CF}_2$  zu  $\text{CF}_3$  wird dabei tendenziell unterschätzt. [162] Insgesamt bestätigt die detaillierte XPS-Analyse die Präsenz des perfluorierten Organosilans auf der Edelstahloberfläche sowie die Integrität des Films unter prozessähnlichen Bedingungen.

Im nächsten Schritt wird die Hydrophobizität sowie die freie Oberflächenenergie (SFE) der Oberflächen mittels Kontaktwinkelmessung analysiert und für das 1.4404 nps sowie 1.4404 ps Substrat tabellarisch dargestellt (Tab. 3). Ebenso sind die für die sequenzielle Verfolgung der Schichtoptimierung notwendigen Daten gezeigt, auf welche später in diesem Kapitel eingegangen wird.

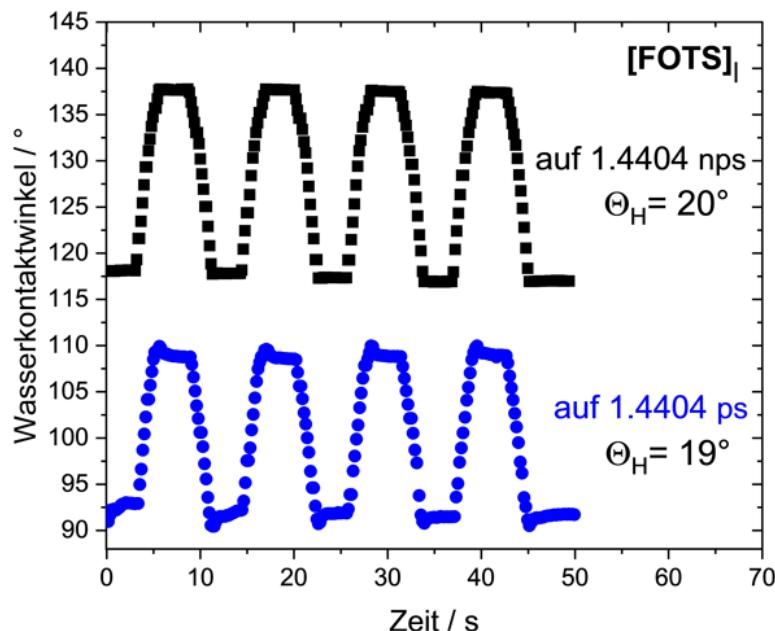
**Tab. 3.** Wasserkontaktwinkel der 1.4404 nps sowie Wasserkontaktwinkel und ermittelte freie Oberflächenenergien der 1.4404 ps Substrate ohne Modifizierung sowie nach singulärer und doppelter FOTS-Deposition. Zum Teil basierend auf [136].

Substrat	Applizierte Beschichtung	Wasserkontaktwinkel / °	Freie Oberflächenenergie / mN/m
1.4404 nps	-	81 ± 4	-
	[FOTS] <sub>II</sub>	128 ± 3	-
1.4404 ps	-	73 ± 2	40,5
	[FOTS] <sub>II</sub>	107 ± 4	$\gamma_S^p: 7,0; \gamma_S^d: 33,5$
	Nach $\text{O}_2$ -Plasma	54 ± 1	14,6
	[FOTS] <sub>II</sub>	117 ± 2	$\gamma_S^p: 2,8; \gamma_S^d: 11,8$
			-
			13,3
			$\gamma_S^p: 3,7; \gamma_S^d: 9,6$

Sowohl das 1.4404 nps, als auch das 1.4404 ps Substrat weisen im lösungsmittelgereinigten Zustand hydrophile Oberflächencharakteristika mit einem Wasserkontaktwinkel von kleiner als

90° auf (Tab. 3). Aufgrund morphologischer Substrateigenschaften ist der Wert auf der 1.4404 nps Oberfläche gegenüber der korrespondierenden ps Oberfläche marginal erhöht. Durch die FOTS-Modifizierung werden beide Oberflächen signifikant hydrophobisiert und weisen nach der Filmdeposition wasserabweisende Eigenschaften auf. Ebenso werden durch die FOTS-Modifizierung niederenergetische Eigenschaften implementiert. Während das 1.4404 ps Substrat im ursprünglichen Zustand eine SFE von 40,5 mN/m mit einem hohen dispersen Anteil von 33,5 mN/m aufweist, sinkt der Wert, und folglich auch der disperse und polare Anteil, durch die chemische Anbindung des perfluorierten Organosilans auf 14,6 mN/m ab. Die Schicht weist damit eine geringere als tendenziell für PTFE-Oberflächen beobachtete SFE auf [163] und liegt im Bereich anderer Fluor-inkorporierter Organosilan- [164] oder hydrophober Polymerbeschichtungen. [165] Eine niedrige SFE von 6 mN/m wurde in [111] für eine gleichmäßig organisierte, kristalline Anordnung von  $\text{CF}_3$ -Gruppen präsentierende Oberfläche beobachtet. Dieser Wert wurde in dieser Arbeit nicht erreicht und lässt auf eine weniger geordnete Struktur der fluorierten Ketten auf der Festkörperoberfläche schließen.

Um mögliche Änderungen in der Benetzbarkeit durch potenzielle Inhomogenitäten auf der modifizierten Oberfläche zu erkennen, wurden zusätzliche dynamische Wasserkontaktwinkelmessungen durchgeführt und die Kontaktwinkelhysterese  $\theta_H$  basierend auf Gl. 15 bestimmt (Abb. 33).

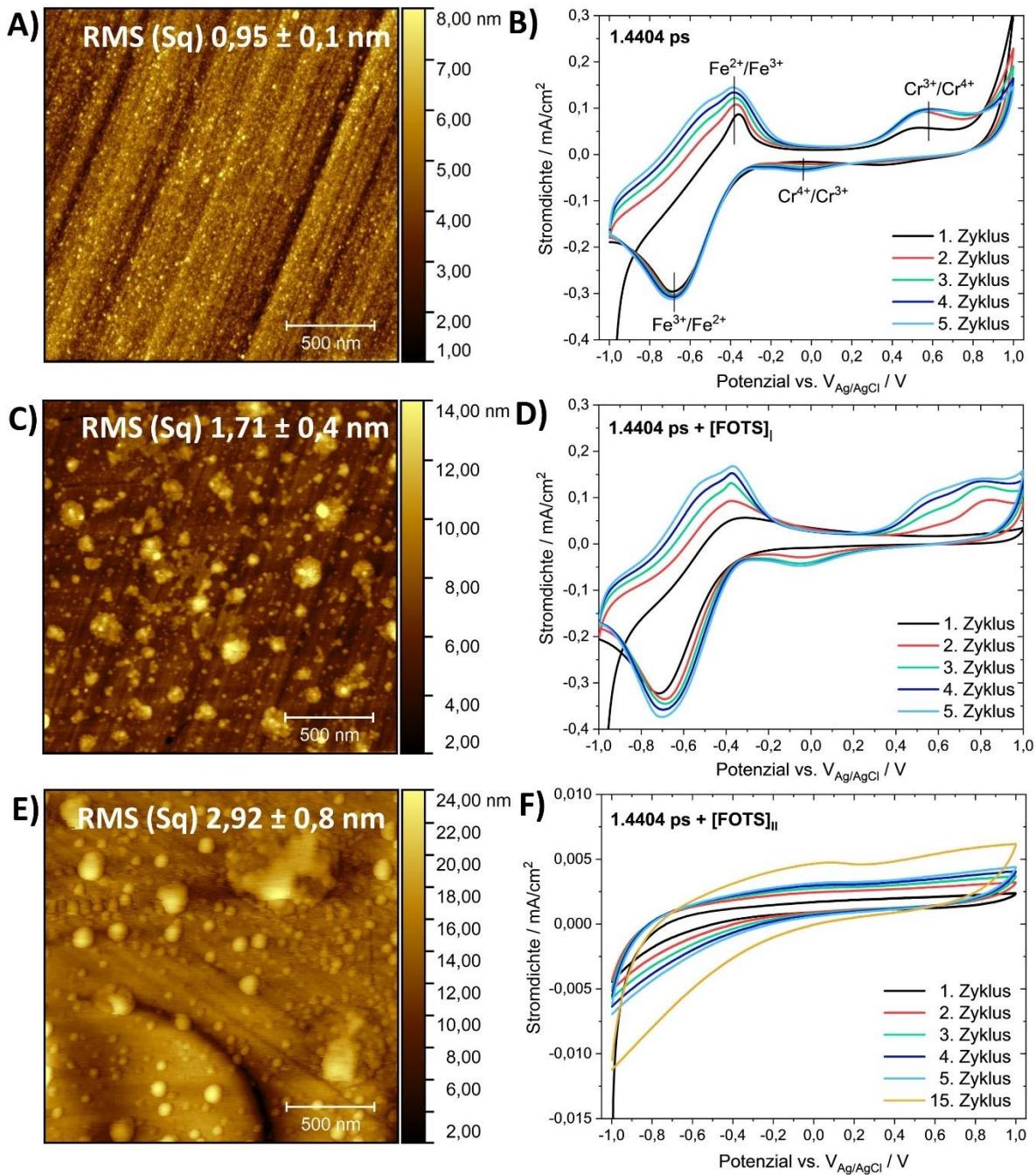


**Abb. 33.** Dynamische Wasserkontaktwinkel nach singulärer FOTS-Modifizierung eines 1.4404 nps (schwarz) und 1.4404 ps Substrats (blau) mit Angabe der Kontaktwinkelhysterese  $\theta_H$ .  
Basierend auf [136].

Es wird ersichtlich, dass die Eigenschaften für beide 1.4404 Oberflächen während insgesamt viermaliger Be- und Entnetzung konstant bleibt und auf beiden Oberflächen eine nahezu identisch niedrige Kontaktwinkelhysterese von 19° und 20° erreicht wird. Dies verdeutlicht eine

ähnliche chemische Heterogenität. Die ermittelte Kontaktwinkelhysterese ist charakteristisch für hydrophobe Oberflächen und vergleichbar mit denen in der Literatur genannten Werte für PTFE-Oberflächen. [166]

Zur Analyse der Oberflächentopografie wurden AFM-Aufnahmen des 1.4404 ps Substrates, sowie der mit FOTS-modifizierten Oberfläche angefertigt (Abb. 34 A, C) und Rauigkeitsparameter zur Charakterisierung bestimmt. Ergänzend wurden Zyklovoltammogramme (ZV) in einem Eisen- und Chrom-Redoxreaktionen auftretenden Potenzialbereich von -1,0 V bis + 1,0 V mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s in einem 0,1 M NaClO<sub>4</sub>-Elektrolytlösung (pH 6,8) aufgenommen. Somit können Informationen bezüglich Oberflächenbelegung und Barriereeigenschaften der Schichten gewonnen werden (Abb. 34 B, D).



**Abb. 34.** (2x2)  $\mu\text{m}^2$  AFM-Aufnahmen A) der 1.4404 ps Oberfläche, C) der entsprechend singulär mit FOTS-modifizierten Oberfläche und E) Letztere nach zweifacher FOTS-Deposition sowie B), D), F) entsprechende Zyklovoltammogramme der Oberflächen, aufgenommen in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolytlösung (pH 6,8). Zum Teil basierend auf [136].

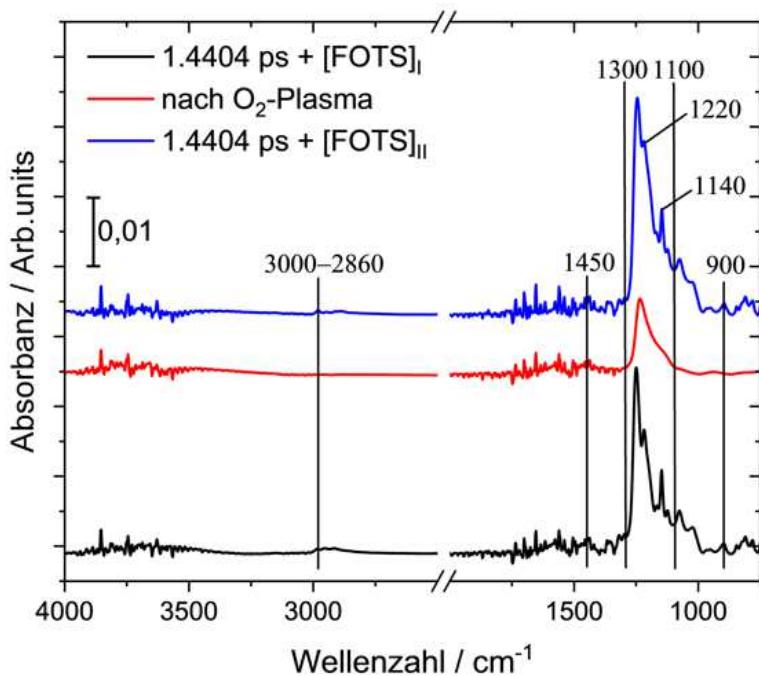
Die AFM-Aufnahme der lösungsmittelgereinigten 1.4404 ps Oberfläche zeigt insgesamt eine topografisch glatte und homogene Oberfläche mit auf das Politurverfahren zurückgehenden Riefen mit einer Tiefe von bis zu 8 nm und nur geringfügigen Oberflächenkontaminationen (Abb. 34 A). Die AFM-Aufnahme der mit FOTS-modifizierten Oberfläche impliziert das Vorhandensein eines defektreichen Multilagenfilms, welcher inselförmige Strukturen bis zu einer Höhe von etwa 14 nm aufweist. Diese Heterogenität wird zum einen durch einen

erhöhten Rms(Sq)-Wert von etwa 1,7 nm gegenüber 1 nm auf der 1.4404 ps Oberfläche wiedergespiegelt (Abb. 34 C), zum anderen zeigt sich dies in dem zeitlichen Verlauf der aufgenommenen ZVs (Abb. 34 B, D). Während auf der Edelstahloberfläche die charakteristischen Peaks für die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  zu  $\text{Cr}^{4+}$  im anodischen Zyklus bei einem Potenzial von -0,4 V und +0,6 V auftreten, werden im Reduktionszyklus bei Potenzialen von 0 V und -0,6 V die Reduktionspeaks von  $\text{Cr}^{4+}$  zu  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  sichtbar, welche sich mit fortlaufendem Zyklus (zunehmender Zeit) aufgrund ablaufender Redox-Oberflächenprozesse stärker ausprägen (Abb. 34 B). [167, 168] Im Gegensatz dazu sind die genannten Peaks auf der mit FOTS-modifizierten Oberfläche zu Beginn der Messserie kaum ersichtlich, was auf anfängliche Barriereeigenschaften hindeutet. Mit zunehmender Zeit nimmt die Inhibition der Prozesse jedoch signifikant ab, was anhand der steigenden Stromdichte im anodischen Zyklus erkennbar ist (Abb. 34 D). Unter Berücksichtigung der mikroskopischen Daten wird daher eine von nanoskopischen Oberflächendefekten ausgehende Ablösung des Films, beispielsweise durch kathodische Delamination, angenommen.

Ausgehend von den diskutierten Ergebnissen wird eine Schichtoptimierung hinsichtlich Langzeitstabilität vorgenommen, diese sequenziell mittels Kontaktwinkelmessung und FT-IRRAS verfolgt und die Ergebnisse durch Charakterisierung mittels ZV und AFM-Aufnahmen komplementiert. Das Vorgehen ist in Kapitel 5.3.1 beschrieben, die Ergebnisse werden im Folgenden erläutert.

Mit dem Ziel der Analyse der wasserabweisenden und niederenergetischen Eigenschaften wurden zunächst vergleichend zu der nicht- und singulär modifizierten 1.4404 ps Oberfläche Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Durch die  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung der [FOTS]-modifizierten Oberfläche war eine Absenkung des Wasserkontaktwinkels von 107° auf 54° zu beobachten (Tab. 3). Dies ist auf die oxidative Zersetzung von organischen Oberflächenkomponenten wie  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  (und  $\text{CH}_2$ ) zurückzuführen, welche an der Einstellung der Oberflächenhydrophobizität maßgeblich beteiligt sind. Der Wert liegt tendenziell in der zu erwartenden Größenordnung für oxidbelegte Silizium-Wafer. [55] Nach erneuter Schichtapplikation konnte die Hydrophobizität, ebenso wie die niederenergetischen Eigenschaften der Oberfläche, wieder hergestellt werden (Tab. 3). Dies verdeutlicht das Vorliegen einer Oberfläche mit ähnlich benetzenden Eigenschaften.

Analog konnte die Schichtoptimierung durch die sequenzielle Aufnahme von FT-IRRAS Spektren verfolgt werden (Abb. 35).



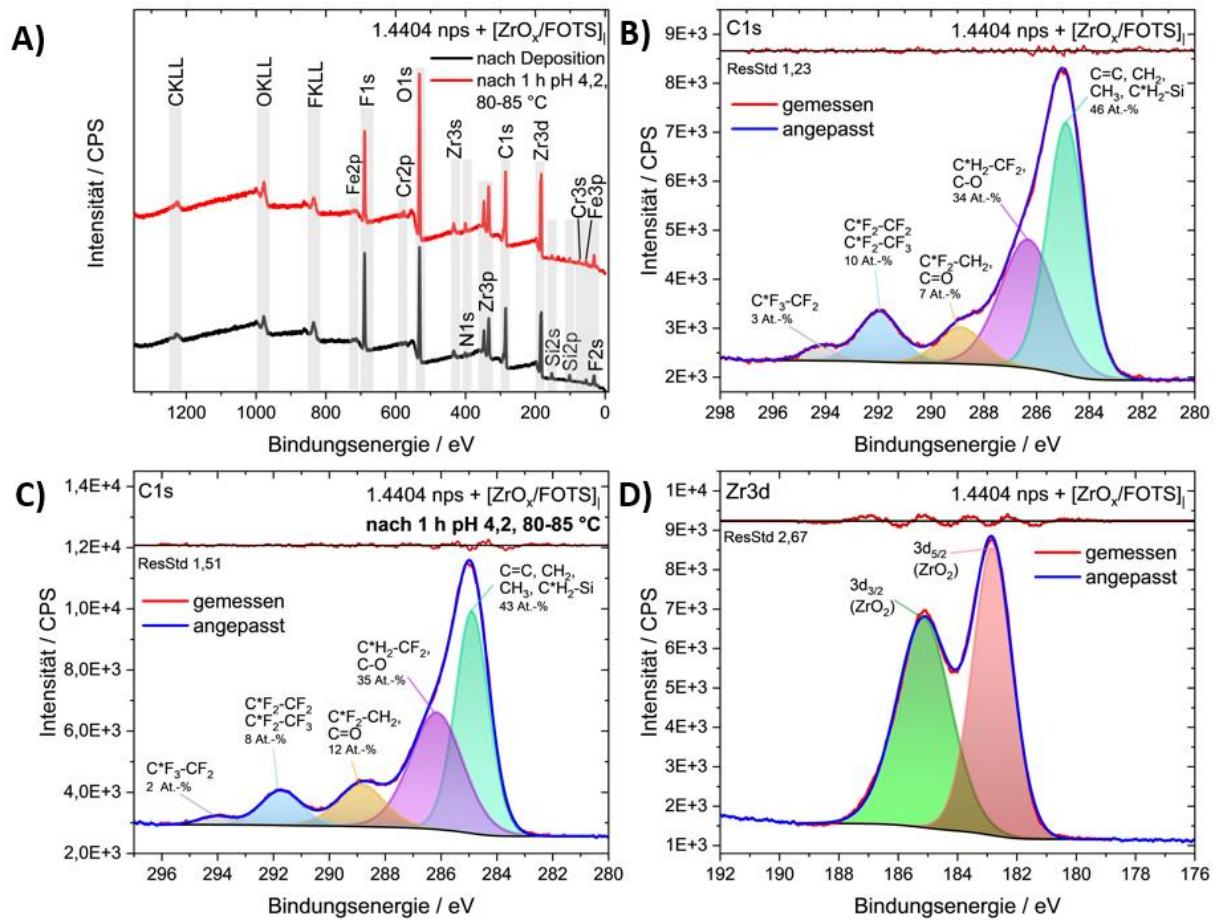
**Abb. 35.** Sequenziell aufgenommene FT-IRRAS Spektren der 1.4404 ps Oberfläche nach singulärer FOTS-Deposition (schwarz), Letztere nach 8-min. O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (rot) sowie nach erneuter FOTS-Modifizierung des Substrats (blau). Eine gereinigte 1.4404 ps Oberfläche diente als Referenz.

Das FT-IRRAS Spektrum der [FOTS]<sub>I</sub>-modifizierten 1.4404 ps Oberfläche wird primär von den Si-O-Si-Schwingungen des SiO<sub>x</sub>-Netzwerks im Bereich 1100-1300 cm<sup>-1</sup> dominiert (Abb. 35, schwarzes Spektrum). Dabei kann zwischen den longitudinalen (LO) und transversalen optischen Modi (TO) differenziert werden. Auch wenn die asymmetrischen und symmetrischen CF<sub>n</sub>-Streckschwingungen häufig überlagert werden [169], sind diese in den gezeigten Spektren anhand von zwei scharfen und bei einer Wellenzahl von 1220 cm<sup>-1</sup> und 1140 cm<sup>-1</sup> lokalisierten Peaks zu erkennen. [170] Ebenfalls können in diesem Bereich mögliche Si-O-C-Schwingungen liegen. [171] Eine weitere Bande tritt analog zu [169] bei etwa 900 cm<sup>-1</sup> auf und ist den Si-OH Valenzschwingungen zuzuordnen. Die Banden für die CH<sub>n</sub>-Streckschwingung bei einer Wellenzahl von <3000 cm<sup>-1</sup> sowie die korrespondierende Biegeschwingung bei 1450 cm<sup>-1</sup> weisen nur eine geringfügige Ausprägung auf. Die spektroskopische Methode bestätigt damit erneut das Vorliegen des perfluorierten Organosilans auf der Edelstahloberfläche. Während die für CF<sub>n</sub>-charakteristischen Banden durch die O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung an Intensität verlieren, bleiben die dem SiO<sub>x</sub>-Netzwerk zuordnenbaren Banden in ihrer Ausprägung nahezu unverändert (Abb. 35, rotes Spektrum). Nach erneuter Deposition ist die Absorbanz der relevanten Banden wieder hergestellt und diese weisen eine marginal höhere Intensität gegenüber des singulären Modifizierungsschritts auf (Abb. 35, blaues Spektrum). Insgesamt bestätigt die Analyse damit die via Kontaktwinkelmessung beobachtete Schichtmodifizierung.

Die AFM-Aufnahme des doppelt FOTS-modifizierten Substrats zeichnet sich durch eine vollständige Belegung der Oberfläche sowie Multilagenbildung aus, wobei partiell eine Höhe von bis zu 24 nm erreicht wird (Abb. 34 E). Dies spiegelt sich in einer signifikant erhöhten Rauigkeit des Substrates wider. Die topografischen Eigenschaften können zudem elektrochemisch verifiziert werden. Die aufgenommenen ZVs zeigen auch nach 15 Zyklen keine für Edelstahl charakteristischen Oxidations- oder Reduktionspeaks (Abb. 34 F). Dies bestätigt die erfolgreiche FOTS-Schichtoptimierung hinsichtlich Belegung und korrespondierender Filmstabilität.

### 6.1.2 Hybridfilm aus Zirkoniumoxid und FOTS

Um die Oberflächenzusammensetzung der mit  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]_1$ -modifizierten Edelstahlsubstrate zu untersuchen sowie die chemische Beständigkeit des Hybridfilms analog zu der FOTS-Oberfläche unter reaktionsähnlichen Bedingungen (80-85 °C, pH 4,2) zu demonstrieren, wurden Übersichts- und relevante Detailspektren direkt nach Deposition sowie nach 60-min. Eintauchen in eine wässrige Elektrolytlösung mittels XPS aufgenommen (Abb. 36).



**Abb. 36.** A) XPS Übersichts- und hochauflöste Spektren im Bereich C1s nach singulärer  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]$  Sol-Gel Beschichtung eines 1.4404 nps Substrats, B) direkt nach Deposition, C) nach 1 h Eintauchen in eine Elektrolytlösung unter prozessrelevanten Bedingungen sowie D) im Bereich Zr3d direkt nach Deposition. Die Komponentenzusammensetzung ist in At.-% angegeben.

Basierend auf [136].

Sowohl direkt nach Filmdeposition, als auch nach dem Eintauchen in eine Elektrolytlösung mit erniedrigtem pH-Wert und erhöhter Temperatur werden in den Übersichtsspektren die für den Hybridfilm erwarteten Peaks für Kohlenstoff, Sauerstoff, Zirkonium, Fluor und Silizium mit ähnlicher Intensität detektiert (Abb. 36 A). Dies deutet auf Filmstabilität unter prozessähnlichen Bedingungen hin, was durch die Ermittlung der prozentualen atomaren Zusammensetzung der Oberfläche weiter bestätigt wird (Tab. 4).

**Tab. 4.** Chemische Zusammensetzung der 1.4404 nps sowie der entsprechend singulär mit  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$  belegten Oberfläche vor und nach 1 h Eintauchen in eine Elektrolytlösung unter prozessrelevanten Bedingungen. Alle Angaben sind in At.-%, basierend auf XPS-Spektren. Basierend auf [136].

1.4404 nps	C1s	O1s	F1s	Si2p	Zr3p	Fe2p	Cr2p	Ni2p	N1s
unbeschichtet	40,2	41,9	-	< 1	-	13,4	3,1	< 1	1,2
+ $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]$									
direkt nach Deposition	44,5	28,5	17,0	4,1	3,7	< 1	< 1	< 1	1,2
1 h pH 4,2, 80 °C	44,4	33,8	13,4	1,8	3,8	< 1	< 1	< 1	1,8

Die Oberflächenkonzentration von Fluor ist im Gegensatz zur  $[\text{FOTS}]$ -modifizierten Oberfläche (vgl. Tab. 2) aufgrund der veränderten Konzentration des perfluorierten Organosilans in dem Sol reduziert. Der erhöhte Anteil von Kohlenstoff und Sauerstoff im Vergleich ist mit partieller Adsorption von atmosphärischem Kohlenstoff sowie Rückständen des eingesetzten Zirkonium-Liganden erklärbar. Da nur geringe Anteile des darunterliegenden Edelstahlsubstrats nach der  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]$ -Beschichtung detektiert wurden, ist von einer Schichtdicke im Bereich weniger Nanometer auszugehen. Dies wurde in Messungen mittels Ellipsometrie bestätigt und die Schichtdicke auf 1.4404 ps zu  $5,1 \pm 0,1$  nm bestimmt.

Die Detailanalyse der hochauflösten Spektren im Bereich C1s bestätigt weiterhin die erfolgreiche Modifizierung des Edelstahlsubstrats sowie die Filmstabilität (Abb. 36 B, C). Analog zu der FOTS-Beschichtung konnten auch bei dem  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]$ -Hybridfilm die Komponenten  $\text{C}^*\text{F}_3\text{-CF}_2$  und  $\text{C}^*\text{F}_2\text{-CF}_3/\text{CF}_2\text{-CF}_2$  basierend auf der charakteristischen chemischen Verschiebung eindeutig identifiziert werden. Das bei einer Bindungsenergie von 288,9 eV auftretende Signal wird einer Überlagerung der  $\text{C}^*\text{F}_2\text{-CH}_2$ -Komponente mit der Carbonylgruppe zugeordnet, welche aufgrund des eingesetzten  $\text{Zr}(\text{acac})_4$ -Präkursors vorhanden ist. Ebenfalls wird bei dem angepassten Peak bei 284,9 eV eine kombinatorische Zusammensetzung aus  $\text{C}^*\text{H}_2\text{-Si}$  des FOTS-Moleküls, C=C-Anteilen der organometallischen Verbindung sowie  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ -Anteilen der Atmosphäre angenommen. Der bei einer Bindungsenergie von 286,3 eV auftretende Peak wird  $\text{C}^*\text{H}_2\text{-CF}_2$ -Gruppen sowie Adsorbaten wie C-O zugeordnet. Die im hochauflösten Spektrum des Bereichs Zr3d auftretenden Peaks basieren auf der Zr3d5/2 (182,8 eV) und Zr3d3/2 (185,2 eV) Spin-Orbit Aufspaltung (Abb. 36 D). Die Peakpositionen deuten auf eine vollständige Oxidation des vorhandenen Zirkoniums hin ( $\text{Zr}^{4+}$ ). [172]

Die Hydrophobizität sowie die energetischen Eigenschaften der 1.4404 nps und 1.4404 ps Substrate, sowie entsprechenden Oberflächen nach der Applikation des Sol-Gel Films wurden mittels Kontaktwinkelmessung analysiert (Tab. 5).

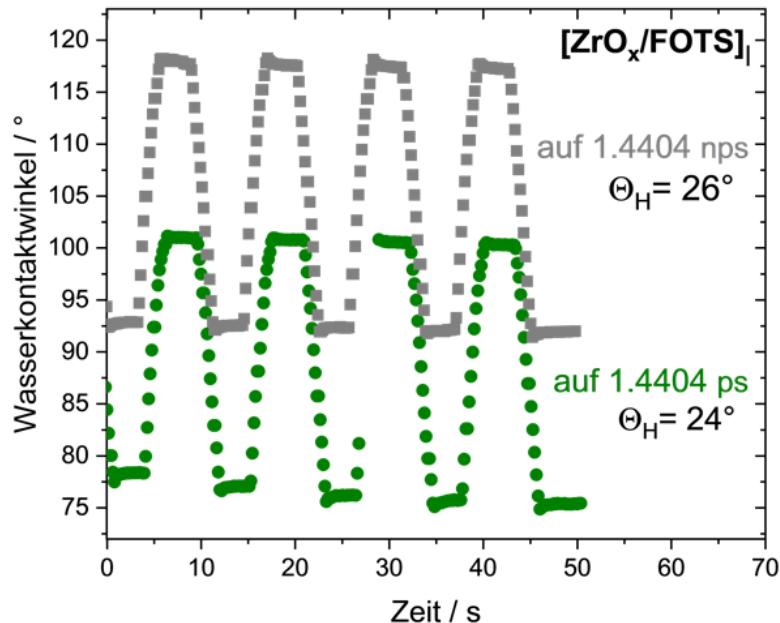
**Tab. 5.** Wasserkontaktwinkel der 1.4404 nps sowie Wasserkontaktwinkel und ermittelte freie Oberflächenenergien der 1.4404 ps Substrate ohne Modifizierung sowie nach singulärer und zweifacher  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -Deposition. Basierend auf [136, 148].

Substrat	Applizierte Beschichtung	Wasserkontaktwinkel / °	Freie Oberflächenenergie / mN/m
1.4404 nps	-	81 ± 4	-
	[ $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ ] <sub>I</sub>	117 ± 2	-
1.4404 ps	-	73 ± 2	40,5 $\gamma_S^p: 7,0; \gamma_S^d: 33,5$
	[ $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ ] <sub>II</sub>	104 ± 1	20,3 $\gamma_S^p: 1,4; \gamma_S^d: 18,9$
	Nach $\text{O}_2$ -Plasma	54 ± 3	-
	[ $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ ] <sub>II</sub>	104 ± 1	23,3 $\gamma_S^p: 1,2; \gamma_S^d: 22,1$

Sowohl das 1.4404 nps, als auch das analoge ps Substrat weisen vor der Modifizierung mit einem Kontaktwinkel von kleiner als 90° Hydrophilie auf. Nach der Modifizierung mit dem [ $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ ]<sub>I</sub>-Film zeigen beide Oberflächen hydrophobe Charakteristika. Der Wasserkontaktwinkel des Films auf der nps Oberfläche ist dabei um 13° gegenüber dem Film auf der ps Oberfläche erhöht, was mit unterschiedlicher Topografie zu erklären ist. Gegenüber der [ $\text{FOTS}$ ]<sub>I</sub>-modifizierten Oberflächen (vgl. Tab. 2) sind die Kontaktwinkel auf denen mit dem Hybridfilm-modifizierten Substraten unabhängig von der Rauigkeit erniedrigt. Eine Erklärung hierfür ist die geringere Konzentration von Fluor im Film (s. XPS-Analyse, Tab. 4) sowie eine mögliche Variation von molekularer Orientierung der Fluor-Spezies auf der Oberfläche des

applizierten Films. [165] Durch Modifikation des 1.4404 ps Substrats konnte zudem die freie Oberflächenenergie signifikant reduziert werden. Diese weist mit einer SFE von 20,3 mN/m nach singulärer Schichtapplikation niederenergetische Eigenschaften auf. Dabei sind sowohl der polare als auch der disperse Anteil deutlich reduziert.

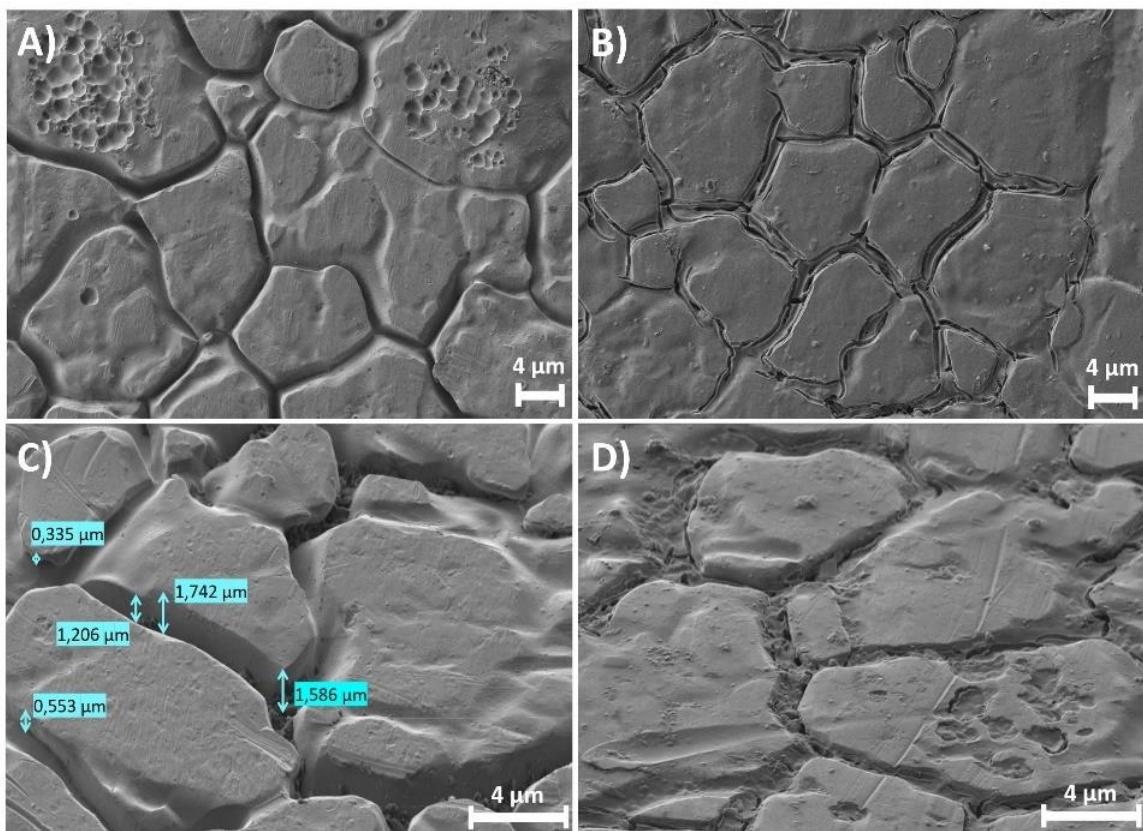
Die statischen Kontaktwinkelmessungen wurden weiterhin um die dynamische Analyse des Wasserkontaktwinkels erweitert. Dies ermöglicht die Analyse von möglichen Änderungen in der Benetzbarkeit des Hybridfilms basierend auf Inhomogenitäten der Oberfläche (Abb. 37).



**Abb. 37.** Dynamische Wasserkontaktwinkel nach singulärer  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -Modifizierung auf einem 1.4404 nps (grau) und 1.4404 ps Substrat (grün) mit Angabe der Kontaktwinkelhysterese  $\theta_H$ .  
Basierend auf [136].

Die Kontaktwinkelhysterese weist unabhängig von der Substratrauigkeit ähnliche Werte von  $24^\circ$  und  $26^\circ$  auf. Diese liegt in einem für PTFE-basierende hydrophobe Beschichtungen erwarteten Bereich. [166] Im Vergleich mit den  $[\text{FOTS}]$ -modifizierten Oberflächen sind die Werte auf denen mit dem Hybridfilm-beschichteten Edelstahloberflächen marginal erhöht. Dies könnte auf Variationen in der Oberflächenrauigkeit zurückzuführen sein.

Um die Topografien der Oberflächen zu analysieren, wurden FE-REM Aufnahmen des 1.4404 nps Substrates, sowie von Letzterem nach Applikation des  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]$ -Films angefertigt (Abb. 38).



**Abb. 38.** FE-REM Aufnahmen der A) 1.4404 nps Oberfläche bei 2500-facher Vergrößerung und B) entsprechender Oberfläche nach singulärer  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$  Deposition sowie C) das unbehandelte Substrat bei 5000-facher Vergrößerung bei einem Kippwinkel von  $36^\circ$  und D) die komplementäre Oberfläche nach singulärer  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -Modifikation. Basierend auf [136].

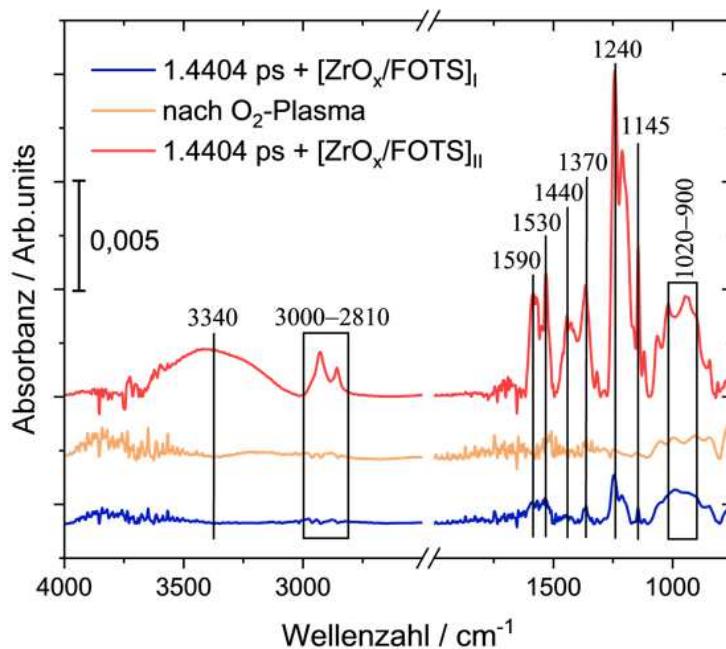
Anhand der FE-REM Aufnahmen wird ersichtlich, dass das eingesetzte 1.4404 nps Substrat eine zerklüftete Struktur mit Gräben mit einer Tiefe von etwa 300 nm bis zu 1,7  $\mu\text{m}$  aufweist (Abb. 38 A, C). Darüber hinaus sind auf den Plateaus kleinere Defekte und kreisförmige Mulden erkennbar, welche die Substratrauigkeit weiter erhöhen. Durch Applikation des Hybridfilms werden vorwiegend diese Vertiefungen ausgefüllt, während auf den glatten Bereichen der Oberfläche tendenziell eine geringere Menge des Films abgeschieden wird (Abb. 38 B, D). Final führt dies zu einer partiellen Glättung der Oberfläche sowie einer verringerten Rauigkeit des Substrates.

Um den vielversprechenden  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -Hybridfilm weiter hinsichtlich Langzeitstabilität zu optimieren, sowie Möglichkeiten zur Filmregeneration aufzuzeigen, wurde die Beschichtung analog zu der FOTS-Modifizierung zweifach appliziert. Das Vorgehen hierzu wurde in Kapitel 5.3.2 beschrieben und das Vorgehen sequenziell mittels Kontaktwinkelmessung, FT-IRRAS, AFM-Analyse und ZV verfolgt. Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

Durch die eingesetzte  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung der  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]$ -modifizierten 1.4404 nps Oberfläche war eine Absenkung des Wasserkontaktwinkels von  $104^\circ$  auf  $54^\circ$  zu beobachten (Tab. 5). Ein ähnlicher Trend war auf der FOTS-Oberfläche beobachtbar und ist auf die

oxidative Zersetzung von organischen Oberflächenkomponenten wie  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  und  $\text{CH}_2$  zurückzuführen, welche an der Einstellung der Oberflächenhydrophobizität maßgeblich beteiligt sind. Der gemessene Kontaktwinkel ist marginal erhöht gegenüber oxidbelegten Silizium-Wafer [55], zeigt jedoch Übereinstimmung mit anderen  $\text{ZrO}_2$ -belegten keramischen Oberflächen. [173] Dies deutet darauf hin, dass nach der  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung  $\text{ZrO}_x$  in Kombination mit einem geringen Anteil eines  $\text{SiO}_x$ -Netzwerks auf der Oberfläche vorliegt. Nach Applikation des zweiten  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]$ -Films konnte die Hydrophobizität vollständig wieder hergestellt werden, ebenso erhöht sich die SFE der Oberfläche nur minimal auf 23,3 mN/m gegenüber 20,3 mN/m nach der singulären Modifizierung (Tab. 5). Die Oberfläche weist demnach gleichartige Benetzungseigenschaften auf.

Die zweifache Schichtapplikation wurde zudem mittels FT-IRRAS sequenziell verfolgt (Abb. 39).

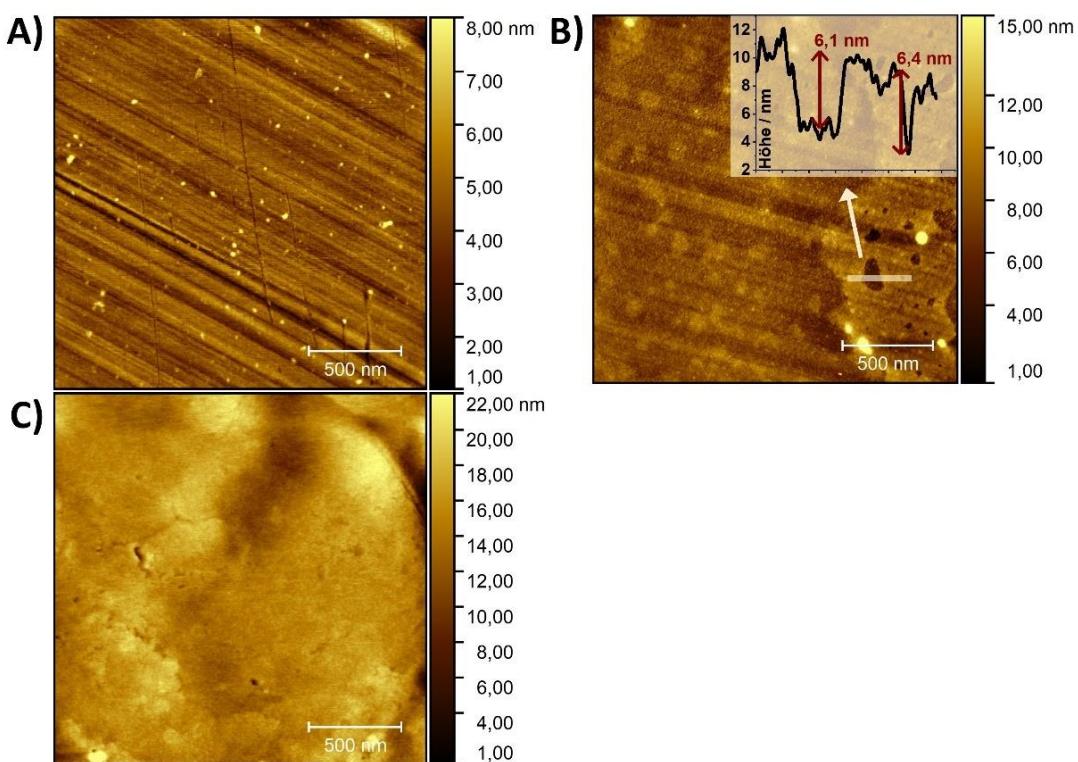


**Abb. 39.** Sequenziell aufgenommene FT-IRRAS Spektren der 1.4404 ps Oberfläche nach singulärer  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -Deposition (blau), Letztere nach 8-min.  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung (gelb) sowie nach erneuter  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -Modifizierung des Substrats (rot). Eine gereinigte 1.4404 ps Oberfläche diente als Referenz. Basierend auf [148].

Im singulär beschichteten Zustand treten die für die Hybridbeschichtung erwarteten Absorbanzen auf (Abb. 39, blaues Spektrum). Die im Wellenzahlbereich von 3000–2830  $\text{cm}^{-1}$  detektierten Banden können auf die CH-Streckschwingung der  $\text{CH}_n$ -Gruppen zurückgeführt werden, welche sowohl in den organischen als auch in den anorganischen Komponenten der Beschichtung präsent sind. Die korrespondierende  $\text{CH}_n$ -Deformationsschwingung resultiert in einem Peak bei 1440  $\text{cm}^{-1}$ . [174]  $\text{Zr}(\text{acac})_4$  als Chelatligand führt zur Ausbildung von zwei scharfen Banden bei 1590  $\text{cm}^{-1}$  und 1530  $\text{cm}^{-1}$ , während die C-O-Zr-Streckschwingungen in Kombination mit einem weniger ausgeprägten

Peak bei  $1318\text{ cm}^{-1}$  zu einer Absorbanz bei  $1370\text{ cm}^{-1}$  führen. [175] Die Präsenz der  $\text{CF}_2$ - und  $\text{CF}_3$ -Spezies wird durch zwei signifikante Banden bei einer Wellenzahl von  $1240\text{ cm}^{-1}$  und  $1145\text{ cm}^{-1}$  bestätigt. [170] Dieser Bereich wird zusätzlich durch das Si-O-Si-Netzwerk, sowie Si-O-C-Bindungen beeinflusst. [169, 171] Der Wellenzahlbereich von  $1020\text{ cm}^{-1}$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$  wird einer Überlagerung von Banden, basierend auf Si-O-Zr-Schwingungen [175], C-CH-Biege- und C-C-Streckschwingungen [174] sowie möglichen Si-OH-Schwingungen [169], zugeordnet. Nach der  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung nimmt die Intensität der dem metallorganischen Präkursor und FOTS zugeordneten Banden ab, was sich primär im Bereich der  $\text{CH}_n$ -Streck- und Biegeschwingungen, aber auch im Bereich der  $\text{CF}_2$  und  $\text{CF}_3$ -Banden, zeigt. Die dem Si-O-Si- und Si-O-Zr-Netzwerk zugeordneten Banden sind jedoch weiterhin vorhanden (Abb. 39, gelbes Spektrum). Nach der doppelten Modifizierung sind die relevanten Peaks erneut deutlich erkennbar und zum Teil stärker ausgeprägt. Ebenso tritt eine ausgeprägte Bande im Bereich  $3340\text{ cm}^{-1}$  auf, was auf eine Hydroxylierung der Oberfläche hindeutet (Abb. 39, rotes Spektrum).

Die Topografie der Oberflächen wird mittels AFM-Aufnahmen schrittweise untersucht (Abb. 40).

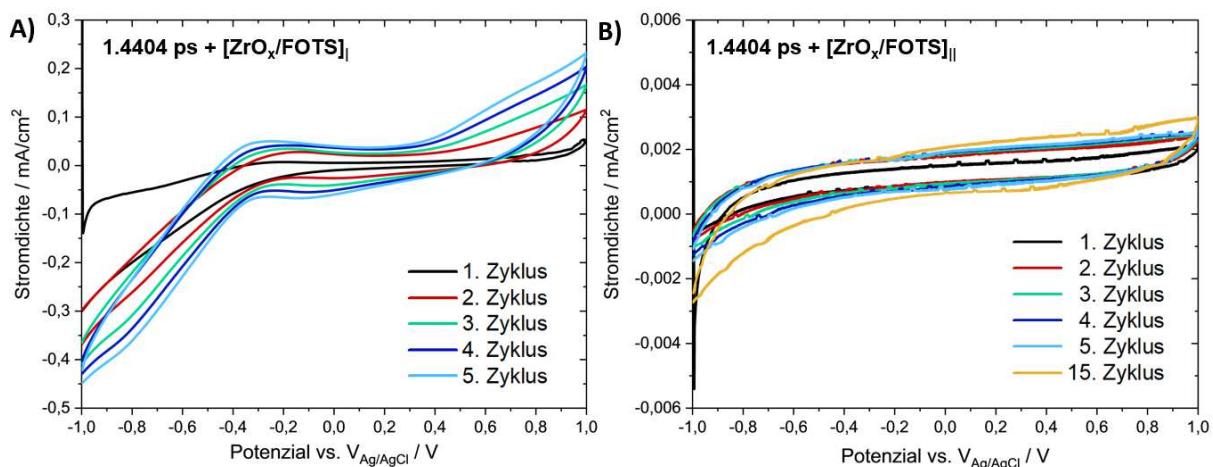


**Abb. 40.**  $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$  AFM-Aufnahmen A) der 1.4404 ps Oberfläche nach Citisurf®-Beizbehandlung, B) der entsprechend singulär mit FOTS-modifizierten Oberfläche mit Höhenprofil und C) entsprechende Oberfläche nach zweifacher FOTS-Deposition. Basierend auf [148].

Die säurebehandelte Edelstahloberfläche weist insgesamt glatte Oberflächeneigenschaften mit nur marginaler Oberflächenkontamination auf (Abb. 40 A). Im Gegensatz zur analogen

lösungsmittelgereinigten 1.4404 ps Oberfläche (vgl. Abb. 34 A) ist die Rauigkeit leicht erniedrigt (RMS(Sq) 0,83 nm). Nach singulärer  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]$ -Deposition wird eine charakteristische, partikuläre Verteilung des Sol-Gel Films auf der Oberfläche beobachtet (Abb. 40 B). Während dies im linken Bereich der Aufnahme in einer homogenen Verteilung auf der Oberfläche resultiert, ist der rechte Bereich von einer defektreichen Multilagenbildung mit bis zu einer Höhe von etwa 6 nm gekennzeichnet. Basierend auf dem generierten Höhenprofil ist davon auszugehen, dass die Defekte den darunterliegenden partikulären  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -Film präsentieren. Die doppelte Schichtapplikation zeichnet sich durch eine großflächige Multilagenbildung aus (Abb. 40 C), was die Rauigkeit des modifizierten Substrates ebenso wie die Schichtdicke erhöht.

Zur Weiteren Analyse der Filmbeständigkeit und Barriereeigenschaften des  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]_1$ - und  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]_{11}$ -Hybridfilms werden ZVs in einem Eisen- und Chrom-Redoxreaktionen auftretenden Potenzialbereich von -1,0 V bis + 1,0 V mit einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s in einem 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolytlösung (pH 6,8) aufgenommen (Abb. 41).



**Abb. 41.** In 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolytlösung (pH 6,8) aufgenommene Zyklovoltammogramme der 1.4404 ps Oberfläche nach A) singulärer und B) zweifacher  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$  Modifizierung. Zum Teil basierend auf [136].

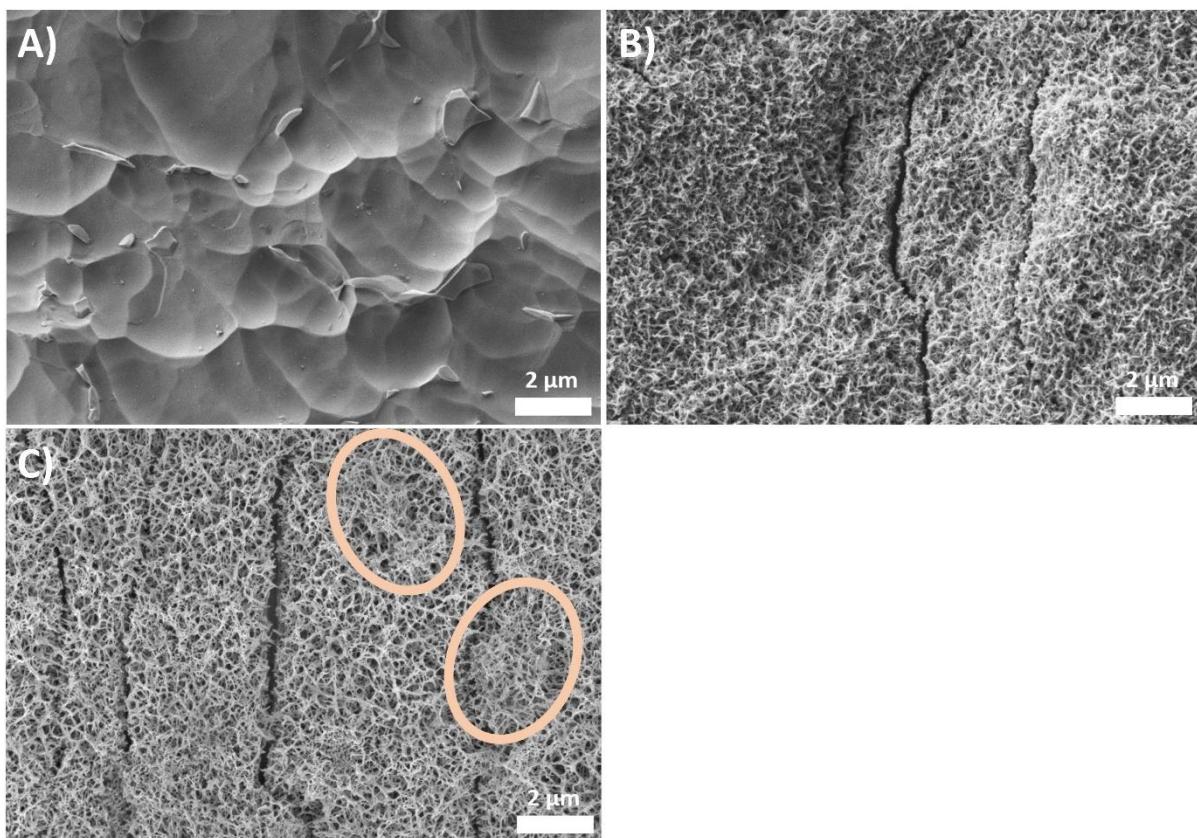
Wie in Kapitel 6.1.1 ausführlich erläutert, treten in dem anodischen und kathodischen Zyklus des ZVs bei Kontakt mit dem darunterliegenden 1.4404 ps Substrat Peaks bei charakteristischen Potenzialen für die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (-0,4 V) und  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$  (+0,6 V) sowie für die Reduktionsprozesse  $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$  (0 V) und  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (-0,6 V) auf. Diese sind auf der singulär modifizierten  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -Oberfläche zunächst nicht erkennbar. Mit fortlaufenden Zyklen schreitet die Sichtbarkeit der genannten Peaks in dem relevanten Potenzialbereich jedoch marginal voran (Abb. 41 A). Ein Elektrolytkontakt mit dem darunterliegenden Edelstahlsubstrat ist daher anzunehmen. Im Gegensatz dazu ist nach der doppelten  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$  Modifizierung auch nach 15 Zyklen kein Peak erkennbar (Abb. 41 B). Die

elektrochemische Methodik verifiziert somit die AFM-Aufnahmen (Abb. 40 B, C) und ist in Übereinstimmung mit den FT-IRRAS Ergebnissen (Abb. 39).

Durch doppelte  $ZrO_x$ /FOTS-Modifikation konnte somit die Belegungsdichte und damit einhergehend die Filmstabilität und Barriereeigenschaft des Hybridfilms unter gleichbleibenden niederenergetischen und wasserabweisenden Oberflächeneigenschaften erhöht werden.

### 6.1.3 Nanostrukturiertes Titandioxid mit/ohne Polydimethylsiloxan

Ti6Al4V Legierungsoberflächen wurden über die in Kapitel 5.3.4 beschriebene Prozessroute topografisch variiert sowie zum Teil eine chemische PDMS-Modifizierung der erzeugten Oberfläche, wie in Kapitel 5.3.5 angegeben, durchgeführt. Die Änderungen in der Oberflächentopografie wurden mittels FE-REM analysiert (Abb. 42).

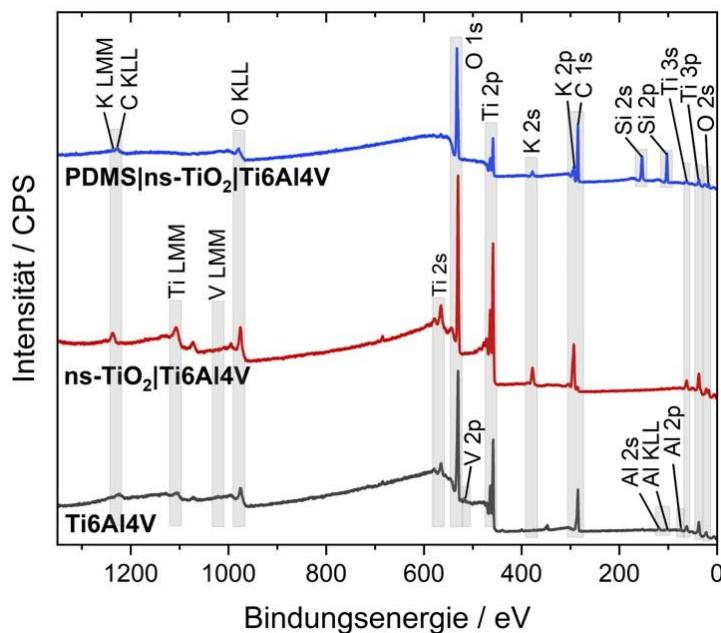


**Abb. 42.** FE-REM Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 7500x der A) Ti6Al4V und B) ns- $TiO_2$ |Ti6Al4V Oberfläche sowie C) Letztere nach PDMS-Modifizierung.

Es wird ersichtlich, dass die eingesetzte hydrothermale Modifizierung der Ti6Al4V Oberfläche in einer Nanostrukturierung der Legierung resultiert, in welcher die Einzelstränge zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind (Abb. 42 B). Durch zeitliche Reduzierung des Ätzprozesses auf 30 Min wird im Vergleich zu [149] eine geringfügige Verdickung der einzelnen Stränge erreicht. Zudem wird eine teilweise Rissbildung beobachtet, an deren

Kanten die Nanostruktur partiell verbunden ist. Nach Applikation des PDMS-Films weist die Nanostruktur ein feineres Netzwerk auf, insgesamt sind die topografischen Änderungen jedoch marginal (Abb. 42 C). Zudem ist das Netzwerk in einigen Bereichen mit einem dünnen Film belegt und über diesen verbunden (Abb. 42 C, markiert). Dies könnte auf die Präsenz des PDMS-Films zurückzuführen sein.

Um die chemische Modifizierung der Ti6Al4V-Legierung auf molekularer Ebene zu verfolgen, wurden Übersichtsspektren mittels XPS der lösungsmittelgereinigten Legierung sowie nach dem hydrothermalen Prozess und nach der PDMS-Applikation aufgenommen (Abb. 43).



**Abb. 43.** XPS-Übersichtsspektren der Ti6Al4V (grau) und nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Oberfläche (rot), sowie Letztere nach PDMS-Filmapplikation (blau).

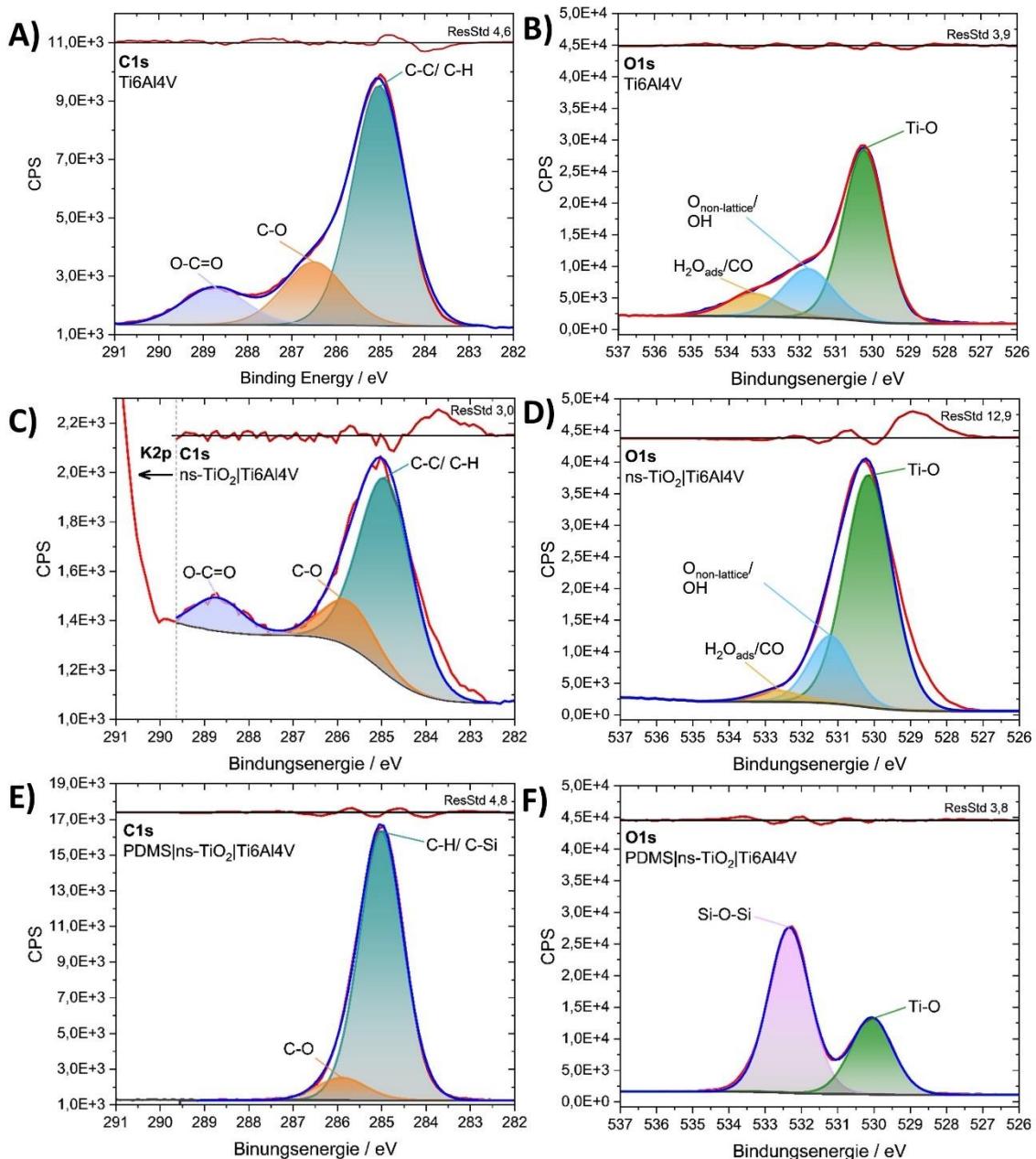
Auf der Ti6Al4V-Oberfläche sind die legierungscharakteristischen Signale für Kohlenstoff, Titan und geringe Anteile für Vanadium und Aluminium detektierbar (Abb. 43, graues Spektrum). Der hohe Anteil von Sauerstoff bestätigt die Präsenz einer ausgeprägten Oxidschicht. Auf der ns-TiO<sub>2</sub> Oberfläche sind primär Signale für Titan und Sauerstoff vorhanden, während der Anteil von Kohlenstoff reduziert und der in dem Bereich auftretende Peak K2p zuzuordnen ist (Abb. 43, rotes Spektrum). Dies bestätigt die Generation einer TiO<sub>2</sub>-präsentierenden Oberfläche via hydrothermalem Prozess. Gleichzeitig ist das auf der Oberfläche detektierte Kalium mit der Bildung von Kaliumtitanaten während des Prozesses erklärbar. Letzteres wurde in der Literatur [149, 150] beobachtet und in Kapitel 5.3.4 beschrieben. Nach der PDMS-Modifizierung treten polymerspezifische Peaks, hauptsächlich für Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium, auf (Abb. 43, blaues Spektrum). Gleichzeitig sinkt der Ti2p-Peak signifikant, sodass von einer nahezu vollständigen Filmbelegung der Oberfläche auszugehen ist, dessen Schichtdicke im Bereich weniger Nanometer liegt. Gleichzeitig ist das Signal im Bereich K2p erwartungsgemäß reduziert. Die besprochenen Ergebnisse

korrespondieren vollständig mit der aus den hochaufgelösten Spektren ermittelte prozentuale Verteilung der Elemente auf der Oberfläche (Tab. 6).

**Tab. 6.** Chemische Zusammensetzung der Ti6Al4V-, der nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Oberfläche sowie Letzterer nach Applikation des PDMS-Films. Die prozentualen Anteile wurden anhand der aufgenommenen XPS-HR Spektren bestimmt und sind in At.-% angegeben.

	C1s	O1s	Ti2p	Al2p	V2p3/2	K2p	Si2p
Ti6Al4V	37,2	44,9	13,2	3,9	0,8	-	-
ns-TiO <sub>2</sub>  Ti6Al4V	3,2	57,7	23,4	-	-	15,7	-
PDMS ns-TiO <sub>2</sub>  Ti6Al4V	33,4	32,7	4,3	-	-	3,4	26,2

Nach der TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturierung der Ti6Al4V-Legierung ist das Ti:O Verhältnis mit 1:2,5 leicht gegenüber dem theoretischen Wert von 1:2 erhöht. Diese Verschiebung ist erneut mit der marginalen Bildung und Präzipitation von Kaliumtitanaten auf der Oberfläche zu erklären. Zur weiterführenden chemischen Analyse der sequenziellen Oberflächenmodifizierung wurden relevante Detailspektren im Bereich C1s und O1s aufgenommen und die experimentell erhaltenen Spektren an Einzelkomponenten angepasst (Abb. 44).

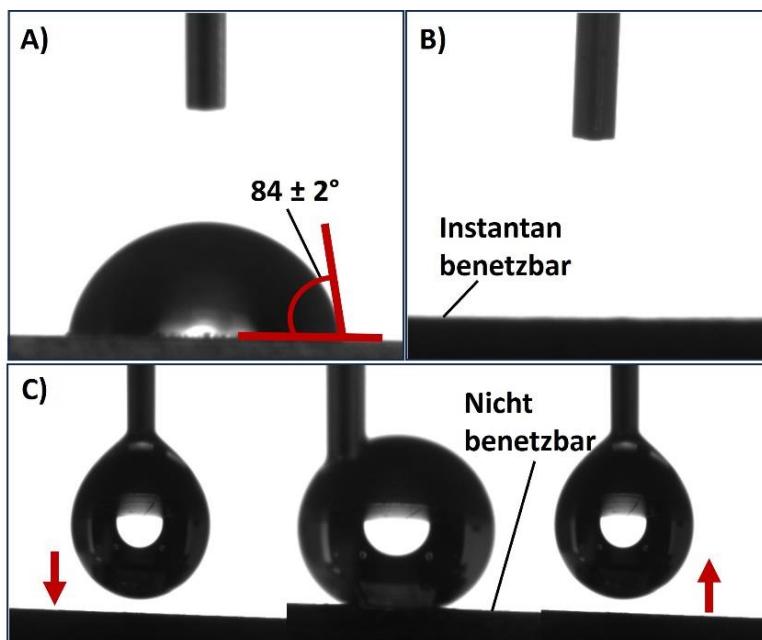


**Abb. 44.** XPS-HR Spektren der A), B) Ti6Al4V- und C), D) nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Oberfläche sowie E), F) Letzterer nach PDMS-Modifizierung, jeweils im Bereich des A), C), E) C1s- und B), D), F) O1s-Peaks.

Das experimentell erhaltene Spektrum im C1s-Bereich der Ti6Al4V-Legierungsoberfläche kann durch die auf C-C/C-H (285,0 eV), C-O (286,5 eV) sowie O-C=O Bindungen (288,7 eV) zurückzuführenden Einzelkomponenten angepasst und das Auftreten der Peaks mit einer Überlagerung der Signale der Oberfläche selbst mit Kohlenstoff aus der Atmosphäre erklärt werden (Abb. 44 A). Der Peak im Bereich O1s setzt sich primär aus Metall-Sauerstoff Bindungen zusammen (530,2 eV), welche durch Ti<sup>4+</sup>-Oxide dominiert werden (Abb. 44 B). [176]. Nach Anwendung des hydrothermalen Prozesses sind die genannten Peaks im Bereich

C1s weiterhin bei einer Bindungsenergie von 285,0 eV, 285,8 eV und 288,7 eV präsent, gegenüber der unbehandelten Oberfläche jedoch in der Intensität verringert (Abb. 44 C). Weiterhin ist eine Schulter im Bereich geringer Bindungsenergien erkennbar, welche in [177] C-Ti Bindungen zugeordnet wird. Die Bildung der Spezies wird in dem Prozess jedoch nicht erwartet und daher nicht angepasst. Im Bereich O1s setzt sich die nanostrukturierte Oberfläche aus solchen zur Ti6Al4V-Legierung (Abb. 44 B) analogen Komponenten zusammen (Abb. 44 D). Der Peak ist im Vergleich jedoch in der Intensität erhöht, was unter Berücksichtigung der in Abb. 43 und Tab. 6 gezeigten Daten für eine vollständige TiO<sub>2</sub>-Umwandlung der Oberfläche spricht. Nach der PDMS-Modifizierung ist eine C1s Peakauflösung in Komponenten der C-H (285,0 eV) und geringfügig vorhandene C-O Bindung (286,0 eV) möglich (Abb. 44 E), welche dem PDMS zuzuordnen sind. [178] Zusätzlich wird der Bereich von C-Si Bindungen beeinflusst. [179] Der korrespondierende Peak im Bereich O1s kann in die Komponenten für Ti-O (530,1 eV) und dem PDMS-Makromolekül zugehörigen Si-O-Si (532,4 eV) aufgespalten werden (Abb. 44 F). [180] Insgesamt bestätigt die XPS-Analyse somit die Präsenz von PDMS auf der Oberfläche, jedoch sind Anteile der darunterliegenden TiO<sub>2</sub>-Schicht, möglicherweise aufgrund von PDMS-Filmdefekten, zu erkennen.

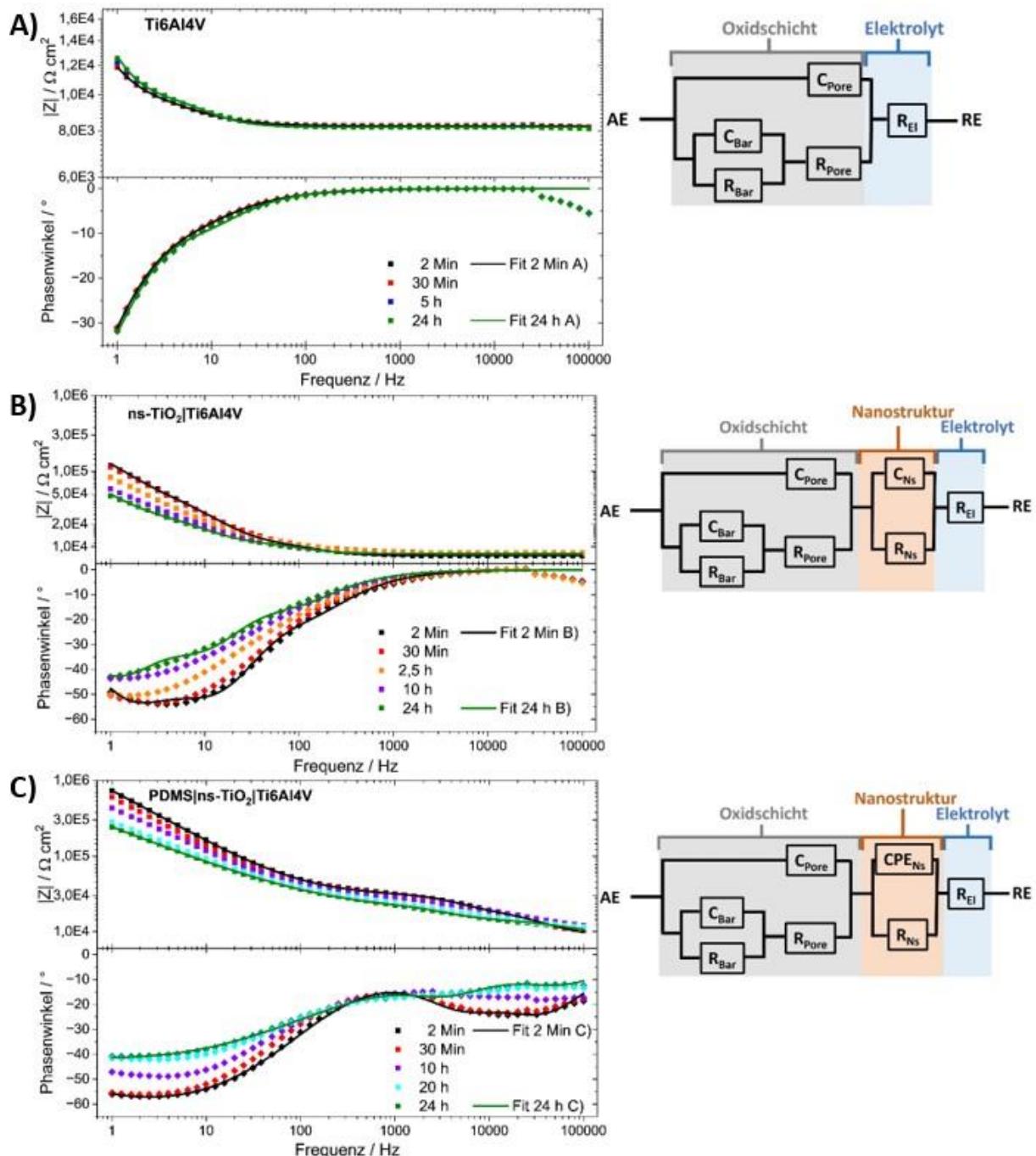
Um die Benetzungseigenschaften der Oberflächen in den unterschiedlichen Modifikationsstadien zu analysieren, wurden statische Wasserkontaktwinkelmessungen durchgeführt (Abb. 45).



**Abb. 45.** Wasserkontaktwinkel auf der A) Ti6Al4V- und B) ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V-Oberfläche sowie C) Letztere nach PDMS-Modifizierung.

Der auf der Ti6Al4V-Legierungsoberfläche gemessene Kontaktwinkel ist mit einem Wert von  $84 \pm 2^\circ$  in guter Übereinstimmung mit in [181] ermittelten Daten einer analogen Legierungsoberfläche (Abb. 45 A). Nach Anwendung des hydrothermalen Prozesses ist die Oberfläche vollständig benetzbar, sodass sich der Wassertropfen instantan auf der Oberfläche verteilt (Abb. 45 B). Die Oberfläche weist demnach superhydrophile Eigenschaften auf, welche vermutlich auf einer Kombination der allgemein hydrophilen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2$ -Oberflächenchemie sowie der auf der Nanostruktur basierenden rauen Morphologie beruhen, in welche das Wasser eindringen und abfließen kann. Durch anschließende PDMS-Termination werden die benetzenden Eigenschaften umgekehrt, sodass eine superhydrophobe Oberfläche mit vollständig wasserabweisenden Eigenschaften resultiert (Abb. 45 C). Im Gegensatz dazu wurden in [151] geringere Wasserkontaktwinkel von  $140 \pm 1^\circ$  und  $148 \pm 3^\circ$  für eine  $\text{TiO}_2$ -Nanostäbchen präsentierende oder schwammartige Oberflächenstruktur bestimmt. Da für PDMS-modifizierte Oberflächen mit morphologisch glatten Eigenschaften generell niedrigere Wasserkontaktwinkel ermittelt werden [151, 182], ist die in dieser Arbeit beobachtete Superhydrophobizität primär mit der feinen Nanostruktur des  $\text{TiO}_2$ s zu begründen. Die Oberflächenenergie eines analog zur Ti6Al4V-Legierung mit PDMS modifizierten Si-Wafers wurde zu  $21 \text{ mN/m}$  bestimmt, welche sich aus primär dispersen ( $\gamma_S^d: 19 \text{ mN/m}$ ) und nur geringfügigen polaren Anteilen ( $\gamma_S^p: 2 \text{ mN/m}$ ) zusammensetzt.

Um die Barriereeigenschaften der unterschiedlichen Substratstadien zu analysieren, wurden EIS-Messungen bei Raumtemperatur unter Einsatz eines  $2 \text{ mM}$   $\text{NaClO}_4$ -Elektrolyten durchgeführt. Mit dem Ziel detaillierte Informationen der Grenzflächenprozesse zu erlangen, wurden die Daten an äquivalente Schaltkreise angepasst (Abb. 46).



**Abb. 46.** Bode-Darstellung der A) Ti6Al4V- und B) ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V-Oberfläche sowie C) von Letzterer nach PDMS-Modifizierung (links) mit korrespondierenden Schaltkreisen (rechts), gemessen mittels EIS in einem NaClO<sub>4</sub>-Elektrolyten (pH 7) bei Raumtemperatur für 24 h.

Während sich die Impedanz ( $|Z|$ ) der Ti6Al4V-Oberfläche innerhalb der 24 h Messung im Elektrolyten im niederfrequenten Bereich unter ansonsten unveränderten frequenzabhängigen Werten für Impedanz und Phasenwinkel geringfügig zunimmt (Abb. 46 A), halbiert sich  $|Z|$  bei 1 Hz im gleichen Zeitraum für die ns-TiO<sub>2</sub>-terminierte Oberfläche gegenüber dem korrespondierenden Anfangswert (Abb. 46 B). Ein ähnlicher Verlauf wird für die PDMS-

modifizierte Oberfläche innerhalb von 24 h beobachtet, jedoch ist die Impedanz gegenüber dem unbeschichteten Substrat weiterhin erhöht (Abb. 46 C).

Zur Quantifizierung sowie weiterführender Datenanalyse wurden die Verläufe an geeignete ECs angepasst, welche sich jeweils aus dem Elektrolytwiderstand ( $R_{El}$ ), der Kapazität und dem Widerstand der porösen Schicht ( $C_{Pore}$  und  $R_{Pore}$ ) sowie den korrespondierenden Komponenten der Barriereschicht ( $C_{Bar}$ ,  $R_{Bar}$ ) zusammensetzen (Abb. 46 A-C, rechts). Diese beschreiben die mit der Elektrolytlösung in Kontakt stehende Oxidschicht der Ti6Al4V-Legierung. [183] Nach Anwendung des hydrothermalen Prozesses wird die Bildung einer  $TiO_2$ -Nanostrukturierung angenommen, welche als weitere Kapazität ( $C_{Ns}$ ) und Widerstand ( $R_{Ns}$ ) im EC berücksichtigt wird (Abb. 46 B, rechts). Aufgrund der Heterogenität der Oberflächencharakteristika werden die beschichteten Nanostrukturen nach der PDMS-Modifizierung anstelle der Kapazität mit einem konstanten Phasenelement (*Constant Phase Element*,  $CPE_{Ns}$ ) beschrieben (Abb. 46 C, rechts). Die erzeugten Datenanpassungen sind in den Bode-Darstellungen gezeigt (Abb. 46 A-C, links). Unter Anderem kann die geringfügige Zunahme der Impedanz bei 1 Hz auf der Ti6Al4V-Legierung durch die aus der Anpassung resultierenden Daten erklärt werden (Tab. 7).

**Tab. 7.** Mittels Anpassung der EIS-Daten erhaltene Parameter für die Ti6Al4V, ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V und PDMS|ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V Oberfläche nach 2 Min und 24 h Kontakt mit der NaClO<sub>4</sub>-Elektrolytlösung (pH 7) bei Raumtemperatur.

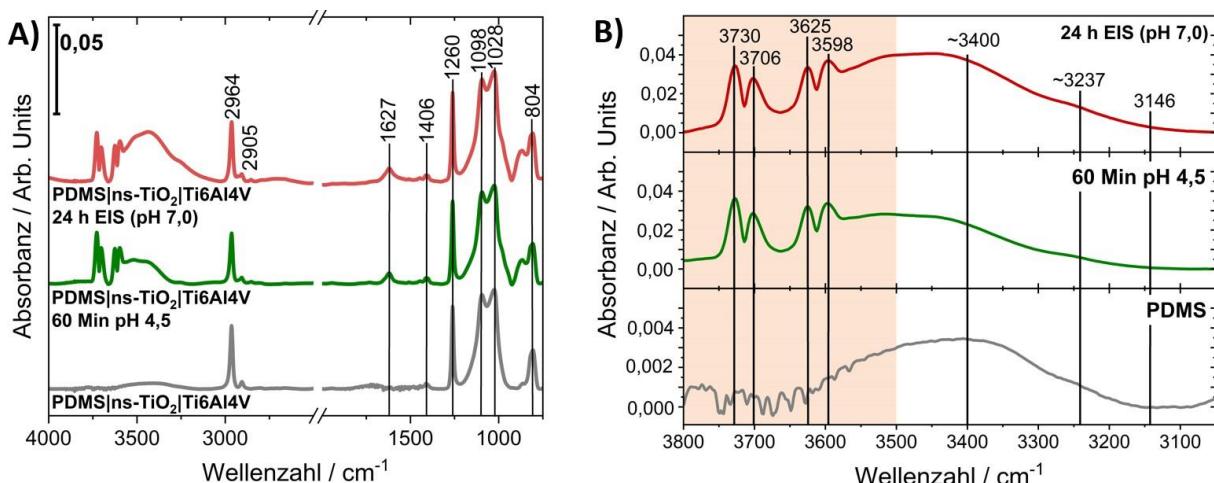
	R <sub>El</sub> /kΩcm <sup>2</sup>	R <sub>Pore</sub> /kΩcm <sup>2</sup>	C <sub>Pore</sub> /F/cm <sup>2</sup>	R <sub>Bar</sub> /kΩcm <sup>2</sup>	C <sub>Bar</sub> /F/cm <sup>2</sup>	R <sub>Ns</sub> /kΩcm <sup>2</sup>	CPE <sub>Ns</sub>	
	Y <sub>Ns</sub> /S <sup>*</sup> s <sup>a</sup> cm <sup>-2</sup>	a /-						
<b>Ti6Al4V</b>								
2 Min	8,3 ± 0,04	3,3 ± 0,6	1,0E-05 ± 1,1E-06	37,6 ± 2,4	1,7E-05 ± 1,2E-06	-	-	-
24 h	8,2 ± 0,04	3,4 ± 0,5	8,3E-06 ± 8,2E-07	38,1 ± 1,3	1,6E-05 ± 9,7E-07	-	-	-
<b>ns-TiO<sub>2</sub> </b>								
<b>Ti6Al4V</b>								
2 Min	7,7 ± 0,05	65,2 ± 4,5	6,1E-07 ± 1,8E-08	156,1 ± 10,7	9,6E-07 ± 6,0E-08	2,6 ± 0,3	4,6E-07 ± 4,5E-08	-
24 h	8,1 ± 0,05	3,6 ± 0,4	5,6E-07 ± 4,8E-08	80,7 ± 7,1	3,5E-06 ± 1,9E-07	10,5 ± 0,9	2,1E-06 ± 1,7E-07	-
<b>PDMS </b>								
<b>ns-TiO<sub>2</sub> </b>								
<b>Ti6Al4V</b>								
2 Min	8,9 ± 0,2	10,9 ± 0,6	6,1E-10 ± 4,4E-11	9,4 ± 0,7	3,7E-09 ± 5,7E-10	5590 ± 1400	-	2,2E-07 ± 7,5E-09
24 h	9,4 ± 0,4	3,9 ± 0,3	8,3E-10 ± 1,9E-10	4,5 ± 0,5	1,1E-08 ± 1,9E-09	3360 ± 847	-	9,8E-07 ± 5,9E-08

Laut Literatur [183, 184] ist der innere metallische Teil von Titan und dessen Legierungen von einem zweischichtigen Oxidfilm belegt, welcher sich aus einem inneren kompakten und äußerem porösen Teil zusammensetzt. Da basierend auf dem Kapazitätsmodell die Kapazität invers proportional zur Schichtdicke ist [185], kann die für die Ti6Al4V-Legierung zeitabhängig beobachtete, geringfügige Abnahme von  $C_{Bar}$  in Kombination mit einem Anstieg von  $R_{Bar}$  mit einer leichten Verdickung der Barriereforschicht des Oxidfilms korreliert werden (Tab. 7). Jedoch ist der Trend, ebenso wie die erwartete Wassereinlagerung in die Poren des Oxidfilms [183],

nicht signifikant, sodass Oberflächenstabilität im Untersuchungszeitraum angenommen wird. Auf der ns-TiO<sub>2</sub> Oberfläche zeigt sich im mittel- und niederfrequenten Bereich eine sukzessive Verringerung der Impedanz sowie des Phasenwinkels innerhalb des Versuchszeitraums (Abb. 46 B). Diese Beobachtung wird primär der signifikanten Reduzierung von  $R_{Bar}$  und  $R_{Pore}$  über 24 h zugeschrieben und impliziert die Präsenz von Wasser, welches den Oxidfilm über den Messzeitraum zunehmend durchdringt und kontaktiert (Tab. 7).

Anhand des signifikanten Anstiegs der Impedanz im mittel- und niederfrequenten Bereich gegenüber den unbelegten Oberflächen, ist nach der PDMS-Modifizierung von Barriereeigenschaften des Substrats auszugehen, welche auch nach 24 h Elektrolytkontakt noch vorhanden sind (Abb. 46 C). Gleichzeitig wird jedoch eine Verlaufsänderung der Impedanz und des Phasenwinkels über den Versuchszeitraum detektiert, welche scheinbar von einer erheblichen zeitabhängigen Abnahme des Widerstands der Nanostruktur  $R_{Ns}$  dominiert wird und für eine fortschreitende Inkorporation vom Elektrolyten in die PDMS-Schicht spricht (Tab. 7). Ähnliches wurde in [186] für Elastomere wie PDMS beobachtet. In der Studie konnte gezeigt werden, dass Ionen schrittweise aus dem Elektrolyten in das dielektrische Elastomer diffundieren, was infolgedessen in einer Erhöhung der Filmleitfähigkeit gegenüber der applizierten Schicht resultiert. Diese Interpretation ist zudem in Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit beobachteten zeitlichen Zunahme von  $R_{El}$  auf der PDMS-modifizierten Oberfläche. Aus der Datenanpassung geht hervor, dass  $R_{El}$  mit der Zeit ansteigt und nach 24 h einen Wert von 9,4 kΩcm<sup>2</sup> erreicht, im Gegensatz zu 8,1-8,2 kΩcm<sup>2</sup> auf der Ti6Al4V und ns-TiO<sub>2</sub> Oberfläche (Tab. 7). Unter Berücksichtigung der inversen Proportionalität von Elektrolytwiderstand und Leitfähigkeit spiegelt auch dies den vermehrten Einbau von Ionen in das PDMS-Netzwerk wider. Es wird daher angenommen, dass vorwiegend Ionen in die PDMS-Schicht eingelagert werden, während die Nanostruktur analog zur ns-TiO<sub>2</sub> Oberfläche mit Elektrolyt gefüllt ist.

Um PDMS-Oberflächenstabilität unter simulierten Prozessbedingungen sowie die Konformation der eingelagerten Wassermoleküle zu analysieren, wurden DRIFT-Spektren in 2 mM NaClO<sub>4</sub>-Elektrolyten bei neutralem (nach 24 h EIS) und angesäuertem pH-Wert (pH 4,5) aufgenommen (Abb. 47 A), eine Detailanalyse im Bereich der OH-Streckschwingung durchgeführt (Abb. 47 B) und die Daten jeweils mit dem Spektrum direkt nach Filmapplikation verglichen. Der pH-Wert der angesäuerten Elektrolytlösung entspricht dabei dem der eingesetzten Polymerdispersion und die Zeitskala von 1 h bezieht sich auf die Eintauchzeit.



**Abb. 47.** DRIFT Spektren A) der PDMS|ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V Oberfläche (grau), der korrespondierenden Oberfläche nach 1 h bei pH 4,5 (grün) sowie nach 24 h EIS-Messung in 2 mM NaClO<sub>4</sub>-Elektrolyten bei pH 7,0 (rot) und B) die entsprechenden Wellenzahlbereiche von 3800 cm<sup>-1</sup> bis 3050 cm<sup>-1</sup>. Die Referenzierung erfolgte gegen eine unbehandelte ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V-Oberfläche.

Nach PDMS-Modifizierung zeigt das aufgenommene DRIFT-Spektrum eine ausgeprägte Absorptionsbande im Bereich 3650-3120 cm<sup>-1</sup> sowie eine weitere, klar definierte bei 1627 cm<sup>-1</sup>, welche den OH-Streckschwingungen und HOH-Biegeschwingungen zuzuordnen sind (Abb. 47 A, graues Spektrum). [187] Die im PDMS-Makromolekül vorhandenen CH<sub>3</sub>-Gruppen führen zu charakteristischen CH<sub>3</sub>-Streckschwingungen bei einer Wellenzahl von 2964 cm<sup>-1</sup> und 2905 cm<sup>-1</sup>. Die bei 1260 cm<sup>-1</sup>, 1098 cm<sup>-1</sup> und 1028 cm<sup>-1</sup> lokalisierten Peaks sind auf symmetrische CH<sub>3</sub>-Biegeschwingungen sowie Schwingungen des Si-O-Si Netzwerks zurückzuführen. Weiterhin resultiert die bei 804 cm<sup>-1</sup> auftretende Absorbanz vermutlich aus einer Überlappung aus primär Si-CH<sub>3</sub>-Schwingungen des PDMSs [188] und geringfügigen TiO<sub>2</sub>-Gitterschwingungen des darunterliegenden TiO<sub>2</sub>-Substrats. [189] Die Präsenz des PDMS-Films auf der Oberfläche wird somit bestätigt und ist in Übereinstimmung mit den zuvor gezeigten Ergebnissen.

Die zugeordneten Peaks wurden analog auf den Oberflächen nach Eintauchen in die Elektrolytlösung unter variierenden pH-Werten detektiert, sodass von Filmstabilität im untersuchten Zeitraum auszugehen ist (Abb. 47 A, grünes und rotes Spektrum). Nach dem Kontakt mit der angesäuerten sowie pH-neutralen Elektrolytlösung ist jedoch ein Anstieg im Bereich der OH-Streckschwingung (>3000 cm<sup>-1</sup>) und der HOH-Biegeschwingung (1627 cm<sup>-1</sup>) zu erkennen, welche in Kombination mit einer zusätzlichen Schulter für die Wasserabsorptionsbande (876 cm<sup>-1</sup>) [189] auftritt. Dies deutet auf eine mögliche Wasseraufnahme der Schichten, eine geringfügige Änderung in der chemischen Struktur des PDMS oder in der von adsorbierten Wassermolekülen hin.

Um diese Beobachtung zu klären, wurde eine Detailanalyse der Spektren im Wellenzahlbereich von 3800-3050 cm<sup>-1</sup> durchgeführt (Abb. 47 B). Die HOH-

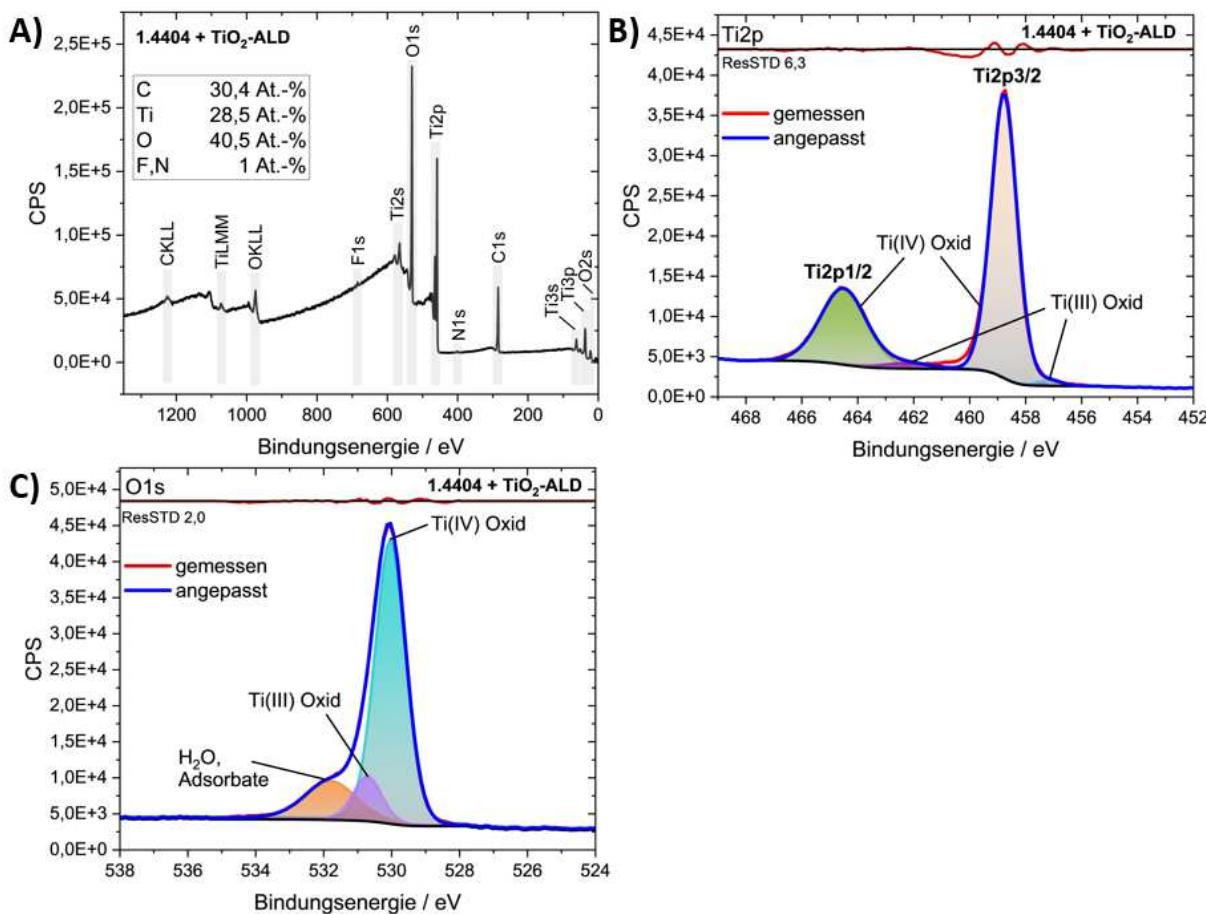
Biegeschwingung eignet sich an dieser Stelle aufgrund einer fehlenden Sensitivität gegenüber Konfigurationsänderungen von Wassermolekülen an der Grenzfläche nicht für die Analyse. [187] Im Detail deuten die lokal bei  $3146\text{ cm}^{-1}$  und  $3237\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Peaks auf die Präsenz von Wasser in der „eisähnlichen“ Konfiguration hin. Diese beschreiben die zwischen erster und zweiter adsorbiert Wassermoleküle an der Oberfläche auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen. [190, 191] Während die Erhöhung im Bereich  $3400\text{ cm}^{-1}$  eindeutig „flüssiges“ Wasser beschreibt, könnte unabhängig von der Bezeichnung auch das Maximum bei  $3237\text{ cm}^{-1}$  eher der „flüssigen“ Komponente zugeschrieben werden, welches symmetrische und asymmetrische Stretschwingungen mit asymmetrischer Wasserstoffbrückenbindungsstärke ausführen. [190] Die bei  $3146\text{ cm}^{-1}$  auftretende Komponente ist nur geringfügig ausgeprägt oder nicht sichtbar in den Spektren, da diese die Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Wassermolekülen mit gleicher Orientierung zur Wasser/Luft Grenzfläche beschreiben. Diese werden nur bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit erwartet [190] und treten in den DRIFT-Spektren nur nach ausgeprägtem Kontakt mit der Elektrolytlösung auf (Abb. 47 B, rotes Spektrum). Im Gegensatz zur Analyse der Wasserbande auf konventionellen Substraten, beispielsweise  $\text{SiO}_2$  [190], bei denen der Peak bei einer Wellenzahl oberhalb von  $3600\text{ cm}^{-1}$  freien OH-Gruppen zugeordnet wird [190–192], zeichnet sich der Bereich von  $3800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  auf  $\text{TiO}_2$ -basierten Oberflächen durch eine breite Bande aus, welche von einer Reihe schmäler Peaks begleitet wird [193–195]. Während die bei  $3730\text{ cm}^{-1}$  detektierte Absorbanz eindeutig Ti-OH Gruppen zugeordnet wird [194–196], ist eine exakte Identifizierung aller weiteren Peaks aufgrund erheblicher Variation der Peakpositionen in der Literatur in dem genannten Bereich nicht möglich. Allerdings wird eine Überlagerung von  $\text{Ti-OH}_2$  Gruppen [195] mit der Ti-OH-Ti Spezies [194, 196] angenommen. Da Si-OH Schwingungen in einer Absorbanz im Bereich höherer Wellenzahlen ( $\sim 3745\text{ cm}^{-1}$  [194, 196]) resultieren, im genannten Bereich in den gezeigten Spektren jedoch kein Maximum auftritt, wird basierend auf den Daten eine Hydroxylierung der PDMS-charakteristischen Gruppen auf der Oberfläche größtenteils ausgeschlossen.

Abschließend ist festzuhalten, dass „flüssiges“ Wasser prozentual den höchsten Anteil an der gesamten OH-Stretschwingungsbande ausmacht, demzufolge primär flüssiges Wasser aus der Volumenphase auf der PDMS-beschichteten Oberfläche vorliegt und die Konfiguration der eingelagerten Wassermoleküle auch nach zeitlich ausgeprägtem Elektrolytkontakt unverändert ist. Weiterhin deuten die nach dem Elektrolytkontakt im Bereich hoher Wellenzahlen detektierten Maxima auf eine in-situ Hydroxylierung der PDMS-Oberfläche hin. Dies ist wahrscheinlich auf die Existenz freier  $\text{TiO}_2$ -Gruppen zurückzuführen (vgl. auch XPS-Analyse, Abb. 44 F), welche nicht von PDMS belegt sind und im pH-Wert Bereich von Interesse einer Hydroxylierung unterliegen. [197] Dies wird in Bezug auf die Partikeladsorption in Kapitel 6.3.3 erneut thematisiert.

Basierend auf der unabhängig vom Elektrolytkontakt weiterhin bestehenden nichtbenetzenden Oberflächencharakteristik aller PDMS-modifizierten Substrate ist anzunehmen, dass die mittels DRIFTS und EIS beobachteten chemischen Veränderungen der Oberflächen sowie die Variation in der Quantität der inkorporierten Wassermoleküle die Wirksamkeit des äußeren Teils der niederenergetischen Beschichtung nicht verschlechtern. Vielmehr scheint der Elektrolyt in die Poren der beschichteten Nanostruktur einzudringen, während mit dem äußeren Teil der Beschichtung in Kontakt tretendes Wasser abperlt und -trocknet.

#### 6.1.4 Hochglattes Titandioxid

Nach der Deposition von 20 nm  $\text{TiO}_2$  auf 1.4404 ps Substraten mittels des in Kapitel 5.3.3 beschriebenen ALD-Prozesses, wurde XPS zur molekularen Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche angewandt (Abb. 48).

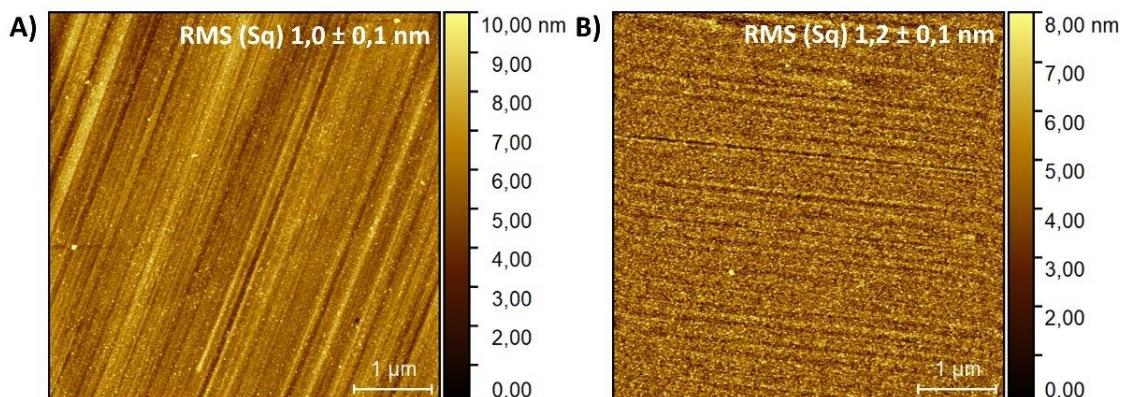


**Abb. 48.** XPS A) Übersichtsspektrum mit Angabe zur prozentualen, atomaren Zusammensetzung der Oberfläche und HR-Spektren des  $\text{TiO}_2$ -ALD modifizierten 1.4404 ps Substrats im Bereich B) Ti2p und C) O1s mit Anpassung der gemessenen Spektren an einzelne Komponenten.

Auf der ALD modifizierten Oberfläche treten neben Kohlenstoff primär die für  $\text{TiO}_2$  charakteristischen Signale für Titan und Sauerstoff im Übersichtsspektrum auf (Abb. 48 A). Die Detailanalyse im Bereich Ti2p zeigt das Auftreten eines Ti2p3/2 (Bindungsenergie 458,7 eV) und Ti2p1/2 (Bindungsenergie 464,5 eV) Doublets, welches aus dem Spin-Orbit

Splitting resultiert (Abb. 48 B). [198] Die Peaks sind korrelierbar mit der Ti(IV)-Oxidspezies im gebildeten  $\text{TiO}_2$ -Gitter. [199] Weitere, bei einer Bindungsenergie von 457,1 eV und 462,2 eV auftretende Schultern sind Ti(III)-Oxid [200] in  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  zuzuordnen. Dies verdeutlicht die Generierung einer Ti(IV)- und Ti(III)- Mischoxid Komposition auf der Oberfläche mit einem dominierenden Ti(IV)-Oxid Anteil und ist in Übereinstimmung mit der Mischoxidkomposition der in [198] gezeigten  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche. Analog dazu dominiert im HR-Spektrum des Bereichs O1s die dem Ti(IV)-Oxid zugeordnete Komponente (530,0 eV) gegenüber der des Ti(III)-Oxids (530,7 eV). Zu höheren Bindungsenergien verschoben tritt zudem eine Sauerstoffkomponente auf, welche nicht im Gitter vorliegt und Wasser sowie beispielsweise an der Oberfläche adsorbierten OH-Gruppen zuzuordnen ist (Abb. 48 C). [198, 201] Die Mischoxidkomposition erklärt somit das reduzierte Ti:O Verhältnis von 1:1,4 gegenüber 1:2 bei ausschließlicher Präsenz von  $\text{TiO}_2$ . Weiterhin sind keine Signale des darunterliegenden 1.4404-Substrats detektierbar, was eine vollständige Belegung der Oberfläche impliziert.

Um dies zu verifizieren und Aufschluss über die Homogenität und Rauigkeit der  $\text{TiO}_2$ -ALD Oberfläche zu erhalten, wurden AFM-Aufnahmen angefertigt (Abb. 49).



**Abb. 49.** (5x5)  $\mu\text{m}^2$  AFM-Aufnahmen der A) 1.4404 ps Oberfläche sowie B) Letztere nach ALD-Deposition von 20 nm  $\text{TiO}_2$  mit Angabe zu Rauigkeitsparametern.

Nach der  $\text{TiO}_2$ -ALD Abscheidung ist die Rauigkeit des Substrates (Abb. 49 B) gegenüber der 1.4404 ps Oberfläche (Abb. 49 A) leicht erhöht, was auf die feingranulare Struktur der modifizierten Oberfläche zurückzuführen ist. Die auf dem Politurverfahren basierenden Riefen mit einer Tiefe von bis zu 10 nm sind auf dem  $\text{TiO}_2$ -belegten 1.4404 Substrat nicht mehr klar erkennbar, stattdessen wächst die  $\text{TiO}_2$ -Schicht scheinbar ausgehend von diesen Strukturen auf und wird auch bei einer Schichtdicke von 20 nm noch mikroskopisch von dieser beeinflusst. Basierend auf den durchgeführten XPS- und AFM-Analysen ist anzunehmen, dass die 1.4404 ps Oberfläche homogen von einer aus primär Ti(IV)-Oxid bestehenden Titanoxid-Mischschicht belegt ist und eine geringe topografische Rauigkeit aufweist.

Um die benetzenden Eigenschaften der Oberfläche zu untersuchen, wurden statische Messungen des Wasserkontaktwinkels durchgeführt sowie die freie Oberflächenenergie ermittelt (Tab. 8).

**Tab. 8.** Wasserkontaktwinkel sowie freie Oberflächenenergie der TiO<sub>2</sub>-ALD modifizierten 1.4404 ps Oberfläche und des 1.4404 ps Substrats im Vergleich.

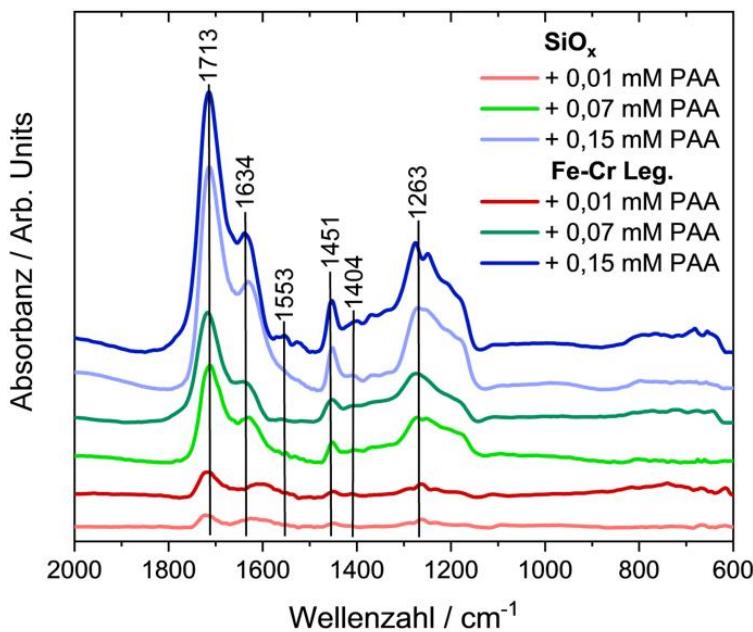
	Kontaktwinkel / °	Freie Oberflächenenergie / mN/m
1.4404 ps	73 ± 2	40,5
		$\gamma_S^p: 7,0; \gamma_S^d: 33,5$
1.4404 ps + TiO <sub>2</sub> -ALD	68 ± 1	38,7
		$\gamma_S^p: 13,7; \gamma_S^d: 25,0$

Anhand der Messwerte wird ersichtlich, dass die Oberfläche nach TiO<sub>2</sub>-ALD Modifizierung eine dem 1.4404 ps Substrat vergleichbare Hydrophilie und somit ähnliche benetzende Eigenschaften aufweist. Der Wert liegt im erwarteten Bereich für TiO<sub>2</sub> [202, 203], wobei die prinzipielle Möglichkeit zur Implementierung von superhydrophilen Eigenschaften durch weitere Oberflächenbehandlungen, wie beispielsweise durch Licht induziert [204], gegeben ist. Während die freie Oberflächenenergie insgesamt nur leicht sinkt, weist die TiO<sub>2</sub>-ALD Oberfläche eine nahezu verdoppelte polare Komponente gegenüber der 1.4404 Edelstahloberfläche auf. Dies verdeutlicht den hohen polaren Anteil der Beschichtung gegenüber Edelstahl.

## 6.2 Adsorption von Polyacrylsäure (PAA) an der Elektrolyt/ Metalloxid Grenzfläche

### 6.2.1 FTIR-ATR und Ellipsometrie

Adsorptions- und Desorptionsprozesse von PAA auf einem mit SiO<sub>x</sub>-belegten sowie einem 10 nm Fe-Cr Legierungsschicht (XPS-Analyse in Kapitel 10.1.3, Anhang 3) aufweisenden Silizium ATR-Kristall wurden unter Einsatz von in-situ FTIR-ATR Spektroskopie untersucht. Um konzentrationsabhängige Änderungen in der Grenzflächenchemie zu analysieren, wurden zunächst unterschiedliche PAA-Konzentrationen aufweisende Elektrolytlösungen im Bereich 0,01 mmol/L bis 0,15 mmol/L bei einem pH-Wert von 2,6 und 60 °C für 60 Min über die entsprechenden Oberflächen geströmt (Abb. 50). Die Ergebnisse sind in [155] publiziert.



**Abb. 50.** FTIR-ATR Spektren auf einer  $\text{SiO}_x$ -terminierten oder oxidbelegten Fe-Cr Legierungsoberfläche nach 60-min. Kontakt mit einer verdünnten PAA-Lösung unter Variation der Polymerkonzentration: 0,01 mol/L (rot), 0,07 mmol/L (grün) und 0,15 mmol/L (blau). Alle Spektren wurden gegen solche nach Kontakt mit der korrespondierenden Elektrolytlösung referenziert.

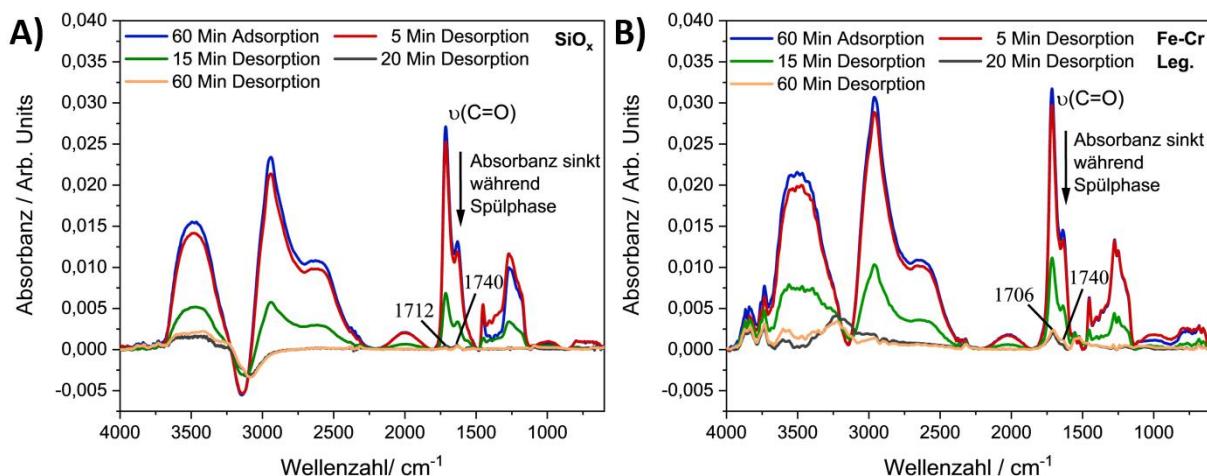
Basierend auf [155].

In den aufgenommenen ATR-Spektren sind unabhängig von der Konzentration der darüber strömenden PAA-Lösung die für das Polymer charakteristischen Banden detektierbar. Während der bei einer Wellenzahl von  $1713 \text{ cm}^{-1}$  auftretende Peak der Carbonyl ( $\text{C}=\text{O}$ )-Streckschwingung der Säure zuzuordnen ist, erzeugt die korrespondierende  $\text{C}-\text{O}$ -Streckschwingung eine Bande bei  $1263 \text{ cm}^{-1}$ . Basierend auf den  $\text{CH}_2$ -Biegeschwingungen ist ein weiterer Peak bei  $1451 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Der bei einer Wellenzahl von  $1634 \text{ cm}^{-1}$  detektierte Peak ist auf Wassermoleküle zurückzuführen, welche im freien Volumen des Polymers festgesetzt sind oder an der Grenzfläche adsorbiert vorliegen. [33] Aufgrund des niedrigen pH-Werts sind die asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Carboxylatgruppe im Bereich  $1553 \text{ cm}^{-1}$  und  $1404 \text{ cm}^{-1}$  nur geringfügig ausgeprägt. [31] Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur, in der für PAA bei einem pH-Wert von 3 ein Dissoziationsgrad von 0,03% angegeben wird. [205]

Anhand der konzentrationsabhängig aufgenommenen Spektren wird ersichtlich, dass eine Erhöhung der Polymerkonzentration in Lösung in einem simultanen Anstieg der Peakabsorbanzen resultiert (Abb. 50). Dies könnte auf eine quantitativ erhöhte Menge von adsorbiertem Polymer auf der Oberfläche hindeuten. Allerdings werden die Informationen von der Grenzfläche und damit die Spektren aufgrund der mehrere Nano- bis Mikrometer über die Grenzfläche hinaus in die Flüssigkeit eindringende evaneszente Welle durch Informationen aus dem grenzflächennahen Bereich anteilig überlagert. [206] Eine direkte Korrelation

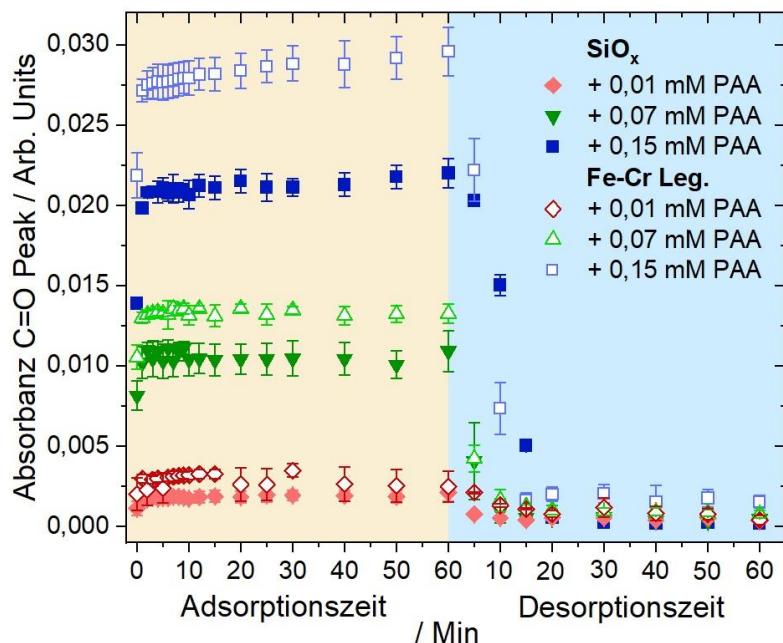
zwischen frei in Lösung vorliegendem und adsorbiertem Polymer ist daher nur eingeschränkt möglich. Dennoch wird ersichtlich, dass in denen auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche aufgenommenen Spektren unabhängig von der Konzentration tendenziell höhere Absorbanzen auftreten als auf den vergleichbaren  $\text{SiO}_x$ -terminierten Substraten.

Um die Adsorptions- und Desorptionskinetik zu analysieren, wurden die Spektren zeitabhängig aufgenommen und nach 60-min. Adsorptionszeitraum (Polymerlösung strömt über die Oberflächen) eine Spülphase unter Einsatz einer polymerfreien 2 mmol/L  $\text{NaClO}_4$ -Lösung eingeleitet (Desorptionsphase) (Abb. 51).



**Abb. 51.** Während der Adsorptions- und Desorptionsphase zeitabhängig aufgenommene FTIR-ATR Spektren der A)  $\text{SiO}_x$ -terminierten und B) Fe-Cr Legierungsoberfläche unter Einsatz einer 0,15 mM PAA-Lösung (Adsorptionsphase) und 2 mM  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolytlösung (Desorptionsphase). Basierend auf [155].

Es wird ersichtlich, dass die Absorbanz der spektralen Peaks auf beiden eingesetzten Oberflächen nach Initiierung der Spülphase kontinuierlich abnimmt und nach etwa 20 Min ähnlich niedrige Werte aufweist. Die im hohen Wellenzahlbereich auftretenden OH- und  $\text{CH}_n$ -Streckschwingungen der Säure und aliphatischen Kohlenwasserstoffen werden dabei von einer unvollständigen Elektrolytsubtraktion während der Spektrenkorrektur beeinflusst. Die Daten zeigen jedoch, dass PAA auch nach ausgiebigem Spülprozess auf beiden Oberflächen präsent ist. Um diese Beobachtung besser zu veranschaulichen, wurde die Absorbanz der C=O-Valenzschwingung in jedem Spektrum ermittelt und der Wert für beide Oberflächen sowie alle Konzentrationen gegen die Adsorptions- und Desorptionszeit aufgetragen (Abb. 52). Der Carbonylpeak eignet sich dabei für die Analyse, da die Bande PAA-charakteristisch ist, sich konzentrationsabhängig erhöht sowie während des Prozesses form- und positionsstabil ist. Letzteres zeigt, dass keine konzentrationsabhängigen Änderungen in den intramolekularen Bindungen auftreten.



**Abb. 52.** Darstellung der Mittelwerte des Absorbanzmaximums des Carbonyl-Peaks gegen die Adsorptions- und Desorptionszeit für die  $\text{SiO}_x$ -terminierte (Symbole gefüllt) und Fe-Cr Legierungsoberfläche (Symbole offen) unter Variation der PAA-Konzentration in Lösung. Basierend auf [155].

Die Darstellung veranschaulicht, dass sich die Absorbanz des Carbonylpeaks nach Initiierung der Adsorptionsphase (Abb. 52, gelber Bereich) zunächst oberflächen- und konzentrationsunabhängig stark erhöht, was einen schnellen Anstieg der PAA-Konzentration in der grenzflächennahen Region impliziert. Im Anschluss wird eine konzentrationsabhängige Sättigungsphase erreicht. Nach dem Austausch der Polymer- gegen die Elektrolytlösung (Abb. 52, blauer Bereich) ist für beide Oberflächen und alle Konzentrationen eine signifikante Abnahme der Absorbanz zu erkennen, bis nach etwa 20-min. Eindosierung des reinen Elektrolyten ein annähernd konstanter Wert nahe, aber ungleich Null erreicht wird. Dies deutet darauf hin, dass ein signifikanter Anteil der Polymere aus der Lösung reversibel adsorbiert, ein geringfügiger Anteil jedoch chemisorbiert vorliegt. Interessanterweise liegen die gemessenen Absorbanzen auf der  $\text{SiO}_x$ -belegten Oberfläche zudem leicht unterhalb der korrespondierenden Werte auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche. Um diese Beobachtungen zu verifizieren, wurde die PAA-Schichtdicke auf den Substraten nach Beendigung der FTIR-ATR Spektroskopie und 24 h Trocknungsprozess mittels Ellipsometrie ex-situ bestimmt (Tab. 9).

**Tab. 9.** PAA-Schichtdicken nach 60-min. Adsorptions- und Desorptionsphase auf der SiO<sub>x</sub>-terminierten und Fe-Cr Legierungsoberfläche unter Variation der darüber strömenden Polymerkonzentration, ermittelt mittels ex-situ Ellipsometrie. Basierend auf [155].

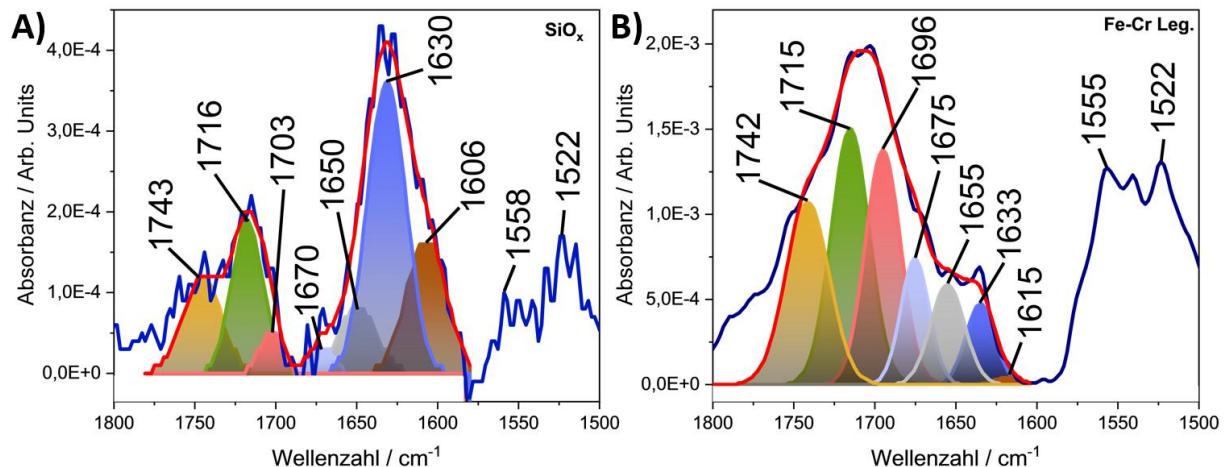
Substrat	Konzentration von PAA in Lösung / mmol/L	PAA-Schichtdicke nach Desorptionsphase / nm
SiO <sub>x</sub> -terminiert	0,01	1,4 ± 0,1
	0,07	1,8 ± 0,1
	0,15	2,3 ± 0,1
Fe-Cr Legierung	0,01	3,9 ± 0,5
	0,07	2,8 ± 0,4
	0,15	3,2 ± 1,0

In Übereinstimmung mit den in-situ FTIR-ATR Daten, zeigen auch die komplementären Messungen mittels Ellipsometrie auf beiden chemisch verschiedenen Oberflächen die Existenz einer dünnen Polymerschicht im Bereich von 1,4-3,9 nm an. Dies bestätigt, dass auch nach ausgiebigem Spülprozess mit 2 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung irreversibel gebundenes PAA auf den Oberflächen vorliegt. Dabei ist die PAA-Schichtdicke auf der Fe-Cr Legierung im Vergleich zu der SiO<sub>x</sub>-terminierten Oberfläche tendenziell erhöht, was, in erneuter Analogie mit den spektroskopischen Daten, auf eine minimal dickere chemisorbierte Polymerschicht schließen lässt. Ebenfalls zeigen die Daten, dass sich die gemessene Schichtdicke auf der jeweiligen Oberfläche unabhängig von der Polymerkonzentration in Lösung ausbildet.

Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen in [33] veröffentlichten Daten, in denen PAA irreversibel auf Hematitoberflächen bei erniedrigtem pH-Wert adsorbiert. Andererseits wird in [207] die spontane Bildung einer stabilen PAA-Schicht auf Eisenoberflächen unter sauren Bedingungen beobachtet und Physisorption als relevanter Adsorptionsmechanismus benannt.

Anhand der zeitabhängig aufgenommen FTIR-ATR Spektren (Abb. 51) wird nach dem Austausch der Polymer-enthaltenden Lösung gegen die Elektrolytlösung eine Verschiebung des Maximums des Carbonylpeaks für die Fe-Cr Legierung zu niedrigeren Wellenzahlen (~1706 cm<sup>-1</sup>) beobachtet, während dieser für die SiO<sub>x</sub>-terminierte Oberfläche konstant bei ~1712 cm<sup>-1</sup> lokalisiert ist. Zusätzlich wird eine Schulter bei einer Wellenzahl von 1740 cm<sup>-1</sup> detektiert. Diese Peakverschiebung sowie -asymmetrie deuten auf Unterschiede in den Grenzflächen- und intermolekularen Wechselwirkungen der Carboxylgruppe mit den Oberflächen hin. Um diese Beobachtung im Detail zu analysieren, wurde basierend auf [156]

eine Peakpassung im Wellenzahlbereich von  $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt, welche jedoch ausschließlich mathematisch zu betrachten ist (Abb. 53).



**Abb. 53.** FTIR-ATR Spektren von PAA nach jeweils 60-min. Adsorptions- und Desorptionsphase auf der A)  $\text{SiO}_x$ -terminierten Oberfläche und B) Fe-Cr Legierungsoberfläche mit Peakpassung im Bereich des Carbonyl-Peaks. Basierend auf [155].

Durch Peakpassung konnten insgesamt vier Hauptbanden, welche für die  $\text{SiO}_x$ -terminierte Oberfläche bei  $1670\text{ cm}^{-1}$ ,  $1703\text{ cm}^{-1}$ ,  $1716\text{ cm}^{-1}$  und  $1743\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 53 A) sowie für die Fe-Cr Legierungsoberfläche bei  $1675\text{ cm}^{-1}$ ,  $1696\text{ cm}^{-1}$ ,  $1715\text{ cm}^{-1}$  und  $1742\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 53 B) lokalisiert sind. Die Positionen sind dabei in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen in [156]. Die in Abb. 51 beobachtete insgesamte Verschiebung des Maximums der Carbonyl-Streckschwingung auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche könnte somit auf einen relativen Anstieg der aus der  $\text{C=O}$ -Streckschwingung zyklischer wasserstoffgebundener  $\text{COOH}$ -Gruppen resultierenden Komponente bei  $1696\text{ cm}^{-1}$ , sowie einer relativen Abnahme der Bande bei  $1633\text{ cm}^{-1}$ , zurückzuführen sein. Die Rotverschiebung der erstgenannten Spezies weist auf die Zunahme intermolekularer zyklischer Dimere hin und impliziert intermolekulare Veränderungen im Vergleich zur  $\text{SiO}_x$ -terminierten Oberfläche. Während die bei niedrigeren Wellenzahlen auftretenden Komponenten intermolekularen [156] oder grenzflächengebundenen  $\text{COOH}$ -Gruppen [31] zugeordnet werden können, stammt die Komponente bei  $1742\text{ cm}^{-1}$  vermutlich von freien Carboxylgruppen enthaltenen PAA-Molekülen. [31, 156] Weitere auftretende Peaks im Bereich  $1650\text{ cm}^{-1}$  und bei Wellenzahlen von kleiner als  $1620\text{ cm}^{-1}$  werden in der Literatur beobachtet [156, 208] und führen zu einer guten Datenanpassung. Die Präsenz anderer Komponenten ist jedoch wahrscheinlich und zeigt sich vor allem durch eine nicht optimale Anpassung im Bereich höherer Wellenzahlen. Insgesamt zeigt sich jedoch, dass die der OH-Biegeschwingung von Wassermolekülen zugeordneten Bande auf der  $\text{SiO}_x$ -terminierten Oberfläche ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ) eine signifikant stärkere Ausprägung gegenüber der Komponente auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche aufweist. Dies ist wie folgt mit Wassermolekülen zu erklären, welche zu einer Assoziation mit

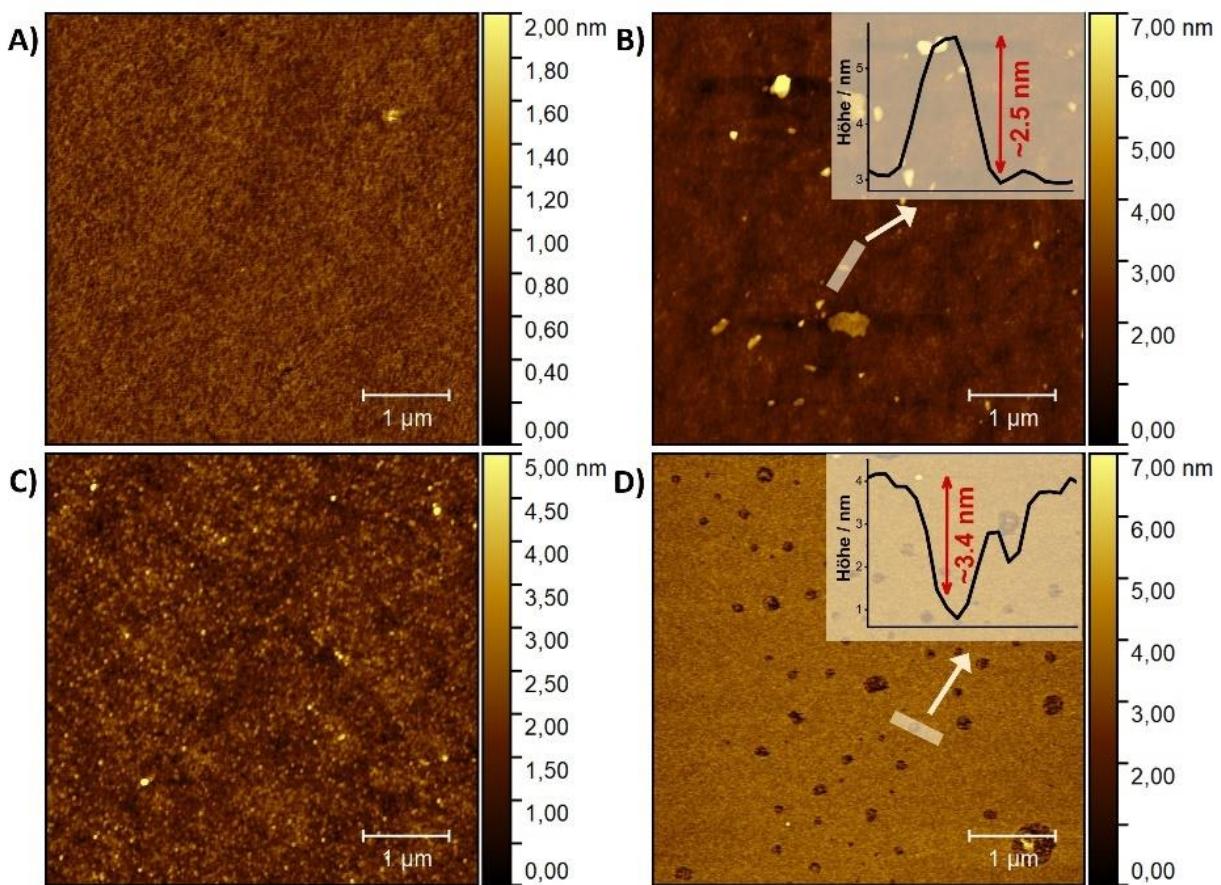
Carboxylgruppen neigen [209]. Die  $\text{SiO}_x$ -terminierte Oberfläche ( $\text{PZC}_{\text{SiO}_2} = 2,5\text{-}3,0$  [210, 211]) ist während des Spülprozesses (pH 7) negativ geladen, sodass Carboxylatgruppen, welche neben protonierten Carboxyleinheiten bei pH 7 in der Polymerkette vorliegen, elektrostatische Abstoßung erfahren und von der Grenzfläche weg nach außen gerichtet vorliegen. Diese deprotonierten Gruppen könnten mit Wasser interagieren und eine ausgeprägte Wasserbande bei  $1630 \text{ cm}^{-1}$  hervorrufen. Der Argumentation folgend sind die präsenten Carboxylatgruppen auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche unter den gegebenen Bedingungen unterhalb des PZC, welcher basierend auf der Aufnahme von Kraft-Abstands Kurven experimentell im Bereich von 7,2-7,6 bestimmt wurde (Kapitel 10.1.4, Anhang 4), an der Bindung zur oxidbelegten Fe-Cr Legierungsschicht beteiligt.

Basierend auf den verschiedenen in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Koordinationsmodi für die Komplexbildung von PAA an der Metalloxid Grenzfläche, wäre aufgrund der klar ersichtlichen C=O-Bande in den FTIR-ATR Spektren nach 60-min. Spülprozess von einer monodentaten Anbindung des Polymers auszugehen. Dies wäre in Übereinstimmung mit der in [212] vorgestellten Adsorption von PAA an einer  $\text{AlOOH}$ -Grenzfläche. In [33, 213] wurde hingegen eine Bidentat-Chelatbindung für langkettige PAA an Hematit bei erniedrigtem pH-Wert gefunden. Weiterhin spielen Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle, während elektrostatische Wechselwirkungen nur bei entgegengesetzter Ladung von signifikanter Bedeutung sind.

Um die Beobachtungen zu verifizieren und den Bindungsmechanismus näher zu analysieren, wurden AFM-Aufnahmen in Flüssigkeit angefertigt (Kapitel 6.2.2) sowie SMFS auf unterschiedliche Substratstadien angewandt (Kapitel 6.2.3).

## 6.2.2 AFM-Aufnahmen in Flüssigkeit

Um die Konformation sowie Verteilung der chemisorbierten PAA-Stränge auf der  $\text{SiO}_x$ -terminierten und Fe-Cr Legierungsoberfläche zu visualisieren, wurden in-situ AFM-Aufnahmen nach 60-min. darüberströmen einer 0,15 mM PAA-Lösung sowie angeschlossenem 60-min.  $\text{NaClO}_4$ -Spülprozess angefertigt (Abb. 54).



**Abb. 54.**  $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$  AFM-Aufnahmen der A)  $\text{SiO}_x$ -terminierten Oberfläche, B) entsprechender Oberfläche nach 60-min. Kontakt mit einer 0,15 mM PAA-Lösung und 60-min.  $\text{NaClO}_4$ -Spülprozess, C) Fe-Cr Legierungsoberfläche sowie D) Letztere nach 60-min. Kontakt mit einer 0,15 mM PAA-Lösung und 60-min.  $\text{NaClO}_4$ -Spülprozess. B) und D) enthalten an entsprechender Stelle generierte Höhenprofile, alle Aufnahmen wurden in einer 2 mM  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolytlösung aufgenommen.

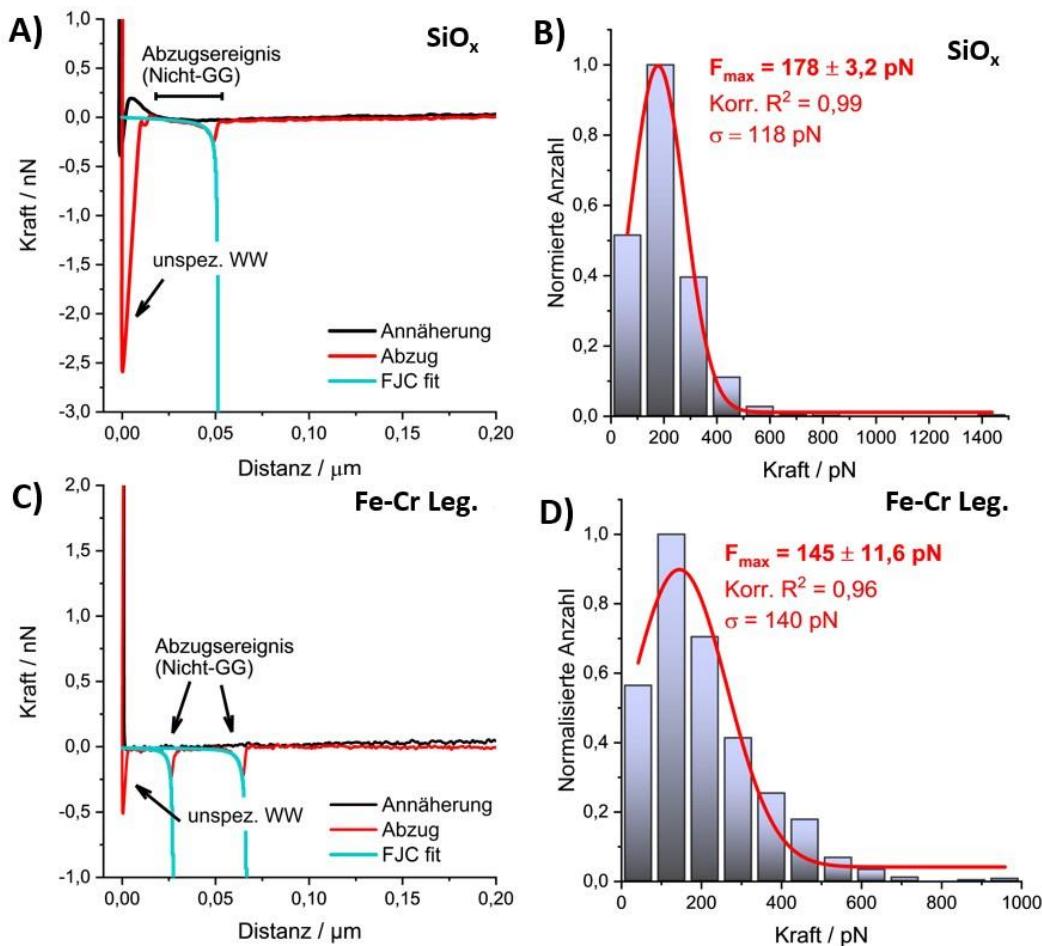
Basierend auf [155].

Nach 60-min. Kontakt mit der PAA-Lösung sowie ausgedehntem Spülprozess liegen die chemisorbierten PAA-Stränge auf der  $\text{SiO}_x$ -terminierten Oberfläche inhomogen verteilt vor mit der vorwiegenden Tendenz zur intermolekularen Aggregation (Abb. 54 B). Ebenso werden Fragmente mit globulären Strukturen ersichtlich. Die Strukturen weisen eine Höhe von etwa 2,5 nm auf (Abb. 54 B, Höhenprofil), wobei die einzelne Bildung von Multilagen mit bis zu einer Höhe von 7 nm beobachtet wird. Die Aggregatbildung ist wahrscheinlich im Hinblick auf den Gyrationradius von PAA in Lösung, welcher mittels SMFS im Bereich 60-110 nm bestimmt wurde und damit deutlich unterhalb der hier gezeigten Strukturen liegt. Die Aggregation kann mit favorisierten intermolekularen im Gegensatz zu Grenzflächenwechselwirkungen mit der  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche erklärt werden. Die Fe-Cr Legierungsoberfläche ist im Vergleich dazu von einem unvollständigen und defektreichen Polymerfilm belegt (Abb. 54 D). Neben kleineren globulären Strukturen weist der Film kreisförmige Defekte mit einem Durchmesser von etwa 50-350 nm auf, in die Einzelstränge hineinragen. Die Dicke dieser Defekte liegt bei etwa

3,4 nm, was in optimaler Übereinstimmung mit der mittels Ellipsometrie bestimmten PAA-Schichtdicke ist (vgl. Tab. 9). Aufgrund der Analogie zu der in [214] untersuchten Adsorption von Polystyrol auf einer  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche wird auch für PAA von einer höheren Dichte des makromolekularen Films auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche im Gegensatz zur  $\text{SiO}_x$ -terminierten Oberfläche ausgegangen.

### 6.2.3 Einzelmolekülspektroskopie (SMFS)

Um die bisher gezeigten Daten zu verifizieren sowie ergänzende Informationen zu den auftretenden Grenzflächenprozessen zu erhalten, wurde SMFS durchgeführt und die Wechselwirkungen zwischen PAA und der  $\text{SiO}_x$ -terminierten sowie Fe-Cr Legierungsoberfläche untersucht. Kraft-Abstands Kurven wurden unter Einsatz eines mit PAA-modifizierten Cantilevers in angesäuerten Elektrolytlösung bei 28 °C generiert (Abb. 55).



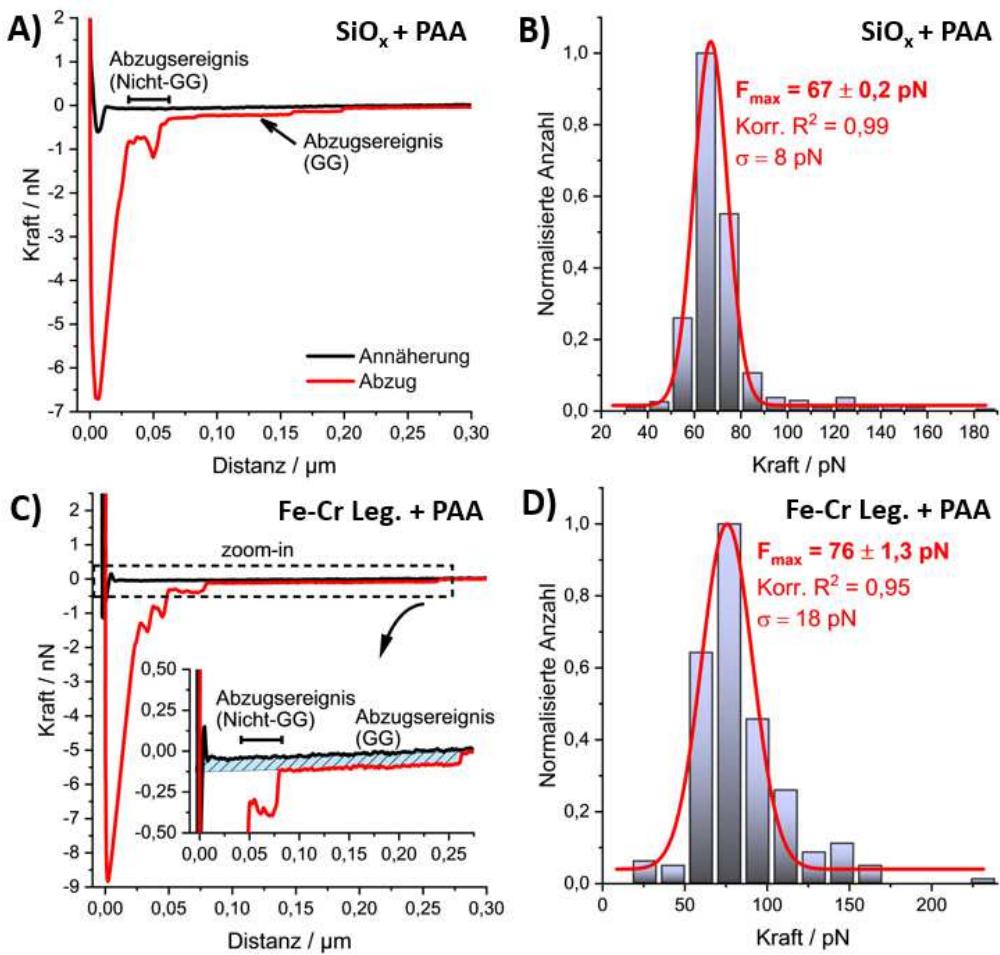
**Abb. 55.** Mittels SMFS bei 28 °C und in einem angesäuerten 2 mM  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolyten gemessene, charakteristische Kraft-Abstands Kurven für die A)  $\text{SiO}_x$ -terminierte und C) Fe-Cr Legierungsoberfläche unter Einsatz eines mit PAA-modifizierten Cantilevers, sowie B) und D) entsprechende normalisierte Statistik der Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignisse.

Basierend auf [155].

Anhand der Kraft-Abstands Kurven wird ersichtlich, dass die charakteristischen Abzugsereignisse, basierend auf Nicht-Gleichgewichts Desorptionsevents (Rupture Events), klar von denen zwischen Cantilever und Oberfläche im Bereich geringer Distanzen auftretenden unspezifischen Wechselwirkungen abgegrenzt werden können (Abb. 55 A, C). Durch Anpassung der Ereignisse an das FJC-Modell konnte die Konturlänge des Makromoleküls in einer Größenordnung von 60-110 nm bestimmt werden, was in sehr guter Übereinstimmung mit komplementären Messungen in [77] ist. Während der Abzug des Cantilevers von der Elektrolyt/Fe-Cr Legierungsgrenzfläche hauptsächlich in vereinzelt vorliegenden Nicht-Gleichgewichts Desorptionseignissen resultiert (Abb. 55 C), treten an der Elektrolyt/SiO<sub>x</sub>-terminierten Grenzfläche sowohl individuelle als auch multiple Desorptionseignisse auf (Abb. 55 A), welche einem einzelnen oder sequenziellen Bindungsbruch zwischen Carboxylgruppe und entsprechender Oxidoberfläche entsprechen. [32, 78, 215]

Durch die Bestimmung der maximalen Adhäsionskraft (s. Kapitel 4.2.1) kann für beide oxidischen Oberflächen ein Histogramm generiert werden, in welchem die normalisierte Anzahl der auftretenden Ereignisse gegen die Desorptionskraft aufgetragen wird (Abb. 55 B, D). Hierzu wurden nur Kräfte berücksichtigt, welche von der Basislinie deutlich unterscheidbar waren und eine Kraft von größer als 20 pN aufwiesen. Der Verlauf beider Histogramme konnte mit einer Anpassung nach Gauss beschrieben werden, sodass für die SiO<sub>x</sub>-terminierte Oberfläche eine mittlere Desorptionskraft von  $178 \pm 3,2$  pN (Abb. 55 B) und für die Fe-Cr Legierungsoberfläche eine Kraft von  $145 \pm 11,6$  pN (Abb. 55 D) bestimmt werden konnte. Diese Kraft wird jeweils benötigt, um die Bindungen zwischen Carboxylgruppe und Oberfläche oder verschiedenen Makromolekülen zu brechen. [215] Obwohl die auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche ermittelte Desorptionskraft geringer ist als die komplementäre Kraft auf der SiO<sub>x</sub>-terminierten Oberfläche und auch die prozentuale Verteilung der Nicht-Gleichgewichts Desorptionseignisse enthaltenen Kurven in ähnlicher Größenordnung von 27% und 29% liegen (Tab. 10), ist die Kraftverteilung auf der Legierungsoberfläche breiter. Dies deutet auf eine erhöhte Diversität der gebildeten (und gebrochenen) Bindungen zwischen PAA und der Oberfläche hin.

Um die intermolekularen PAA-Wechselwirkungen zu untersuchen, wurden Kraft-Abstands Kurven für die genannten Oberflächen nach der Deposition eines dünnen chemisorbierten PAA-Films unter ansonsten wie zuvor beschriebenen Bedingungen aufgenommen (Abb. 56 A, C).



**Abb. 56.** Mittels SMFS bei  $28^\circ\text{C}$  und in einem angesäuerten  $2 \text{ mM NaClO}_4$ -Elektrolyten gemessene, charakteristische Kraft-Abstands Kurven für die A) mit PAA-belegte  $\text{SiO}_x$  und C) PAA-belegte Fe-Cr Legierungsoberfläche unter Einsatz eines mit PAA-modifizierten Cantilevers, sowie B) und D) entsprechende normalisierte Statistik der Gleichgewichts Desorptionsereignisse. Basierend auf [155].

In den Kurven traten neben Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignissen, welche in diesem Fall durch die unspezifischen Wechselwirkungen beeinflusst werden, primär Gleichgewichts Desorptionsereignisse in Form von Plateau-Events auf (Abb. 56 A, C). Bei diesen korrespondiert die Länge des Events direkt mit der Länge des adsorbierten Makromoleküls, sodass die entsprechende Höhe Aufschluss über die Desorptionskraft gibt (s. Kapitel 4.2.1). In Analogie zu den nicht belegten Oberflächen wurden erneut Histogramme erzeugt und die Daten durch eine Anpassung nach Gauß beschrieben (Abb. 56 B, D). Für die mit PAA-belegte  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche ergab sich somit eine geringere mittlere Desorptionskraft von  $67 \pm 0,2 \text{ pN}$  im Gegensatz zu  $76 \pm 1,3 \text{ pN}$  auf der mit PAA-belegten Fe-Cr Legierungsoberfläche. Im Vergleich zu den reinen Oberflächen nimmt der prozentuale Anteil der Gleichgewichts Desorptionsereignisse durch die Präsenz des chemisorbierten PAA-Films von unter 1% auf 34% und 15% zu (Tab. 10). Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit den FTIR-ATR Daten und bestätigt, dass die PAA/Oxid Wechselwirkungen stärker sind als solche mit chemisorbiertem PAA. Diese Ergebnisse stimmen zudem gut mit MD-Simulationen in [216].

überein, in denen eine geringere Wechselwirkungsenergie zwischen einem Methylmethacrylat (MMA)-Monomer und verschiedenen Oligomeren bestimmt wurde im Vergleich zu MMA gegenüber Metalloxid-Oberflächen. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass der an den Cantilever gebundene PAA-Strang sowohl mit dem chemisorbierten PAA-Film als auch mit den freien Bereichen der Oberfläche wechselwirkt, was den hohen prozentualen Anteil der Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignisse erklärt.

Um die auf einzelnen Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignissen basierende freie Energie der molekularen Bruchereignisse zu bestimmen, wurde der in Kapitel 4.2.1 beschriebene Ansatz verfolgt, welcher über die Berechnung der Änderung der freien Jarzynski Energie die möglichst akkurate Bestimmung der freien Energiedifferenz  $\Delta G_0$  bei einer festen Rückzugsrate von 1  $\mu\text{m/s}$  erlaubt. Die anhand der auftretenden Gleichgewichts Desorptionsereignisse ermittelte freie Desorptionsenergie wurde, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, durch Integration der Fläche unterhalb des Events bestimmt. Die Änderungen der freien Desorptionsenergie werden in  $kT$  angegeben, was 4,2E-21 J entspricht (Tab. 10).

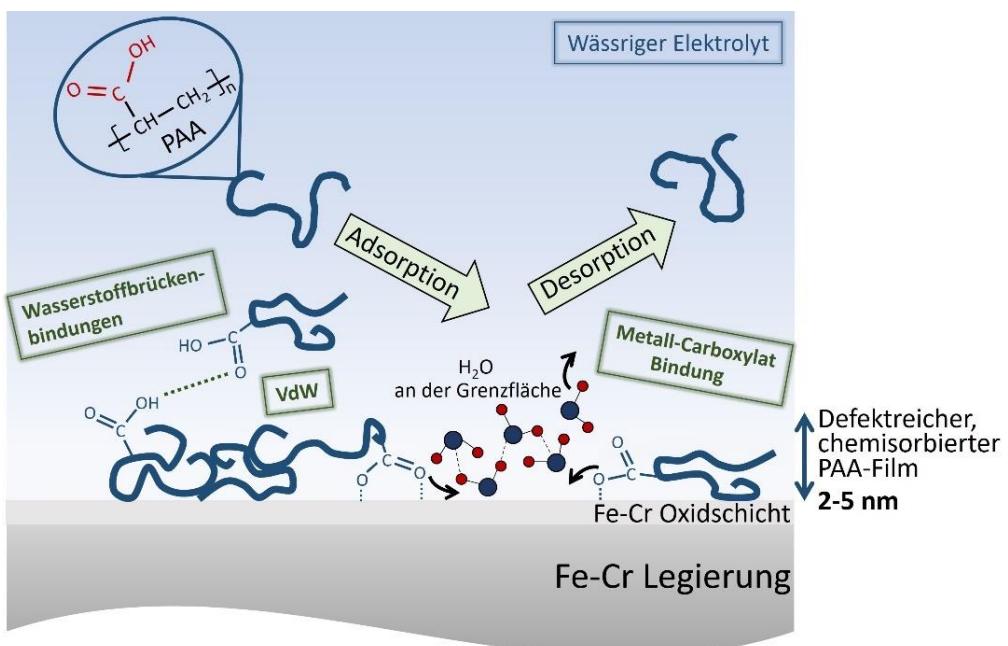
**Tab. 10.** Prozentuale Verteilung der in den Kraft-Abstands Kurven auftretenden Ereignisse sowie die Änderung der freien Desorptionsenergie  $\Delta G_0$ , jeweils berechnet aus den auftretenden Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignissen auf der  $\text{SiO}_x$ -terminierten und Fe-Cr Legierungsoberfläche sowie aus Gleichgewichts Desorptionsereignissen auf den korrespondierenden, mit PAA-belegten Oberflächen. Basierend auf [155].

SMFS Substrat	$\Delta G_0$	Prozentuale Verteilung basierend auf auswertbaren Kurven	
$\text{SiO}_x$ -terminiert	Aus Nicht-GG Abzugsereignissen	Nicht-GG Abzugsereignisse	GG Abzugsereignisse
	$13,0 \pm 9,5 \text{ kT}$	29,1%	0,8%
Fe-Cr Leg.	$17,8 \pm 14,6 \text{ kT}$	26,8%	0,3%
	Aus GG Abzugsereignissen		
$\text{SiO}_x$ + voradsorbiert PAA- Film	$16,5 \pm 3,8 \text{ kT/nm}$	22,2%	34,0%
Fe-Cr Leg. + voradsorbiert PAA- Film	$20,3 \pm 6,5 \text{ kT/nm}$	15,9%	14,7%

In [77] wird zwischen PAA und einer oxidierten TiAlN Oberfläche eine vergleichbare Desorptionsenergie von  $17,4 \text{ kT}$  anhand von Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignissen mittels SMFS bei einem pH-Wert von 7 bestimmt. Eine Analyse der PAA-Adsorptionsisotherme an reinem Eisen resultierte in [207] hingegen in einer niedrigeren Adsorptionsenergie, was die Bedeutung von für koordinative Bindungen zur Verfügung stehenden Oberflächenzentren hervorhebt. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die freie Desorptionsenergie auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche sowohl auf dem mit PAA-belegten, als auch auf dem polymerfreien Substrat größer sind als die korrespondierenden Werte auf der vergleichbaren  $\text{SiO}_x$ -terminierten Oberfläche. Dies impliziert eine stärkere Anbindung.

#### 6.2.4 Modellbildung

Basierend auf den Ergebnissen wird ein Modell zur Adsorption von PAA an der oxidbelegten Fe-Cr Legierungsoberfläche entworfen (Abb. 57). Darin wurden elektrostatische Wechselwirkungen aufgrund der geringen Relevanz für die Adsorption unter den gewählten Bedingungen nicht berücksichtigt.



**Abb. 57.** Auf experimentellen Daten basierende, schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses von PAA auf einer oxidbelegten Fe-Cr Legierungsoberfläche im Wässrigen bei erniedrigtem pH-Wert.

Basierend auf [155].

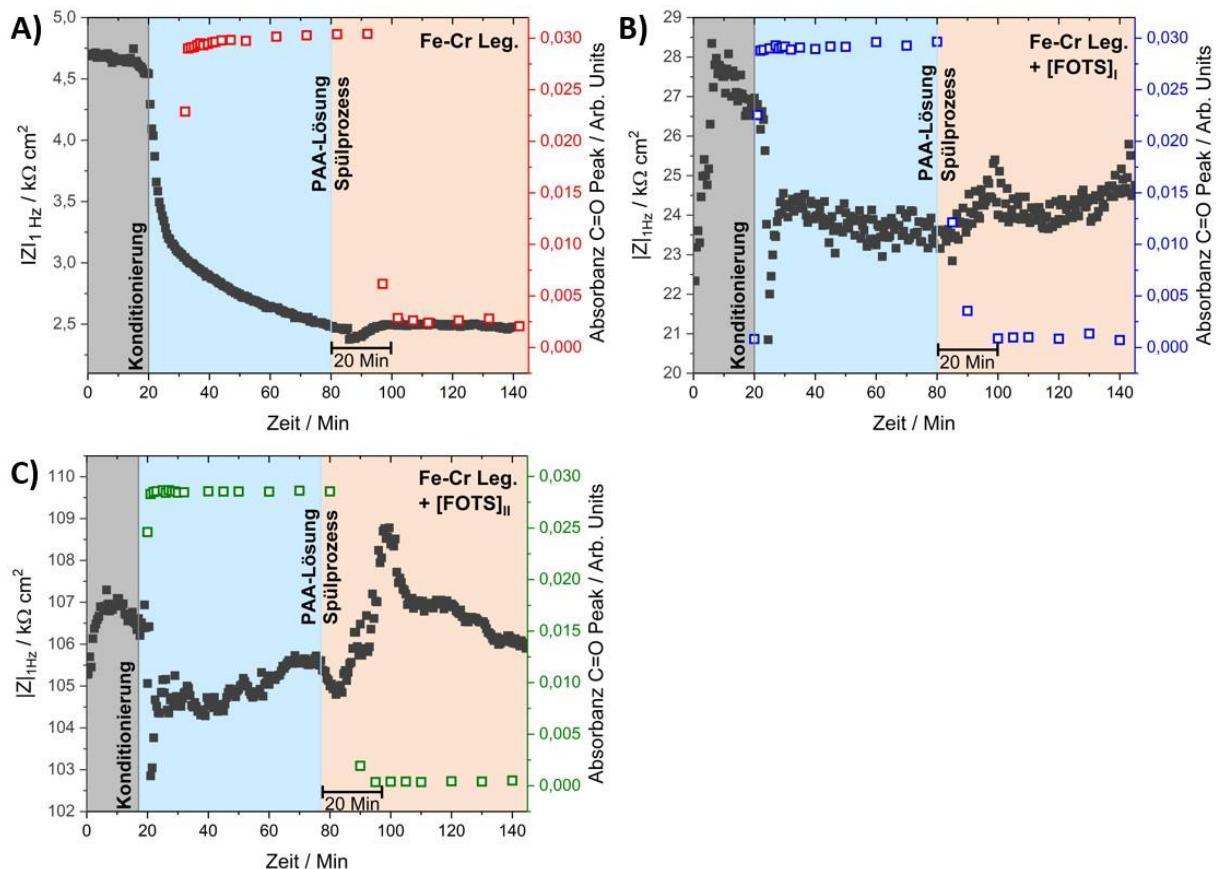
Anhand von kombinatorisch eingesetzter in-situ FTIR-ATR Spektroskopie, Ellipsometrie sowie AFM wird ersichtlich, dass PAA nach Kontakt mit der Fe-Cr Legierungsoberfläche konzentrationsunabhängig einen defektreichen, chemisorbierten Polymerfilm im Schichtdickenbereich von etwa 2-5 nm ausbildet. Basierend auf SMFS sowie der Bestimmung der freien Desorptionsenergien wird die Adsorption des Polymers an der Grenzfläche primär mit Lewis Säure-Base Wechselwirkungen begründet. Auch wenn der exakte

Komplexierungsmodus nicht aufgeklärt wurde, ist aufgrund des klar ersichtlichen C=O-Charakters in den FTIR-ATR Spektren nach dem Adsorptions- und Desorptionsprozess eine monodentate Metall-Carboxylat Bindung anzunehmen. Dabei findet die koordinative Bindung vornehmlich an die  $\text{Fe}^{+III}$ - und  $\text{Cr}^{+III}$ -Atome der Oberfläche statt. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Adsorptionsprozessen an der Polymer/Metall oder Polymer/Mineraloxid Grenzfläche. [212, 217] Weiterhin sind Wasserstoffbrückenbindungen von primärer Relevanz für die an der Polymer/Fe-Cr Legierungs- sowie Polymer/Polymer Grenzfläche auftretenden Adsorptionsvorgänge, was anhand von spektraler Analyse der FTIR-ATR Daten sowie SMFS Ergebnissen hervorgeht. Das Auftreten von Gleichgewichts Desorptionsereignissen deutet zudem auf die Beteiligung von Van der Waals Wechselwirkungen bei der Bindung an die PAA-belegte Oberfläche hin. Basierend auf den Analysen wird angenommen, dass zusätzliche Makromoleküle präferiert in den freien Bereichen der Metalloxid Oberfläche adsorbieren, während Physisorption in denen mit PAA-belegten Bereichen auftritt. Im Vergleich dazu führt die Adsorption an der Elektrolyt/ $\text{SiO}_x$ -terminierten Grenzfläche zu einer insgesamt größeren freien Oxidoberfläche sowie einer gestreckteren Konformation des adsorbierten PAAs. Dabei ragen die Stränge vorwiegend in die freie Volumenphase der Elektrolytlösung hinein.

Das vorgeschlagene Modell zur makromolekularen Adsorption ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen in [214]. In der Arbeit wurde ein zweischichtiges Adsorptionsmodell von Polystyrol auf einer Siliziumoberfläche entwickelt, bei dem das Polymer variierende Polymerkettenkonformationen annimmt.

### 6.2.5 Einfluss des perfluorierten Organosilans auf die Adsorption von PAA

Um den Einfluss der Oberflächenchemie auf die polymere Adsorption an der fest/flüssig Grenzfläche zu analysieren, wurde das in Kapitel 6.1.1 umfangreiche charakterisierte perfluorierte Organosilan FOTS mittels CVD-Prozesses (s. Kapitel 5.3.1) singulär sowie doppelt auf die Fe-Cr Legierungsoberfläche appliziert und die anti-adhäsiven Eigenschaften unter Einsatz der in Abb. 27 gezeigten Flusszelle kombinatorisch mittels in-situ FTIR-ATR Spektroskopie und EIS untersucht. Die experimentellen Bedingungen wurden analog zu den Messungen in Kapitel 6.2.1 gewählt. Für eine optimale Darstellung und Vergleich der Ergebnisse wird die Absorbanz des bei  $\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$  auftretenden Carbonyl-Peaks bestimmt sowie mit der bei einer Frequenz von 1 Hz gemessenen Impedanz  $|Z|$  gegen die Zeit aufgetragen. Vor der Einströmung der PAA-Lösung mit einer Konzentration von 0,15 mmol/L und anschließender 60-min. Spülphase mit 2 mmol/L  $\text{NaClO}_4$ -Lösung findet eine Konditionierung der Oberfläche mit einer komplementären Elektrolytlösung statt (Abb. 58).



**Abb. 58.** Doppelte Auftragung der elektrochemischen Impedanz (gezeigt bei einer Frequenz von 1 Hz) und Absorbanz im Bereich des Carbonyl-Peaks ( $1713\text{ cm}^{-1}$ ) für eine  $0,15\text{ mM}$  PAA-Lösung auf einer A) Fe-Cr Legierungsoberfläche, B) einer singulär mit FOTS-modifizierten Legierungsoberfläche sowie C) Letztere nach zweifacher FOTS-Modifizierung in Abhängigkeit der Zeit, gemessen mittels simultan eingesetzter in-situ FTIR-ATR Spektroskopie und EIS.

Während die Absorbanz analog zu denen in Abb. 52 gezeigten Werten nach Einströmung der PAA-Lösung auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche ansteigt, fällt die Impedanz kontinuierlich ab und erreicht 60 Min nach Eindosierung der Polymerlösung einen Wert von etwa  $2,4\text{ k}\Omega\text{cm}^2$  (Abb. 58 A). Nach dem Austauschen der PAA-Lösung gegen die Elektrolytlösung sinkt die Absorbanz auf einen niedrigen Wert ab. Gleichzeitig steigt die Impedanz bei 1 Hz minimal an und erreicht nach etwa 20 Min einen konstanten Wert im Bereich  $2,2\text{--}2,4\text{ k}\Omega\text{cm}^2$ . Die komplementär eingesetzte EIS bestätigt demnach die mittels FTIR-ATR beobachtete Ausbildung einer chemisorbierten Schicht sowie die Adsorptions- und Desorptionskinetik auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche.

Auf der mit  $[\text{FOTS}]_1$ -modifizierten Legierungsoberfläche sinkt die Impedanz nach der Konditionierungsphase ebenfalls ab, liegt nach 60-min. Adsorption mit etwa  $23\text{ k}\Omega\text{cm}^2$  aufgrund der Barriereeigenschaften des niederenergetischen Nanofilms jedoch weiterhin deutlich oberhalb der unbehandelten Fe-Cr Legierungsoberfläche. Nach dem Spülprozess steigt die Impedanz nur leicht an und erreicht nicht den Ausgangswert von etwa  $27\text{ k}\Omega\text{cm}^2$  (Abb. 58 B). Ebenso ist die Absorbanz auf einen niedrigen Wert abgefallen. Dieser

liegt unterhalb der auf der Fe-Cr Legierung detektierten Absorbanz, ist jedoch erneut ungleich Null. Beide Analysemethoden zeigen demnach, dass PAA auch auf der modifizierten Oberfläche chemisorbiert. Dies ist mit Fehlstellen und einer nicht vollständigen Oberflächenbelegung nach singulärer FOTS-Deposition erklärbar (vgl. Abb. 34 C, D).

Auch auf der  $[FOTS]_{II}$ -modifizierten Fe-Cr Legierungsoberfläche steigt die Absorbanz des Carbonylpeaks nach Einleitung der PAA-Lösung analog zu der nicht und singulär modifizierten Oberfläche an, was den in Kapitel 6.2.1 diskutierten konzentrationsabhängigen Einfluss der darüber strömenden Polymerlösung auf das Spektrum bestätigt. Gleichzeitig sinkt die Impedanz bei 1 Hz gegenüber der Konditionierungsphase leicht ab und erreicht nach 60 Min einen Wert von etwa  $105 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  (Abb. 58 C). Nach Einleitung des Spülprozesses sinkt die Absorbanz innerhalb von 20 Min auf einen Wert ab, der nahe Null und erneut niedriger ist als auf der  $[FOTS]_I$ -modifizierten Oberfläche. Gleichzeitig ist ein Anstieg der Impedanz auf einen Wert nahe des Ausgangswerts detektierbar.

Dies zeigt, dass die PAA-Adsorption mittels chemischer Variation der fest/flüssig Grenzfläche hinsichtlich anti-adhäsiven Eigenschaften beeinflussbar ist. Auf allen Oberflächen stellten sich nach 20 Min konstante Werte ein, sodass die mittels FTIR-ATR beschriebene Desorptionskinetik durch Einsatz der oberflächensensitiven EIS bestätigt werden konnte. Die geringste Adsorption von PAA und damit die vielversprechendsten Ergebnisse zeigte die  $[FOTS]_{II}$ -modifizierte Oberfläche. Es wird daher angenommen, dass die in einer Verringerung der Fehlstellen resultierende doppelte Modifizierung zu einer Optimierung der anti-adhäsiven Eigenschaften führt.

## 6.2.6 Schlussfolgerungen

In-situ FTIR-ATR Spektroskopie wurde in Kombination mit ex-situ Ellipsometrie, mikroskopischen Aufnahmen in Flüssigkeit und dem Einsatz von Einzelmolekülspektroskopie eingesetzt, sodass ein umfangreiches Verständnis der an einer  $\text{SiO}_x$ -terminierten und edelstahlähnlichen Fe-Cr Legierungsoberfläche auftretenden Adsorptionsvorgänge von PAA gewonnen werden konnte. Das auf den Ergebnissen basierend entworfene Adsorptionsmodell fasst zusammen, dass die Adsorption des Polymers auf einer oxidbelegten Fe-Cr Legierung vorwiegend irreversibel durch die Ausbildung von koordinativen Bindungen zwischen der Carboxylgruppe des Polymers und der Oberfläche stattfindet, wobei während des Adsorptionsprozesses angelagertes Wasser von der Oberfläche verdrängt wird. Dabei ist eine monodentate Metall-Carboxylatkoordinierung wahrscheinlich. Der sich bildende chemisorbierte PAA-Film ist defektreich und weist auf der Fe-Cr Legierung eine Schichtdicke im Bereich von 2-5 nm auf. Reaktive Oberflächenzentren sind während des Prozesses von zentraler Bedeutung. Während der Anlagerung weiterer PAA-Moleküle werden vermehrt kleinere Adhäsionskräfte basierend auf van der Waals Wechselwirkungen und

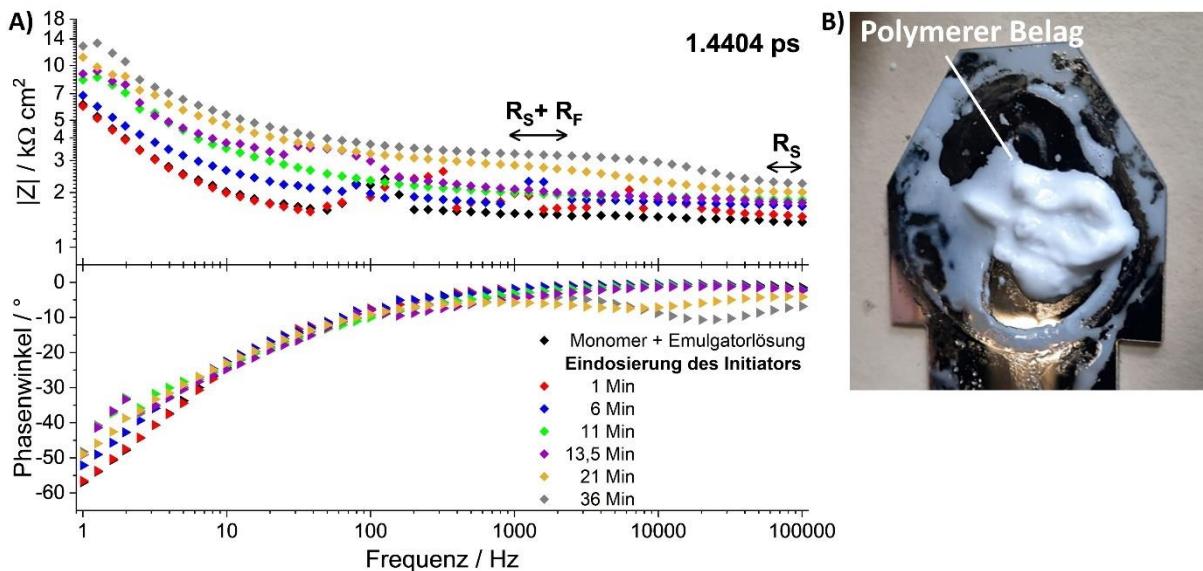
Wasserstoffbrückenbindungen gemessen, welche zur Ausbildung einer konzentrationsabhängigen, physisorbierten PAA-Schicht führt. Neben der beschriebenen Physisorption kommt es weiterhin zur Ausbildung irreversibler Bindungen, was erneut mit dem nicht vollständig belegten PAA-Film auf der Oberfläche erklärbar ist.

Weiterhin zeigte die simultan eingesetzte in-situ FTIR-ATR Spektroskopie und elektrochemische Impedanzspektroskopie, dass die angewandte komplementäre Analytik zielführend ist und sich für die in-situ Analyse der Polymeradsorption an chemisch verschiedenen fest/flüssig Grenzflächen eignet. Die zweifache CVD-FOTS Modifizierung resultierte in einer vollständigen Oberflächenbelegung und einer hohen Dichte an Fluor an der Grenzfläche, sodass die anti-adhäsiven Eigenschaften der unbehandelten Fe-Cr Legierung signifikant und gegenüber der singulären FOTS-Applikation geringfügig optimiert wurden. Die PAA-Adsorption konnte somit durch schichtweise Applikation des niederenergetischen Films sukzessive verringert und diese Tendenz mittels kombinatorisch eingesetzter Methoden verfolgt werden.

### **6.3 Emulsionspolymerisation von Vinylacetat**

#### **6.3.1 Elektrochemische Analyse der initialen Belagsbildung auf beschichteten Oberflächen**

Mit dem Ziel zur Detektion und zeitlichen Verfolgung der polymeren Belagsbildung in Initialphasen wurde die in Abb. 28 gezeigte EIS-Flusszelle während der wässrigen Emulsionspolymerisation von VAc bei 20°C eingesetzt. Ein 1.4404 ps Substrat diente als AE, auf welcher simultan die Belagsbildung stattfand. Die EIS-Kurven wurden ab der Eindosierung der Monomer- und Emulgatorlösung bis zu einer Zeit von 40 Min zeitabhängig aufgenommenen und die AE nach Beendigung der Polymerisation visuell analysiert (Abb. 59). Die Ergebnisse sind zum Teil in [148] publiziert.



**Abb. 59.** A) Zeitabhängig aufgenommene Impedanz ( $|Z|$ ) und Phasenwinkel in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz auf poliertem Edelstahl während der wässrigen Emulsionspolymerisation von VAc bei 20 °C sowie B) entsprechende Oberfläche nach Beendigung der Messung und Ausbau aus der Zelle. Basierend auf [148].

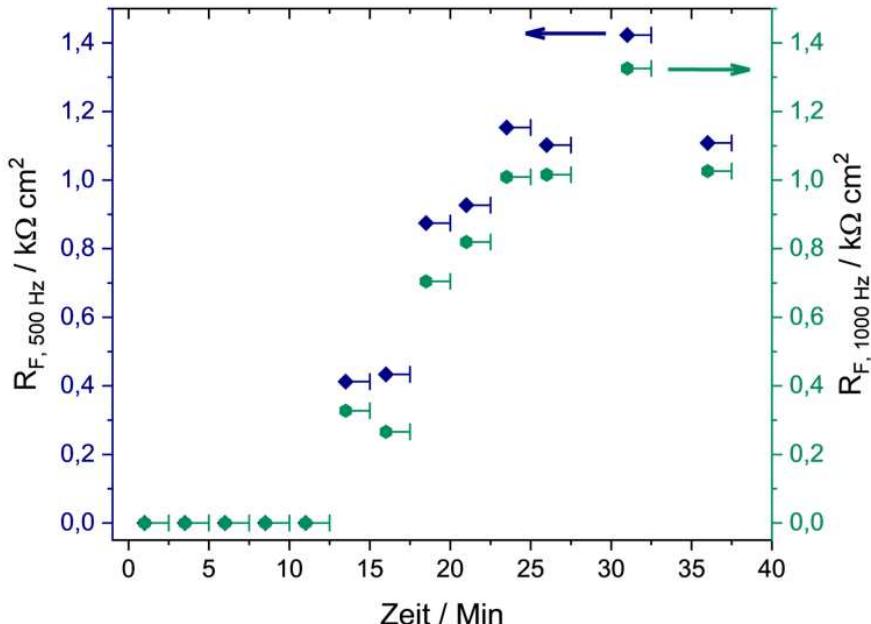
Während der hochfrequente Bereich des Spektrums mit dem Elektrolytwiderstand korrespondiert, können anhand des mittel- und niederfrequenten Bereichs Informationen zur Doppelschicht und dem Ladungstransfer an der Elektrolyt/Metall Grenzfläche des Systems erhalten werden. [218, 219]

Anhand der aufgenommenen Kurven ist zu erkennen, dass der Verlauf der Messpunkte von Beginn der Messung an (Abb. 59 A, rote Messpunkte) bis zu einer Zeit von 11 Min (Abb. 59 A, grüne Messpunkte) einen ähnlichen Verlauf aufweisen, sich jedoch mit zunehmender Zeit zu höheren Impedanzen verschieben. Da sich Ohm'sche Widerstände additiv verhalten, kann diese Verschiebung hauptsächlich mit einer sukzessiven Erhöhung des Elektrolytwiderstands (gekennzeichnet als  $R_s$  in Abb. 59 A) korreliert werden. Diese Größe ist bei hohen Frequenzen direkt aus den Kurven zu entnehmen.

Ab einer Reaktionszeit von 13,5 Min ist in den Kurven eine zusätzliche Impedanzänderung bei einer Frequenz von etwa 1000 Hz in Form eines Plateaus zu erkennen, welche sich auch im Phasenwinkel als Phasenminimum widerspiegelt. Die Ausbildung eines solchen plateauähnlichen Bereichs könnte auf die Bildung von polymeren Belägen mit kapazitiven Eigenschaften zurückzuführen sein, da diese den Ionentransport zur Grenzfläche zunehmend erschweren würden. Eine deutliche polymere Belagsbildung ist nach dem Versuchsende auf der Edelstahloberfläche visuell zu erkennen (Abb. 59 B). Diese sind durch Wasserspülung nicht entferbar. Auch das Abziehen der Beläge ist nicht möglich.

Zur weiteren Analyse der zeitlichen Belagsbildung wurde daher der Filmwiderstand (gekennzeichnet als  $R_F$  in Abb. 59 A) eingeführt, welcher durch Subtraktion von  $R_s$  von der bei

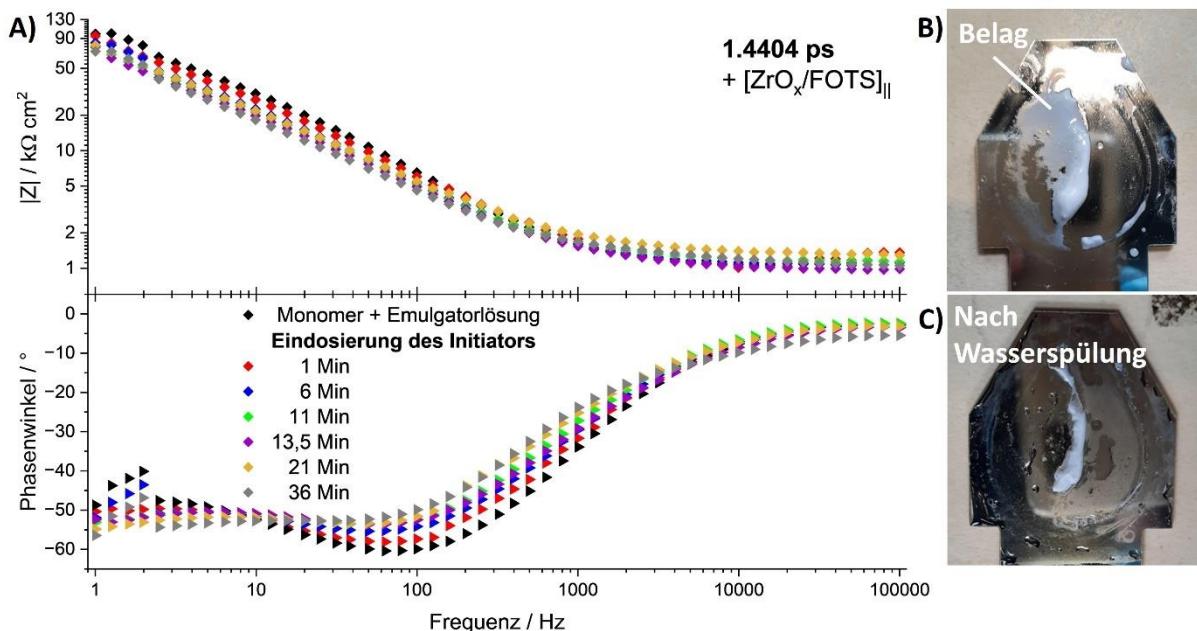
500 Hz und 1000 Hz auftretenden Impedanz erhalten und zeitabhängig aufgetragen wird (Abb. 60). Dabei wurde für die Impedanz bei weniger als 13,5 Min aufgrund des fehlenden Plateaus ein Wert von Null angenommen. Basierend auf den Daten wird in diesem Zeitraum keine Belagsbildung auf Edelstahl angenommen.



**Abb. 60.** Zeitabhängige Darstellung des PVAc Filmwiderstands  $R_F$ , ermittelt bei einer Frequenz von 500 Hz (blau) und 1000 Hz (grün) ab dem Zeitpunkt der Initiierung der Polymerisation. Basierend auf [148].

Die Darstellung zeigt, dass der Filmwiderstand unabhängig von der genauen Frequenz ab einer Zeit von 13,5 Min zunächst ansteigt und ab etwa 23,5 Min einen nahezu konstanten Wert erreicht. Basierend auf den EIS-Daten wird daher, unter Berücksichtigung eines zeitlichen Fehlers von +90 s, eine initiale PVAc-Filmbildung 13,5 Min nach Eindosierung des Initiators und dem damit einhergehenden Start der Polymerisation angenommen. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit in [63] durchgeführten Ultraschallmessungen, bei denen sich eine Belagsbildung 14 Min nach Reaktionsstart durch signifikante Abnahme der Reflexionsenergie zeigte. Ebenfalls wird in [25] ein Umsatzrückgang während der Emulsionspolymerisation von VAc nach etwa 14-17,5 Min mit einem Rückgang des freien Reaktorvolumens und der Belagsbildung korreliert. Ebenso stimmt das mittels EIS beobachtete Erreichen von konstanten  $R_F$ -Werten nach 23,5 Min mit der vollständigen Belegung der Kopplungsfläche bei der Ultraschallmesszelle nach 25 Min zeitlich optimal überein. [63]

Um den Einfluss der optimierten  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -Oberfläche auf die initiale Belagsbildung zu untersuchen, wurde die 1.4404 ps Oberfläche mittels zweifachem Sol-Gel Verfahren modifiziert, wie zuvor beschrieben in der EIS-Flusszelle eingesetzt und Aufnahmen der Oberfläche nach Beendigung der Polymerisation sowie anschließendem Spülen mit Wasser angefertigt (Abb. 61).

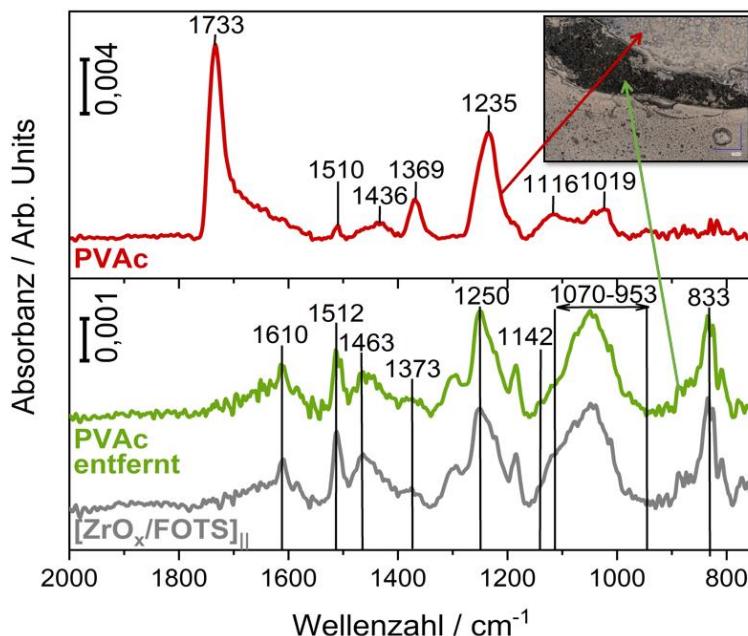


**Abb. 61.** A) Zeitabhängig aufgenommene Impedanz ( $|Z|$ ) und Phasenwinkel in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz auf zweifach mit  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -modifiziertem, poliertem Edelstahl während der wässrigen Emulsionspolymerisation von VAc bei 20 °C sowie B) entsprechende Oberfläche nach Beendigung der Messung und Ausbau aus der Zelle und C) Letztere nach Spülung mit Wasser. Basierend auf [148].

Anhand der aufgenommenen EIS-Messdaten wird ersichtlich, dass nur eine geringfügige Änderung von Impedanz und Phasenwinkel während des 38-min. Einsatzes der Oberfläche im Prozess auftritt (Abb. 61 A). Während der Elektrolytwiderstand mit nahezu konstanten Werten von  $1,4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  bis  $1,0 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  im Bereich der nicht beschichteten Edelstahloberfläche liegt, ist die Impedanz bei 1 Hz mit einem Startwert von  $94,3 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  gegenüber der nicht beschichteten Oberfläche deutlich erhöht. Dies kann den kapazitiven Eigenschaften des nanoskaligen Films zugeschrieben werden und deutet auf Barriereeigenschaften hin. Mit zunehmender Zeit sinkt die Impedanz im mittel- und niederfrequenten Bereich, was mit einer Änderung im Phasenwinkel einhergeht. Während die Änderungen im mittleren Frequenzbereich mit Elektrolyteinlagerungen und entsprechenden Kapazitätsänderungen des Nanofilms erklärt werden, könnte die Variation im niederfrequenten Bereich aus einer Überlagerung von nanoskopischer Ablösung des Films (Abnahme von  $|Z|$ ) und geringfügiger Belagsbildung (Anstieg von  $|Z|$ ) resultieren. Da die Impedanz bei 1 Hz jedoch auch nach dem Einsatz im Reaktor mit  $69,9 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  noch deutlich oberhalb des analogen Wertes auf Edelstahl ( $|Z|_{1\text{Hz}} = 6,0 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ) liegt, ist von einer gewissen Filmstabilität unter den gewählten Prozessbedingungen auszugehen. Die Belagsbildung konnte durch visuelle Analyse des Substrats bestätigt werden (Abb. 61 B). Im Vergleich zu der 1.4404 ps Oberfläche ist die Belagsbildung deutlich reduziert, was die mittels EIS-aufgenommenen Daten bestätigt. Weiterhin konnte ein Großteil des polymeren Belags durch Abspülen mit Wasser von der

Oberfläche entfernt werden (Abb. 61 C) und ein Abziehen des Belags war möglich. Dies verdeutlicht die anti-adhesive Wirkung des Films gegenüber während der Emulsionspolymerisation von VAc gebildeten Beläge.

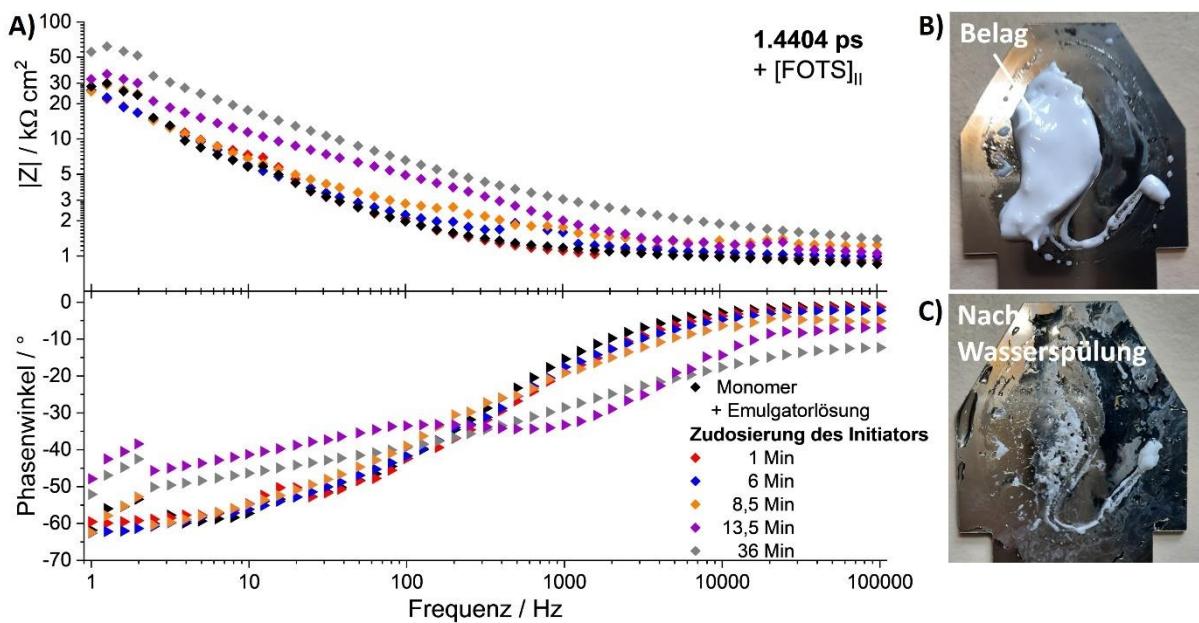
Um mögliche polymere Rückstände auf der Oberfläche im Bereich des abgezogenen Belags zu detektieren, wurden FTIR-Spektren im genannten Bereich, gemeinsam mit einem Spektrum der analogen Oberfläche im Bereich signifikanter Belagsbildung und einer  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]_{\parallel\parallel}$ -modifiziertem Substrat ohne Kontakt mit dem polymeren Medium, aufgenommen (Abb. 62).



**Abb. 62.** FTIR-Spektrum der doppelt mit  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -belegten Edelstahloberfläche (grau), sowie Spektren eines mit PVAc belegten Bereiches der Oberfläche (rot) und Letztere nach dem Abzug des polymeren Films (grün). Die spektroskopierten Bereiche sind in der Digitalmikroskopieaufnahme (Vergrößerung 20x) gekennzeichnet. Basierend auf [148].

Anhand der FTIR-Spektren ist zu erkennen, dass die auftretenden Banden nach dem Abziehen des Belags (Abb. 62, grünes Spektrum) mit denen der Hybridbeschichtung übereinstimmen (Abb. 62, graues Spektrum, vgl. auch Abb. 30). Im Gegensatz dazu weist das im Bereich des polymeren Belags aufgenommene Spektrum die für PVAc charakteristischen Valenzschwingungen der Carbonylgruppe ( $1733 \text{ cm}^{-1}$ ), asymmetrischen und symmetrischen  $\text{CH}_2$ -Biegeschwingungen ( $1436 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1369 \text{ cm}^{-1}$ ) und Strettschwingungen der Estergruppe ( $1235 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1116 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1019 \text{ cm}^{-1}$ ) auf (Abb. 62, rotes Spektrum). [220] Die Ergebnisse zeigen somit sowohl die Möglichkeit der vollständigen Ablösung des polymeren Belags von der modifizierten Oberfläche als auch die Unversehrtheit der darunterliegenden Beschichtung.

Neben der doppelt  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$  modifizierten Edelstahloberfläche wurde auch eine doppelt FOTS-CVD beschichtete Oberfläche in der EIS-Messzelle während der wässrigen Emulsionspolymerisation eingesetzt und die Impedanz sowie der Phasenwinkel zeitabhängig aufgenommen (Abb. 63 A).



**Abb. 63.** A) Zeitabhängig aufgenommene Impedanz ( $|Z|$ ) und Phasenwinkel in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz auf zweifach mit FOTS-modifiziertem, poliertem Edelstahl während der wässrigen Emulsionspolymerisation von VAc bei 20 °C sowie B) entsprechende Oberfläche nach Beendigung der Messung und Ausbau aus der Zelle und C) Letztere nach Spülung mit Wasser.

Auch bei der mit  $[\text{FOTS}]_{\parallel\parallel}$ -modifizierten Oberfläche liegt der Elektrolytwiderstand während der Messung bei etwa  $1 \text{ k}\Omega \text{cm}^2$  und ist somit im Bereich der unbeschichteten und mit doppelt  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$  beschichteten Oberfläche einzuordnen (Abb. 63 A). Bei einer Frequenz von 1 Hz liegt die Impedanz zu Beginn der Messung mit  $28,1 \text{ k}\Omega \text{cm}^2$  oberhalb des Wertes für den nicht beschichteten Edelstahl, ist jedoch deutlich geringer als für die  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]_{\parallel\parallel}$ -beschichtete Oberfläche, was vorhandene, aber verminderte Barriereeigenschaften des Films gegenüber der Hybridbeschichtung verdeutlicht. Impedanz- und Phasenverlauf sind nahezu unverändert bis zu einer Zeit von 8,5 Min. Im mittel- und niederfrequenten Bereich steigt die Impedanz anschließend deutlich an unter gleichzeitig veränderten Verlauf des Phasenwinkels. Dies ist auf die Bildung von Belägen auf der Arbeitselektrode zurückzuführen, welche kapazitive Eigenschaften aufweisen und den Ionentransport zur Grenzfläche folglich erschweren. Nach dem Ausbau des Substrats aus der Zelle konnte eine eindeutige polymere Belagsbildung visuell detektiert werden (Abb. 63 B). Diese konnten jedoch durch einen Spülvorgang mit Wasser größtenteils entfernt werden (Abb. 63 C).

Final ist daher festzuhalten, dass die Modifizierung von Edelstahl mit den vorgestellten niederenergetischen Filmen zu einer Reduktion der Belagsbildung und/oder verbesserten Reinigung der Oberflächen mit Wasser gegenüber unbehandeltem Edelstahl führt. Die  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$  Beschichtung zeigte dabei die geringste Anhaftung sowie eine zum Teil rückstandsfreie Entfernung der Beläge von PVAc. Die entwickelte und eingesetzte in-situ EIS-

Messzelle zeigt sowohl Sensitivität gegenüber dünnen Schichten als auch dicken polymeren Belägen und eignet sich aufgrund der hohen Zeitauflösung für die Detektion von Fouling in den Initialstadien.

### 6.3.2 Analyse der Belagsbildung auf Edelstahl und hochglattem Titandioxid

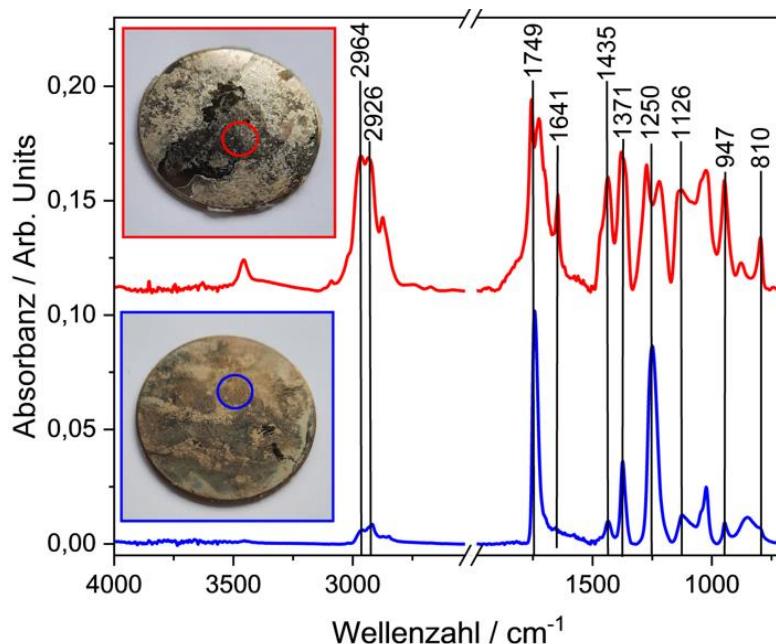
Die mittels ALD-modifizierten, topografisch glatten 1.4404 ps Substrate wurden im Vergleich zu nicht modifizierten 1.4404 ps Oberflächen während der wässrigen Emulsionspolymerisation von VAc bei 20 °C testweise in der in Abb. 28 gezeigten Flusszelle eingesetzt und die Belagsbildung nach 45-min. Betriebszeit und anschließend kurzzeitiger Spülung mit Wasser visuell analysiert (Abb. 64). Beide Oberflächen wurden jeweils in zweifacher Ausführung analog eingesetzt.



**Abb. 64.** Aufnahmen von jeweils zwei analog behandelten A), B) 1.4404 ps sowie C), D) TiO<sub>2</sub>-ALD modifizierten Substraten (Schichtdicke 20 nm), jeweils nach dem 45-min. Einsatz während der Emulsionspolymerisation von VAc bei 20 °C und anschließender Wasserspülung.

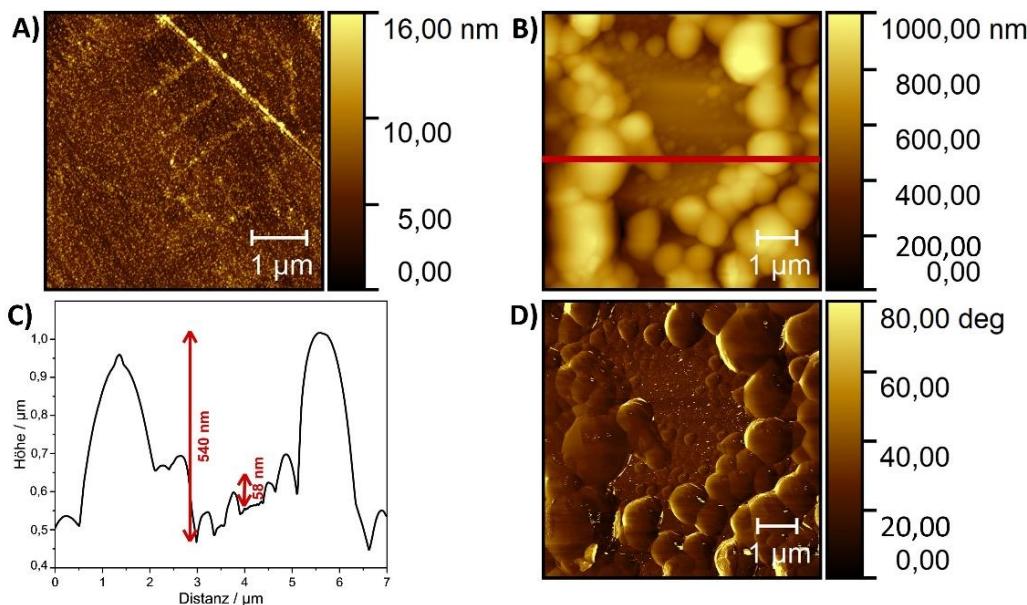
Es wird ersichtlich, dass auf der 1.4404 ps Oberfläche signifikantes Belagswachstum stattfindet, welches durch eine Wasserspülung nicht entferbar und auch mechanisch stabil angebunden ist (Abb. 64 A, B). Im Gegensatz dazu ist das polymere Fouling durch die Modifizierung mit TiO<sub>2</sub> deutlich reduziert (Abb. 64 C, D). Während eine der Oberflächen minimales Fouling in Form eines trüben Belags aufweist (Abb. 64 C), sind auf der komplementär behandelten Oberfläche (Abb. 64 D) zwar Beläge zu erkennen, diese konnten jedoch ohne Kraftaufwand abgelöst werden.

Durch die Aufnahme von FT-IRRAS Spektren wird Aufschluss über die chemische Zusammensetzung des polymeren Belags erlangt und eine Quantifizierung auf denen mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten Oberflächen ermöglicht. Die spektroskopische Analyse wurde auf dem trüb belegten Bereich der Oberfläche in Abb. 64 C sowie im Bereich des abgezogenen Films der in Abb. 64 D gezeigten Oberfläche durchgeführt (Abb. 65).



**Abb. 65.** FT-IRRAS Spektren der mit  $\text{TiO}_2$ -ALD modifizierten Oberfläche direkt nach Kontakt mit dem Medium während der Emulsionspolymerisation von VAc (blaues Spektrum) und im Bereich des abgelösten Films (rotes Spektrum). Die Messbereiche sind in den Aufnahmen markiert.

Auf beiden Oberflächen treten im hohen Wellenzahlbereich die auf  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$  Stretcheschwingungen basierenden Banden bei  $2964 \text{ cm}^{-1}$  und  $2926 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die korrespondierenden Peaks der  $\text{CH}_2$ -Biegeschwingungen sind im Bereich  $1435 \text{ cm}^{-1}$  (asymmetrisch) sowie  $1371 \text{ cm}^{-1}$  (symmetrisch) detektierbar. Weitere, bei Wellenzahlen von  $1250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1126 \text{ cm}^{-1}$  und  $947 \text{ cm}^{-1}$  auftretende Absorbanzen sind den Stretcheschwingungen der Estergruppe zuzuordnen. Die Stretcheschwingung der Carbonylgruppe resultiert in einer klar definierten Absorbanz bei  $1749 \text{ cm}^{-1}$ , während der Peak im Bereich  $810 \text{ cm}^{-1}$  auf  $\text{CH}$ -Deformationsschwingungen basiert. [220] Dies bestätigt die Präsenz von PVAc sowohl in dem getrübten Bereich des Substrates (Abb. 65, blaues Spektrum), als auch im Bereich des abgezogenen Films (Abb. 65, rotes Spektrum). Eine mikroskopische Untersuchung der Oberflächen erfolgte mittels AFM im Bereich des abgezogenen Films (vgl. Abb. 65, rote Markierung) sowie auf dem trüb belegten Bereich der Oberfläche (vgl. Abb. 65, blaue Markierung) (Abb. 66).

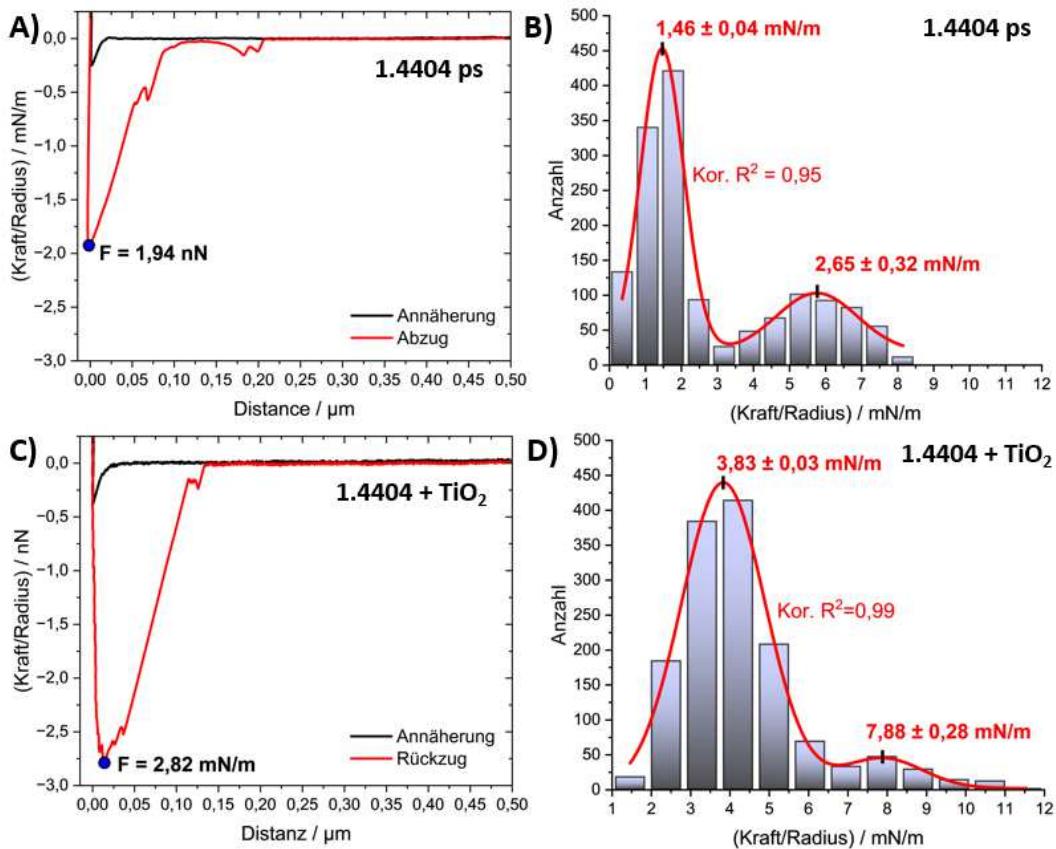


**Abb. 66.** AFM-Aufnahmen der A)  $\text{TiO}_2$ -ALD Oberfläche nach Kontakt mit dem reaktiven Medium während der Emulsionspolymerisation von VAc im Bereich der Belagsablösung in der Größe  $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ , B) der analog behandelten Oberfläche im Bereich der Trübung mit C) dem korrespondierenden Höhenprofil und D) der entsprechenden Phase, jeweils in der Größe  $(7 \times 7) \mu\text{m}^2$ .

In der AFM-Aufnahme ist im Bereich des abgezogenen Polymerfilms neben einer geringfügigen Partikelansammlung primär eine dem  $\text{TiO}_2$  Substrat vergleichbare (vgl. Abb. 49 B), glatte Oberflächentopografie erkennbar (Abb. 66 A). Dies impliziert eine größtenteils mögliche, jedoch nicht vollständig rückstandsfreie Partikelablösung. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der zuvor angewandten FT-IRRAS Analytik. Auf der analog behandelten Oberfläche mit trüber Belegung sind neben unbelegten Bereichen einzelne Partikel eindeutig zu identifizieren (Abb. 66 B, D). Durch Anfertigung eines Höhenprofils (Abb. 66 C) wird die Partikelgröße zu etwa 58-540 nm ermittelt, welche sich im erwarteten Bereich des Partikeldurchmessers von PVAc bewegt. Letzterer wird in [23] mit  $141 \pm 8 \text{ nm}$  und in [25] in Abhängigkeit vom Emulgatoranteil in Lösung im Bereich 110-260 nm für die analoge Emulsionspolymerisation angegeben. Die in dieser Arbeit bestimmte, Größenvariation wird mit einer Überlagerung von Partikeln begründet. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse wird die spontane Ausbildung einer chemisorbierten Partikelmono- bis Multilage angenommen, welche die weitere Belagsbildung mit Tendenz zur starken Adhäsion verhindert. Ebenso spielen vermutlich hydrophile Oberflächeneigenschaften und die damit verbundene Fähigkeit zur Anbindung von Wassermolekülen an der Grenzfläche eine bedeutende Rolle.

Um diese Phänomene auf molekularer Ebene aufzuklären, wurde die kolloidale Kraftspektroskopie zunächst auf 1.4404 ps sowie topografisch glatten  $\text{TiO}_2$ -ALD Oberflächen durchgeführt. Kraft-Abstands Kurven wurden unter Einsatz eines, wie in Kapitel 5.5.2

beschrieben, partikelmodifizierten und mit PVAI-belegten Cantilevers in einer schwach sauren 2 mM NaClO<sub>4</sub>-Lösung bei 28 °C generiert. Dabei ist die zwischen Partikel und Oberfläche gemessene Kraft auf den Partikelradius normiert (Abb. 67 A, C).

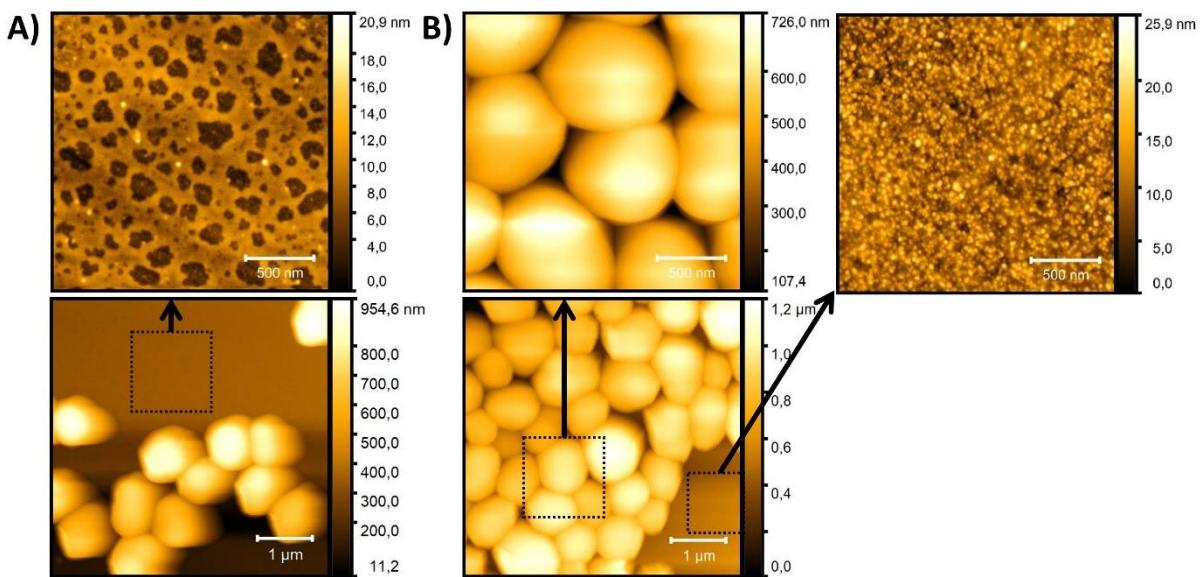


**Abb. 67.** Mittels kolloidaler Kraftspektroskopie erzeugte Kraft-Abstands Kurven für die A) 1.4404 ps und C) TiO<sub>2</sub>-ALD belegte 1.4404 ps Oberfläche mit B), D) korrespondierenden Histogrammen, jeweils generiert unter Einsatz eines mit PVAI belegten SiO<sub>2</sub>-Partikels.

In den aufgenommenen Kraft-Abstands Kurven wird im Bereich geringer Distanzen ein ausgeprägtes „snap-off“ erkennbar, an welchem die maximale Abzugskraft bestimmt wird (Abb. 67 A, C). Weitere, in den Rückzugskurven auftretende Ereignisse weisen Analogie zu denen im Rahmen der SMFS detektierten Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignissen (vgl. Abb. 55 A, C) auf und sind mit Bindungsbrüchen zu erklären, welche zwischen der Polymerkette des modifizierten Cantilevers und der Oberfläche stattfinden. Durch Bestimmung der maximalen Adhäsionskraft kann für beide chemisch verschiedenen Oberflächen ein Histogramm generiert und die Verläufe jeweils mit einer Anpassung nach Gauss beschrieben werden (Abb. 67 B, D). Aufgrund der Existenz von zwei lokalen Maxima im betrachteten Kraftbereich von 0-12 mN/m wird eine zweifache Gauss-Anpassung durchgeführt und die Kurven überlagert. Somit ergeben sich für die CFM-Messung auf Edelstahl Kräfte von  $2.65 \pm 0.32 \text{ mN/m}$  und  $1.46 \pm 0.04 \text{ mN/m}$  (Abb. 67 B) sowie auf der TiO<sub>2</sub>-ALD modifizierten Oberfläche von  $7.88 \pm 0.28 \text{ mN/m}$  und  $3.83 \pm 0.03 \text{ mN/m}$  (Abb. 67 D). Anhand der Daten wird zum einen ersichtlich, dass auf beiden Oberflächen eine Variation von Kräften auftritt, welche

über Van der Waals Wechselwirkungen hinausgehen und zum anderen, dass die Wechselwirkungen zwischen PVAI-modifiziertem Partikel und der niederenergetischen  $\text{TiO}_2$ -ALD Oberfläche mit hohem polaren Anteil größer sind im Vergleich zu dem 1.4404 ps Substrat. PVAI interagiert somit präferiert mit der hydrophilen Oberfläche und bindet stark an diese. Der zur Partikelmodifizierung eingesetzte PVAI weist einen Hydrolysegrad von 88% auf, sodass folglich neben Hydroxyleinheiten auch Acetylgruppen in der Polymerkette präsent sind, welche mit den reaktiven Zentren der Festkörperoberflächen interagieren können. Dabei wird angenommen, dass die Acetylgruppe mit denen im sauren pH-Wert Bereich primär vorliegenden Hydroxyleinheiten der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche wechselwirkt. [197, 221] Gleichzeitig scheinen die Hydroxylgruppen des Polymers mit beiden oxidischen Festkörperoberflächen zu wechselwirken, vermutlich über Wasserstoffbrückenbindungen. Marginal niedrigere maximale Desorptionskräfte wurden in [159] mittels CFM zwischen einem PVAI-modifizierten Partikel und einer Eisenoxidoberfläche gemessen, was die Relevanz von Chrom und dessen Oxid während der Adsorption erneut hervorhebt (vgl. Kapitel 6.2.4). In der gleichen Studie wurde eine Zunahme der Adhäsionskraft unter Anstieg des Verseifungsgrades beobachtet und die Ergebnisse mit einer höheren Konzentration von denen für die Oberflächenanbindung über Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung stehenden OH-Gruppen des Polymers korreliert.

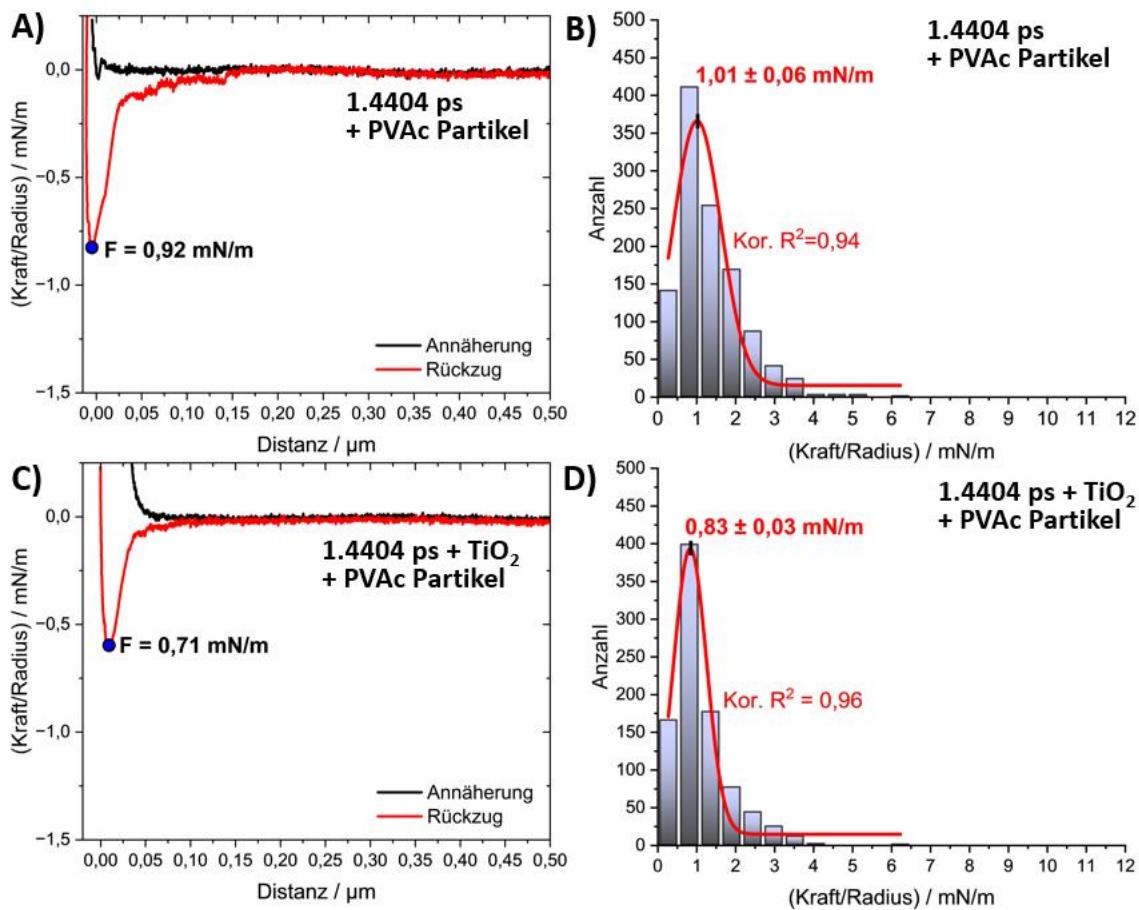
Um beide Oxidoberflächen gezielt mit Partikeln zu belegen und eine möglichst defektfreie Monolagenadsorption von PVAc zu erreichen, wurde der in [222] vorgestellte Ansatz gewählt. Dabei werden das 1.4404 Substrat sowie die  $\text{TiO}_2$ -ALD Oberfläche mittels Dip-Coater in eine verdünnte PVAc-Dispersion (1:10 in Wasser, w:w) mit einem Winkel von 30° eingetaucht und mit einer Geschwindigkeit 20 mm/Min aus dem Medium entfernt. Der Prozess wird durch eine 30-min. Temperaturbehandlung bei 40 °C im Ofen unter atmosphärischen Bedingungen abgeschlossen. Im Anschluss wurden AFM-Aufnahmen angefertigt (Abb. 68).



**Abb. 68.** AFM-Aufnahmen der mit PVAc belegten A) 1.4404 ps Oberfläche in der Größe (5x5)  $\mu\text{m}^2$  (unten) sowie einem Ausschnitt in einer Größe von (2x2)  $\mu\text{m}^2$  (oben) und B) TiO<sub>2</sub>-ALD Oberfläche in der Größe (5x5)  $\mu\text{m}^2$  (unten) sowie zwei Ausschnitten mit einer Größe von jeweils (2x2)  $\mu\text{m}^2$  (oben).

Während die 1.4404 ps Oberfläche nur partiell mit einzelnen PVAc Partikeln belegt ist (Abb. 68 A, unten), sind im scheinbar unbelegten Bereich löchrige Strukturen zu erkennen (Abb. 68 A, oben). Im Gegensatz dazu wird durch den Dip-Coating Prozess auf der TiO<sub>2</sub>-ALD Oberfläche eine fast vollständige Belegung des Substrats mit einer Partikelmonolage erreicht (Abb. 68 B, unten und Ausschnitt oben). Im nicht belegten Bereich weist die Oberfläche eine zu der TiO<sub>2</sub>-ALD Oberfläche (vgl. Abb. 49 B) analoge Oberflächenbeschaffenheit auf (Abb. 68 B, oben), was das Vorliegen eines prozentual marginal kleinen, polymerfreien Bereichs impliziert. Dies bestätigt die CFM-Messungen im Hinblick auf eine höhere Affinität gegenüber der TiO<sub>2</sub>-ALD belegten Oberfläche im Vergleich zum 1.4404 ps Substrat.

Um die Partikel-Partikel Wechselwirkungen im Vergleich zu den bereits vorgestellten Partikel-Oberfläche Wechselwirkungen zu analysieren, werden die in Abb. 68 gezeigten Oberflächen unter ansonsten analogen Versuchsbedingungen mittels CFM analysiert, Kraft-Abstands Kurven aufgenommen (Abb. 69 A, C) und Histogramme erstellt, deren Verläufe durch eine Anpassung nach Gauss beschrieben werden (Abb. 69 B, D).

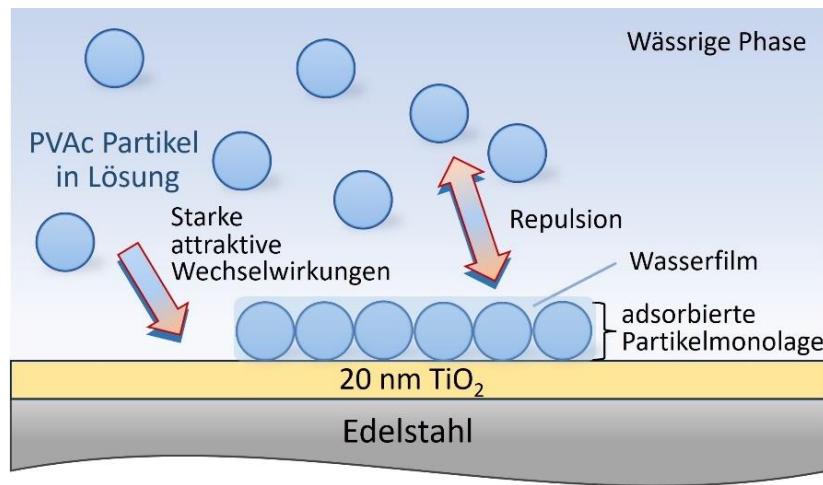


**Abb. 69.** Mittels kolloidaler Kraftspektroskopie erzeugte Kraft-Abstands Kurven für die mit PVAc-belegten A) 1.4404 ps und C) TiO<sub>2</sub>-ALD modifizierte 1.4404 ps Oberfläche mit B), D) korrespondierenden Histogrammen, jeweils generiert unter Einsatz eines mit PVAI belegten SiO<sub>2</sub>-Partikels.

Anhand der Kraft-Abstands Kurven wird ersichtlich, dass die maximalen Desorptionskräfte auf beiden eingesetzten Oberflächen durch die Monolagenbelegung mit PVAc im Vergleich zu den Oxidoberflächen reduziert sind (Abb. 69 A, C). Die Kraft ist für die mit PVAc belegte 1.4404 ps Oberfläche mit  $1,01 \pm 0,06 \text{ mN/m}$  (Abb. 69 B) zudem geringfügig erhöht gegenüber dem für die polymerbelegte TiO<sub>2</sub>-ALD Oberfläche ermittelten Wert von  $0,83 \pm 0,03 \text{ mN/m}$  (Abb. 69 D). Dies deutet auf verringerte Partikel-Partikel Wechselwirkungen unter Einsatz eines TiO<sub>2</sub>-ALD modifizierten Substrats hin und entspricht den Erwartungen, da auf den polymerbelegten Oberflächen mit hydrophilen Charakteristika und vergleichbarer SFE von 30-33 mN/m die Adsorption von Wassermolekülen angenommen wird, welche womöglich zur Ausbildung eines ausgeprägten Wasserfilms führt. Die Wassermoleküle müssen vor der Adsorption von der Grenzfläche verdrängt werden, was in einer generell geringeren Adhäsionskraft im Vergleich zu den oxidischen Oberflächen resultieren würde. Weiterhin weist die TiO<sub>2</sub>-ALD Oberfläche eine höhere partikuläre Belegungsdichte mit nur marginalen Fehlstellen auf, sodass quantitativ mehr Wassermoleküle adsorbiert vorliegen. Dies würde die gegenüber dem belegten 1.4404 Substrat verringerte Adhäsionskraft erklären. Als Folge dessen werden zudem repulsive

Wechselwirkungen in den beiden Annäherungskurven als Anstieg im Bereich des „snap-ons“ ersichtlich. [223]

Basierend auf den Ergebnissen werden die unter anderem während des in-situ Einsatzes beobachteten anti-adhäsiven Eigenschaften des nanoskaligen, hochglatten  $\text{TiO}_2$ -ALD Films mit ausgeprägten attraktiven Wechselwirkungen zwischen Partikel und Oberfläche an der Metalloxid/flüssig Grenzfläche erklärt, welche zur Ausbildung einer nahezu defektfreien Partikelmonolage führt und, vermutlich basierend auf der Adsorption von Wassermolekülen, repulsive Eigenschaften gegenüber weiterer Partikel aufweist (Abb. 70).

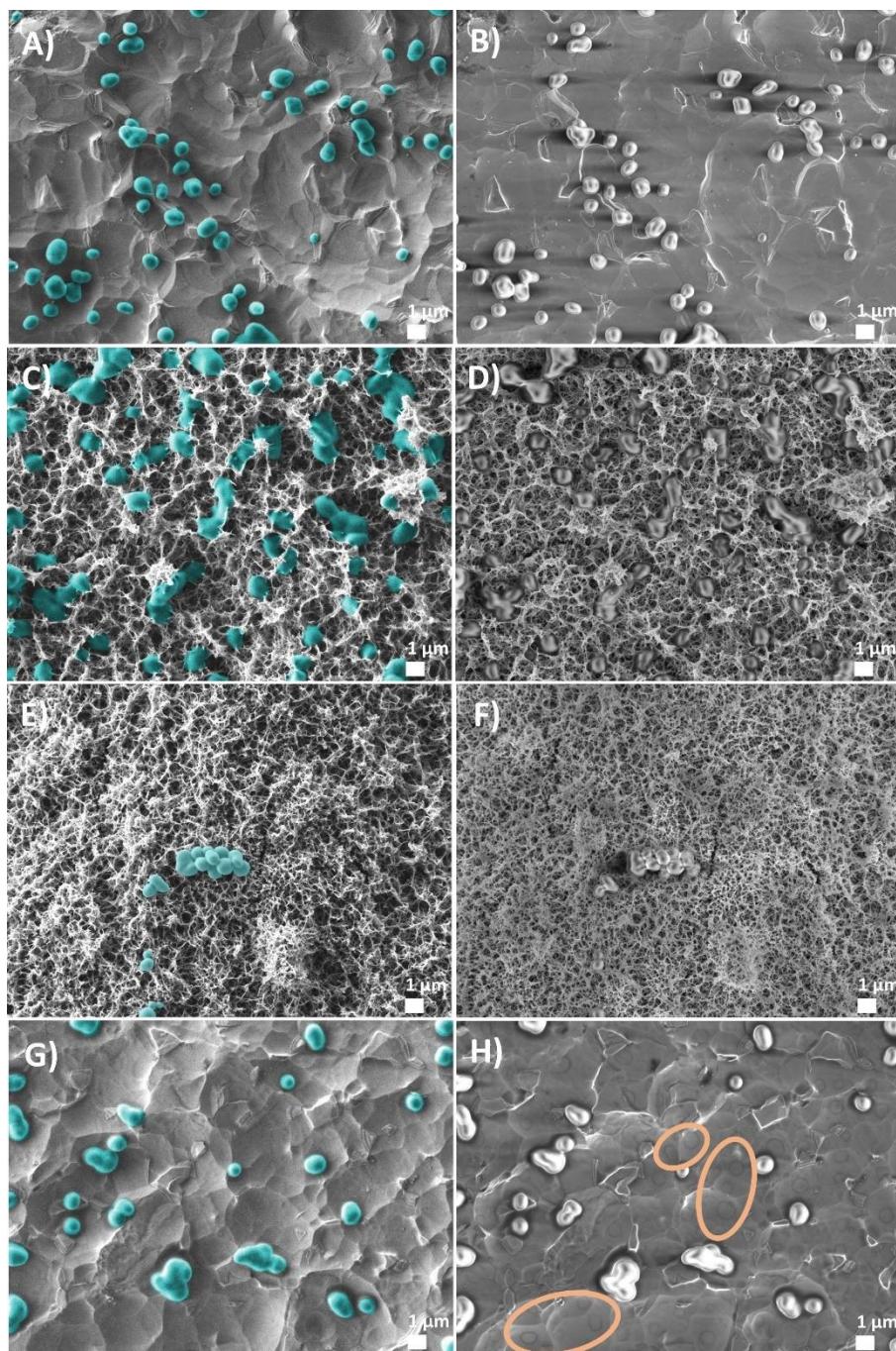


**Abb. 70.** Schematische Darstellung des Prinzips zur anti-adhäsiven Wirkung von hochglatten  $\text{TiO}_2$ -ALD Schichten gegenüber partikulärer PVAc Belagsbildung.

Die Ausbildung einer dünnen Passivierungsschicht wird ebenso während der Emulsionspolymerisation von Butylacrylat und Methylmethacrylat in [42] beobachtet. Dabei wird die Bildung eines Films im Bereich weniger Partikellagen angenommen, welche einzeln adsorbieren und weitere Belagsbildung durch partikuläre Repulsion vermeiden. Das Prinzip ist weiterhin aus dem biotechnologischen Bereich bekannt und beispielsweise in [224] beschrieben, um ausgeprägte Proteinadsorption zu vermeiden.

### 6.3.3 Wirkung superhydrophiler und superhydrophober Oberflächen

Um die Adsorptions- und Wechselwirkungscharakteristika der modifizierten Oberflächen im Hinblick auf partikuläre PVAc Belagsbildung zu untersuchen, wurden eine Ti6Al4V-Legierung, eine ns- $\text{TiO}_2$ -Oberfläche sowie Letztere nach PDMS-Modifizierung ebenso wie eine mit PDMS-modifizierte Ti6Al4V-Oberfläche als Vergleich für 1 h einer verdünnten PVAc Dispersionslösung (1:10 in Wasser, w:w; pH 4,5-5,0) bei Raumtemperatur ausgesetzt. Im Anschluss erfolgte ein 1 h Kontakt mit Wasser sowie finales Spülen mit Wasser. FE-REM Aufnahmen wurden nach dem Trocknen unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen (Abb. 71).



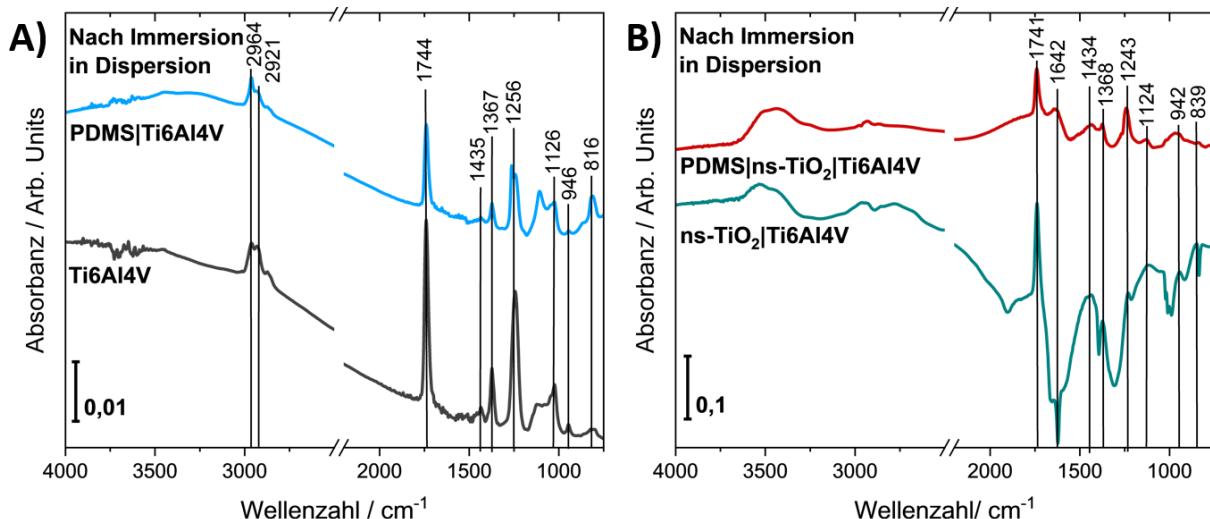
**Abb. 71.** FE-REM Aufnahmen der A) Ti6Al4V Legierung, B) ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V sowie C) PDMS|ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V und D) PDMS|Ti6Al4V Oberfläche nach 1 h Immersion in eine 1:10 verdünnte PVA Dispersion und anschließendem Wasserkontakt für 1 h, jeweils aufgenommen mit einer Vergrößerung von 5000x mit einem A), C), G) SE2-Detektor und B), D), F), H) InLens Detektor.

Die FE-REM Aufnahme der Ti6Al4V-Legierung nach Kontakt mit der Polymerdispersion und anschließendem Spülvorgang zeigt eine homogene Verteilung der Partikel auf der gesamten Oberfläche, wobei sich diese sowohl in den tiefen Bereichen als auch auf den Erhöhungen des Substrates anlagern und zum Teil akkumulieren. (Abb. 71 A, B). Ebenso liegen Partikel auf der nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Oberfläche adsorbiert vor (Abb. 71 C, D). Dabei wird im Gegensatz zur Ti6Al4V-Legierung jedoch ersichtlich, dass sich die Partikel auf der Oberfläche

ausbreiten, sich flach anordnen und den Kontakt zu der superhydrophilen Nanostrukturierung scheinbar maximieren. Infolgedessen ist die genaue Partikelstruktur nicht mehr erkennbar, was die hohe Affinität von PVAc gegenüber der hochenergetischen TiO<sub>2</sub>-Oberfläche widerspiegelt. Hydrophile Repulsion ist daher kein Mechanismus, der unter den Prozessbedingungen die Adsorption von PVAc Partikeln hemmt. Die Beobachtungen können vielmehr auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass TiO<sub>2</sub> im pH-Wert Bereich von 4,5-5,0 hauptsächlich TiOH und wenige TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Oberflächengruppen trägt [197] und Acetatgruppen präferiert an Hydroxyleinheiten adsorbieren. [221] Die beobachtete Partikelausbreitung könnte daher ein Ergebnis der spontanen Adsorption an diesen, vorwiegend präsenten hydrophilen funktionellen Gruppen sein, welche im anfänglichen Oberflächenzustand geringfügig vorhanden sind und deren Quantität durch in-situ Hydroxylierung bei Kontakt mit der Elektrolytlösung im relevanten pH-Wert Bereich fortschreitet. Im Vergleich dazu ist die polymere Adsorption auf der komplementären PDMS-modifizierten ns-TiO<sub>2</sub> Oberfläche signifikant reduziert (Abb. 71 E, F). Dies zeigt, dass ein Großteil der Partikel nicht adsorbiert oder nur schwach physisorbiert und durch den Spülvorgang entfernt werden kann. Interessanterweise ist die Partikeladsorption in den Rissen der Oberfläche nicht begünstigt. Aufgrund der beobachteten Partikelaggregation ist weiterhin anzunehmen, dass Partikel-Partikel Wechselwirkungen gegenüber Partikel-Oberfläche Wechselwirkungen favorisiert sind. Die in dieser Arbeit beobachteten geringen Oberflächenwechselwirkungen sind daher mit einer Kombination aus wasserabweisenden Oberflächeneigenschaften und der auf die hohe Symmetrie des Makromoleküls zurückzuführende Nicht-Polarisierbarkeit von PDMS erklärbar. Dennoch ist eine Partikelanlagerung an einigen, scheinbar thermodynamisch günstigen Adsorptionsstellen möglich. Dies ist, analog zu der ns-TiO<sub>2</sub> Oberfläche, mit einer in-situ Hydroxylierung der nicht mit PDMS-belegten, TiO<sub>2</sub>-präsentierenden Bereichen und der folgenden PVAc-Adsorption an den gebildeten OH-Gruppen zu erklären (vgl. DRIFT-Spektroskopie, Kapitel 6.1.3). Aufgrund der signifikant verringerten Konzentration der Spezies an der PDMS-Oberfläche, was sich auch anhand der konstant superhydrophoben Eigenschaften nach dem Eintauchen in die Elektrolytlösungen zeigt, wird im Vergleich zur ns-TiO<sub>2</sub> Oberfläche keine Partikelausbreitung und eine quantitativ verringerte Adsorption beobachtet. Die Adsorbate ermöglichen und erleichtern in Folge die Anlagerung weiterer Partikel. Dies geschieht vermutlich durch Wechselwirkungen mit den OH-Gruppen, welche aufgrund von PVAI auf dem Partikel präsent sind. Um den Einfluss der Nanostruktur auf die Partikeladsorption zu demonstrieren, wurde PDMS auf Ti6Al4V-Legierungsoberflächen abgeschieden. Ein Wasserkontaktwinkel von 117° bestätigte die Hydrophobizität und erfolgreiche Oberflächenmodifikation. Ähnlich zu den Ergebnissen auf der PDMS-modifizierten, nanostrukturierten Oberfläche (Abb. 71 E) zeigt auch das glatte Referenzsubstrat eine gegenüber der Ti6Al4V-Legierung reduzierte Partikeladsorption in

Kombination mit erhöhter Aggregationstendenz (Abb. 71 G). Dies wird als Möglichkeit interpretiert, Wechselwirkungen zwischen PDMS und den Partikeln zu reduzieren und ist in vollständiger Übereinstimmung mit denen auf der PDMS|ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V Oberfläche beobachteten Ergebnissen. Weiterhin sind auf denen mittels InLens-Detektors generierten Aufnahmen dunkle, kreisförmige Strukturen auf der Oberfläche erkennbar (Abb. 71 H, markiert). Diese sind auf dem unbeschichteten Ti6Al4V-Substrat nicht vorhanden. Die Ähnlichkeit bezüglich Größe und Verteilung auf der Oberfläche impliziert, dass ein Großteil der polymeren Partikel durch den Spülprozess entfernt wurde und den Wechselwirkungen vorwiegend schwache Physisorption zugrunde liegt.

Insgesamt zeigen die Aufnahmen, dass durch die PDMS-Modifizierung im Vergleich signifikant weniger PVAc Partikel auf der ns-TiO<sub>2</sub> Oberfläche adsorbieren, was die Notwendigkeit hinsichtlich stark wasserabweisender Oberflächeneigenschaften verdeutlicht. Die eine hohe Oberflächenenergie von 34 mN/m aufweisende PVAc Partikeldispersion ( $\gamma_S^p$ : 4 mN/m,  $\gamma_S^d$ : 30 mN/m) interagiert präferiert mit dem hochenergetischen TiO<sub>2</sub>-Substrat im Gegensatz zur niedrigerenergetischen PDMS-Beschichtung. Die Quantität der adsorbierten Polymerpartikel korreliert zudem gut mit den Absorbanzen der PVAc charakteristischen Peaks während der post-analytisch durchgeführten DRIFT Spektroskopie (Abb. 72).

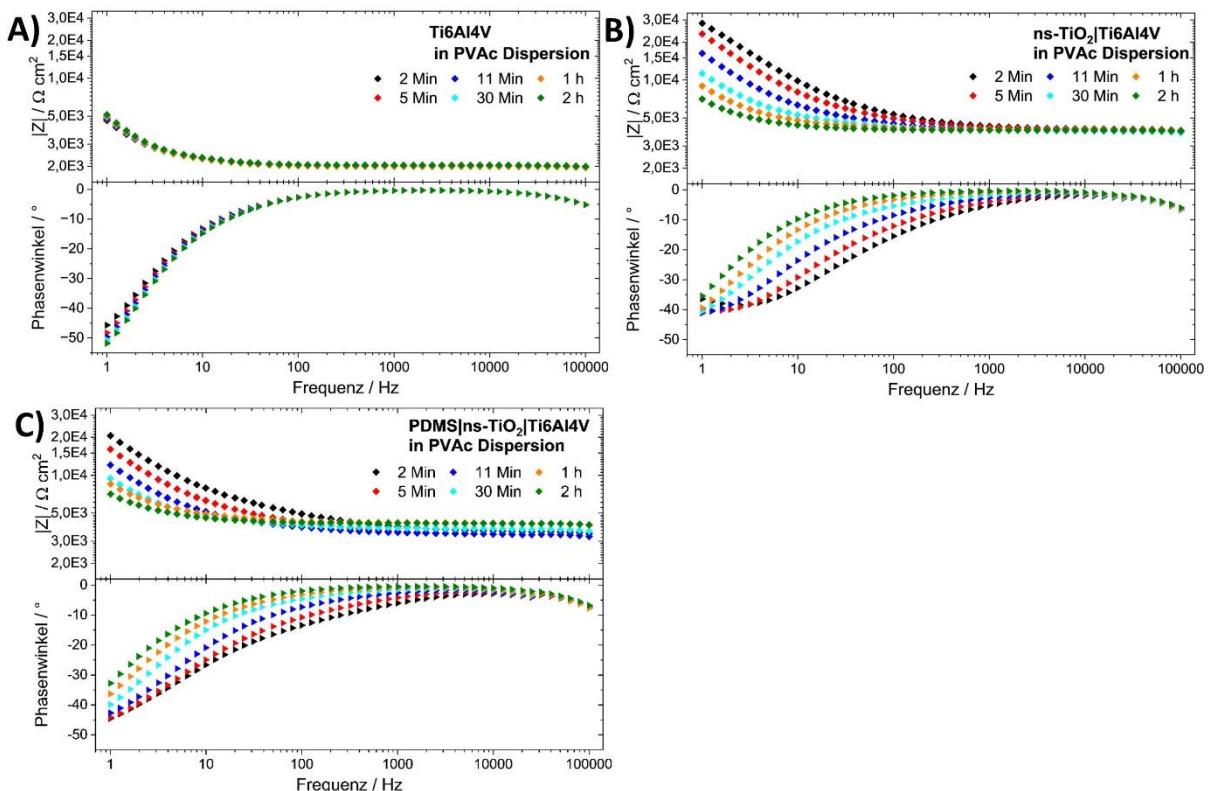


**Abb. 72.** DRIFT-Spektren der A) Ti6Al4V Legierung (grau) und PDMS|Ti6Al4V Oberfläche (blau) sowie B) ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V Oberfläche (grün) sowie Letztere nach PDMS-Modifizierung (rot) nach dem 1 h Eintauchen in eine 1:10 verdünnte PVAc Dispersion und anschließendem Wasserkontakt. Alle Spektren wurden gegen ein topografisch geeignetes Substrat vor der Immersion referenziert.

Auf der Ti6Al4V-Legierung treten PVAc-charakteristische Banden auf, welche den CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub> Strettschwingungen (2964 cm<sup>-1</sup>, 2921 cm<sup>-1</sup>), den asymmetrischen und symmetrischen Biegeschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppe (1435 cm<sup>-1</sup>, 1367 cm<sup>-1</sup>), den Strettschwingungen der Estergruppe (1256 cm<sup>-1</sup>, 1126 cm<sup>-1</sup>, 946 cm<sup>-1</sup>) sowie der Strettschwingung der Carbonylgruppe (1744 cm<sup>-1</sup>) zuzuordnen sind (Abb. 72 A, schwarzes Spektrum). Ein weiterer

Peak im Bereich niedriger Wellenzahlen korrespondiert mit CH-Deformationsschwingungen [220], was die Präsenz von PVAc auf der Oberfläche eindeutig bestätigt. Die zugeordneten Peaks sind auf allen analysierten Substraten detektierbar, jedoch auf denen mit PDMS-modifizierten Oberflächen jeweils mit verringriger Intensität im Vergleich zu den topografischen Referenzspektren (Abb. 72 A, blaues Spektrum und Abb. 72 B, rotes Spektrum). Dies bestätigt die FE-REM Analyse hinsichtlich quantitativer Partikeladsorption.

Um die Partikeladsorption auf den relevanten Oberflächen über einen längeren Zeitraum von 2 h zu verfolgen, wurde EIS unter Einsatz der verdünnten Polymerdispersion als Elektrolyt (1:10 in 2 mM NaClO<sub>4</sub>, w:w) angewandt (Abb. 73).

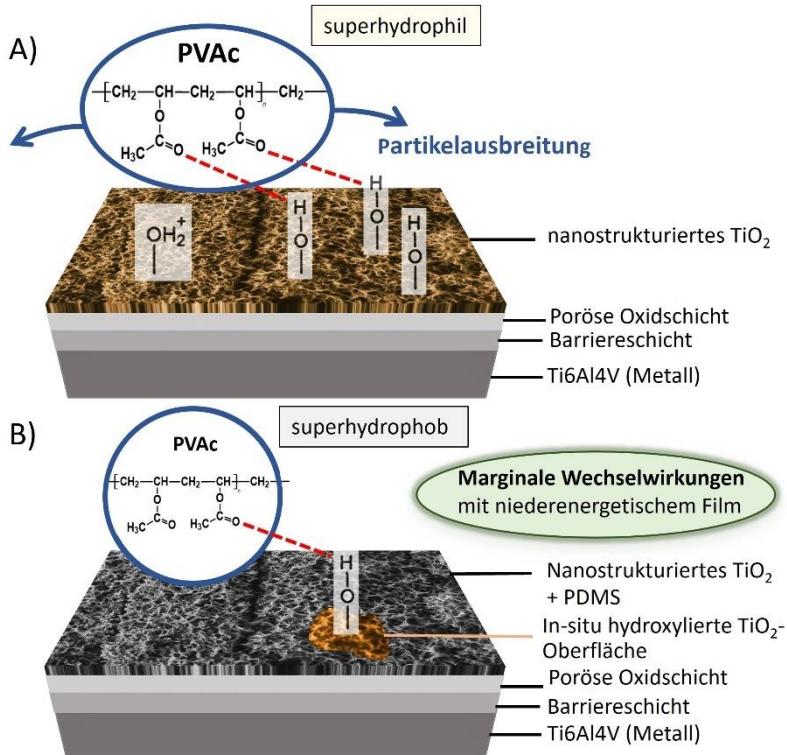


**Abb. 73.** Bode-Darstellung der A) Ti6Al4V- und B) ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V-Oberfläche sowie C) von Letzterer nach PDMS-Modifizierung, gemessen mittels EIS in einer 1:10 verdünnten PVAc Dispersion bei Raumtemperatur für 2 h.

Auf der Ti6Al4V Legierungsoberfläche zeigt sich, analog zu denen in 2 mM NaClO<sub>4</sub>-Elektrolytlösung aufgenommenen Daten (Abb. 46 A), einen geringfügigen, zeitabhängigen Anstieg der Impedanz bei 1 Hz (Abb. 73 A). Die Beobachtung könnte auf die mittels FE-REM und DRIFT Spektroskopie erfasste Partikeladsorption oder, wie in Kapitel 6.1.3 ausführlich diskutiert, auf das Wachstum der Oxidschicht zurückzuführen sein. Ebenso ist eine Überlagerung beider Effekte möglich. Auch auf der ns-TiO<sub>2</sub> (Abb. 73 B) sowie zusätzlich PDMS-modifizierten Oberfläche (Abb. 73 C) werden, analog zu den EIS-Ergebnissen unter Einsatz der reinen NaClO<sub>4</sub>-Lösung, eine Abnahme der Impedanz im niederfrequenten Bereich

über die Zeit beobachtet. Die Messergebnisse bestätigen demnach erneut die Annahme, dass Elektrolyt aus der verdünnten Dispersion in die Nanostruktur eindringt. Die Analyse bestätigt und erweitert die Beobachtungen der FE-REM Analyse insofern, dass die Partikel nicht in das  $\text{TiO}_2$ -Netzwerk oder Oberflächenrisse eindringen, sondern primär mit dem oberen Teil der Nanostruktur interagieren.

Basierend auf den Ergebnissen wurde ein Adsorptionsmodell zur Wechselwirkung der PVAc Partikel mit der nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ - und zusätzlich PDMS-modifizierten Oberfläche erstellt (Abb. 74).



**Abb. 74.** Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen PVAc und A) der ns- $\text{TiO}_2$ | $\text{Ti6Al4V}$  sowie B) PDMS|ns- $\text{TiO}_2$ -Oberfläche| $\text{Ti6Al4V}$  Oberfläche.

Die ns- $\text{TiO}_2$  Oberfläche weist superhydrophile Oberflächeneigenschaften mit ausgeprägten polaren Charakteristika auf. Durch den Kontakt mit der verdünnten Polymerdispersion in einem pH-Wert Bereich von 4,5-5,0 sind primär  $\text{TiOH}_2^+$ - und  $\text{TiOH}$ -Gruppen auf der Oberfläche präsent, was die Bindung zwischen der Carbonylgruppe des PVAc und der Hydroxyl-Spezies auf der Oberfläche ermöglicht. [197, 221] Aufgrund der hohen Affinität der funktionellen Gruppe des Polymers gegenüber denen auf der Oberfläche, in Kombination mit der hohen Konzentration von möglichen Adsorptionsstellen, wird eine spontane Ausbreitung der Partikel unter Verlust der Struktur beobachtet (Abb. 74 A).

Die komplementär mit PDMS-modifizierte Oberfläche weist superhydrophobe Eigenschaften auf und die Partikeladsorption ist gegenüber der superhydrophilen Oberfläche erheblich reduziert. Eine geringfügige Anlagerung ist dennoch in nicht vollständig belegten Bereichen

der Oberfläche durch eine, analog zu der für die ns-TiO<sub>2</sub> Oberfläche beschriebene, in-situ Hydroxylierung der Oberfläche möglich (Abb. 74 B).

EIS-Analysen zeigten zudem, dass mit zunehmender Kontaktzeit Wasser in das Netzwerk beider nanostrukturierten Oberflächen eindringt. Die mögliche Hydroxylierung im inneren Teil der Oberfläche ist jedoch irrelevant für die anti-adhäsiven Eigenschaften der PDMS-belegten Oberfläche, da das Verfahren zur Synthese der Nanostruktur an die Partikelgröße adaptiert wurde und das PVAc dementsprechend ausschließlich mit dem äußeren Teil der Nanostruktur wechselwirkt.

#### 6.3.4 Schlussfolgerungen

Die eingesetzten und auf der Nanometerskala modifizierten Oberflächen weisen unterschiedliche hydrophobe und hydrophile Charakteristika sowie topografische Besonderheiten auf und führten teilweise zu einem verminderten Partikel- oder Reaktionsfouling während der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat im Vergleich zu Edelstahl. Basierend auf dem kombinatorischen Einsatz visueller, spektroskopischer, mikroskopischer und elektrochemischer Analysemethoden konnten die anti-adhäsiven Eigenschaften der Schichten grenzflächenchemisch erklärt und in Form von Wechselwirkungsmodellen schematisch dargestellt werden.

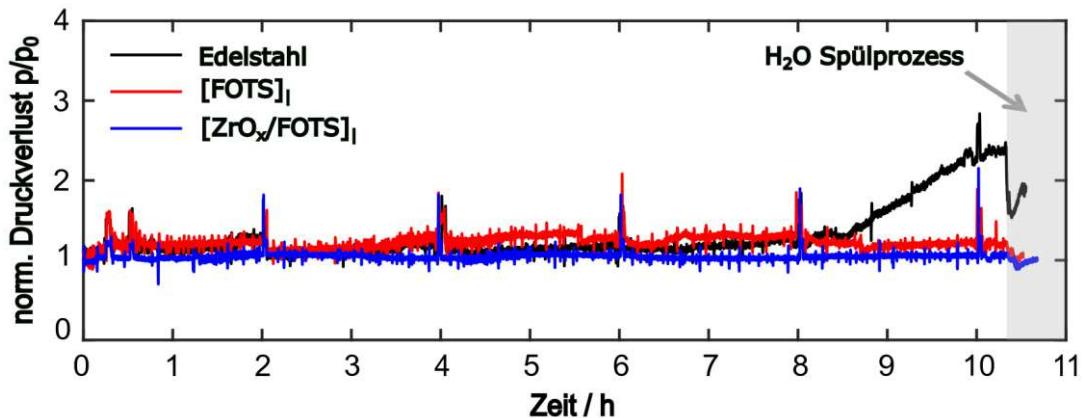
Eine Flusszelle zur in-situ Messung der elektrochemischen Impedanz wurde entwickelt und als grenzflächensensitive Methode während der Polymerisation eingesetzt, um die Initialphasen der polymeren Belagsbildung im Prozess in Realzeit quantitativ zu verfolgen. Die Zelle zeigte dabei eine gute Zeitauflösung und eignet sich aufgrund der Einfachheit in Auswertung und Handhabung auch zur Erprobung von beschichteten (leitfähigen) Substraten.

### 6.4 Lösungspolymerisation von N-Vinyl-2-pyrrolidon

#### 6.4.1 Wirkung beschichteter Edelstahloberflächen auf Belagsbildung im Prozess

Die in Kapitel 6.1.1 und 6.1.2 vorgestellten und umfangreich charakterisierten [FOTS]<sub>l</sub>- und [ZrO<sub>x</sub>/FOTS]<sub>l</sub>-Filme wurden wie in Kapitel 5.3.1 und 5.3.2 beschrieben mittels CVD- und Sol-Gel Verfahren auf statische Mischelemente aus Edelstahl aufgebracht. Um die Wirksamkeit der nanoskaligen Schichten im Prozess zu analysieren, wurden die modifizierten sowie im Vergleich dazu nicht-modifizierten Mischelemente in einem Mikroreaktor zur Synthese von PVP eingesetzt und Druckprofile während des 10,5 h Betriebs aufgenommen (Abb. 75). Im Anschluss wurde der Reaktor mit Wasser gespült. Alle Polymerisationen wurden mit einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 5 mm/s und bei einer Temperatur von 85 °C durchgeführt, wobei der Monomerumsatz unabhängig von der Oberflächenmodifizierung im Bereich 7-15% lag. Der Drucksensor wurde am Reaktorauslass installiert. Die Druckprofile

wurden von Projektpartnern am ICVT Stuttgart aufgenommen und die gemeinsamen Ergebnisse in [136] publiziert.



**Abb. 75.** Zeitliche Entwicklung des normalisierten Druckverlusts im Mikroreaktor zur NVP-Polymerisation unter Einsatz von Mischelementen aus Edelstahl (schwarz), sowie Letztere nach singulärer FOTS- (rot) und  $\text{ZrO}_3$ /FOTS-Modifizierung (blau), aufgenommen bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 5 mm/s.  $P_0=P(0\text{h})$ ; basierend auf [136].

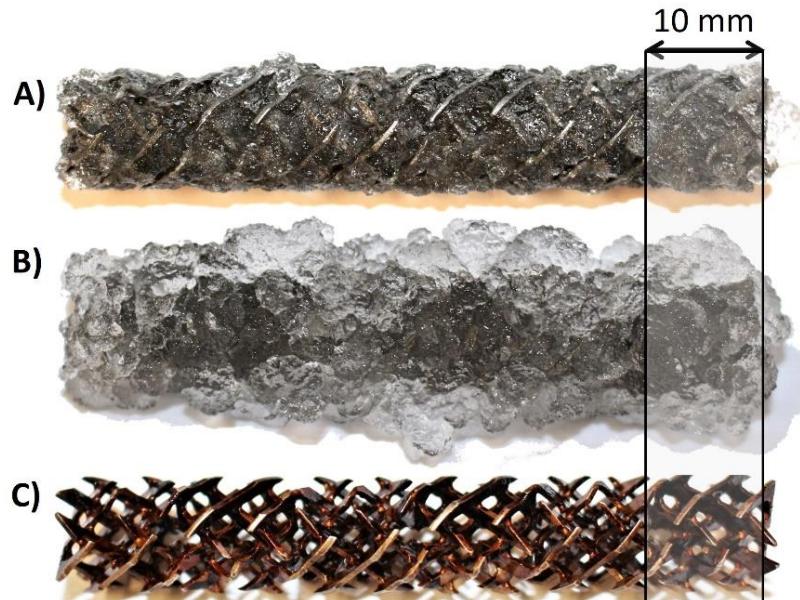
In den ersten 30 Min der Polymerisation kommt es zunächst zu einem leichten Anstieg des Basisdrucks, welcher unabhängig von der Oberflächenmodifizierung auftritt und mit einer Viskositätsänderung des Mediums erklärbar ist. Im Anschluss folgt eine Druckkonstanz für etwa 8 h. Die im gesamten Versuchszeitraum kontinuierlich auftretenden, kleineren Peaks und Fluktuationen sind mit einer Ablösung von Probenmaterial von der Reaktoroberfläche zu erklären.

In dem unter Einsatz der unbeschichteten Mischelemente aufgenommenen Druckprofil zeigt sich nach 8 h Operationszeit ein signifikanter Druckanstieg, welcher bis zur Beendigung des Prozesses kontinuierlich ansteigt (Abb. 75, schwarze Kurve). Dieser Verlauf kann mit der Anlagerung und zunehmenden Akkumulation von wasserunlöslichem Polymergel an den Edelstahlmischern erklärt werden, welches das freie Volumen im Reaktor erheblich einschränkt. Durch eine anschließende Reaktorspülung mit Wasser (Abb. 75, grauer Bereich) wurde ein Teil der Beläge entfernt, der Druck sinkt jedoch nicht auf den Anfangswert ab. Dies verdeutlicht die fortwährende Präsenz von Polymergel auf den Mischelementen.

Im Vergleich dazu ist unter Einsatz der mit  $[\text{FOTS}]_1$ - und  $[\text{ZrO}_3/\text{FOTS}]_1$ -beschichteten Mischelementen auch nach einer Betriebszeit von 10,5 h kein signifikanter Druckanstieg im Reaktor messbar (Abb. 75, rote und blaue Kurve). Durch den final eingeleiteten Spülprozess mit Wasser wird der anfängliche Basisdruck in beiden Fällen erneut erreicht. Dies impliziert, dass nur marginale Gelablagerungen gebildet wurden oder nur schwache Wechselwirkungen mit den modifizierten Oberflächen existieren.

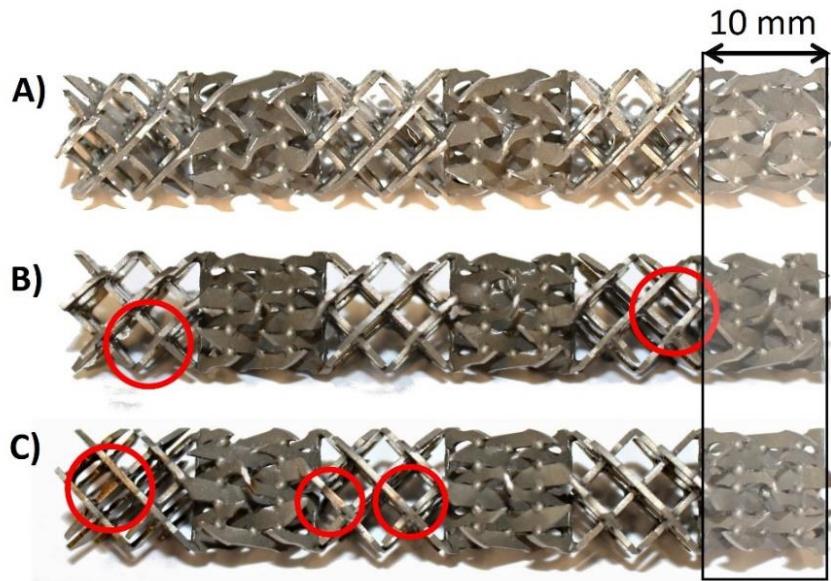
Um die Beobachtungen hinsichtlich anti-adhäsiver Eigenschaften der nanoskalig modifizierten Oberflächen zu verifizieren, wurden die Mischelemente nach dem Einsatz im Reaktor visuell

analysiert. Hierzu wurden Aufnahmen der nicht-modifizierten Edelstahlmischer sowie der komplementären Mischelemente nach der  $[FOTS]_I$ - und  $[ZrO_x/FOTS]$ -Modifizierung direkt nach dem Ausbau (Abb. 76-78 A), nach der Lagerung in deionisiertem Wasser über Nacht (Abb. 76-78 B) und nach dem Abspülen mit Wasser und 5-min. Einlegen in eine 0,1 N verdünnte Iodlösung (Abb. 76-78 C) angefertigt. Bei Anwesenheit von PVP bildet sich durch Letzteres ein PVP-Iod Komplex [225], welcher das vorhandene Polymer rot-braun färbt. [28]



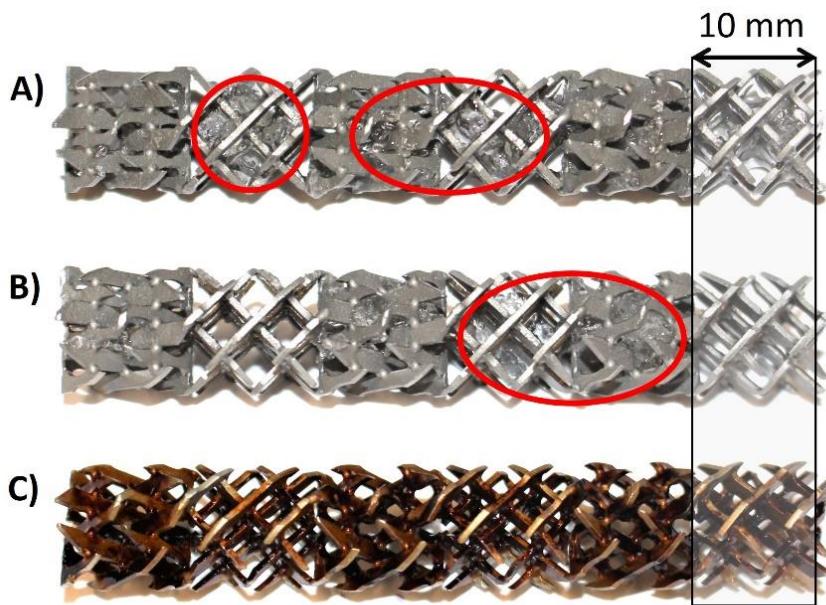
**Abb. 76.** Aufnahmen eines Mischelements aus Edelstahl A) nach 10,5 h Einsatz im Polymerisationsprozess von NVP und Wasserspülung im Reaktor sowie B) entsprechendes Mischelement nach dem Kontakt mit deionisiertem Wasser über Nacht und C) Letzteres nach erneuter Wasserspülung und Eintauchen in eine verdünnte Iodlösung. Basierend auf [136].

Das nicht-modifizierte Mischelement zeigt nach dem 10,5 h Polymerisationsprozess und Wasserspülung im Reaktor eine vollständig polymerbelegte Oberfläche. Mikrostrukturen sind visuell nicht mehr erkennbar (Abb. 76 A). Nach der Lagerung in Wasser über Nacht liegt das Gel in aufgequollener Form vor, sodass das Mischelement selbst nicht mehr evident ist (Abb. 76 B). Auch nach erneutem Abspülen mit Wasser wird die vollständige Belegung der Mischeroberfläche durch die Braunfärbung infolge der Bildung des PVP-Iod Komplexes ersichtlich (Abb. 76 C).



**Abb. 77.** Aufnahmen eines singulär mit FOTS-modifizierten Mischelement A) nach 10,5 h Einsatz im Polymerisationsprozess von NVP und Wasserspülung im Reaktor sowie B) entsprechendes Mischelement nach dem Kontakt mit deionisiertem Wasser über Nacht und C) Letzteres nach erneuter Wasserspülung und Eintauchen in eine verdünnte Iodlösung. Basierend auf [136].

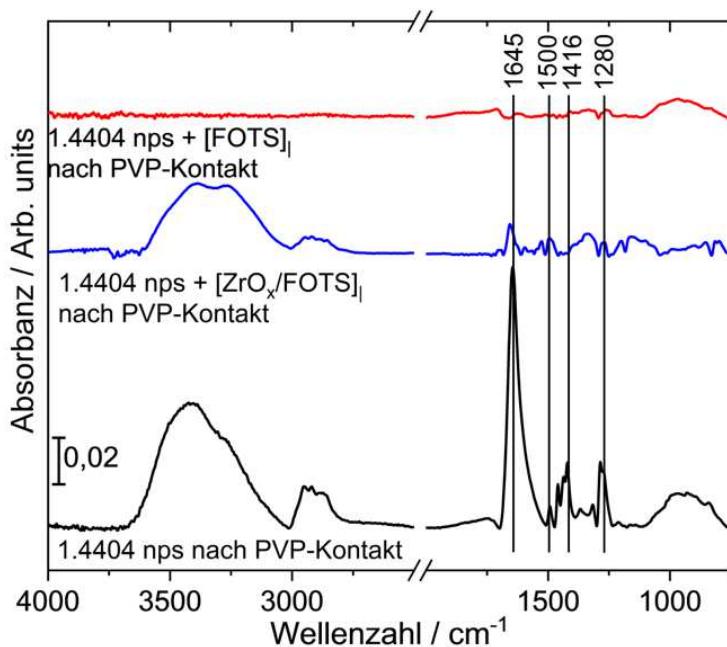
Auf dem  $[FOTS]_I$ -modifizierten Mischelement sind nach dem Einsatz im Reaktor (Abb. 77 A) und anschließendem Kontakt mit Wasser über Nacht (Abb. 77 B) nur geringfügige Ablagerungen in Bereichen nahe der Reaktorwände visuell detektierbar, wohingegen ein Großteil der Mischeroberfläche vollständig frei von Belägen ist. Auch nach der Behandlung mit verdünnter Iodlösung zeigt das Mischelement nur eine partielle und marginale Einfärbung (Abb. 77 C). Auch eine monolagenweise Belegung mit PVP ist daher auszuschließen.



**Abb. 78.** Aufnahmen eines singulär mit  $\text{ZrO}_x/\text{FOTS}$ -modifizierten Mischelements A) nach 10,5 h Einsatz im Polymerisationsprozess von NVP und Wasserspülung im Reaktor sowie B) entsprechendes Mischelement nach dem Kontakt mit deionisiertem Wasser über Nacht und C) Letzteres nach erneuter Wasserspülung und Eintauchen in eine verdünnte Iodlösung. Basierend auf [136].

Auf dem mit  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]$ -modifizierten Edelstahlmischer zeigen sich nach dem Einsatz während des Polymerisationsprozesses geringfügige Gelablagerungen (Abb. 78 A), welche durch den gequollenen Zustand besser ersichtlich werden (Abb. 78 B). Nach der Komplexierung mit Iod weist das gesamte Mischelement eine rot-braune Färbung auf, was auf eine eindeutige PVP-Belegung der Oberfläche hinweist (Abb. 78 C). Eine Nebenreaktion mit den vorhandenen  $\text{ZrO}_x$ -Liganden wird dabei ausgeschlossen. Dennoch sind die polymeren Ablagerungen gegenüber der nicht-modifizierten Oberfläche signifikant reduziert und ein Druckanstieg im Mikroreaktor ist infolgedessen nicht zu beobachten. Es wird daher von einer PVP-Belegung in nanoskopischer Größenordnung ausgegangen.

Um die polymere Belagsbildung zu quantifizieren und die visuellen sowie auf physikalischen Messmethoden basierenden Beobachtungen zu verifizieren, wurden neben den beschichteten Mischelementen unbeschichtete und  $[\text{FOTS}]$ - sowie  $[\text{ZrO}_x/\text{FOTS}]$ -modifizierte 1.4404 nps Substrate in Kontakt mit dem Reaktionsmedium am Reaktorausgang gebracht und diese im Anschluss mittels FTIR-Spektroskopie untersucht (Abb. 79). Alle Spektren wurden gegen ein geeignetes unbehandeltes Substrat referenziert.

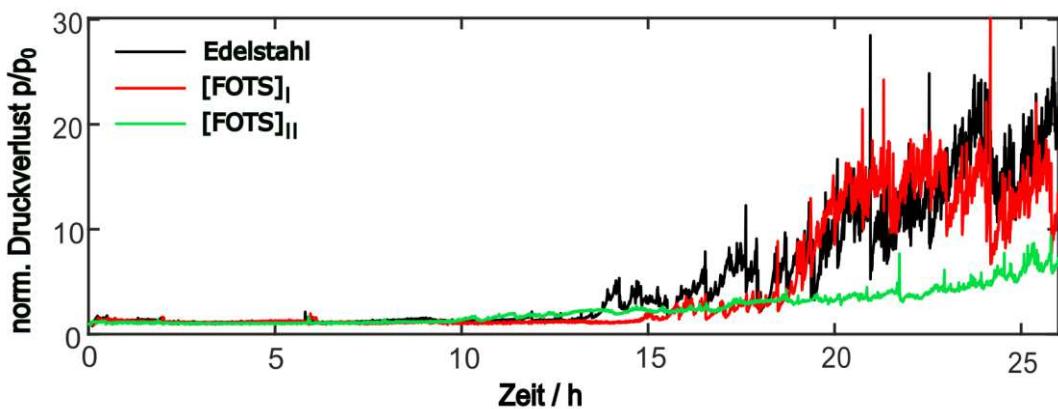


**Abb. 79.** FTIR-Spektrum der 1.4404 nps Oberfläche (schwarz), sowie Letztere nach singulärer  $ZrO_x$ /FOTS- (blau) und FOTS-Modifizierung (rot) nach dem Kontakt mit PVP im Mikroreaktor für 10,5 h und anschließender Wasserspülung. Ein gereinigtes 1.4404 nps Substrat diente als Referenz. Basierend auf [136].

Das FTIR-Spektrum des nicht-modifizierten 1.4404 nps Substrats zeichnet sich nach dem Kontakt mit dem Reaktionsmedium durch markante Absorbanzen bei Wellenzahlen von 1645 cm<sup>-1</sup> und 1416 cm<sup>-1</sup> aus, welche der C=O-Gruppe sowie der CH<sub>n</sub>-Absorption des PVPs zugeordnet werden können (Abb. 79, schwarzes Spektrum). Der bei 1280 cm<sup>-1</sup> lokalisierte Peak kann der C-N-Streckschwingung des Makromoleküls zugeordnet werden. Weiterhin resultieren die CH<sub>2</sub>-Streckschwingungen des Pyrrolrings und der Kette in einem breiten Peak mit lokalen Maxima bei 2949 cm<sup>-1</sup> und 2980 cm<sup>-1</sup> (asymmetrisch) sowie 2880 cm<sup>-1</sup> und 2918 cm<sup>-1</sup> (symmetrisch). [226] Insgesamt bestätigen die detektierten Peaks die Präsenz von PVP auf der Oberfläche. Basierend auf dem Vorliegen einer breiten Absorptionsbande im Bereich 3500-3000 cm<sup>-1</sup> ist zudem die Bildung eines Hydrogels wahrscheinlich. Im Gegensatz dazu sind die für PVP-charakteristischen Banden auf der mit  $[ZrO_x/FOTS]$ -modifizierten Oberfläche weniger stark ausgeprägt (Abb. 79, blaues Spektrum). Zwar sind die CH<sub>2</sub>-Streckschwingungen im entsprechenden FTIR-Spektrum deutlich erkennbar, die relevante C=O-Bande ist jedoch signifikant gegenüber der unbehandelten Oberfläche reduziert. Auf dem mit [FOTS]-modifizierten Substrat sind die polymerspezifischen Banden nahezu nicht detektierbar (Abb. 79, rotes Spektrum). Die FTIR-Ergebnisse bestätigen demnach die mittels Druckprofilen und visueller Analyse erhaltenen Tendenzen zur anti-adhäsiven Eigenschaft der erzeugten nanoskopischen Filme. In diesem Zusammenhang sind vermutlich vor allem die für beide Beschichtungen ermittelten niedrigen polaren Komponenten für die verringerten Wechselwirkungen an der fest/flüssig Grenzfläche verantwortlich. Unter den gegebenen

Bedingungen scheinen zudem die niederenergetischen Oberflächeneigenschaften gegenüber einer glatten Substrattopografie hinsichtlich reduziertem Fouling zu dominieren. Dies ist in prinzipieller Übereinstimmung mit Beobachtungen in [28].

Da die FOTS-modifizierte Oberfläche basierend auf den Ergebnissen optimale anti-fouling Eigenschaften während der Polymerisation von NVP aufweist, wird ausschließlich diese für Langzeitversuche im Reaktor herangezogen und die Ergebnisse mit unbeschichtet eingesetzten sowie doppelt mit FOTS-modifizierten Mischelementen verglichen. Der Polymerisationsprozess fand jeweils bei einer Temperatur von 85 °C und einer gegenüber dem zuvor beschriebenen Prozess reduzierten mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 2,5 mm/s statt. Dies resultiert im Vergleich in einer zeitlich schnelleren Belagsbildung. Die Aufnahme der Druckprofile erfolgte für jeweils 26 h am Reaktorausgang (Abb. 80).



**Abb. 80.** Zeitliche Entwicklung des normalisierten Druckverlusts im Mikroreaktor zur NVP-Polymerisation unter Einsatz von Mischelementen aus Edelstahl (schwarz), sowie Letztere nach singulärer FOTS- (rot) und zweifacher FOTS-Modifizierung (grün), aufgenommen bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 2,5 mm/s.  $P_0=P(0h)$ .

Es wird ersichtlich, dass das Reaktionssystem unabhängig von der Oberflächenmodifizierung der Mischelemente bis zu einer Zeit von etwa 12 h unter nahezu konstantem Druckabfall betrieben werden kann (Abb. 80).

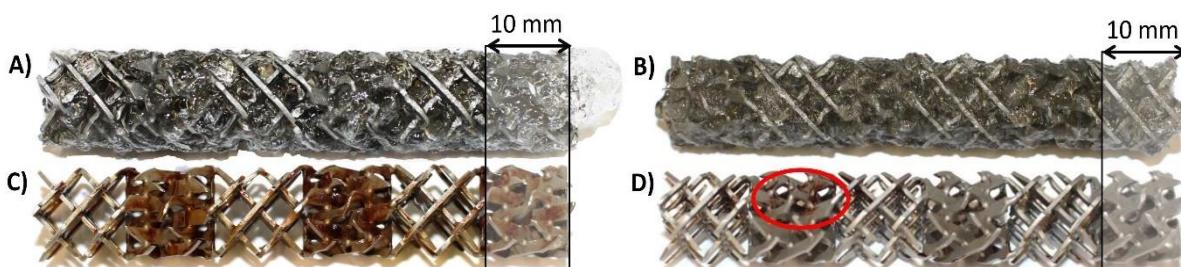
Unter Einsatz der nicht-modifizierten Mischelemente aus Edelstahl tritt im Anschluss ein Druckanstieg auf, welcher sich mit zunehmender Betriebsdauer kontinuierlich fortsetzt (Abb. 80, schwarze Kurve). Mit zunehmender Prozesszeit treten zudem vermehrt Schwankungen im Drucksignal auf. Diese sind auf Gelpartikel zurückzuführen, welche sich aufgrund des hohen Drucks lösen. Nach der Ablösung sinkt der Druck schlagartig ab, bis der entstandene Hohlraum erneut mit Gel belegt wird und der Druck infolgedessen wiederholt ansteigt.

Im Vergleich dazu ist unter Einsatz der singulär mit FOTS-beschichteten Mischelemente ein insgesamt ähnlicher Druckverlauf messbar, jedoch erfolgt der Druckanstieg erst nach etwa 16 h Betriebszeit (Abb. 80, rote Kurve). Demnach bilden sich unter den gewählten

Reaktionsbedingungen auch auf der mit [FOTS]-modifizierten Oberfläche unerwünschte Deponate. Erklärungen hierzu könnte eine mit zunehmender Zeit von nanoskopischen Oberflächendefekten ausgehende partielle Filmablösung oder eine Adsorption des Polymers an diesen Fehlstellen liefern.

Auch unter Einsatz der zweifach mit FOTS-belegten Edelstahlmischer ist nach etwa 12 h ein Druckanstieg zu vernehmen. Dieser ist jedoch nur mäßig und setzt sich mit zunehmender Betriebsdauer des Reaktors nicht signifikant fort (Abb. 80, grüne Kurve). Auch 25 h nach Initiierung der Reaktion liegt der Druckanstieg noch deutlich unterhalb der anderen Kurven, was auf eine vorhandene, aber signifikant reduzierte PVP-Belagsbildung hindeutet.

Um die Ergebnisse visuell zu prüfen, wurden Aufnahmen des [FOTS]<sub>1</sub>- sowie [FOTS]<sub>2</sub>-modifizierten Mischelements direkt nach dem 26 h Polymerisationsprozess und anschließender Wasserspülung im Reaktor sowie nach dem Eintauchen in deionisiertes Wasser über Nacht und 5-min. Kontakt mit einer 0,1 N verdünnten Iodlösung angefertigt (Abb. 81).



**Abb. 81.** Aufnahmen eines A) singulär mit FOTS- und B) zweifach mit FOTS-modifizierten Mischelementen nach 26 h Einsatz während der NVP-Polymerisation und Wasserspülung im Reaktor sowie C) das singulär und D) zweifach mit FOTS-modifizierte Mischelemente, jeweils nach Kontakt mit deionisiertem Wasser über Nacht, erneuter Wasserspülung und Eintauchen in eine verdünnte Iodlösung.

Während die polymere Belegung auf dem [FOTS]<sub>2</sub>-modifizierten Mischer direkt nach dem 26 h Polymerisationsprozess (Abb. 81 B) in quantitativer Analogie zu den Aufnahmen des [FOTS]<sub>1</sub>-modifizierten Mischers (Abb. 81 A) steht, ist nach dem Einlegen in Wasser und nachfolgender Iodkomplexierung eine nur partielle Anfärbung des Mischers (Abb. 81 D) gegenüber dem komplementär eingesetzten singulär beschichteten Mischelement (Abb. 81 C) ersichtlich. Die Ergebnisse bestätigen somit die Präsenz einer signifikanten Menge an PVP auf dem Mischelement trotz doppelter FOTS-Modifizierung, verdeutlichen jedoch gleichzeitig die nur schwach ausgeprägten Wechselwirkungen an der fest/flüssig Grenzfläche, welche zur reversiblen Anbindung des Polymers führen. Insgesamt konnte die Betriebsdauer des Mikroreaktors durch Applikation des optimierten, niederenergetischen Films erhöht werden.

#### 6.4.2 Schlussfolgerungen

Das in Kapitel 5.3.1 und 5.3.2 zur Modifizierung von flachen Edelstahlsubstraten vorgestellte CVD- und Sol-Gel Verfahren konnte auf Mikrostrukturen-aufweisende Mischelemente übertragen und die applizierten niederenergetischen FOTS- und  $ZrO_x$ /FOTS-Filme im Mikroreaktor während der NVP-Polymerisation unter Prozessbedingungen eingesetzt werden. Wie anhand physikalischer Messmethoden in Form von der Druckprofilaufnahme gezeigt wurde, war die Belagsbildung auf beiden ausgewählten hydrophoben Beschichtungen gegenüber dem Einsatz von Mischelementen aus Edelstahl signifikant reduziert.

Im Vergleich zu dem applizierten Hybridfilm zeigte der niederenergetische [FOTS]<sub>I</sub>-Film sehr gute anti-adhäsive Eigenschaften gegenüber polymerer Belagsbildung im Versuch. Die Ergebnisse konnten visuell, sowie durch post-analytisch eingesetzte FTIR-Spektroskopie verifiziert werden. Die beobachteten Tendenzen werden mit dem reduzierten polaren Anteil in der Beschichtung korreliert. Weiterhin deuten die Ergebnisse darauf hin, dass Hydrophobizität, implementiert über eine hohe Konzentration von Fluor an der Grenzfläche, gegenüber mikroskopischer Rauigkeit den dominierenden Faktor in Bezug auf reduzierte PVP-Belagsbildung darstellt. Dies ist in tendenzieller Übereinstimmung mit Ergebnissen in [28].

Weiterhin zeigte der [FOTS]<sub>II</sub>-Film gegenüber der [FOTS]<sub>I</sub>-modifizierten Oberfläche während eines Langzeittests im Reaktor optimierte anti-adhäsive Eigenschaften. Zwar war Belagsbildung anhand von Druckprofilen und visueller Analyse der Mischelemente erkennbar, die Anlagerung des Polymers an der zweifach modifizierten Oberfläche war jedoch größtenteils reversibel. Die Beobachtungen korrelieren mutmaßlich mit der optimierten Oberflächenbelegung und damit einhergehender Filmstabilität.

Insgesamt konnte durch Applikation der optimierten niederenergetischen FOTS-Nanoschicht der Polymerisationsprozess im Mikroreaktor zur PVP-Synthese zeitlich verlängert werden.

### 7 Übergreifende Schlussfolgerungen

Ziel dieser Arbeit war es, ein umfangreiches Verständnis der an der fest/flüssig Grenzfläche ablaufenden Adsorptionsprozesse zwischen komplexen Oxidoberflächen und Polymeren in wässriger Phase zu erlangen, da diese mit unerwünschter Belagsbildung in Mikroreaktoren zur Polymersynthese korrelieren. Hierzu wurden die chemisch verschiedenen und zu signifikanter Deponatbildung neigenden wässrigen Lösungspolymerisationen von Acrylsäure (AA) sowie von N-Vinyl-2-pyrrolidon (NVP) und die wässrige Emulsionspolymerisation von Vinylacetat (VAc) herangezogen. Auf den Ergebnissen aufbauend wurden nanoskalige Filme mit variierenden benetzenden und energetischen sowie strukturellen Eigenschaften durch Variation von Oberflächenchemie und -topografie entwickelt und diese auf ihre anti-adhäsiven Eigenschaften hin im Polymerisationsprozess selbst oder unter Einsatz eines ausreagierten

Systems unter prozessähnlichen Bedingungen (in-situ) untersucht. Final wurden die Ergebnisse zu Modellen, welche die grenzflächennahen Wechselwirkungen zwischen dem Polymer in der wässrigen Phase und entsprechender Oberfläche beschreiben, zusammengefasst. Die Resultate können genutzt werden, um die Belagsbildung in Mikroreaktoren zur Polymersynthese maßgeblich zu reduzieren und damit einen Beitrag zur optimierten ökonomischen und ökologischen Prozessführung leisten. Ebenso können die angewandten Analysemethoden und Ergebnisse auf weitere Polymerisationssysteme ausgeweitet und ergänzend genutzt werden.

#### Adsorption von Polyacrylsäure an Elektrolyt/Oxid Grenzflächen

Die Adsorption und Desorption von Makromolekülen an der Elektrolyt/Oxid Grenzfläche wurde anhand von Polyacrylsäure (PAA) auf einer Fe-Cr Legierungsoberfläche und vergleichend dazu auf einer  $\text{SiO}_x$ -terminierten Modelloberfläche durch den Einsatz von in-situ Fourier Transformierter Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (FTIR-ATR) im sauren Elektrolyten (pH 2,6) untersucht und die Ergebnisse mit ex-situ durchgeföhrten Schichtdickenmessungen mittels Ellipsometrie sowie Rasterkraftmikroskopie- (AFM-) Aufnahmen im Elektrolyten verifiziert. Die Ergebnisse zeigen übereinstimmend, dass PAA auf beiden oxidbelegten, glatten Oberflächen konzentrationsunabhängig einen defektreichen Polymerfilm mit einer Schichtdicke im Bereich von 2-5 nm ausbildet, wobei die Dicke auf der Fe-Cr Legierung tendenziell erhöht ist. Die komplementär durchgeföhrte Einzelmolekülspektroskopie (SMFS) erlaubte die Bestimmung der Änderung der freien Desorptionsenergie und zeigte, dass PAA auf der Fe-Cr Legierungsoberfläche im Vergleich zum  $\text{SiO}_x$ -terminierten Substrat eine höhere Änderung der freien Desorptionsenergie aufweist. Analysemethodenübergreifend ist festzuhalten, dass die Carboxylgruppe des Polymers koordinativ über Metall-Carboxylat Bindungen primär mit den reaktiven Oberflächenzentren ( $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$ ) der Fe-Cr Legierungsoberfläche wechselwirkt, wobei während des Adsorptionsprozesses angelagertes Wasser von der Oberfläche verdrängt wird. Weiterhin zeigt sich, dass Polymer-Polymer Wechselwirkungen vorwiegend auf van der Waals Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sind, welche zur Ausbildung einer konzentrationsabhängigen, physisorbierten PAA-Schicht auf einer bereits mit Polymeren belegten Oberfläche führt.

Mittels kombinatorisch eingesetzter in-situ FTIR-ATR Spektroskopie und elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) konnten zudem die anti-adhäsiven Eigenschaften einer nanoskalig mit einem perfluorierten Organosilan belegten Oberfläche gegenüber einer unbehandelten Fe-Cr Legierungsoberfläche veranschaulicht und die Eigenschaften mit der reduzierten polaren Komponente der Beschichtung korreliert werden.

### Einfluss niederenergetischer Beschichtungen auf die Polymerisation von N-Vinyl-2-pyrrolidon

Das perfluorierte Organosilan konnte vergleichend zu einer Kombinationsschicht aus dem perfluorierten Organosilan und inertem  $ZrO_x$  auf statische Mischelemente aus Edelstahl übertragen und die Belagsbildung gegenüber nicht modifizierten Referenzmischelementen während der Lösungspolymerisation von NVP im Reaktor untersucht werden. Anhand der Aufnahme von Druckprofilen im Mikroreaktor und visuelle Betrachtung der Oberflächen direkt nach dem Prozess, infolge einer Wasserbadbehandlung sowie nach einer Iodkomplexierung wurde primär durch Applikation des CVD-Films eine signifikante Verringerung der Gelbildung festgestellt. Dies verlängerte die Betriebszeit des Reaktors um etwa 30%. Die verringerte Belagsbildung konnte zusätzlich durch FTIR-Spektroskopie von analog behandelten Substraten verifiziert werden. Der Einsatz einer hinsichtlich Oberflächenbelegung optimierten Schicht zeigte im gleichen Polymerisationssystem signifikant verbessertes Reinigungsverhalten. Die Ergebnisse zeigen somit, dass Hydrophobizität gegenüber mikroskopischer Rauigkeit den dominierenden Faktor in Bezug auf reduzierte PVP-Belagsbildung darstellt.

### Einsatz einer Flusszelle zur in-situ Messung der elektrochemischen Impedanz zur initialen Belagsbildungsdetektion

Die entwickelte Flusszelle zur in-situ Messung der elektrochemischen Impedanz ermöglicht eine zeitlich hochauflöste Analyse der initialen Belagsbildung im Mikroreaktor zur PVAc Synthese. Da eine aufwendige Datenauswertung entfällt und die Methode Sensitivität gegenüber dünnen Schichten als auch dicken Belägen aufweist, ist eine Verfolgung der Belagsbildung in Echtzeit sowie über einen ausgedehnten Prozesszeitraum möglich. In dieser Arbeit wurde der Beginn der polymeren Belagsbildung auf Edelstahl zu 13,5 Min mit einem zeitlichen Fehler von +90 s bestimmt. Neben metallischen Substraten können beschichtete (leitfähige) Oberflächen testweise eingesetzt und hinsichtlich anti-adhäsiver Eigenschaften untersucht werden. So wurde auf einer Kombinationsschicht aus einem perfluorierten Organosilan und inertem  $ZrO_x$  eine im Vergleich zu unbehandeltem sowie mit einem perfluoriertem Organosilan modifiziertem Edelstahl eine verringerte Belagsbildung detektiert und visuell festgestellt. Dies wurde post-analytisch mittels FTIR-Spektroskopie verifiziert.

### Einfluss von Oberflächentopografie und -chemie auf die Polyvinylacetat Belagsbildung

Durch Anwendung eines hydrothermalen Prozesses konnte auf einer Ti6Al4V-Legierung eine  $TiO_2$ -basierende Nanostruktur aufgebaut und diese durch zeitliche Regulation des Syntheseverfahrens an die während der Emulsionspolymerisation erzeugte PVAc Partikelgröße angepasst werden. Durch Applikation von Polydimethylsiloxan (PDMS) wurde unter Erhalt der Nanostruktur die superhydrophile Oberflächencharakteristik in superhydrophobe Eigenschaften umgekehrt. Der Kontakt mit einer verdünnten PVAc

Partikeldispersion bei einem prozessrelevanten pH-Wert von 4,5-5,0 zeigte eine irreversible Adsorption von Partikeln auf der superhydrophilen  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche unter Ausbreitung und Verlust der ursprünglichen partikulären Form, während die Anlagerung auf der superhydrophoben Oberfläche nur partiell und signifikant verringert auftrat. Ebenso war die Partikel-Partikel Wechselwirkung gegenüber der Partikel-Oberfläche Wechselwirkung favorisiert. Die spontane Ausbreitung der Partikel unter Strukturverlust kann grenzflächenchemisch mit der hohen Affinität der Carbonylgruppe des Polymers mit einer unter den Versuchsbedingungen auftretenden in-situ Hydroxylierung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche erklärt werden. Die geringfügige Partikeladsorption auf der topografisch analogen, mit PDMS-modifizierten Oberfläche ist basierend auf EIS und detaillierter Analyse aufgenommener IR-Spektren mit Wechselwirkungen an nicht vollständig mit PDMS belegten Bereichen und der an diesen Stellen, analog zu der nicht modifizierten  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche, auftretenden Hydroxylierung zu erklären. Insgesamt sorgt die Nanostrukturierung für einen verringerten Partikel-Oberfläche Kontakt, was die Belagsbildung weiter einschränkt.

Auf einer mittels Atomlagendeposition applizierten, topografisch glatten  $\text{TiO}_2$ -modifizierten Edelstahloberfläche wurde gegenüber nicht modifiziertem Edelstahl eine signifikant verringerte PVAc Belagsbildung im Prozess festgestellt. Während Analysen mittels FT-IRRAS die Präsenz von PVAc auf den Oberflächen chemisch bestätigten, zeigten AFM-Aufnahmen die Bildung einer Partikelschicht in der Größenordnung einer partikulären Monolage auf der  $\text{TiO}_2$ -modifizierten Oberfläche. Um die Beobachtungen grenzflächenchemisch zu erklären und die Partikel-Oberfläche und Partikel-Partikel Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zu analysieren, wurde die kolloidale Kraftspektroskopie unter Einsatz eines mit Polyvinylalkohol (PVAI, Einsatz als Schutzkolloid im System) modifizierten Partikels angewandt und die Adhäsionskraft gegenüber der  $\text{TiO}_2$ - und Edelstahloberfläche sowie den entsprechend mit PVAc-belegten Oberflächen bestimmt. Aus den Messungen ging hervor, dass PVAI stärkere Adhäsion gegenüber der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche im Gegensatz zum Edelstahlsubstrat aufweist. Dies bestätigt die hohe Affinität des Polymers gegenüber der polaren Oberfläche und wird mit der beobachteten, spontanen Ausbildung der Partikelmonolage korreliert. Nach der monopartikulären Belegung der Oberflächen ist die Adhäsionskraft insgesamt kleiner und es werden verringerte Partikel-Partikel Wechselwirkungen unter Einsatz eines  $\text{TiO}_2$ -ALD modifizierten Substrats beobachtet, was auf die Adsorption von Wassermolekülen hindeutet und mit einer unterschiedlichen partikulären Belegungsdichte zu erklären ist. Basierend auf den Ergebnissen wird angenommen, dass die in der Praxis gemachten Beobachtungen zur anti-adhäsiven Wirkung von hochglattem  $\text{TiO}_2$  gegenüber PVAc Partikeln auf der initial hohen Affinität zwischen Polymer und polarer Oberfläche beruhen. Dies führt zur Ausbildung einer nahezu defektfreien Partikelmonolage, welche in Kombination mit der Anlagerung von Wassermolekülen an der Grenzfläche Repulsion gegenüber weiterer Partikel implementiert.

## 8 Ausblick

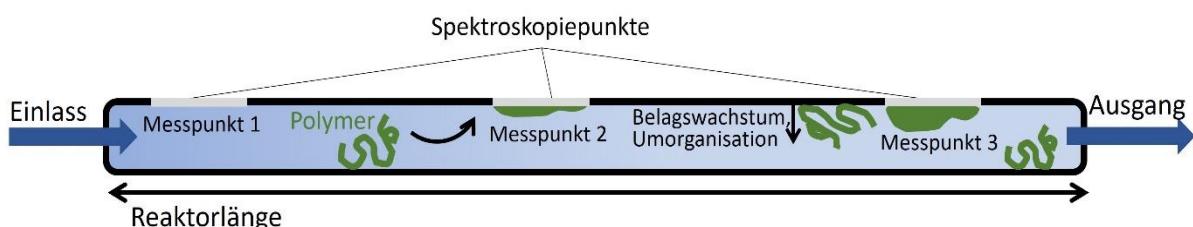
Aufgrund der hohen ökonomischen und ökologischen Relevanz der bearbeiteten Problematik wird das polymere Fouling auch in Zukunft einen signifikanten Anteil an der universitären und industriellen Forschungsarbeit darstellen.

Da die in dieser Arbeit vorgestellte in-situ FTIR-ATR Spektroskopie die Möglichkeit zur Analyse der Adsorption unter prozessähnlichen Bedingungen erlaubt und die eingesetzten ATR-Kristalle vielfach modifizierbar sind, ist eine erweiterte Nutzung der Technik sowie eine Übertragung auf weitere Materialsysteme geplant. Weiterhin könnten die Ergebnisse durch QCM-Messungen mit Möglichkeit zur Dissipationsanalyse hinsichtlich viskoelastischer Eigenschaften des polymeren Films an der Grenzfläche ergänzt werden. Bei Vorliegen von inhomogen belegten Oberflächen wäre zudem der Einsatz der Nano-FTIR Spektroskopie denkbar, sodass Aufschluss über die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche in mikroskopisch unterschiedlichen Bereichen möglich ist.

Aufgrund hoher Sensitivität der entwickelten Flusszelle zur Aufnahme der elektrochemischen Impedanz gegenüber dünnen Filmen als auch dicken polymeren Belägen unter gleichzeitig hoher Zeitauflösung ist ein Transfer der Analysemethode auf weitere, zu polymerer Belagsbildung neigenden Systemen möglich.

Durch zeitliche Regulation des hydrothermalen Prozesses zur Generation von nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen basierend auf Titanlegierungen besteht die Möglichkeit zur individuellen Anpassung der Nanostruktur an spezielle Foulingsysteme. Ebenso kann der vorgestellte Schichtoptimierungsprozess auf andere, geeignete Filme übertragen und angewendet werden, sodass Schichtregenerationen möglich sind und somit ein Beitrag zur Nachhaltigkeit geleistet wird.

Um die bisher nicht aufgeklärte dynamische Grenzschichtbildung in einem der vorgestellten Polymerisationssysteme im Detail weiter zu untersuchen, könnte eine geeignete Analysemethode in einen Reaktor implementiert und über die Reaktorlänge spektroskopiert werden (Abb. 82).



**Abb. 82.** Vorstellung zur Messstrecke mit dem Ziel der Analyse der dynamischen Grenzschichtbildung in einem Polymerisationsprozess.

Eine solche Messstrecke würde die quantitative Analyse der polymeren Belagsbildung in Abhängigkeit der Reaktorlänge und des Prozessfortschritts ermöglichen sowie eine Umordnung der Makromoleküle an der Grenzfläche beobachtbar machen, sofern diese spektroskopisch erfassbar ist.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] A. Durand, S. Engell, Batch to Conti Transfer of Polymer Production Processes, *Macromolecular Reaction Engineering* **2016**, 4, 308. doi: 10.1002/mren.201600031.
- [2] D. Kohlmann, M.-C. Chevrel, S. Hoppe, D. Meimarooglou, D. Chapron, P. Bourson, C. Schwede, W. Loth, A. Stammer, J. Wilson, P. Ferlin, L. Falk, S. Engell, A. Durand, Modular, Flexible, and Continuous Plant for Radical Polymerization in Aqueous Solution, *Macromolecular Reaction Engineering* **2016**, 4, 339. doi: 10.1002/mren.201500079.
- [3] S. Fries, D. M. Castañeda-Zúñiga, J. Duchateau, P. Neuteboom, C. T. Porras, M. Busch, Fouling in the High Pressure LDPE Process: Experimental and Computational Investigation Approach, *Macromolecular Symposia* **2016**, 1, 78. doi: 10.1002/masy.201500112.
- [4] A. Hohlen, W. Augustin, S. Scholl, Quantification of Polymer Fouling on Heat Transfer Surfaces During Synthesis, *Macromolecular Reaction Engineering* **2020**, 1. doi: 10.1002/mren.201900035.
- [5] Z. Liu, T. Jin, M. Kind, Continuous polymerization of methyl methacrylate in a taylor-couette reactor. I. Influence of fluid dynamics on monomer conversion, *Polymer Engineering & Science* **2013**, 1, 96. doi: 10.1002/pen.23245.
- [6] M. Schoenitz, J. H. Finke, S. Melzig, A. Hohlen, N. Warmeling, C. Müller-Goymann, W. Augustin, S. Scholl, Fouling in a Micro Heat Exchanger During Continuous Crystallization of Solid Lipid Nanoparticles, *Heat Transfer Engineering* **2015**, 7-8, 731. doi: 10.1080/01457632.2015.954958.
- [7] P. Deglmann, M. Hellmund, K.-D. Hungenberg, U. Nieken, C. Schwede, C. Zander, Side Reactions in Aqueous Phase Polymerization of N -Vinyl-Pyrrolidone as Possible Source for Fouling, *Macromolecular Reaction Engineering* **2019**, 5. doi: 10.1002/mren.201900021.
- [8] J. Antunes, P. Leão, V. Vasconcelos, Marine biofilms: diversity of communities and of chemical cues, *Environmental microbiology reports* **2019**, 3, 287. doi: 10.1111/1758-2229.12694.
- [9] P. J. Fryer, M. T. Belmar-Beiny, Fouling of heat exchangers in the food industry: a chemical engineering perspective, *Trends in Food Science & Technology* **1991**, 33. doi: 10.1016/0924-2244(91)90611-L.

- [10] H. Chen, Y. Zhang, L. Zhang, X. Ding, D. Zhang, Applications of bioinspired approaches and challenges in medical devices, *Bio-Design and Manufacturing* **2021**, 1, 146. doi: 10.1007/s42242-020-00103-6.
- [11] N. AlSawaftah, W. Abuwatfa, N. Darwish, G. Husseini, A Comprehensive Review on Membrane Fouling: Mathematical Modelling, Prediction, Diagnosis, and Mitigation, *Water* **2021**, 9, 1327. doi: 10.3390/w13091327.
- [12] J. Ilare, M. Sponchioni, G. Storti, D. Moscatelli, From batch to continuous free-radical solution polymerization of acrylic acid using a stirred tank reactor, *Reaction Chemistry & Engineering* **2020**, 11, 2081. doi: 10.1039/d0re00252f.
- [13] F. Florit, P. Rodrigues Bassam, A. Cesana, G. Storti, Solution Polymerization of Acrylic Acid Initiated by Redox Couple Na-PS/Na-MBS: Kinetic Model and Transition to Continuous Process, *Processes* **2020**, 7, 850. doi: 10.3390/pr8070850.
- [14] F. Haaf, A. Sanner, F. Straub, Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses, *Polymer Journal* **1985**, 1, 143. doi: 10.1295/polymj.17.143.
- [15] T. Meyer and J. T. F. Keurentjes, Eds., *Handbook of polymer reaction engineering*, Weinheim: Wiley-VCH **2005**.
- [16] S. Welzel, C. Zander, K.-D. Hungenberg, U. Nieken, Modeling of the Branching Point Distribution During the Polymerization of N-Vinylpyrrolidone, *Macromolecular Reaction Engineering* **2022**, 4. doi: 10.1002/mren.202200005.
- [17] S. Bottle, W. K. Busfield, I. D. Jenkins, S. Thang, E. Rizzato, D. H. Solomon, The mechanism of initiation in the free radical polymerization of N-vinylcarbazole and N-vinylpyrrolidone, *European Polymer Journal* **1989**, 7-8, 671. doi: 10.1016/0014-3057(89)90027-X.
- [18] S. Santanakrishnan, L. Tang, R. A. Hutchinson, M. Stach, I. Lacík, J. Schrooten, P. Hesse, M. Buback, Kinetics and Modeling of Batch and Semibatch Aqueous-Phase NVP Free-Radical Polymerization, *Macromolecular Reaction Engineering* **2010**, 8, 499. doi: 10.1002/mren.201000007.
- [19] C. Zander, K.-D. Hungenberg, T. Schall, C. Schwede, U. Nieken, Modeling Strategies for the Propagation of Terminal Double Bonds During the Polymerization of N-Vinylpyrrolidone and Experimental Validation, *Macromolecular Reaction Engineering* **2020**, 3. doi: 10.1002/mren.202000009.
- [20] M. Stach, I. Lacík, D. Chorvát, M. Buback, P. Hesse, R. A. Hutchinson, L. Tang, Propagation Rate Coefficient for Radical Polymerization of N-Vinyl Pyrrolidone in Aqueous Solution Obtained by PLP-SEC, *Macromolecules* **2008**, 14, 5174. doi: 10.1021/ma800354h.

- [21] D. H. Napper, R. G. Gilbert, Emulsion Polymerization: The Mechanisms of Latex Particle Formation and Growth in *An Introduction to Polymer Colloids*, F. Candau and R. H. Ottewill, Eds., Dordrecht: Springer Netherlands **1990**, 159.
- [22] C. S. Chern, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, *Progress in Polymer Science* **2006**, 5, 443. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001.
- [23] L. I. Jacob, W. Pauer, B. Schroeter, Influence of redox initiator component ratios on the emulsion copolymerisation of vinyl acetate and neodecanoic acid vinyl ester, *RSC advances* **2022**, 22, 14197. doi: 10.1039/d2ra01811j.
- [24] J. L. Gardon, Emulsion polymerization. I. Recalculation and extension of the Smith-Ewart theory, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1968**, 3, 623. doi: 10.1002/pol.1968.150060318.
- [25] S. Rust, W. Pauer, Formulation and process determined fouling prediction for the continuous emulsion co polymerisation of vinyl acetate, *Journal of Polymer Research* **2023**, 6. doi: 10.1007/s10965-023-03588-8.
- [26] P. A. Lovell, F. J. Schork, Fundamentals of Emulsion Polymerization, *Biomacromolecules* **2020**, 11, 4396. doi: 10.1021/acs.biomac.0c00769.
- [27] A. Buchelli, M. L. Call, A. L. Brown, A. Bird, S. Hearn, J. Hannon, Modeling Fouling Effects in LDPE Tubular Polymerization Reactors. 1. Fouling Thickness Determination, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 5, 1474. doi: 10.1021/ie040157q.
- [28] C. Zander, Fouling during solution polymerization in continuously operated reactors, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart **2021**.
- [29] L. M. Al-Harbi, S. A. Kosa, M. K. Baloch, Q. A. Bhatti, E.-S. E.-B. H. El-Mossalamy, Adsorption of Polyvinylpyrrolidone over the Silica Surface: As Affected by Pretreatment of Adsorbent and Molar Mass of Polymer Adsorbate, *International Journal of Polymer Science* **2016**, 1. doi: 10.1155/2016/2417292.
- [30] M. Pattanaik, S. K. Bhaumik, Adsorption behaviour of polyvinyl pyrrolidone on oxide surfaces, *Materials Letters* **2000**, 6, 352. doi: 10.1016/S0167-577X(00)00058-6.
- [31] S. Pletincx, K. Marcoen, L. Trotochaud, L.-L. Fockaert, J. M. C. Mol, A. R. Head, O. Karslioğlu, H. Bluhm, H. Terryn, T. Hauffman, Unravelling the Chemical Influence of Water on the PMMA/Aluminum Oxide Hybrid Interface In Situ, *Scientific reports* **2017**, 1, 13341. doi: 10.1038/s41598-017-13549-z.
- [32] D. Meinderink, A. G. Orive, S. Ewertowski, I. Giner, G. Grundmeier, Dependence of Poly(acrylic acid) Interfacial Adhesion on the Nanostructure of Electrodeposited ZnO Films, *ACS Applied Nano Materials* **2019**, 2, 831. doi: 10.1021/acsanm.8b02091.
- [33] L. J. Kirwan, P. D. Fawell, W. van Bronswijk, In Situ FTIR-ATR Examination of Poly(acrylic acid) Adsorbed onto Hematite at Low pH, *Langmuir* **2003**, 14, 5802. doi: 10.1021/la027012d.

- [34] G. J. Fleer, M. A. C. Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Dordrecht: Springer Netherlands **1998**.
- [35] B. Kronberg, K. Holmberg, B. Lindman, *Surface chemistry of surfactants and polymers*, Chichester, West Sussex: Wiley **2014**.
- [36] M. Hellmund, *Kinetik und Modellierung der kontinuierlichen Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon*, 1st ed., Düren: Shaker Verlag **2020**.
- [37] S. Welzel, J. Burmeister, O. Höppchen, U. Nieken, Validation of an Extended Kinetic Model of Free-Radical N -Vinylpyrrolidone Polymerization, *Macromolecular Reaction Engineering* **2023**, 2. doi: 10.1002/mren.202200075.
- [38] C. Henry, J.-P. Minier, G. Lefèvre, Towards a description of particulate fouling: from single particle deposition to clogging, *Advances in colloid and interface science* **2012**, 34. doi: 10.1016/j.cis.2012.10.001.
- [39] C. Kiparissides, J. F. Macgregor, A. E. Hamielec, Continuous emulsion polymerization of vinyl acetate. Part I: Experimental studies, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1980**, 1, 48. doi: 10.1002/cjce.5450580108.
- [40] J. Urrutia, A. Peña, J. M. Asua, Reactor Fouling by Preformed Latexes, *Macromolecular Reaction Engineering* **2017**, 1. doi: 10.1002/mren.201600043.
- [41] A. Hohlen, Ablagerungsmechanismen einer Polymerdispersion auf wärmeübertragenden Oberflächen während der Emulsionspolymerisation, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Braunschweig **2022**.
- [42] A. Böttcher, J. Petri, A. Langhoff, S. Scholl, W. Augustin, A. Hohlen, D. Johannsmann, Fouling Pathways in Emulsion Polymerization Differentiated with a Quartz Crystal Microbalance (QCM) Integrated into the Reactor Wall, *Macromolecular Reaction Engineering* **2022**, 2. doi: 10.1002/mren.202100045.
- [43] A. P. Watkinson, Chemical reaction fouling of organic fluids, *Chemical Engineering & Technology* **1992**, 2, 82. doi: 10.1002/ceat.270150203.
- [44] J. Urrutia, J. M. Asua, Reactor Fouling in Emulsion Polymerization, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2021**, 29, 10502. doi: 10.1021/acs.iecr.1c00097.
- [45] D. Y. Tong, “Reducing polymer fouling and agglomeration in acrylate/methacrylate processes,” US9884951.
- [46] P. Hocking, F. Sibtain, E. Cheluget, “Reducing fouling in heat exchangers,” US9315661B2.
- [47] N. Gottschalk, J. C. Kuschnerow, H. Föste, W. Augustin, S. Scholl, Experimentelle Untersuchung zur Foulingneigung einer Polymerdispersion auf modifizierten Oberflächen, *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, 5, 600. doi: 10.1002/cite.201400126.

- [48] A. C. S. M. Carvalho, D. L. Chicoma, C. Sayer, R. Giudici, Development of a Continuous Emulsion Copolymerization Process in a Tubular Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 21, 10262. doi: 10.1021/ie100422v.
- [49] M. R. Malayeri, A. Al-Janabi, H. Müller-Steinhagen, Application of nano-modified surfaces for fouling mitigation, *International Journal of Energy Research* **2009**, 13, 1101. doi: 10.1002/er.1599.
- [50] T. Horseman, Z. Wang, S. Lin, Colloidal interactions between model foulants and engineered surfaces: Interplay between roughness and surface energy, *Chemical Engineering Journal Advances* **2021**, 100138. doi: 10.1016/j.ceja.2021.100138.
- [51] M. Madani, Belagsbildung in chemischen Reaktoren unter Berücksichtigung von Oberflächenaspekten, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg **2017**.
- [52] F. Silva, R. Martinho, M. Andrade, A. Baptista, R. Alexandre, Improving the Wear Resistance of Moulds for the Injection of Glass Fibre–Reinforced Plastics Using PVD Coatings: A Comparative Study, *Coatings* **2017**, 2, 28. doi: 10.3390/coatings7020028.
- [53] H. Teisala, P. Baumli, S. A. L. Weber, D. Vollmer, H.-J. Butt, Grafting Silicone at Room Temperature—a Transparent, Scratch-resistant Nonstick Molecular Coating, *Langmuir* **2020**, 16, 4416. doi: 10.1021/acs.langmuir.9b03223.
- [54] T. Frömel, T. P. Knepper, Mass Spectrometric Approaches to Reveal Biotransformation Products from Per- and Polyfluorinated Chemicals in *The Handbook of Environmental Chemistry, Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products*, T. P. Knepper and F. T. Lange, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg **2012**, 41.
- [55] A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, O. Takai, Fluoroalkylsilane Monolayers Formed by Chemical Vapor Surface Modification on Hydroxylated Oxide Surfaces, *Langmuir* **1999**, 22, 7600. doi: 10.1021/la9809067.
- [56] W. Zhou, F. Yang, L. Yuan, Y. Diao, O. Jiang, Y. Pu, Y. Zhang, Y. Zhao, D. Wang, Construction of Superhydrophobic Coating on Iron Surface with Enhanced Anti-Corrosion, Anti-Adhesive and Anti-Bacterial Properties, *Materials (Basel, Switzerland)* **2022**, 23. doi: 10.3390/ma15238634.
- [57] V. Oldani, R. Del Negro, C. L. Bianchi, R. Suriano, S. Turri, C. Pirola, B. Sacchi, Surface properties and anti-fouling assessment of coatings obtained from perfluoropolyethers and ceramic oxides nanopowders deposited on stainless steel, *Journal of Fluorine Chemistry* **2015**, 7. doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.08.019.
- [58] S. Kwon, H. Kim, J.-W. Ha, S.-Y. Lee, Prevention of protein and polymeric nanoparticles adsorption using perfluoropolyether, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2011**, 2, 259. doi: 10.1016/j.jiec.2011.02.018.
- [59] C. Chang, L.-F. Feng, X.-P. Gu, C.-L. Zhang, L.-K. Dai, X. Chen, G.-H. Hu, In Situ Raman Spectroscopy Real-Time Monitoring of a Polyester Polymerization Process for

Subsequent Process Optimization and Control, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2022**, 49, 17993. doi: 10.1021/acs.iecr.2c02933.

- [60] M.-C. Chevrel, S. Hoppe, D. Meimaroglou, D. Chapron, P. Bourson, J. Wilson, P. Ferlin, L. Falk, A. Durand, Application of Raman Spectroscopy to Characterization of Residence Time Distribution and Online Monitoring of a Pilot-Scale Tubular Reactor for Acrylic Acid Solution Polymerization, *Macromolecular Reaction Engineering* **2016**, 4, 406. doi: 10.1002/mren.201500055.
- [61] E. Spoor, S. Welzel, U. Nieken, M. Rädle, UV/VIS-Spectroscopic Inline Measurement for the Detection of Fouling Processes during the Polymerization of N-Vinylpyrrolidone, *Reactions* **2023**, 1, 176. doi: 10.3390/reactions4010011.
- [62] M. Osenberg, J. Foerster, S. Westerdick, Tebruegge J., E. von Grotthuss, T. Musch, Ultrasound based Fouling Detection in Polymerization Processes in *Sensoren und Messsysteme: Beiträge der 21. ITG/GMA-Fachtagung 10. - 11. Mai 2022 in Nürnberg*, L. M. Reindl and J. Wöllensteiner, Eds., Berlin, Offenbach: VDE VERLAG GmbH **2022**, 272.
- [63] M. Osenberg, J. Forster, S. Rust, T. Fritsch, J. Tebrugge, W. Pauer, T. Musch, Ultrasound Sensor for Process and Fouling Monitoring in Emulsion Polymerization Processes in *2022 IEEE Sensors*, Dallas, TX, USA, 2022, 1.
- [64] J. Wegener, C. R. Keese, I. Giaever, Electric cell-substrate impedance sensing (ECIS) as a noninvasive means to monitor the kinetics of cell spreading to artificial surfaces, *Experimental cell research* **2000**, 1, 158. doi: 10.1006/excr.2000.4919.
- [65] J. Cen, M. Vukas, G. Barton, J. Kavanagh, H. Coster, Real time fouling monitoring with Electrical Impedance Spectroscopy, *Journal of Membrane Science* **2015**, 133. doi: 10.1016/j.memsci.2015.03.014.
- [66] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. Othman, M. A. Rahman, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in *Membrane Characterization*: Elsevier **2017**, 3.
- [67] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4th ed., Weinheim, Co. KGaA: Wiley-VCH GmbH &amp; **2003**.
- [68] G. Grundmeier, A. von Keudell, T. de los Arcos, Fundamentals and Applications of Reflection FTIR Spectroscopy for the Analysis of Plasma Processes at Materials Interfaces, *Plasma Processes and Polymers* **2015**, 9, 926. doi: 10.1002/ppap.201500087.
- [69] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, 2nd ed., Hoboken, N.J: Wiley-Interscience **2007**.
- [70] S. Lüttjohann, Infrared Spectroscopy Using ATR Probe Technology, *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, 7, 1012. doi: 10.1002/cite.201200168.

- [71] S. Belfer, R. Fainchtein, Y. Purinson, O. Kedem, Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled, *Journal of Membrane Science* **2000**, 1-2, 113. doi: 10.1016/S0376-7388(00)00316-1.
- [72] C. A. Cateto, M. F. Barreiro, A. E. Rodrigues, Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR, *Industrial Crops and Products* **2008**, 2, 168. doi: 10.1016/j.indcrop.2007.07.018.
- [73] Z. Lin, R. Hu, J. Zhou, Y. Ye, Z. Xu, C. Lin, A further insight into the adsorption mechanism of protein on hydroxyapatite by FTIR-ATR spectrometry, *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **2017**, 527. doi: 10.1016/j.saa.2016.09.050.
- [74] A. Janshoff, M. Neitzert, Y. Oberdörfer, H. Fuchs, Force Spectroscopy of Molecular Systems—Single Molecule Spectroscopy of Polymers and Biomolecules, *Angewandte Chemie* **2000**, 18, 3212. doi: 10.1002/1521-3773(20000915)39:18<3212::AID-ANIE3212>3.0.CO;2-X.
- [75] U. Dammer, D. Anselmetti, M. Dreier, M. Hegner, W. Huber, J. Hurst, G. Misevic, H.-J. Güntherodt, Measuring Molecular Adhesion with Force Microscopy in *Forces in Scanning Probe Methods*, H. J. Güntherodt, D. Anselmetti, and E. Meyer, Eds., Dordrecht: Springer Netherlands **1995**, 625.
- [76] K. R. Chaurasiya, T. Paramanathan, M. J. McCauley, M. C. Williams, Biophysical characterization of DNA binding from single molecule force measurements, *Physics of life reviews* **2010**, 3, 299. doi: 10.1016/j.plrev.2010.06.001.
- [77] S. Schwiderek, A. G. Orive, S. Karimi Aghda, J. M. Schneider, T. de los Arcos, G. Grundmeier, Single-Molecule Desorption Studies of Poly(acrylic acid) at Electrolyte/Oxide/TiAlN Interfaces, *Langmuir* **2020**, 32, 9489. doi: 10.1021/acs.langmuir.0c00188.
- [78] M. Valtiner, G. Grundmeier, Single molecules as sensors for local molecular adhesion studies, *Langmuir* **2010**, 2, 815. doi: 10.1021/la9022322.
- [79] H. Li, B. Liu, X. Zhang, C. Gao, J. Shen, G. Zou, Single-Molecule Force Spectroscopy on Poly(acrylic acid) by AFM, *Langmuir* **1999**, 6, 2120. doi: 10.1021/la9800304.
- [80] S. Raman, T. Utzig, T. Baimpos, B. Ratna Shrestha, M. Valtiner, Deciphering the scaling of single-molecule interactions using Jarzynski's equality, *Nature communications* **2014**, 5539. doi: 10.1038/ncomms6539.
- [81] C. Jarzynski, Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements: A master-equation approach, *Physical Review E* **1997**, 5, 5018. doi: 10.1103/PhysRevE.56.5018.
- [82] C. Jarzynski, Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences, *Physical Review Letters* **1997**, 14, 2690. doi: 10.1103/PhysRevLett.78.2690.

- [83] M. Geisler, B. N. Balzer, T. Hugel, Polymer adhesion at the solid-liquid interface probed by a single-molecule force sensor, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, 24, 2864. doi: 10.1002/smll.200901237.
- [84] E. Evans, K. Ritchie, Dynamic strength of molecular adhesion bonds, *Biophysical Journal* **1997**, 4, 1541. doi: 10.1016/S0006-3495(97)78802-7.
- [85] M. Geisler, D. Horinek, T. Hugel, Single Molecule Adhesion Mechanics on Rough Surfaces, *Macromolecules* **2009**, 23, 9338. doi: 10.1021/ma9017372.
- [86] T. Utzig, S. Raman, M. Valtiner, Scaling from Single Molecule to Macroscopic Adhesion at Polymer/Metal Interfaces, *Langmuir* **2015**, 9, 2722. doi: 10.1021/la504542f.
- [87] C. Friedsam, A. Del Campo Bécares, U. Jonas, H. E. Gaub, M. Seitz, Polymer functionalized AFM tips for long-term measurements in single-molecule force spectroscopy, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2004**, 3, 388. doi: 10.1002/cphc.200300797.
- [88] M. Kappl, H.-J. Butt, The Colloidal Probe Technique and its Application to Adhesion Force Measurements, *Particle & Particle Systems Characterization* **2002**, 3, 129. doi: 10.1002/1521-4117(200207)19:3%3C129::AID-PPSC129%3E3.0.CO;2-G.
- [89] P. Sinha, I. Popa, M. Finessi, F. J. M. Ruiz-Cabello, I. Szilágyi, P. Maroni, M. Borkovec, Exploring forces between individual colloidal particles with the atomic force microscope, *Chimia* **2012**, 4, 214. doi: 10.2533/chimia.2012.214.
- [90] J. Brant, Colloidal adhesion to hydrophilic membrane surfaces, *Journal of Membrane Science* **2004**, 2, 235. doi: 10.1016/j.memsci.2004.04.036.
- [91] D. Maugis, H. M. Pollock, Surface forces, deformation and adherence at metal microcontacts, *Acta Metallurgica* **1984**, 9, 1323. doi: 10.1016/0001-6160(84)90078-6.
- [92] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*, Weinheim: Wiley-VCH **2003**.
- [93] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*: Wiley **2003**.
- [94] J. Végh, The Shirley background revised, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2006**, 3, 159. doi: 10.1016/j.elspec.2005.12.002.
- [95] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg **2012**.
- [96] M. C. Biesinger, B. P. Payne, B. R. Hart, A. P. Grosvenor, N. S. McIntryre, L. W. Lau, R. S. Smart, Quantitative chemical state XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides, *Journal of Physics: Conference Series* **2008**, 1, 12025. doi: 10.1088/1742-6596/100/1/012025.

- [97] A. Nishikata, Y. Ichihara, T. Tsuru, An application of electrochemical impedance spectroscopy to atmospheric corrosion study, *Corrosion Science* **1995**, 6, 897. doi: 10.1016/0010-938X(95)00002-2.
- [98] S. Omanovic, S. G. Roscoe, Electrochemical Studies of the Adsorption Behavior of Bovine Serum Albumin on Stainless Steel, *Langmuir* **1999**, 23, 8315. doi: 10.1021/la990474f.
- [99] C. Le Pen, C. Lacabanne, N. Pébère, Characterisation of water-based coatings by electrochemical impedance spectroscopy, *Progress in Organic Coatings* **2003**, 2, 77. doi: 10.1016/S0300-9440(02)00213-8.
- [100] S. Shreepathi, S. M. Naik, M. R. Vattipalli, Water transportation through organic coatings: correlation between electrochemical impedance measurements, gravimetry, and water vapor permeability, *Journal of Coatings Technology and Research* **2012**, 4, 411. doi: 10.1007/s11998-011-9376-4.
- [101] H. Herrera Hernández, A. M. Ruiz Reynoso, J. C. Trinidad González, C. O. González Morán, J. G. Miranda Hernández, A. Mandujano Ruiz, J. Morales Hernández, R. Orozco Cruz, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels in *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, M. El-Azazy, M. Min, and P. Annus, Eds.: IntechOpen **2020**.
- [102] A. Amirudin, D. Thieny, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Progress in Organic Coatings* **1995**, 1, 1. doi: 10.1016/0300-9440(95)00581-1.
- [103] J. Pan, C. Leygraf, R. F. A. Jargelius-Pettersson, J. Linden, Characterization of High-Temperature Oxide Films on Stainless Steel by Electrochemical-Impedance Spectroscopy, *Oxidation of Metals* **1998**, 431. doi: 10.1023/A:1018856808917.
- [104] E. P. Randviir, C. E. Banks, Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications, *Analytical Methods* **2013**, 5, 1098. doi: 10.1039/C3AY26476A.
- [105] K.-Y. Law, Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right, *The journal of physical chemistry letters* **2014**, 4, 686. doi: 10.1021/jz402762h.
- [106] R. S. Hebbar, A. M. Isloor, A. F. Ismail, Contact Angle Measurements in *Membrane Characterization*: Elsevier **2017**, 219.
- [107] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton, Progress in superhydrophobic surface development, *Soft matter* **2008**, 2, 224. doi: 10.1039/B712575P.
- [108] J. Drelich, E. Chibowski, Superhydrophilic and superwetting surfaces: definition and mechanisms of control, *Langmuir* **2010**, 24, 18621. doi: 10.1021/la1039893.
- [109] B. E. Rapp, *Microfluidics: Modelling, Mechanics and Mathematics*: Elsevier **2017**.

- [110] D. Kwok, A. Neumann, Contact angle interpretation in terms of solid surface tension, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 1, 31. doi: 10.1016/S0927-7757(99)00323-4.
- [111] W. A. Zisman, Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution in *Advances in Chemistry, Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, F. M. Fowkes, Ed., Washington, D.C.: American Chemical Society **1964**, 1.
- [112] F. M. Fowkes, Attractive Forces at Interfaces, *Industrial & Engineering Chemistry* **1964**, 12, 40. doi: 10.1021/ie50660a008.
- [113] F. M. Fowkes, Donor-Acceptor Interactions at Interfaces, *The Journal of Adhesion* **1972**, 2, 155. doi: 10.1080/00218467208072219.
- [114] D. K. Owens, R. C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, 8, 1741. doi: 10.1002/app.1969.070130815.
- [115] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good, Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems, *Chemical Reviews* **1988**, 6, 927. doi: 10.1021/cr00088a006.
- [116] M. Żenkiewicz, Methods for the calculation of surface free energy of solids, *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*, no. 24, 137, 2007.
- [117] J. Domińczuk, A. Krawczuk, Comparison of Surface Free Energy Calculation Methods, *Applied Mechanics and Materials* **2015**, 259. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.791.259.
- [118] Z. Zhang, W. Wang, A. N. Korpacz, C. R. Dufour, Z. J. Weiland, C. R. Lambert, M. T. Timko, Binary Liquid Mixture Contact-Angle Measurements for Precise Estimation of Surface Free Energy, *Langmuir* **2019**, 38, 12317. doi: 10.1021/acs.langmuir.9b01252.
- [119] M. Guglielmi, Sol-Gel Coatings on Metals, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1997**, 8, 443. doi: 10.1023/A:1018373404815.
- [120] R. Di Maggio, S. Rossi, L. Fedrizzi, P. Scardi, ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> films as protective coatings against dry and wet corrosion of metallic alloys, *Surface and Coatings Technology* **1997**, 3, 292. doi: 10.1016/S0257-8972(96)03014-9.
- [121] M. H. Boratto, M. Congiu, S. B. dos Santos, L. V. Scalvi, Annealing temperature influence on sol-gel processed zirconium oxide thin films for electronic applications, *Ceramics International* **2018**, 9, 10790. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.117.
- [122] U. Schubert, Sol-Gel-Chemie, *Chemie in unserer Zeit* **2018**, 1, 18. doi: 10.1002/ciuz.201700792.
- [123] B. Liu, M. Gao, X. Liu, Y. Xie, X. Yi, L. Zhu, X. Wang, X. Shen, Monolithic zirconia aerogel from polyacetylacetatozirconium precursor and ammonia hydroxide gel initiator: formation mechanism, mechanical strength and thermal properties, *RSC advances* **2018**, 72, 41603. doi: 10.1039/C8RA08263D.

- [124] A. Majedi, F. Davar, A. Abbasi, Sucrose-mediated sol–gel synthesis of nanosized pure and S-doped zirconia and its catalytic activity for the synthesis of acetyl salicylic acid, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 6, 4215. doi: 10.1016/j.jiec.2014.01.023.
- [125] A. Durán, Y. Castro, M. Aparicio, A. Conde, J. J. de Damborenea, Protection and surface modification of metals with sol–gel coatings, *International Materials Reviews* **2007**, 3, 175. doi: 10.1179/174328007X160263.
- [126] J. D. Mackenzie, Ed., *Sol-Gel Optics II*: SPIE, 1992.
- [127] Y. Qin, C. Liu, C. Zheng, B. Chen, J. Zhang, S. Feng, H. Huang, X. Li, The corrosion behavior of CVD SiC coatings on SiCf/SiC composites in a simulated molten salt reactors environment, *Corrosion Science* **2022**, 110411. doi: 10.1016/j.corsci.2022.110411.
- [128] F. Yu, L. Camilli, T. Wang, D. M. Mackenzie, M. Curioni, R. Akid, P. Bøggild, Complete long-term corrosion protection with chemical vapor deposited graphene, *Carbon* **2018**, 78. doi: 10.1016/j.carbon.2018.02.035.
- [129] J. Zhang, Q. Xue, S. Li, Microstructure and corrosion behavior of TiC/Ti(CN)/TiN multilayer CVD coatings on high strength steels, *Applied Surface Science* **2013**, 626. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.05.037.
- [130] X. Yin, Y. He, H. Li, X. Ma, L. Zhou, T. He, S. Li, One-step in-situ fabrication of carbon nanotube/stainless steel mesh membrane with excellent anti-fouling properties for effective gravity-driven filtration of oil-in-water emulsions, *Journal of colloid and interface science* **2021**, 87. doi: 10.1016/j.jcis.2021.02.043.
- [131] M. A. Fitri, M. Ota, Y. Hirota, Y. Uchida, K. Hara, D. Ino, N. Nishiyama, Fabrication of TiO<sub>2</sub>-graphene photocatalyst by direct chemical vapor deposition and its anti-fouling property, *Materials Chemistry and Physics* **2017**, 42. doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.05.053.
- [132] D. H. Seo, S. Pineda, Y. C. Woo, M. Xie, A. T. Murdock, E. Y. M. Ang, Y. Jiao, M. J. Park, S. I. Lim, M. Lawn, F. F. Borghi, Z. J. Han, S. Gray, G. Millar, A. Du, H. K. Shon, T. Y. Ng, K. K. Ostrikov, Anti-fouling graphene-based membranes for effective water desalination, *Nature communications* **2018**, 1, 683. doi: 10.1038/s41467-018-02871-3.
- [133] R. Wood, D. Wheeler, D. Lejeau, B. Mellor, Sand erosion performance of CVD boron carbide coated tungsten carbide, *Wear* **1999**, 134. doi: 10.1016/S0043-1648(99)00230-6.
- [134] A. C. Jones and M. L. Hitchman, Eds., *Chemical vapour deposition: Precursors, processes and applications*, Cambridge: RSC Publishing **2009**.
- [135] W. A. Bryant, The fundamentals of chemical vapour deposition, *Journal of Materials Science* **1977**, 7, 1285. doi: 10.1007/BF00540843.

- [136] V. Neßlinger, S. Welzel, F. Rieker, D. Meinderink, U. Nieken, G. Grundmeier, Thin Organic-Inorganic Anti-Fouling Hybrid-Films for Microreactor Components, *Macromolecular Reaction Engineering* **2023**, 1. doi: 10.1002/mren.202200043.
- [137] H. Tada, H. Nagayama, Chemical Vapor Surface Modification of Porous Glass with Fluoroalkyl-Functional Silanes. 1. Characterization of the Molecular Layer, *Langmuir* **1994**, 5, 1472. doi: 10.1021/la00017a025.
- [138] B. Arkles, Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes, *Paint and Coatings Industry* **2006**, 22(10), 114.
- [139] T. Keuter, N. H. Menzler, G. Mauer, F. Vondahlen, R. Vaßen, H. P. Buchkremer, Modeling precursor diffusion and reaction of atomic layer deposition in porous structures, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2015**, 1. doi: 10.1116/1.4892385.
- [140] A. M. Johnson, P. C. Stair, Alternative Low-Pressure Surface Chemistry of Titanium Tetraisopropoxide on Oxidized Molybdenum, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 50, 29361. doi: 10.1021/jp505653u.
- [141] S. Y. Lee, C. Jeon, S. H. Kim, Y. Kim, W. Jung, K.-S. An, C.-Y. Park, In-situ X-ray Photoemission Spectroscopy Study of Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> on Silicon Substrate, *Japanese Journal of Applied Physics* **2012**, 3R, 31102. doi: 10.1143/JJAP.51.031102.
- [142] K. Knapas, M. Ritala, In Situ Studies on Reaction Mechanisms in Atomic Layer Deposition, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2013**, 3, 167. doi: 10.1080/10408436.2012.693460.
- [143] K. Cho, J.-D. Park, C. Shin, Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> using Titanium Isopropoxide and H<sub>2</sub>O: Operational Principle of Equipment and Parameter Setting, *JSTS:Journal of Semiconductor Technology and Science* **2016**, 3, 346. doi: 10.5573/JSTS.2016.16.3.346.
- [144] R. A. Hackler, G. Kang, G. C. Schatz, P. C. Stair, R. P. van Duyne, Analysis of TiO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition Surface Chemistry and Evidence of Propene Oligomerization Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 1, 414. doi: 10.1021/jacs.8b10689.
- [145] M. Mantel, J. P. Wightman, Influence of the surface chemistry on the wettability of stainless steel, *Surface and Interface Analysis* **1994**, 9, 595. doi: 10.1002/sia.740210902.
- [146] H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama, O. Takai, Organosilane self-assembled monolayers formed at the vapour/solid interface, *Surface and Interface Analysis* **2002**, 1, 550. doi: 10.1002/sia.1358.

- [147] K. Izumi, H. Tanaka, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge, T. Minami, Coating of fluorine-doped ZrO<sub>2</sub> films on steel sheets by sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, 1-3, 344. doi: 10.1016/0022-3093(90)90156-G.
- [148] V. Neßlinger, S. Rust, J. Atlanov, W. Pauer, G. Grundmeier, Monitoring Polymeric Fouling in a Continuous Reactor by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Chemie Ingenieur Technik* **2023**. doi: 10.1002/cite.202300032.
- [149] V. C. Anitha, A. N. Banerjee, S. W. Joo, B. K. Min, Morphology-dependent low macroscopic field emission properties of titania/titanate nanorods synthesized by alkali-controlled hydrothermal treatment of a metallic Ti surface, *Nanotechnology* **2015**, 35, 355705. doi: 10.1088/0957-4484/26/35/355705.
- [150] V. V. Divya Rani, K. Manzoor, D. Menon, N. Selvamurugan, S. V. Nair, The design of novel nanostructures on titanium by solution chemistry for an improved osteoblast response, *Nanotechnology* **2009**, 19, 195101. doi: 10.1088/0957-4484/20/19/195101.
- [151] A. B. Tesler, L. H. Prado, M. M. Khusniyarov, I. Thievessen, A. Mazare, L. Fischer, S. Virtanen, W. H. Goldmann, P. Schmuki, A One-Pot Universal Approach to Fabricate Lubricant-Infused Slippery Surfaces on Solid Substrates, *Advanced Functional Materials* **2021**, 27. doi: 10.1002/adfm.202101090.
- [152] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Open Physics* **2012**, 1. doi: 10.2478/s11534-011-0096-2.
- [153] G. Ström, M. Fredriksson, P. Stenius, Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving Hydrocarbon surface, *Journal of colloid and interface science* **1987**, 2, 352. doi: 10.1016/0021-9797(87)90280-3.
- [154] J. M. Schuster, C. E. Schvezov, M. R. Rosenberger, Analysis of the Results of Surface Free Energy Measurement of Ti6Al4V by Different Methods, *Procedia Materials Science* **2015**, 732. doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.130.
- [155] V. Neßlinger, A. G. Orive, D. Meinderink, G. Grundmeier, Combined in-situ attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy and single molecule force studies of poly(acrylic acid) at electrolyte/oxide interfaces at acidic pH, *Journal of colloid and interface science* **2022**, 563. doi: 10.1016/j.jcis.2022.01.175.
- [156] J. Dong, Y. Ozaki, K. Nakashima, Infrared, Raman, and Near-Infrared Spectroscopic Evidence for the Coexistence of Various Hydrogen-Bond Forms in Poly(acrylic acid), *Macromolecules* **1997**, 4, 1111. doi: 10.1021/ma960693x.
- [157] M. Todica, R. Stefan, C. V. Pop, L. Olar, IR and Raman Investigation of Some Poly(acrylic) Acid Gels in Aqueous and Neutralized State, *Acta Physica Polonica A* **2015**, 1, 128. doi: 10.12693/APhysPolA.128.128.

- [158] T. D. Becke, S. Ness, S. Sudhop, H. E. Gaub, M. Hilleringmann, A. F. Schilling, H. Clausen-Schaumann, Covalent Immobilization of Proteins for the Single Molecule Force Spectroscopy, *Journal of visualized experiments : JoVE* **2018**, 138. doi: 10.3791/58167.
- [159] B. Uner, M. K. Ramasubramanian, S. Zauscher, J. F. Kadla, Adhesion interactions between poly(vinyl alcohol) and iron-oxide surfaces: The effect of acetylation, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 6, 3528. doi: 10.1002/app.22980.
- [160] M. Wiśniewska, I. Ostolska, K. Szewczuk-Karpisz, S. Chibowski, K. Terpiłowski, V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, Investigation of the polyvinyl alcohol stabilization mechanism and adsorption properties on the surface of ternary mixed nanooxide AST 50 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>), *Journal of nanoparticle research : an interdisciplinary forum for nanoscale science and technology* **2015**, 1, 12. doi: 10.1007/s11051-014-2831-2.
- [161] S. Krimm, C. Y. Liang, G. B. B. M. Sutherland, Infrared spectra of high polymers. V. Polyvinyl alcohol, *Journal of Polymer Science* **1956**, 101, 227. doi: 10.1002/pol.1956.1202210106.
- [162] B. I. Johnson, T. G. Avval, J. Wheeler, H. C. Anderson, A. Diwan, K. J. Stowers, D. H. Ess, M. R. Linford, Semiempirical Peak Fitting Guided by ab Initio Calculations of X-ray Photoelectron Spectroscopy Narrow Scans of Chemisorbed, Fluorinated Silanes, *Langmuir* **2020**, 8, 1878. doi: 10.1021/acs.langmuir.9b03136.
- [163] C. I. Pereni, Q. Zhao, Y. Liu, E. Abel, Surface free energy effect on bacterial retention, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2006**, 2, 143. doi: 10.1016/j.colsurfb.2006.02.004.
- [164] D. N. Bender, K. Zhang, J. Wang, G. Liu, Hard yet Flexible Transparent Omnipobic GPOSS Coatings Modified with Perfluorinated Agents, *ACS applied materials & interfaces* **2021**, 8, 10467. doi: 10.1021/acsami.0c23151.
- [165] J. Gao, D. Yan, H. Ni, L. Wang, Y. Yang, X. Wang, Protein-resistance performance enhanced by formation of highly-ordered perfluorinated alkyls on fluorinated polymer surfaces, *Journal of colloid and interface science* **2013**, 361. doi: 10.1016/j.jcis.2012.10.034.
- [166] O. N. Tretinnikov, Y. Ikada, Dynamic Wetting and Contact Angle Hysteresis of Polymer Surfaces Studied with the Modified Wilhelmy Balance Method, *Langmuir* **1994**, 5, 1606. doi: 10.1021/la00017a047.
- [167] N. Ramasubramanian, N. Preocanin, R. D. Davidson, Analysis of Passive Films on Stainless Steel by Cyclic Voltammetry and Auger Spectroscopy, *Journal of The Electrochemical Society* **1985**, 4, 793. doi: 10.1149/1.2113959.
- [168] L. Veleva, M. A. Alpuche-Aviles, M. K. Graves-Brook, D. O. Wipf, Comparative cyclic voltammetry and surface analysis of passive films grown on stainless steel 316 in

concrete pore model solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 1-2, 85. doi: 10.1016/S0022-0728(02)01253-6.

- [169] I. Giner, B. Torun, Y. Han, B. Duderija, D. Meinderink, A. G. Orive, T. de los Arcos, C. Weinberger, M. Tiemann, H.-J. Schmid, G. Grundmeier, Water adsorption and capillary bridge formation on silica micro-particle layers modified with perfluorinated organosilane monolayers, *Applied Surface Science* **2019**, 873. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.221.
- [170] T. Shirafuji, Y. Miyazaki, Y. Nakagami, Y. Hayashi, S. Nishino, Plasma Copolymerization of Tetrafluoroethylene/Hexamethyldisiloxane and In Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Its Gas Phase, *Japanese Journal of Applied Physics* **1999**, 7S, 4520. doi: 10.1143/JJAP.38.4520.
- [171] T. Li, S. Zeng, Y. Ji, B. Shen, Z. Wang, H. Zhong, S. Wang, Waterproof Aerated Bricks from Stone Powder Waste through Nano-TiO<sub>2</sub> Structured Hydrophobic Surface Modification, *Applied Sciences* **2019**, 13, 2619. doi: 10.3390/app9132619.
- [172] N. Zhang, Z. Song, Q. Wan, Q. Shen, C. Lin, Interfacial and microstructural properties of zirconium oxide thin films prepared directly on silicon, *Applied Surface Science* **2002**, 1-2, 126. doi: 10.1016/S0169-4332(02)00965-0.
- [173] Y. Ohtsu, M. Egami, H. Fujita, K. Yukimura, Preparation of zirconium oxide thin film using inductively coupled oxygen plasma sputtering, *Surface and Coatings Technology* **2005**, 1-3, 81. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.102.
- [174] I. Georgieva, N. Danchova, S. Gutzov, N. Trendafilova, DFT modeling, UV-Vis and IR spectroscopic study of acetylacetone-modified zirconia sol-gel materials, *Journal of molecular modeling* **2012**, 6, 2409. doi: 10.1007/s00894-011-1257-3.
- [175] M. Yu, M. Liang, J. Liu, S. Li, B. Xue, H. Zhao, Effect of chelating agent acetylacetone on corrosion protection properties of silane-zirconium sol-gel coatings, *Applied Surface Science* **2016**, 229. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.12.013.
- [176] C. Reggio, J. Barberi, S. Ferraris, S. Spriano, Functionalization of Ti6Al4V Alloy with Polyphenols: The Role of the Titanium Surface Features and the Addition of Calcium Ions on the Adsorption Mechanism, *Metals* **2023**, 8, 1347. doi: 10.3390/met13081347.
- [177] M. Mu, X. Zhou, Q. Xiao, J. Liang, X. Huo, Preparation and tribological properties of self-lubricating TiO<sub>2</sub>/graphite composite coating on Ti6Al4V alloy, *Applied Surface Science* **2012**, 22, 8570. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.05.051.
- [178] Z. He, Y. Zhuo, F. Wang, J. He, Z. Zhang, Design and preparation of icephobic PDMS-based coatings by introducing an aqueous lubricating layer and macro-crack initiators at the ice-substrate interface, *Progress in Organic Coatings* **2020**, 105737. doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105737.

- [179] X. Lv, L. Wang, J. Fu, Y. Li, L. Yu, A one-step tannic acid coating to improve cell adhesion and proliferation on polydimethylsiloxane, *New Journal of Chemistry* **2020**, 35, 15140. doi: 10.1039/d0nj02663h.
- [180] B. Cha, T. Woo, S. Han, S. Saqlain, H. Seo, H. Cho, J. Kim, Y. Kim, Surface Modification of TiO<sub>2</sub> for Obtaining High Resistance against Poisoning during Photocatalytic Decomposition of Toluene, *Catalysts* **2018**, 11, 500. doi: 10.3390/catal8110500.
- [181] Y.-S. Lo, C.-C. Chang, P.-C. Lin, S.-P. Lin, C.-L. Wang, Direct growth of structurally controllable hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V through a rapid hydrothermal synthesis, *Applied Surface Science* **2021**, 149672. doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149672.
- [182] B. Gayani, D. Senarathna, M. M. Weerasekera, N. Kotegoda, D. R. Ratnaweera, Improving superhydrophobicity of polydimethylsiloxanes using embedding fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxanes cages, *SN Applied Sciences* **2020**, 12. doi: 10.1007/s42452-020-03721-y.
- [183] S. Gudić, L. Vrsalović, D. Kvrgić, A. Nagode, Electrochemical Behaviour of Ti and Ti-6Al-4V Alloy in Phosphate Buffered Saline Solution, *Materials (Basel, Switzerland)* **2021**, 24. doi: 10.3390/ma14247495.
- [184] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran, Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* **2006**, 3, 839. doi: 10.1016/j.electacta.2006.06.018.
- [185] A. Wypych, I. Bobowska, M. Tracz, A. Opasinska, S. Kadlubowski, A. Krzywania-Kaliszewska, J. Grobelny, P. Wojciechowski, Dielectric Properties and Characterisation of Titanium Dioxide Obtained by Different Chemistry Methods, *Journal of Nanomaterials* **2014**, 1. doi: 10.1155/2014/124814.
- [186] P. Le Floch, N. Molinari, K. Nan, S. Zhang, B. Kozinsky, Z. Suo, J. Liu, Fundamental Limits to the Electrochemical Impedance Stability of Dielectric Elastomers in Bioelectronics, *Nano letters* **2020**, 1, 224. doi: 10.1021/acs.nanolett.9b03705.
- [187] D. B. Asay, S. H. Kim, Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature, *The journal of physical chemistry. B* **2005**, 35, 16760. doi: 10.1021/jp053042o.
- [188] J. Lee, J. Kim, H. Kim, Y. M. Bae, K.-H. Lee, H. J. Cho, Effect of thermal treatment on the chemical resistance of polydimethylsiloxane for microfluidic devices, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2013**, 3, 35007. doi: 10.1088/0960-1317/23/3/035007.
- [189] P. A. Connor, K. D. Dobson, A. J. McQuillan, Infrared Spectroscopy of the TiO<sub>2</sub> /Aqueous Solution Interface, *Langmuir* **1999**, 7, 2402. doi: 10.1021/la980855d.
- [190] B. Torun, C. Kunze, C. Zhang, T. D. Kühne, G. Grundmeier, Study of water adsorption and capillary bridge formation for SiO<sub>2</sub> nanoparticle layers by means of a combined in

- situ FT-IR reflection spectroscopy and QCM-D set-up, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16, 7377. doi: 10.1039/C3CP54912G.
- [191] Y. Fan, X. Chen, L. Yang, P. S. Cremer, Y. Q. Gao, On the structure of water at the aqueous/air interface, *The journal of physical chemistry. B* **2009**, 34, 11672. doi: 10.1021/jp900117t.
- [192] K. Chamerski, W. Korzekwa, J. Filipecki, O. Shpotyuk, M. Stopa, P. Jeleń, M. Sitarz, Nanoscale Observation of Dehydration Process in PHEMA Hydrogel Structure, *Nanoscale research letters* **2017**, 1, 303. doi: 10.1186/s11671-017-2055-3.
- [193] C. Deiana, E. Fois, S. Coluccia, G. Martra, Surface Structure of TiO<sub>2</sub> P25 Nanoparticles: Infrared Study of Hydroxy Groups on Coordinative Defect Sites, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 49, 21531. doi: 10.1021/jp107671k.
- [194] M. Bonne, S. Pronier, Y. Batonneau, F. Can, X. Courtois, S. Royer, P. Marécot, D. Duprez, Surface properties and thermal stability of SiO<sub>2</sub>-crystalline TiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 41, 9205. doi: 10.1039/c0jm01184c.
- [195] C. Arrouvel, M. Digne, M. Breyssse, H. Toulhoat, P. Raybaud, Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase-TiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -alumina catalytic supports, *Journal of Catalysis* **2004**, 1, 152. doi: 10.1016/j.jcat.2003.10.016.
- [196] M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 3, 261. doi: 10.1016/S0927-7757(01)00690-2.
- [197] Chibowski, M. Paszkiewicz, Studies of the Influence of Acetate Groups from Polyvinyl Alcohol on Adsorption and Electrochemical Properties of the TiO<sub>2</sub> –Polymer Solution Interface, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2001**, 2-3, 281. doi: 10.1081/DIS-100105215.
- [198] B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Scientific reports* **2016**, 1. doi: 10.1038/srep32355.
- [199] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Lévy, Electronic structure of anatase TiO<sub>2</sub> oxide, *Journal of Applied Physics* **1994**, 6, 2945. doi: 10.1063/1.356190.
- [200] I. Bertóti, M. Mohai, J. L. Sullivan, S. O. Saied, Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study, *Applied Surface Science* **1995**, 4, 357. doi: 10.1016/0169-4332(94)00545-1.
- [201] P.-T. Hsieh, Y.-C. Chen, K.-S. Kao, C.-M. Wang, Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement, *Applied Physics A* **2007**, 2, 317. doi: 10.1007/s00339-007-4275-3.

- [202] Y. Li, B. Xia, B. Jiang, Thermal-induced durable superhydrophilicity of TiO<sub>2</sub> films with ultra-smooth surfaces, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2018**, 1, 50. doi: 10.1007/s10971-018-4684-0.
- [203] S. Arango-Santander, A. Pelaez-Vargas, S. C. Freitas, C. García, A novel approach to create an antibacterial surface using titanium dioxide and a combination of dip-pen nanolithography and soft lithography, *Scientific reports* **2018**, 1. doi: 10.1038/s41598-018-34198-w.
- [204] M. Vormoor, *Untersuchungen zur Superhydrophilie von Titandioxid-Beschichtungen*, 1st ed., Göttingen, Germany: Cuvillier Verlag **2009**.
- [205] M. Wiśniewska, S. Chibowski, Influence of Temperature and Purity of Polyacrylic Acid on its Adsorption and Surface Structures at the ZrO<sub>2</sub> /Polymer Solution Interface, *Adsorption Science & Technology* **2005**, 8, 655. doi: 10.1260/026361705775373279.
- [206] B. L. Mojet, S. D. Ebbesen, L. Lefferts, Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water, *Chemical Society reviews* **2010**, 12, 4643. doi: 10.1039/C0CS00014K.
- [207] S. A. Umoren, Y. Li, F. H. Wang, Synergistic effect of iodide ion and polyacrylic acid on corrosion inhibition of iron in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> investigated by electrochemical techniques, *Corrosion Science* **2010**, 7, 2422. doi: 10.1016/j.corsci.2010.03.021.
- [208] A. Bouhekka, T. Bürgi, In situ ATR-IR spectroscopy study of adsorbed protein: Visible light denaturation of bovine serum albumin on TiO<sub>2</sub>, *Applied Surface Science* **2012**, 369. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.08.017.
- [209] A. Beaussart, L. Petrone, A. Mierczynska-Vasilev, A. J. McQuillan, D. A. Beattie, In situ ATR FTIR study of dextrin adsorption on anatase TiO<sub>2</sub>, *Langmuir* **2012**, 9, 4233. doi: 10.1021/la204652f.
- [210] J.-P. Cloarec, C. Chevalier, J. Genest, J. Beauvais, H. Chamas, Y. Chevolut, T. Baron, A. Souifi, pH driven addressing of silicon nanowires onto Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> micro-patterned surfaces, *Nanotechnology* **2016**, 29, 295602. doi: 10.1088/0957-4484/27/29/295602.
- [211] T. Tadros, J. Lyklema, Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1968**, 3-4, 267. doi: 10.1016/S0022-0728(68)80206-2.
- [212] M. R. Alexander, S. Payan, T. M. Duc, Interfacial interactions of plasma-polymerized acrylic acid and an oxidized aluminium surface investigated using XPS, FTIR and poly(acrylic acid) as a model compound, *Surface and Interface Analysis* **1998**, 13, 961. doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(199812)26:13%3C961::AID-SIA432%3E3.0.CO;2-7.
- [213] W. van Bronswijk, L. J. Kirwan, P. D. Fawell, In situ adsorption densities of polyacrylates on hematite nano-particle films as determined by ATR-FTIR spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy* **2006**, 2, 176. doi: 10.1016/j.vibspec.2005.12.007.

- [214] P. Gin, N. Jiang, C. Liang, T. Taniguchi, B. Akgun, S. K. Satija, M. K. Endoh, T. Koga, Revealed architectures of adsorbed polymer chains at solid-polymer melt interfaces, *Physical Review Letters* **2012**, 26, 265501. doi: 10.1103/PhysRevLett.109.265501.
- [215] C. Friedsam, M. Seitz, H. E. Gaub, Investigation of polyelectrolyte desorption by single molecule force spectroscopy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, 26, S2369-S2382. doi: 10.1088/0953-8984/16/26/010.
- [216] B. Prathab, V. Subramanian, T. M. Aminabhavi, Molecular dynamics simulations to investigate polymer–polymer and polymer–metal oxide interactions, *Polymer* **2007**, 1, 409. doi: 10.1016/j.polymer.2006.11.014.
- [217] C. H. Specht, F. H. Frimmel, An in situ ATR-FTIR study on the adsorption of dicarboxylic acids onto kaolinite in aqueous suspensionsDedicated to Professor F. Dörr on the occasion of his 80th birthday, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 24, 5444. doi: 10.1039/B105712J.
- [218] V. Barranco, J. Carpentier, G. Grundmeier, Correlation of morphology and barrier properties of thin microwave plasma polymer films on metal substrate, *Electrochimica Acta* **2004**, 12, 1999. doi: 10.1016/j.electacta.2003.12.030.
- [219] S.-Q. Liu, S.-C. Li, K.-L. Huang, B.-L. Gong, G. Zhang, Kinetic study on Li<sub>2.8</sub>(V<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> by EIS measurement, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 1-2, 499. doi: 10.1016/j.jallcom.2006.11.131.
- [220] S. Wei, V. Pintus, M. Schreiner, Photochemical degradation study of polyvinyl acetate paints used in artworks by Py-GC/MS, *Journal of analytical and applied pyrolysis* **2012**, 5, 158. doi: 10.1016/j.jaap.2012.05.004.
- [221] L. K. Koopal, J. Lyklema, Characterization of adsorbed polymers from double layer experiments, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, 1-2, 895. doi: 10.1016/S0022-0728(79)80208-9.
- [222] S. V. Karpov, A. E. Ershov, General principles in formation of monolayer colloidal crystals using the moving meniscus method, *Colloid Journal* **2011**, 6, 788. doi: 10.1134/S1061933X1106007X.
- [223] S. H. Donaldson, A. Røyne, K. Kristiansen, M. V. Rapp, S. Das, M. A. Gebbie, D. W. Lee, P. Stock, M. Valtiner, J. Israelachvili, Developing a general interaction potential for hydrophobic and hydrophilic interactions, *Langmuir* **2015**, 7, 2051. doi: 10.1021/la502115g.
- [224] B. D. Ratner, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Chapter I 2.10 - Non-fouling surfaces, 3rd ed., San Diego: Elsevier Science & Technology **2013**.
- [225] I. Sebe, B. Szabó, Z. K. Nagy, D. Szabó, L. Zsidai, B. Kocsis, R. Zelkó, Polymer structure and antimicrobial activity of polyvinylpyrrolidone-based iodine nanofibers prepared with

high-speed rotary spinning technique, *International journal of pharmaceutics* **2013**, 1, 99. doi: 10.1016/j.ijpharm.2013.10.011.

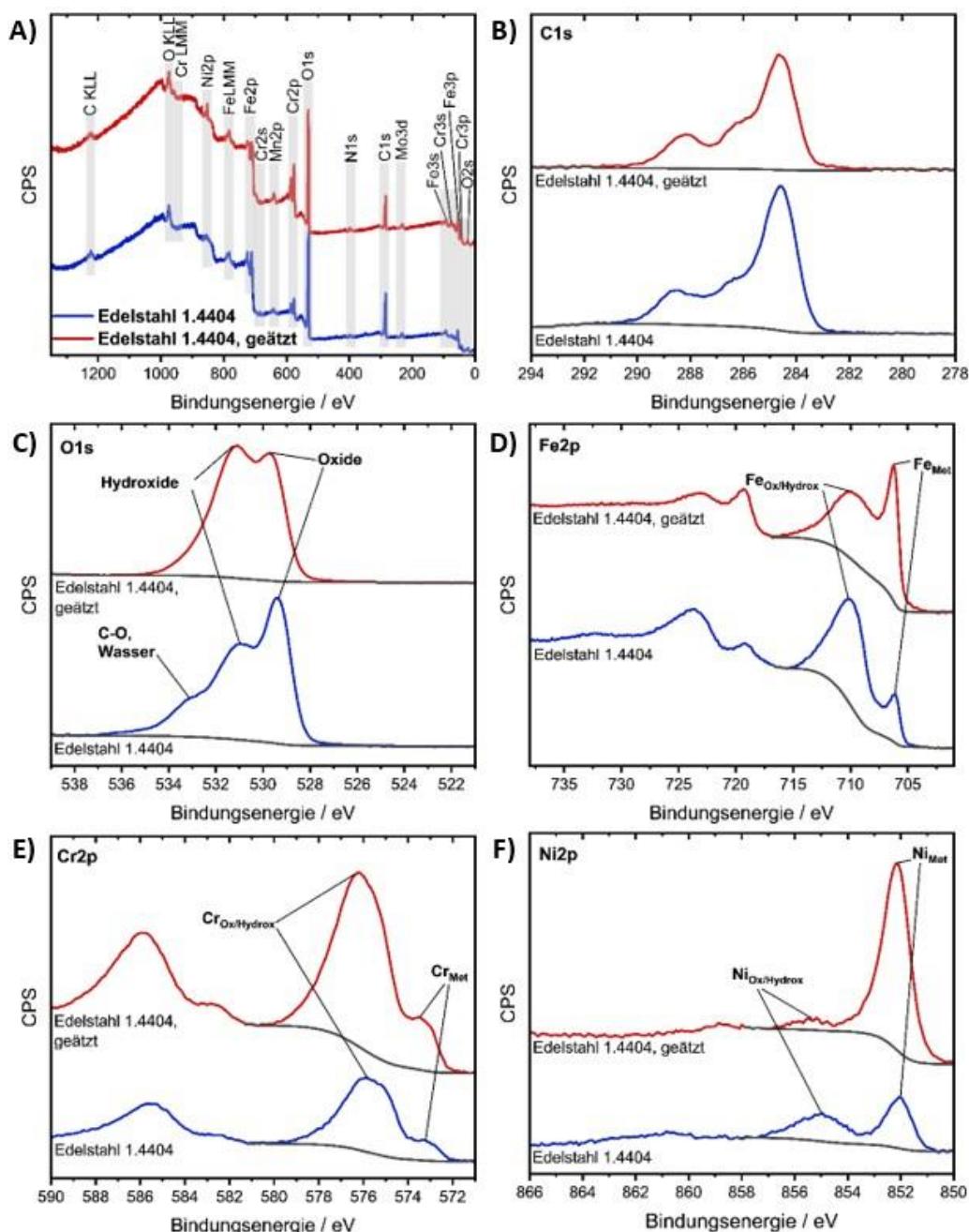
[226] I. A. Safo, M. Werheid, C. Dosche, M. Oezaslan, The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes, *Nanoscale Advances* **2019**, 8, 3095. doi: 10.1039/C9NA00186G.

## 10 Anhang

### 10.1 Ergänzendes Material

#### 10.1.1 Anhang 1: Einfluss einer Säurebehandlung auf die Oberflächenzusammensetzung von Edelstahl

Um die Zusammensetzung einer lösungsmittelgereinigten Edelstahloberfläche (Typ 1.4404) sowie Letzterer nach einer wie in Abschnitt 5.2 beschriebenen Säurebehandlung mit Citrisurf® (nachfolgend als geätzt bezeichnet) auf molekularer Ebene zu analysieren, wurden Übersichts- und relevante Detailspektren mittels XPS aufgenommen (Abb. Anhang 1).



**Abb. Anhang 1.** XPS A) Übersichtsspektren sowie HR-Spektren im Bereich B) C1s, C) O1s, D) Fe2p, E) Cr2p und F) Ni2p, jeweils gezeigt für eine Edelstahloberfläche des Typs 1.4404 (blau) sowie Letztere nach der Säurebehandlung (rot). [148]

Beide gezeigten XPS-Übersichtsspektren zeigen die für Edelstahl charakteristischen Signale für Kohlenstoff, Sauerstoff, Chrom, Eisen und Nickel sowie geringfügige Anteile für Mangan (Abb. Anhang 1 A). Während der Peak bei einer Bindungsenergie von 706,2 eV im Bereich Fe2p3/2 der metallischen Eisenkomponente zugeordnet werden kann, sind die korrespondierenden Eisenoxide und -hydroxide zu höheren Bindungsenergien verschoben (Abb. Anhang 1 D). Analog dazu treten in den HR-Spektren im Bereich Cr2p (Abb. Anhang 1 E) und Ni2p (Abb. Anhang 1 F) die oxidischen und hydroxidischen gegenüber der metallischen Komponente zu höheren Bindungsenergien verschoben auf. Durch den angewandten Beizvorgang sinkt der Anteil von Oxiden und Hydroxiden im Bereich Fe2p und Ni2p unter gleichzeitiger Zunahme der jeweils metallischen Komponente, was eine partielle Auflösung von Eisen- und Nickeloxiden sowie -hydroxiden impliziert. Dies wird durch Bestimmung der molekularen Oberflächenzusammensetzung in Atomprozent weiter ersichtlich (Tab. Anhang 1).

**Tab. Anhang 1.** Oberflächenzusammensetzung der Edelstahloberfläche (Typ 1.4404) sowie für die entsprechende Oberfläche nach Anwendung des Ätzprozesses mit Angabe zu den oxidischen und metallischen Anteilen für Eisen, Chrom und Nickel. Die Berechnungen erfolgten basierend auf den XPS HR-Spektren, Angabe in At.-%. [148]

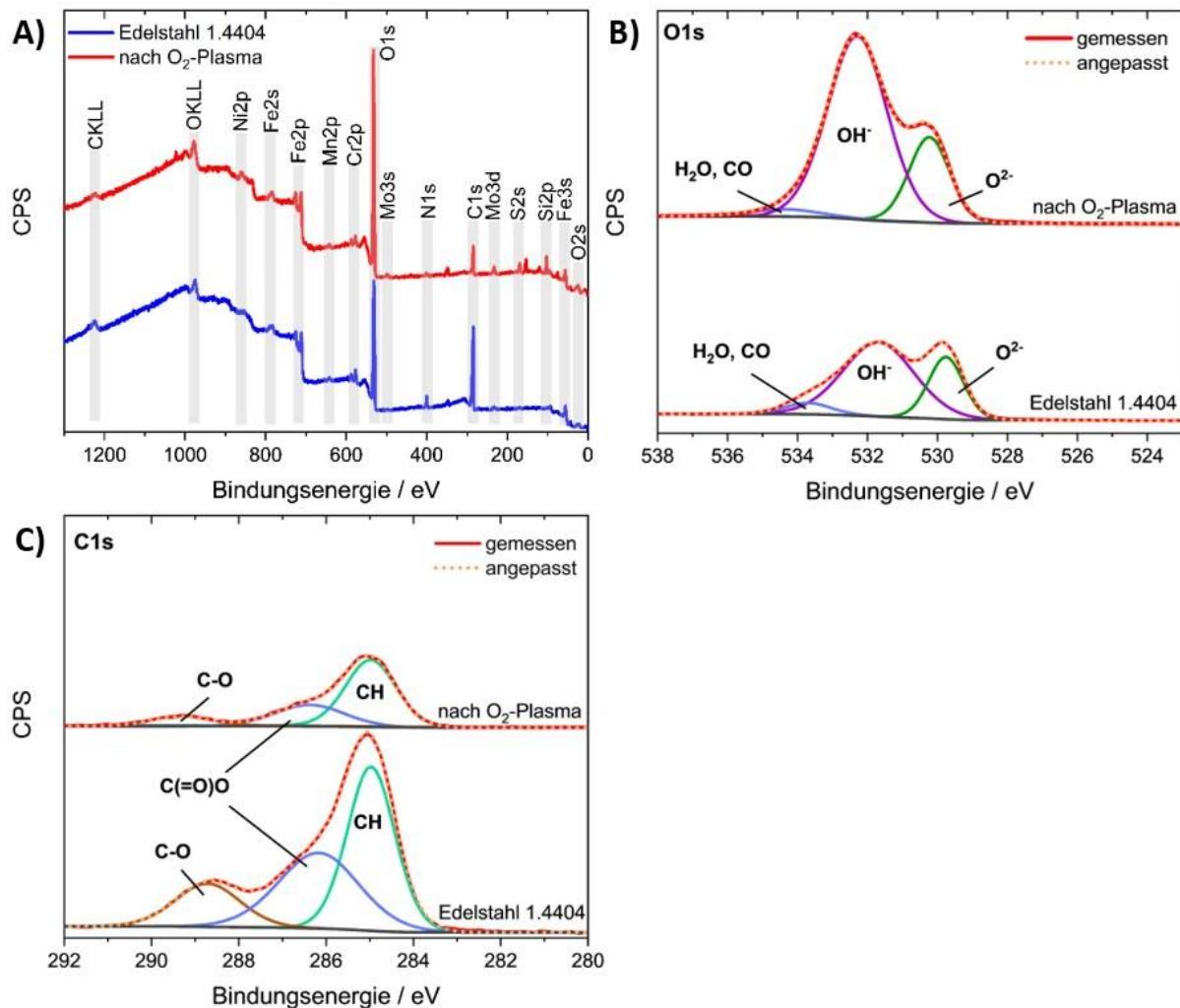
Edelstahl 1.4404	-	geätzt
<b>C1s</b>	44	37
<b>O1s</b>	45	47
<b>Fe2p<sub>3/2</sub></b>		
Total	7	7
Metallisch	14	20
Oxidisch	86	80
<b>Cr2p<sub>3/2</sub></b>		
Total	3	8
Metallisch	11	12
Oxidisch	89	88
<b>Ni2p<sub>3/2</sub></b>		
Total	1	1
Metallisch	48	91
Oxidisch	52	9

Durch Anwendung des Ätzprozesses verringert sich die oxidische Komponente im Bereich Fe2p3/2 geringfügig von 86 zu 80 At.-%, während der Gesamtanteil von Eisen auf der Oberfläche konstant bleibt. Gleichzeitig wird ein signifikanter Anstieg der metallischen Nickelkomponente sowie ein Anstieg des Gesamtanteils von Chrom auf der Oberfläche um den Faktor von 2,7 unter nahezu unverändertem Oxid/Hydroxid zu Metall Verhältnis detektiert. Darüber hinaus wird anhand der HR-Spektren im Bereich C1s (Abb. Anhang 1 B) und O1s (Abb. Anhang 1 C) ersichtlich, dass der Ätzvorgang zu einer Reduzierung von Oberflächenadsorbaten wie Wasser und Carbonaten führt, was auch den Gesamtanteil von C1s zur Gesamtoberflächenzusammensetzung verringert (Tab. Anhang 1).

Basierend auf den Ergebnissen wird von der Bildung einer Chromoxid/Hydroxid Passivschicht auf dem eingesetzten Edelstahl durch den angewandten Ätzprozess ausgegangen.

#### 10.1.2 Anhang 2: Einfluss einer O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung auf die chemische Oberflächenzusammensetzung von Edelstahl

Um den Einfluss der in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung auf die eingesetzte Edelstahloberfläche (Typ 1.4404) auf molekularer Ebene zu analysieren, wurden XPS Übersichts- und relevante Detailspektren der Oberfläche vor und nach der Behandlung aufgenommen (Abb. Anhang 2).



**Abb. Anhang 2.** XPS A) Übersichts- und HR-Spektren im Bereich B) O1s und C) C1s der Edelstahloberfläche des Typs 1.4404 sowie von entsprechender Oberfläche nach 3-min. O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. [136]

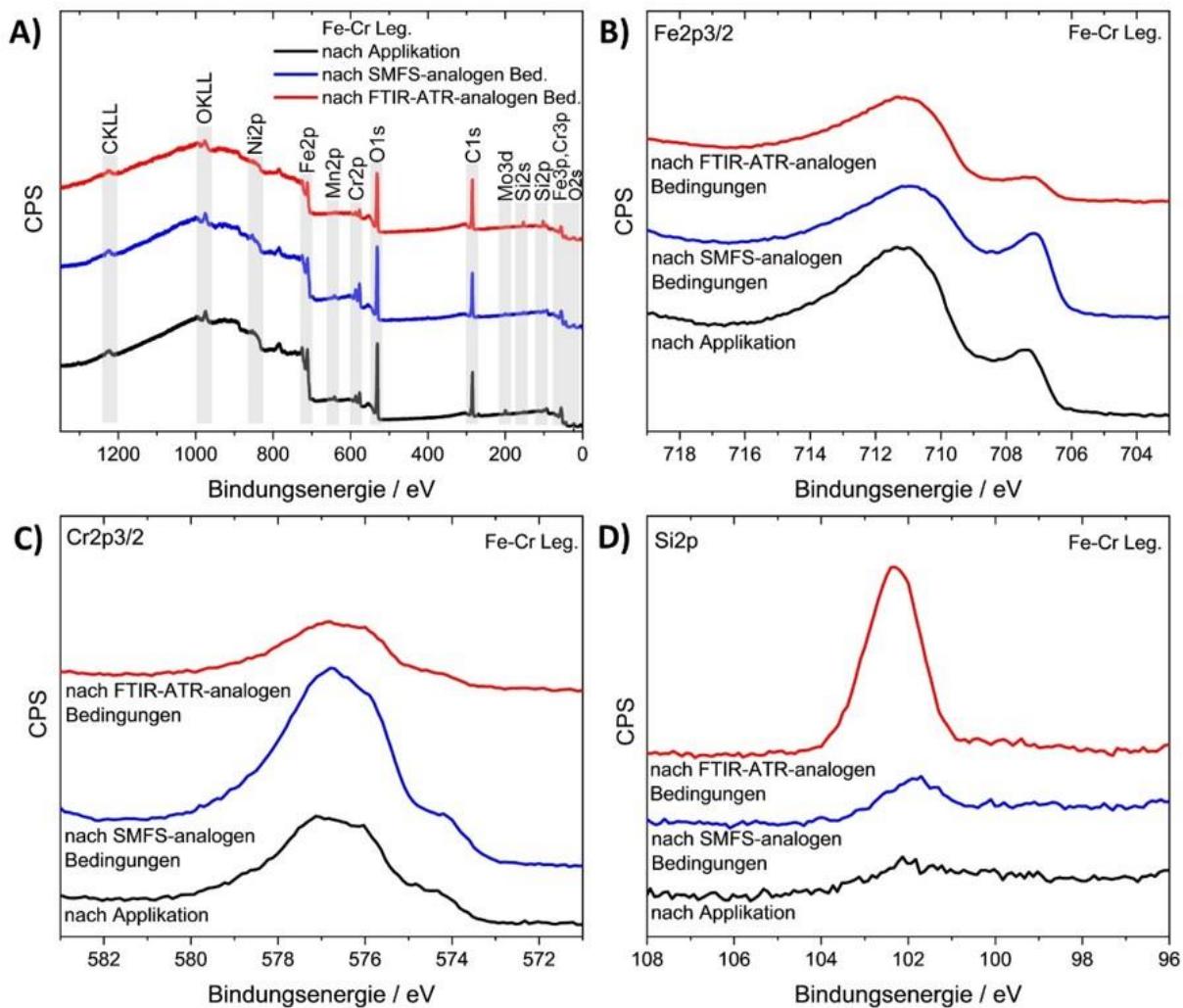
In den aufgenommenen Übersichtsspektren sind die für Edelstahl charakteristischen Peaks für Kohlenstoff, Sauerstoff, Chrom, Eisen und Nickel sowie Mangan detektierbar (Abb. Anhang 2 A). Im Detailspektrum des Bereichs O1s treten die den Metalloxiden ( $O^{2-}$ ) und Hydroxiden ( $OH^-$ ) zuordnenbaren Komponenten auf (Abb. Anhang 2 B). Neben der ersichtlichen Intensitätserhöhung der  $OH^-$ -Komponente durch die O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung verringert sich das Verhältnis von  $O^{2-}$  zu  $OH^-$  von 0,4 auf der Edelstahloberfläche zu 0,3 nach der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung, was die Anwesenheit von vermehrten Hydroxidgruppen verdeutlicht. Gleichzeitig wird eine auf der Oberflächenbehandlung basierende Oxidation des Edelstahls angenommen, welche sich in einer geringfügigen Intensitätserhöhung der  $O^{2-}$ -Komponente im O1s Spektrum zeigt. Während die auf vorwiegend Carbonate, Kohlenwasserstoffe und adsorbiertes Wasser zurückzuführenden Oberflächenkontaminationen auf der Edelstahloberfläche in einer erwarteten Größenordnung für Metalle und Legierungen nach kurzem Kontakt mit Luft liegen, sind die genannten

Komponenten nach der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung des Edelstahls signifikant reduziert (Abb. Anhang 2 C). Dies äußert sich neben einer insgesamt erniedrigten Peakintensität im Bereich C1s in einer weniger ausgeprägten Komponente im Bereich von 534 eV im O1s Spektrum. Das Verhältnis der einzelnen Peakkomponenten bleibt im C1s Bereich jedoch unverändert. Dennoch wird die durch O<sub>2</sub>-Plasma induzierte Reduktion der Oberflächenkontaminanten durch Ermittlung des C1s zu Fe2p Verhältnisses ersichtlich, welches durch den applizierten Reinigungsprozess von 13 auf einen Wert von 4 abfällt.

Basierend auf den XPS-Messungen ist festzuhalten, dass die in dieser Arbeit eingesetzte, kurzzeitige O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung in einer Reduzierung der Oberflächenkontaminationen von Edelstahl resultiert und aufgrund der Möglichkeit zur stabilen Anbindung des perfluorierten Organosilans an das Metalloxid via Silanol-Bindungen als Vorbehandlung für den angewandten CVD-Prozess geeignet ist. Weiterhin gilt die schematische Darstellung einer hydroxylierten Oberfläche sowie des in Abb. 26 gezeigten Bindungsmechanismus' als wahrscheinlich.

#### 10.1.3 Anhang 3: Chemische Zusammensetzung und Beständigkeit der Fe-Cr Legierungsschicht

Die chemische Zusammensetzung der mittels Magnetron-Sputterprozess auf dem Silizium ATR-Kristall applizierte Fe-Cr Legierungsschicht wurde mittels XPS auf molekularer Ebene analysiert. Um die Beständigkeit des 10 nm dicken Films gegenüber denen in den FTIR-ATR und SMFS Experimenten gewählten Bedingungen zu zeigen, wurden analoge Übersichts- und Detailspektren nach dem Kontakt mit einer polymerfreien Elektrolytlösung unter experimentanalogen Bedingungen aufgenommen (Abb. Anhang 3).



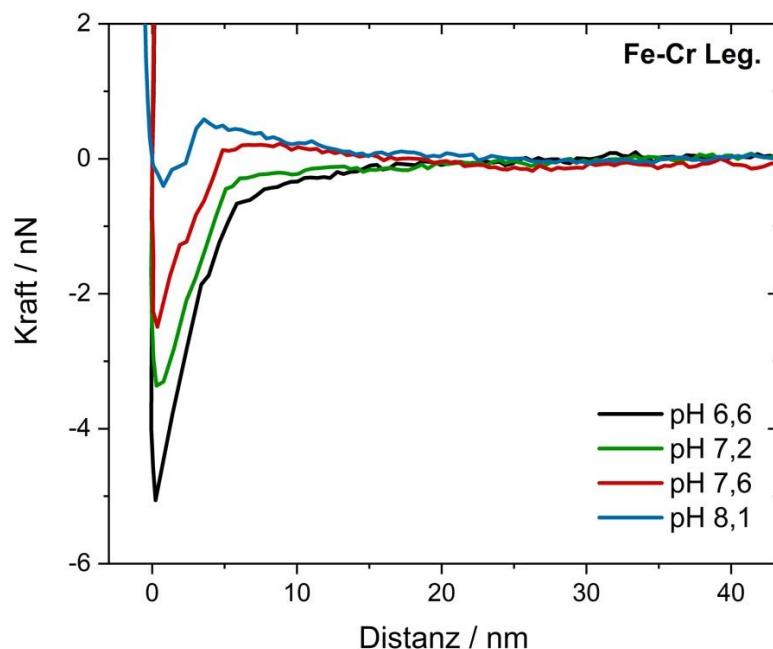
**Abb. Anhang 3.** XPS A) Übersichts- und HR-Spektren im Bereich B) Fe2p3/2, C) Cr2p3/2 und D) Si2p für die mittels Magnetron Sputterprozess applizierte Fe-Cr Legierung mit einer Schichtdicke von 10 nm (schwarz) sowie für die Oberfläche nach dem Kontakt mit einer Elektrolytlösung unter experimentanalogen Bedingungen während der FTIR-ATR Spektroskopie (rot) und Einzelmolekülspektroskopie (blau). [155]

Die aufgenommenen Übersichtsspektren zeigen Peaks, welche basierend auf dem eingesetzten Targetmaterial X5CrNi18-10 für die gesputterte Fe-Cr Legierungsoberfläche charakteristisch sind (Abb. Anhang 3 A). Der auch nach den Experimenten auftretende Peak bei einer Bindungsenergie von 707,1 eV im HR-Spektrum des Bereichs Fe2p3/2 deutet auf die Präsenz von metallischem Eisen hin, während die oxidischen Komponenten zu höheren Bindungsenergien verschoben auftreten (Abb. Anhang 3 B). Dabei wird die Eisenoxidcharakteristische Region scheinbar durch  $\text{Fe}^{+III}$  dominiert. Die bei 574,3 eV auftretende Komponente wird metallischem Chrom zugeordnet, während die Chromoxide und -hydroxide bei höheren Bindungsenergien detektierbar sind (Abb. Anhang 3 C). Dies bestätigt das Vorliegen einer metallischen Fe-Cr Legierungsschicht, welche zur Grenzfläche hin mit einer dünnen Oxidschicht belegt ist. Das Fe:Cr Verhältnis beträgt 2,8:1.

Der Anstieg der Intensität im Bereich des Si2p-Peaks nach Kontakt mit denen dem FTIR-ATR Experiment nachgebildeten Bedingungen ist einer Kombination aus geringfügigen Variationen der Schichtdicke im Nanometerbereich während der Abscheidung sowie der XPS-Messtiefe zu erklären, was von einer marginalen Ablösung der Metalloxide begleitet wird (Abb. Anhang 3 D). Die Präsenz der Fe-Cr Legierung wird zudem durch konstante Schichtdicken, ermittelt jeweils vor und nach dem Kontakt mit der polymerfreien Elektrolytlösung unter experimentanalogen Bedingungen, verifiziert.

#### 10.1.4 Anhang 4: Point of Zero Charge Bestimmung der Fe-Cr Legierung

Der Point of Zero Charge (Ladungsnulypunkt, PZC) der gesputterten Fe-Cr Legierungsschicht wurde experimentell durch Anwendung einer AFM-basierten Methode bestimmt. Hierzu wurden Kraft-Abstands Kurven unter Einsatz eines Elektrolyten mit variierendem pH-Wert aufgenommen und die attraktiven sowie repulsiven Wechselwirkungen zwischen dem Cantilever und der Oberfläche als Funktion des pH-Wertes registriert. Der  $\text{SiO}_2$  AFM-Cantilever (HQ: NSC18/No Al, 75 kHz, 2,8 N/m, Nominalradius 8 nm) wird im eingesetzten pH-Wert Bereich von 6-8 als negativ geladen ( $\text{PZC}_{\text{SiO}_2} = 2,5\text{-}3,0$ , vgl. Kapitel 6.2.1) angenommen. Demnach sind die gemessenen Kräfte unmittelbar mit den auftretenden elektrostatischen Wechselwirkungen sowie einer Änderung in der elektrostatischen Doppelschicht der Oberfläche korrelierbar. Alle Messungen wurden in einem wässrigen 2 mmol/L  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolyten durchgeführt. Um konstante Ionenstärken zu gewährleisten, wurde eine äquimolare  $\text{HClO}_4$ -Lösung zur Einstellung der pH-Werte genutzt.



**Abb. Anhang 4.** Kraft-Abstands Kurve (Annäherungskurve), aufgenommen bei verschiedenen pH-Werten eines wässrigen  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolyten zur Point of Zero Charge Bestimmung der gesputterten Fe-Cr Legierung. [155]

In den aufgenommenen Annäherungskurven wird anhand des Wechsels von attraktiven zu repulsiven Wechselwirkungen ersichtlich, dass der PZC der oxidbelegten Fe-Cr Legierung in einem Bereich von 7,2-7,6 liegt.

## 10.2 Abbildungsverzeichnis

**Abb. 1.** Darstellung der Herausforderung des polymeren Foulings, auftretend während der wässrigen Lösungspolymerisation von Acrylsäure zu Polyacrylsäure (PAA), N-Vinyl-2-pyrrolidon zu Polyvinylpyrrolidon (PVP) sowie der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat zu Polyvinylacetat (PVAc).

**Abb. 2.** Reaktionsmechanismus der wässrigen, radikalischen Polymerisation von Acrylsäure zu Polyacrylsäure unter Berücksichtigung der Nebenreaktion Transfer-zu-Monomer. Basierend auf [12].

**Abb. 3.** Reaktionsmechanismus der wässrigen, radikalischen Polymerisation von N-Vinyl-2-Pyrrolidon zu Polyvinylpyrroldion. Aufgrund dominierender Relevanz [15] wurde die Termination durch Rekombination als einzige Abbruchreaktion dargestellt und der Übersicht halber nur eine Möglichkeit zur Bildung von Verzweigungspunkten weiter verfolgt. Basierend auf [7, 16].

**Abb. 4.** Schematische Darstellung des Mizellen-Nukleationsmodells. Basierend auf [22].

**Abb. 5.** Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation von Vinylacetat mit den Teilschritten Dissoziation und Initiation, Propagation, Termination und intermolekularem Transfer zu Polymer. Der Schritt Transfer zu Monomer ist der Übersicht halber nicht gezeigt und aufgrund der Analogie zu Abb. 1 und Abb. 2 auf das gezeigte Makromolekül zu übertragen. Basierend auf [26].

**Abb. 6.** Schema zu den Polymerfouling beitragenden Faktoren.

**Abb. 7.** Koordinationsmodi für die Komplexbildung von PAA an einer Metalloxid Oberfläche:  
A) Monodentatbindung,      B) Bidentat-Chelatbindung,      C) Bidentat-Brückenbindung.  
Basierend auf [33].

**Abb. 8.** Schematische Darstellung der schnellen (Diffusion, Anlagerung) und geschwindigkeitsbestimmenden Schritte (Umlagerung), auftretend während der Polymeradsorption auf einem Festkörper im Polymerisationsprozess. Basierend auf [34, 35].

**Abb. 9.** Schematische Darstellung zur Bildung unerwünschter Deponate während der wässrigen Emulsionspolymerisation mit den synergetisch ablaufenden Prozessen Partikelfouling und Reaktionsfouling. Basierend auf [42, 43].

**Abb. 10.** Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Reduzierung der partikulären Belagsbildung durch A) elektrostatische und B) sterische Partikelstabilisierung. Basierend auf [26].

**Abb. 11.** Auf Literatur basierende Zusammenfassung der Oberflächencharakteristika, welche anti-adhäsive Eigenschaften gegenüber verschiedenen Polymeren aufweisen.

**Abb. 12.** Wissenschaftliche Herangehensweise zur Analyse und Vermeidung der polymeren Belagsbildung in Reaktoren zur Polymersynthese.

**Abb. 13.** Schematische Darstellung einer FT-IRRAS Messung an der Luft/Dünnschicht Grenzfläche auf einem reflektiven Metallsubstrat. Basierend auf [68, 70].

**Abb. 14.** Schematische Darstellung einer FTIR-ATR Messung unter Einsatz eines internen Reflexionselementes (IRE). Basierend auf [68, 70].

**Abb. 15.** Schematische Darstellung des A) Annäherungs-, Bindungs- und Abzugsvorgangs während der Einzelmolekülspektroskopie sowie B) einer charakteristischen Kraft-Abstands Kurve für ein Nicht-Gleichgewichts Desorptionereignis und C) eines Gleichgewichts Desorptionereignisses. Basierend auf [74].

**Abb. 16.** Schematische Darstellung des Messprinzips während der kolloidalen Kraftspektroskopie (CFM) zur Analyse von A) Partikel-Oberfläche und B) Partikel-Partikel Wechselwirkungen sowie C) einer charakteristischen mittels CFM erhaltene Kraft-Abstands Kurve. Basierend auf [89].

**Abb. 17.** XPS Detailspektrum im Bereich Ti2p einer Ti(IV)oxid Oberfläche mit Shirley Hintergrundkorrektur und elementcharakteristischem Spin-Orbit Splitting.

**Abb. 18.** Grafische Darstellung A) des sinusförmigen Anregungs- (Potenzial E) und Antwortsignals (Strom I) als Funktion der Zeit, B) der elektrochemischen Impedanzmessung durch ein Bode-Diagramm und C) eines für ein Metalloxid charakteristisches Ersatzschaltbild zur Anpassung der Messdaten. Basierend auf [101, 103].

**Abb. 19.** Schematische Darstellung eines sitzenden Flüssigkeitstropfens auf einer topografisch glatten Festkörperoberfläche zur Ermittlung des statischen Kontaktwinkels mit Einzeichnung der Grenzflächenenergien  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SG}$  und  $\gamma_{LG}$  nach Young. Basierend auf [105].

**Abb. 20.** Schematische Darstellung eines sitzenden Flüssigkeitstropfens auf einer porösen Festkörperoberfläche A) mit homogener Benetzung nach Wenzel sowie B) einer heterogenen Benetzung nach Cassie-Baxter. Basierend auf [106].

**Abb. 21.** Schematische Darstellung eines sitzenden Flüssigkeitstropfens auf einer topografisch glatten Festkörperoberfläche zur Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels mit eingezeichnetem Fortschreit- und Rückzugswinkel  $\theta_{adv}$  und  $\theta_{rec}$ . Basierend auf [105].

**Abb. 22.** Schematische Darstellung des Sol-Gel Prozesses. Basierend auf [122].

**Abb. 23.** Illustration der während des Sol-Gel Prozesses essenziellen Reaktionen Hydrolyse und Kondensation, beispielhaft gezeigt für den Einsatz eines  $Zr(acac)_4$ -Präkursor Moleküls sowie in der allgemeinen Form für ein Alkoxid (M: Metall, R: organischer Substituent). Basierend auf [123, 124].

**Abb. 24.** Schematische Darstellung des CVD-Prozesses unter Einsatz eines organofunktionalisierten Trialkoxysilans als Präkursor mit den Reaktionen Hydrolyse und Kondensation zu Oligomeren sowie kovalente Bindung an OH-präsentierendes Substrat. Basierend auf [138].

**Abb. 25.** ALD-Zyklus zur Generation von  $\text{TiO}_2$  Oberflächen, beispielhaft gezeigt für den Einsatz der Präkursoren TTIP und Wasser.

**Abb. 26.** Schematische Darstellung zur Synthese der A)  $[\text{FOTS}]_1$ - und B)  $[\text{FOTS}]_{11}$ -modifizierten Oberfläche via CVD-Prozess.

**Abb. 27.** Schematische Darstellung der für die in-situ FTIR-ATR Spektroskopie genutzte Flusszelle mit Möglichkeit zur Messung der elektrochemischen Impedanz.

**Abb. 28.** Experimenteller Aufbau (links) sowie CAD-simulierter Vollschnitt der temperierbaren Flusszelle (rechts) zur in-situ Messung der elektrochemischen Impedanz während der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat. Basierend auf [148].

**Abb. 29.** Schematische Beschreibung zur PAA-Modifizierung einer Goldoberfläche für den Einsatz während SMFS durch A) 1:1 SAM-Modifizierung mit Carboxyl- und Hydroxyleinheiten, B) verdünnter Amid-Funktionalisierung und C) Anbindung der Polyacrylsäure. Basierend auf [155].

**Abb. 30.** A) FE-REM Aufnahmen des Au-beschichteten Cantilevers nach 2-min. Säurebehandlung sowie B) PM-IRRAS Spektren einer analogen Au-Oberfläche nach dem primären und finalen Funktionalisierungsschritt. Basierend auf [155].

**Abb. 31.** A) Beispielhafte FE-REM Aufnahme eines  $\text{SiO}_2$ -Partikels auf einem Siliziumnitrid Cantilever nach 1-min.  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung und B) FT-IR Spektrum eines Silizium Wafers nach dem Kontakt mit einer 0,01 g/mL enthaltenen Lösung aus teilverseiftem PVAL in Wasser sowie Spülung mit Wasser.

**Abb. 32.** A) XPS Übersichts- und hochauflöste Spektren im Bereich C1s nach singulärer FOTS-CVD Beschichtung von 1.4404 nps Substraten B) direkt nach Deposition und C) nach 1 h Eintauchen in eine Elektrolytlösung unter prozessrelevanten Bedingungen. Die Komponentenzusammensetzung ist im Bereich C1s in At.-% angegeben. Basierend auf [136].

**Abb. 33.** Dynamische Wasserkontaktwinkel nach singulärer FOTS-Modifizierung eines 1.4404 nps (schwarz) und 1.4404 ps Substrats (blau) mit Angabe der Kontaktwinkelhysteresis  $\theta_H$ . Basierend auf [136].

**Abb. 34.** (2x2)  $\mu\text{m}^2$  AFM-Aufnahmen A) der 1.4404 ps Oberfläche, C) der entsprechend singulär mit FOTS-modifizierten Oberfläche und E) Letztere nach zweifacher FOTS-Deposition sowie B), D), F) entsprechende Zyklovoltammogramme der Oberflächen, aufgenommen in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolytlösung (pH 6,8). Zum Teil basierend auf [136].

**Abb. 35.** Sequenziell aufgenommene FT-IRRAS Spektren der 1.4404 ps Oberfläche nach singulärer FOTS-Deposition (schwarz), Letztere nach 8-min. O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (rot) sowie nach erneuter FOTS-Modifizierung des Substrates (blau). Eine gereinigte 1.4404 ps Oberfläche diente als Referenz.

**Abb. 36.** A) XPS Übersichts- und hochauflöste Spektren im Bereich C1s nach singulärer [ZrO<sub>x</sub>/FOTS] Sol-Gel Beschichtung von 1.4404 nps Substraten B) direkt nach Deposition, C) nach 1 h Eintauchen in eine Elektrolytlösung unter prozessrelevanten Bedingungen sowie D) im Bereich Zr3d direkt nach Deposition. Die Komponentenzusammensetzung ist in At.-% angegeben. Basierend auf [136].

**Abb. 37.** Dynamische Wasserkontaktwinkel nach singulärer ZrO<sub>x</sub>/FOTS-Modifizierung auf einem 1.4404 nps (grau) und 1.4404 ps Substrat (grün) mit Angabe der Kontaktwinkelhysteresen  $\theta_H$ . Basierend auf [136].

**Abb. 38.** FE-REM Aufnahmen der A) 1.4404 nps Oberfläche bei 2500-facher Vergrößerung und B) entsprechender Oberfläche nach singulärer ZrO<sub>x</sub>/FOTS Deposition sowie C) das unbehandelte Substrat bei 5000-facher Vergrößerung bei einem Kippwinkel von 36° und D) die komplementäre Oberfläche nach singulärer ZrO<sub>x</sub>/FOTS-Modifikation. Basierend auf [136].

**Abb. 39.** Sequenziell aufgenommene FT-IRRAS Spektren (Einfallwinkel 70°) der 1.4404 ps Oberfläche nach singulärer ZrO<sub>x</sub>/FOTS-Deposition (blau), Letztere nach 8-min. O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (gelb) sowie nach erneuter ZrO<sub>x</sub>/FOTS-Modifizierung des Substrates (rot). Eine gereinigte 1.4404 ps Oberfläche diente als Referenz. Basierend auf [148].

**Abb. 40.** (2x2)  $\mu\text{m}^2$  AFM-Aufnahmen A) der 1.4404 ps Oberfläche nach Citrisurf®-Beizbehandlung, B) der entsprechend singulär mit FOTS-modifizierten Oberfläche mit Höhenprofil und C) entsprechende Oberfläche nach zweifacher FOTS-Deposition. Basierend auf [148].

**Abb. 41.** In 0,1 M NaClO<sub>4</sub>-Elektrolytlösung (pH 6,8) aufgenommene Zyklovoltammogramme der 1.4404 ps Oberfläche nach A) singulärer und B) zweifacher ZrO<sub>x</sub>/FOTS Modifizierung. Zum Teil basierend auf [136].

**Abb. 42.** FE-REM Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 7500 x der A) Ti6Al4V und B) ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V Oberfläche sowie C) Letztere nach PDMS-Modifizierung.

**Abb. 43.** XPS-Übersichtsspektren der Ti6Al4V (grau) und nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Oberfläche (rot), sowie Letztere nach PDMS-Filmapplikation (blau).

**Abb. 44.** XPS-HR Spektren der A), B) Ti6Al4V- und C), D) nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Oberfläche sowie E), F) Letzterer nach PDMS-Modifizierung, jeweils im Bereich des A), C), E) C1s- und B), D), F) O1s-Peaks.

**Abb. 45.** Wasserkontaktwinkel auf der A) Ti6Al4V- und B) ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V-Oberfläche sowie C) Letztere nach PDMS-Modifizierung.

**Abb. 46.** Bode-Darstellung der A) Ti6Al4V- und B) ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V-Oberfläche sowie C) von Letzterer nach PDMS-Modifizierung (links) mit korrespondierenden Schaltkreisen (rechts), gemessen mittels EIS in einem NaClO<sub>4</sub>-Elektrolyten (pH 7) bei Raumtemperatur für 24 h.

**Abb. 47.** DRIFT Spektren A) der PDMS|ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V Oberfläche (grau), der korrespondierenden Oberfläche nach 1 h bei pH 4,5 (grün) sowie nach 24 h EIS-Messung in 2 mM NaClO<sub>4</sub>-Elektrolyten (rot) und B) die entsprechenden Wellenzahlbereiche von 3800 cm<sup>-1</sup> bis 3050 cm<sup>-1</sup>. Die Referenzierung erfolgte gegen eine unbehandelte ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V-Oberfläche.

**Abb. 48.** XPS- A) Übersichtsspektrum mit Angabe zur prozentualen, atomaren Zusammensetzung der Oberfläche und HR-Spektren des TiO<sub>2</sub>-ALD modifizierten 1.4404 ps Substrats im Bereich B) Ti2p und C) O1s mit Anpassung der gemessenen Spektren an einzelne Komponenten.

**Abb. 49.** (5x5) µm<sup>2</sup> AFM-Aufnahmen der A) 1.4404 ps Oberfläche sowie B) Letztere nach ALD-Deposition von 20 nm TiO<sub>2</sub> mit Angabe zu Rauigkeitsparametern.

**Abb. 50.** FTIR-ATR Spektren auf einer SiO<sub>x</sub>-terminierten oder oxidbelegten Fe-Cr Legierungsoberfläche nach 60-min. Kontakt mit einer verdünnten PAA-Lösung unter Variation der Polymerkonzentration: 0,01 mol/L (rot), 0,07 mmol/L (grün) und 0,15 mmol/L (blau). Alle Spektren wurden gegen solche nach Kontakt mit der korrespondierenden Elektrolytlösung referenziert. Basierend auf [155].

**Abb. 51.** Während der Adsorptions- und Desorptionsphase zeitabhängig aufgenommene FTIR-ATR Spektren der A) SiO<sub>x</sub>-terminierten und B) Fe-Cr Legierungsoberfläche unter Einsatz einer 0,15 mM PAA-Lösung (Adsorptionsphase) und 2 mM NaClO<sub>4</sub>-Elektrolytlösung (Desorptionsphase). Basierend auf [155].

**Abb. 52.** Darstellung der Mittelwerte des Absorbanzmaximums des Carbonylpeaks gegen die Adsorptions- und Desorptionszeit für die SiO<sub>x</sub>-terminierte (Symbole gefüllt) und Fe-Cr Legierungsoberfläche (Symbole offen) unter Variation der PAA-Konzentration in Lösung. Basierend auf [155].

**Abb. 53.** FTIR-ATR Spektren von PAA nach jeweils 60-min. Adsorptions- und Desorptionsphase auf der A) SiO<sub>x</sub>-terminierten Oberfläche und B) Fe-Cr Legierungsoberfläche mit Peakanpassung im Bereich des Carbonyl-Peaks. Basierend auf [155].

**Abb. 54.** (5x5) µm<sup>2</sup> AFM-Aufnahmen der A) SiO<sub>x</sub>-terminierten Oberfläche, B) entsprechender Oberfläche nach 60-min. Kontakt mit einer 0,15 mM PAA-Lösung und

60-min.  $\text{NaClO}_4$ -Spülprozess, C) Fe-Cr Legierungsoberfläche sowie D) Letztere nach 60-min. Kontakt mit einer 0,15 mM PAA-Lösung und 60-min.  $\text{NaClO}_4$ -Spülprozess. B) und D) enthalten an entsprechender Stelle generierte Höhenprofile, alle Aufnahmen wurden in einer 2 mM  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolytlösung aufgenommen. Basierend auf [155].

**Abb. 55.** Mittels SMFS bei 28 °C und in einem angesäuerten 2 mM  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolyten gemessenen, charakteristische Kraft-Abstands Kurven für die A)  $\text{SiO}_x$ -terminierte und C) Fe-Cr Legierungsoberfläche unter Einsatz eines mit PAA-modifizierten Cantilevers, sowie B) und D) entsprechende normalisierte Statistik der Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignisse. Basierend auf [155].

**Abb. 56.** Mittels SMFS bei 28 °C und in einem angesäuerten 2 mM  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolyten gemessenen, charakteristische Kraft-Abstands Kurven für die A) mit PAA-belegte  $\text{SiO}_x$  und C) PAA-belegte Fe-Cr Legierungsoberfläche unter Einsatz eines mit PAA-modifizierten Cantilevers, sowie B) und D) entsprechende normalisierte Statistik der Gleichgewichts Desorptionsereignisse. Basierend auf [155].

**Abb. 57.** Auf experimentellen Daten basierende schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses von Polyacrylsäure (PAA) auf einer oxidbelegten Fe-Cr Legierungsoberfläche im Wässrigen bei erniedrigtem pH-Wert. Basierend auf [155].

**Abb. 58.** Doppelte Auftragung der elektrochemischen Impedanz (gezeigt bei einer Frequenz von 1 Hz) und Absorbanz im Bereich des Carbonyl-Peaks ( $1713 \text{ cm}^{-1}$ ) für eine 0,15 mM PAA-Lösung auf einer A) Fe-Cr Legierungsoberfläche, B) einer singulär mit FOTS modifizierten Legierungsoberfläche sowie C) Letztere nach zweifacher FOTS-Modifizierung in Abhängigkeit der Zeit, gemessen mittels simultan eingesetzter in-situ FTIR-ATR Spektroskopie und EIS.

**Abb. 59.** A) Zeitabhängig aufgenommene Impedanz ( $|Z|$ ) und Phasenwinkel in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz auf poliertem Edelstahl während der wässrigen Emulsionspolymerisation von Vinylacetat bei 20 °C sowie B) entsprechende Oberfläche nach Beendigung der Messung und Ausbau aus der Zelle. Basierend auf [148].

**Abb. 60.** Zeitabhängige Darstellung des PVAc Filmwiderstands  $R_F$ , ermittelt bei einer Frequenz von 500 Hz (blau) und 1000 Hz (grün) ab dem Zeitpunkt der Initiierung der Polymerisation. Basierend auf [148].

**Abb. 61.** A) Zeitabhängig aufgenommene Impedanz ( $|Z|$ ) und Phasenwinkel in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz auf zweifach mit  $\text{ZrO}_x$ /FOTS-modifiziertem, poliertem Edelstahl während der wässrigen Emulsionspolymerisation von Vinylacetat bei 20 °C sowie B) entsprechende Oberfläche nach Beendigung der Messung und Ausbau aus der Zelle und C) Letztere nach Spülung mit Wasser. Basierend auf [148].

**Abb. 62.** FTIR-Spektrum der doppelt mit  $ZrO_x$ /FOTS-belegten Edelstahloberfläche (grau), sowie Spektren eines mit PVAc belegten Bereiches der Oberfläche (rot) und Letztere nach dem Abzug des polymeren Films (grün). Die spektroskopierten Bereiche sind in der Digitalmikroskopieaufnahme (Vergrößerung 20x) angezeigt. Basierend auf [148].

**Abb. 63.** A) Zeitabhängig aufgenommene Impedanz ( $|Z|$ ) und Phasenwinkel in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz auf zweifach mit FOTS-modifiziertem, poliertem Edelstahl während der wässrigen Emulsionspolymerisation von Vinylacetat bei 20 °C sowie B) entsprechende Oberfläche nach Beendigung der Messung und Ausbau aus der Zelle und C) Letztere nach Spülung mit Wasser.

**Abb. 64.** Aufnahmen von jeweils zwei analog behandelten A), B) 1.4404 ps sowie C), D)  $TiO_2$ -ALD modifizierten Substraten (Schichtdicke 20 nm), jeweils nach dem 45-min. Einsatz während der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat bei 20 °C und anschließender Wasserspülung.

**Abb. 65.** FT-IRRAS Spektren der mit  $TiO_2$ -ALD modifizierten Oberfläche direkt nach Kontakt mit dem Medium während der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat (blaues Spektrum) und im Bereich des abgelösten Films (rotes Spektrum). Die Messbereiche sind auf den Aufnahmen markiert.

**Abb. 66.** AFM-Aufnahmen der A)  $TiO_2$ -ALD Oberfläche nach Kontakt mit dem reaktiven Medium während der Emulsionspolymerisation von VAc im Bereich der Belagsablösung in der Größe (5x5)  $\mu m^2$ , B) der analog behandelten Oberfläche im Bereich der Trübung mit C) dem korrespondierenden Höhenprofil und D) der entsprechenden Phase, jeweils in der Größe (7x7)  $\mu m^2$ .

**Abb. 67.** Mittels Kolloidaler Kraftspektroskopie erzeugte Kraft-Abstands Kurven für die A) 1.4404 ps und C)  $TiO_2$ -ALD belegte 1.4404 ps Oberfläche mit B), D) korrespondierenden Histogrammen, jeweils generiert unter Einsatz eines mit PVAI belegten  $SiO_2$ -Partikels.

**Abb. 68.** AFM-Aufnahmen der mit PVAc belegten A) 1.4404 ps Oberfläche in der Größe (5x5)  $\mu m^2$  (unten) sowie einem Ausschnitt in einer Größe von (2x2)  $\mu m^2$  (oben) und B)  $TiO_2$ -ALD Oberfläche in der Größe (5x5)  $\mu m^2$  (unten) sowie zwei Ausschnitten mit einer Größe von jeweils (2x2)  $\mu m^2$  (oben).

**Abb. 69.** Mittels Kolloidaler Kraftspektroskopie erzeugte Kraft-Abstands Kurven für die mit PVAc-belegten A) 1.4404 ps und C)  $TiO_2$ -ALD modifizierte 1.4404 ps Oberfläche mit B), D) korrespondierenden Histogrammen, jeweils generiert unter Einsatz eines mit PVAI belegten  $SiO_2$ -Partikels.

**Abb. 70.** Schematische Darstellung des Prinzips zur anti-adhäsiven Wirkung von hochglatten  $TiO_2$ -ALD Schichten gegenüber partikulärer PVAc Belagsbildung.

**Abb. 71.** FE-REM Aufnahmen der A) Ti6Al4V Legierung, B) ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V sowie C) PDMS|ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V und D) PDMS|Ti6Al4V Oberfläche nach 1 h Immersion in 1:10 verdünnte PVAc Dispersion und anschließendem Wasserkontakt für 1 h, jeweils aufgenommen mit einer Vergrößerung von 5000x mit einem A), C), E), G) SE2-Detektor und B), D), F), H) InLens Detektor.

**Abb. 72.** DRIFT-Spektren der A) Ti6Al4V Legierung (grau) und PDMS|Ti6Al4V Oberfläche (blau) sowie B) ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V Oberfläche (grün) sowie Letztere nach PDMS-Modifizierung (rot) nach dem 1 h Eintauchen in eine 1:10 verdünnte PVAc Dispersion und anschließendem Wasserkontakt. Alle Spektren wurden gegen ein topografisch geeignetes Substrat vor der Immersion referenziert.

**Abb. 73.** Bode-Darstellung der A) Ti6Al4V- und B) ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V-Oberfläche sowie C) von Letzterer nach PDMS-Modifizierung, gemessen mittels EIS in einer 1:10 verdünnten PVAc Dispersion bei Raumtemperatur für 2 h.

**Abb. 74.** Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen PVAc und A) der ns-TiO<sub>2</sub>|Ti6Al4V sowie B) PDMS|ns-TiO<sub>2</sub>-Oberfläche|Ti6Al4V Oberfläche.

**Abb. 75.** Zeitliche Entwicklung des normalisierten Druckverlusts im Mikroreaktor zur NVP-Polymerisation unter Einsatz von Mischelementen aus Edelstahl (schwarz), sowie Letztere nach singulärer FOTS- (rot) und [ZrO<sub>x</sub>/FOTS]-Modifizierung (blau), aufgenommen bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 5 mm/s.  $P_0=P(0h)$ ; basierend auf [136].

**Abb. 76.** Aufnahmen eines Mischelements aus Edelstahl A) nach 10,5 h Einsatz im Polymerisationsprozess von NVP und Wasserspülung im Reaktor sowie B) entsprechendes Mischelement nach dem Kontakt mit deionisiertem Wasser über Nacht und C) Letzteres nach erneuter Wasserspülung und Eintauchen in eine verdünnte Iodlösung. Basierend auf [136].

**Abb. 77.** Aufnahmen eines singulär mit FOTS-modifizierten Mischelements A) nach 10,5 h Einsatz im Polymerisationsprozess von NVP und Wasserspülung im Reaktor sowie B) entsprechendes Mischelement nach dem Kontakt mit deionisiertem Wasser über Nacht und C) Letzteres nach erneuter Wasserspülung und Eintauchen in eine verdünnte Iodlösung. Basierend auf [136].

**Abb. 78.** Aufnahmen eines singulär mit ZrO<sub>x</sub>/FOTS-modifizierten Mischelements A) nach 10,5 h Einsatz im Polymerisationsprozess von NVP und Wasserspülung im Reaktor sowie B) entsprechendes Mischelement nach dem Kontakt mit deionisiertem Wasser über Nacht und C) Letzteres nach erneuter Wasserspülung und Eintauchen in eine verdünnte Iodlösung. Basierend auf [136].

**Abb. 79.** FTIR-Spektrum der 1.4404 nps Oberfläche (schwarz), sowie Letztere nach singulärer ZrO<sub>x</sub>/FOTS- (blau) und FOTS-Modifizierung (rot) nach dem Kontakt mit PVP im

Mikroreaktor für 10,5 h und anschließender Wasserspülung. Ein gereinigtes 1.4404 nps Substrat diente als Referenz. Basierend auf [136].

**Abb. 80.** Zeitliche Entwicklung des normalisierten Druckverlusts im Mikroreaktor zur NVP-Polymerisation unter Einsatz von Mischelementen aus Edelstahl (schwarz), sowie Letztere nach singulärer FOTS- (rot) und zweifacher FOTS-Modifizierung (grün), aufgenommen bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 2,5 mm/s.  $P_0=P(0h)$ .

**Abb. 81.** Aufnahmen eines A) singulär mit FOTS-, und B) zweifach mit FOTS-modifizierten Mischelements nach 26 h Einsatz während der NVP-Polymerisation und Wasserspülung im Reaktor sowie C) das singulär und D) zweifach mit FOTS-modifizierten Mischelements, jeweils nach Kontakt mit deionisiertem Wasser über Nacht, erneuter Wasserspülung und Eintauchen in eine verdünnte Iodlösung.

**Abb. 82.** Vorstellung zur Messstrecke mit dem Ziel der Analyse der dynamischen Grenzschichtbildung in einem Polymerisationsprozess.

**Abb. Anhang 1.** XPS A) Übersichtsspektren sowie HR-Spektren im Bereich B) C1s, C) O1s, D) Fe2p, E) Cr2p und F) Ni2p, jeweils gezeigt für eine Edelstahloberfläche des Typs 1.4404 (blau) sowie Letztere nach der Säurebehandlung (rot). [148]

**Abb. Anhang 2.** XPS A) Übersichts- und HR-Spektren im Bereich B) O1s und C) C1s der Edelstahloberfläche des Typs 1.4404 sowie von entsprechender Oberfläche nach 3-min. O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. [136]

**Abb. Anhang 3.** XPS A) Übersichts- und HR-Spektren im Bereich B) Fe2p3/2, C) Cr2p3/2 und D) Si2p für die mittels Magnetron Sputterprozess applizierte Fe-Cr Legierung mit einer Schichtdicke von 10 nm (schwarz) sowie für die Oberfläche nach dem Kontakt mit einer Elektrolytlösung unter experimentanalogen Bedingungen während der FTIR-ATR Spektroskopie (rot) und Einzelmolekülspektroskopie (blau). [155]

**Abb. Anhang 4.** Kraft-Abstands Kurve (Annäherungskurve), aufgenommen bei verschiedenen pH-Werten eines wässrigen NaClO<sub>4</sub>-Elektrolyten zur Point of Zero Charge Bestimmung der gesputterten Fe-Cr Legierung. [155]

### 10.3 Tabellenverzeichnis

**Tab. 1.** Gegenüberstellung der Methoden zur in-situ Verfolgung der Belagsbildung oder des Monomerumsatzes in Reaktoren zur Polymersynthese mit Informationen zum Messprinzip, der Schichtdickenempfindlichkeit sowie der Zeitauflösung (soweit aus jeweiliger Publikation ersichtlich).

**Tab. 2.** Chemische Zusammensetzung der 1.4404 nps sowie der entsprechend singulär mit FOTS-modifizierten Oberfläche vor und nach 1 h Eintauchen in eine Elektrolytlösung unter

prozessrelevanten Bedingungen. Alle Angaben sind in At.-%, basierend auf den XPS-Spektren. Basierend auf [136].

**Tab. 3.** Wasserkontaktwinkel der 1.4404 nps sowie Wasserkontaktwinkel und ermittelte freie Oberflächenenergien der 1.4404 ps Substrate ohne Modifizierung sowie nach singulärer und doppelter FOTS-Deposition. Zum Teil basierend auf [136].

**Tab. 4.** Chemische Zusammensetzung der 1.4404 nps sowie der entsprechend mit singulär  $\text{ZrO}_x$ /FOTS belegten Oberfläche vor und nach 1 h Eintauchen in eine Elektrolytlösung unter prozessrelevanten Bedingungen. Alle Angaben sind in At.-%, basierend auf XPS-Spektren. Basierend auf [136].

**Tab. 5.** Wasserkontaktwinkel der 1.4404 nps sowie Wasserkontaktwinkel und ermittelte freie Oberflächenenergien der 1.4404 ps Substrate ohne Modifizierung sowie nach singulärer und doppelter  $\text{ZrO}_x$ /FOTS-Deposition. Basierend auf [136, 148].

**Tab. 6.** Chemische Zusammensetzung der Ti6Al4V- sowie der nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche sowie Letzterer nach Applikation des PDMS-Films. Die prozentualen Anteile wurden anhand der aufgenommenen XPS-HR Spektren bestimmt und sind in At.-% angegeben.

**Tab. 7.** Mittels Anpassung der EIS-Daten erhaltene Parameter für die Ti6Al4V, ns- $\text{TiO}_2$ |Ti6Al4V und PDMS|ns- $\text{TiO}_2$ |Ti6Al4V Oberfläche nach 2 Min und 24 h Kontakt mit der  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolytlösung.

**Tab. 8.** Wasserkontaktwinkel sowie freie Oberflächenenergie der  $\text{TiO}_2$ -ALD modifizierten 1.4404 ps Oberfläche und des 1.4404 ps Substrats im Vergleich.

**Tab. 9.** PAA-Schichtdicken nach 60-min. Adsorptions- und Desorptionsphase auf der  $\text{SiO}_x$ -terminierten und Fe-Cr Legierungsoberfläche unter Variation der darüber strömenden Polymerkonzentration, ermittelt mittels ex-situ Ellipsometrie. Basierend auf [155].

**Tab. 10.** Prozentuale Verteilung der in den Kraft-Abstands Kurven auftretenden Ereignisse sowie die Änderung der freien Desorptionsenergie  $\Delta G_0$ , jeweils berechnet aus den auftretenden Nicht-Gleichgewichts Desorptionsereignissen auf der  $\text{SiO}_x$ -terminierten und Fe-Cr Legierungsoberfläche sowie aus Gleichgewichts Desorptionsereignissen auf den korrespondierenden, mit PAA-belegten Oberflächen. Basierend auf [155].

**Tab. Anhang 1.** Oberflächenzusammensetzung der Edelstahloberfläche (Typ 1.4404) sowie für die entsprechende Oberfläche nach Anwendung des Ätzprozesses mit Angabe zu den oxidischen und metallischen Anteilen für Eisen, Chrom und Nickel. Die Berechnungen erfolgten basierend auf den XPS HR-Spektren, Angabe in At.-%. [148]

## 10.4 Liste publizierter Arbeiten

### Wissenschaftliche Fachjournale

1. V. Neßlinger, A. G.-Orive, D. Meinderink, G. Grundmeier, *Combined in-situ Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Single Molecule Force Studies of Poly(acrylic acid) at Electrolyte/Oxide Interfaces at Acidic pH*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, 615, 563-576.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.175>
2. V. Neßlinger, S. Welzel, F. Rieker, D. Meinderink, U. Nieken, G. Grundmeier, *Thin Organic-Inorganic Anti-Fouling Hybrid-Films for Microreactor Components*, *Macromolecular Reaction Engineering* **2023**, (17)1, 2200043.  
<https://doi.org/10.1002/mren.202200043>
3. V. Neßlinger, S. Rust, J. Atlanov, W. Pauer, G. Grundmeier, *Monitoring polymeric fouling in a continuous reactor by electrochemical impedance spectroscopy*, *Chemie Ingenieur Technik* **2023**, 29, 1-10.  
<https://doi.org/10.1002/cite.202300032>
4. V. Neßlinger, J. Atlanov, G. Grundmeier, *Interactions of polyvinyl acetate dispersions with nanostructured superhydrophilic and superhydrophobic Ti6Al4V alloy surfaces*. In Begutachtung.
5. B. Duderija, A. G.-Orive, C. Ebbert, V. Neßlinger, A. Keller, G. Grundmeier, *Electrode Potential-Dependent Studies of Protein Adsorption on Ti6Al4V Alloy*, *Molecules* **2023**, 28(13), 5109.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28135109>
6. I. Kletetzka, M. Kosanke, D. Meinderink, V. Neßlinger, G. Grundmeier, H.-J. Schmid, *Influence of the filler-matrix adhesion and the effects of conditioning on tensile properties of laser sintered parts built with polyamide-glass bead dry blends*, *Progress in Additive Manufacturing* **2023**.  
<https://doi.org/10.1007/s40964-023-00501-z>

## Tagungsbeiträge

1. S. Welzel, V. Neßlinger, G. Grundmeier, U. Nieken, *Thin anti-fouling films for continuously operated polymerization reactors*, Vortrag, Achema, Frankfurt, 22.08.-26.08.2022
2. D. Kleschew, S. Welzel, V. Neßlinger, G. Grundmeier, U. Nieken, *Thin anti-fouling films for continuously operated polymerization reactors*, Vortrag, (Bio)Process Engineering – a Key to Sustainable Development, Aachen, 12.09.-15.09.2022
3. V. Neßlinger, G. Grundmeier, *Analysis and prevention of reactor fouling during continuous polymerisation processes – relevance of surface and thin film technologies*, Vortrag, COAST Conference, Wien, 02.05.2023