

Bionik-Innovations-Centrum der  
Hochschule Bremen



**Haihaut 2.0 – Herstellung biologisch inspirierter  
Anti-Bewuchsoberflächen zur großtechnischen Anwendung  
im Schiffbau**

Shark2Shipyards (S2S)

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt  
gefördert unter dem AZ 30726 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr. Antonia B. Kesel & Stefanie Wuttke M.Sc.

Januar 2016

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>30726</b>	Referat	<b>21/0</b>	Fördersumme	<b>348.731,00 €</b>
<b>Antragstitel</b>	<b>Haihaut 2.0 - Herstellung biologisch inspirierter Anti-Bewuchsoberflächen zur großtechnischen Anwendung im Schiffbau</b>				
<b>Stichworte</b>	Verfahren Lack				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>30 Monate (+3)</b>	<b>(22.11.2012) 1.2.2013</b>	<b>(31.7.2015) 31.10.2015</b>			
Zwischenberichte	07/2013, 01/2014, 07/2014, 01/2015				
<b>Bewilligungsempfänger</b>	Hochschule Bremen			Tel 0421/5905-2525	
	Bionik-Innovations-Centrum (B-I-C)			Fax 0421/5905-2537	
	Neustadtwall 30			Projektleitung	
	28199 Bremen			Prof. Dr. A. Kesel	
				Bearbeiter	
				Wuttke, Stefanie	
<b>Kooperationspartner</b>	Wilckens Farben GmbH Schmiedestr. 10 25348 Glückstadt				
<b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</b>					
<p>Innerhalb des kooperativen Forschungsvorhabens der Partner Bionik-Innovations-Centrum (Hochschule Bremen) und Wilckens Farben GmbH (Glückstadt) ist die Entwicklung einer innovativen wie umweltverträglichen Oberflächenbeschichtung als Alternative zu den aktuell verwendeten biozidhaltigen Verfahren zur Verminderung von organischem Bewuchs (Biofouling) für den großtechnischen Einsatz in der Berufsschifffahrt angestrebt.</p>					
<b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</b>					
AP 0.: <i>Projektmanagement und Recherche:</i> Koordination der notwendigen Kommunikations- und Abstimmungsprozesse sowie Öffentlichkeitsarbeit in Form von Messepräsentationen, Teilnahme an Kongressen und Workshops, Publikationen.					
AP 1.: <i>Entwicklung Lack-Labor:</i> Erarbeitung der chemischen Grundlagen, Weiterentwicklung der Versuchsanlage zur Erprobung der Spritztechnik im firmeneigenen Lacklabor.					
AP 2.: <i>Lack-Laborversuche:</i> Unter definierten Laborbedingungen werden vergleichende Beschichtungsversuche durchgeführt. Ermittlung von Haftfähigkeitstests an					

Versuchsplatten mit unterschiedlichen Primer-Beschichtungen. Die entwickelten Rezepturen werden umfangreichen Standardtest (Fließ- und Trocknungsverhalten, Deckungsgrad, Aushärtungseigenschaften) unterzogen.

AP 3.: *Optimierung:* Die Ergebnisse der Lack-Laborversuche dienen weiterführender Optimierung der Prozessabläufe sowie der Identifikation geeigneter Werkstoff-Substitute.

AP 4.: *Statische Freiland-Beprobung und Auswertung:* Funktionstests über Auslagerungsversuche in der Nordsee (Meldorf / Helgoland) unter definierten Bedingungen; es erfolgen Bestimmungen der Organismen, Bewuchsdichte, Trockenmasse sowie Haftkraft bzw. Scherspannung.

AP 5.: *Dynamische Beprobung und Auswertung:* Standardisierte Beprobung der mechanischen Standfestigkeit der entwickelten Beschichtungssysteme im Rahmen von dynamischen Tests (Strömungstests) unter quasi natürlichen Bedingungen (Strömungsgeschwindigkeit und -dauer, Standzeit, Wassereigenschaft) im Dauerteststand.

AP 6.: *Oberflächenanalyse und Umweltverträglichkeitstests:* Zur Qualitäts-Bewertung der entwickelten Rezepturen werden kontinuierlich Oberflächenanalysen (u.a. mittels Rasterelektronenmikroskop) durchgeführt; zur Bewertung der Umweltverträglichkeit Testreihen im *SeaLifeHab* durchgeführt.

AP 8.: *Bericht:* Die Ergebnisse werden in einem Abschlussbericht dokumentiert.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

### **Ergebnisse und Diskussion (nach APs)**

AP 2: Die Ermittlung der Haftfähigkeitstest lieferte zunächst gute Resultate, die sich jedoch zum Projektende hin verschlechterten. Die Befunde sind unabhängig von den verwendeten Granulatpartikeln und betreffen lediglich die unzulängliche Anhaftung der Matrix an den Primer (vgl. Kap. 3.6.2). Diese Resultate zum Projektende hin lassen sich wahrscheinlich durch die Verwendung überalterter Lagerbestände seitens des Haftvermittlers erklären, eine Überprüfung steht aus.

AP 3: Da die ursprünglich verwendeten Hohlglaspartikel dem hohen Spritzdruck nicht Stand hielten, machte die Lackapplikation im Airless-Spritzverfahren zunächst die Identifikation alternativer Granulatpartikel notwendig. Es wurden hierzu 8 Alternativ-Granulate (Vollglas bzw. Vollpartikel aus Polymethylmethacrylat unterschiedlichen Durchmessers) sowohl auf Antifoulingwirksamkeit als auch auf Spritz-Applizierbarkeit analysiert.

Diese erreichen durchaus die gewünschten Resultate. Allerdings ist die Anbindung der Partikel an das Matrixmaterial unzureichend, was sich nachteilig auf die Standfestigkeit des Schutzsystems auswirken kann (vgl. Kap. 3.6.2).

AP 4: Im Rahmen der Freiland-Beprobungen wurden Bewuchsdichte (Flächenbewuchs), Trockenmasse und Haftkraft bzw. Scherspannung in Abhängigkeit der Einflussfaktoren Volumenanteil Partikel:Matrix, Art der Partikelkomponente, Beschichtungsverfahren, Beschichtungsstärke (Schichtdicke) sowie Beprobungsstandort analysiert. Die statistisch analysierten Resultate ergaben sich wie folgt:

- Volumenanteile Partikel / Matrix: kein Einfluss innerhalb der beprobten Spanne (vgl. Kap. 3.5.4).
- Art der Partikel-Komponente: es konnten funktionstüchtige Alternativ-Partikel identifiziert werden. Die Matrix-Partikel-Anbindung ist partiell unzureichend. (Kap. 3.4.1 und 3.5.5)
- Beschichtungsverfahren: kein Einfluss (vgl. Kap. 3.5.6)
- Beschichtungsstärke: kein Einfluss innerhalb der beprobten Spanne (vgl. Kap. 3.6.3)

- Beprobungsstandort: statistisch signifikanter Einfluss (vgl. Kap. 3.5.8 und 3.5.9)

AP 5:

Unter statischen Freilandbeprobungen sowohl im Hafen von Meldorf (Nordsee) als auch unter Hochseebedingungen (Helgoland) konnte bei allen Testoberflächen ein Aufwuchs identifiziert werden. Dieser ließ sich bereits durch einfache Wasserstrahlreinigung auf bis zu 30 % der Gesamtflächen reduzieren. Unter dynamischen Beprobungsbedingungen wurde der Aufwuchs nahezu vollständig entfernt. Die Restbewuchsfläche beträgt in Abhängigkeit vom Beschichtungssystem unter 7 %.

Damit lässt sich eine strömungsinduzierte Selbstreinigung attestieren (vgl. Kap. 3.6.1 und 3.6.2).

AP 6: Einflüsse auf die Organismen im SeaLifeHab durch potenzielles Leaching (Auswaschung) von Substanzen aus dem Beschichtungssystem konnten nicht registriert werden (vgl. Kap. 3.7).

Damit ist das Projektziel, die Entwicklung eines umweltverträglichen Beschichtungssystems, dass mit den in der Großschifffahrt üblichen Applikationsverfahren (Airless-Spritzverfahren) verarbeitet werden kann, erreicht.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

- Projektpräsentationen fanden u.a. auf der Hannover Messe Industrie in 2013, 2014 und 2015
- Begleitvorträge auf der Hannover Messe (u.a. im Rahmen des TechTransferForums in 2015)
- Präsentationen auf maritim geprägten Veranstaltung (z.B. „Europäischer Tag der Meere“, Bremen 18. - 20.5.2014)
- Kongress-Präsentationen (u.a. „Bionik: Patente in der Natur“, Bremen Okt. 2014, 2016; in Vorbereitung: „Int. Conf. on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials“, Nizza 2016)
- begleitende Kongresspublikationen [WK15]
- populärwissenschaftliche Publikationen (u.a. [MK14])
- Online-Präsentationen (z.B. Webseminar 12.3.2014, Farbe & Lack)
- TV-Auftritte (z.B. Buten & Binnen „Spitzenforschung in Bremen“, 3.3.2015)
- Darstellung des Projektes in zahlreichen öffentliche Ausstellungen / Museen

Seit Bekanntgabe der Projektförderung durch die DBU (Dez. 2012) erzielt das Projekt im Bereich der Printmedien eine nachhaltige Resonanz. So konnte bis dato (Stand Dez. 2015) insgesamt eine Auflagenstärke von ca. 3 Millionen mit einer GWL (Geldwerte Leistung = Anzeigenwert) von über 150.000 EUR erzielt werden.

## **Fazit**

Innerhalb des Projektes ist es gelungen, einen biozidfreien Bewuchsschutz für die Unterwasseranwendung zu konzipieren, der via Airless-Spritzverfahren applizierbar ist.

Damit konnte das primäre Projektziel erreicht werden.

Anstelle des ursprünglichen nachrangigen Ziels „Entwicklung einer Alternativ-Matrix“ trat die Identifikation und Beprobung von Alternativ-Granulaten, die der mechanischen Belastung im Spritzverfahren Stand halten. Hierbei konnten Substitute mit unverminderter Antifoulingwirkung identifiziert werden. Allerdings ist die Anbindung dieser Granulat-Partikel an das Matrixmaterial geringer, was zu Standzeitreduktionen führen wird.

In einem nächsten Schritt ist daher neben der prinzipiellen Identifikation eines Silikon-Substitutes die Anbindung der Partikel in die Matrix zu beobachten. Erste vorläufige Befunde lassen hierbei Polyurethane (PU) als potentiell Matrixmaterial in Betracht kommen.

Nach erfolgreicher Komposition des Mehrkomponenten-Schutzsystems muss eine mehrjährige Testphase unter Realbedingungen (z.B. am Schiffsrumpf) durchgeführt werden.

Letzteres ist unabdingbar, um den „Ready-to-Market“-Status des Schutzsystems zu belegen und einen erfolgreichen Markteintritt zu ermöglichen. Erst dann ist es möglich, das immense Nachhaltigkeits-Potenzial des Produktes zu realisieren. Immerhin: ca. 18.000 Tonnen Biozid per anno ließen sich einsparen.

## **Ausblick**

In der Beprobungskampagne 2013/14 wurden am B-I-C in Zusammenarbeit mit der Tassal Group Ltd. (größte Fischfarm Australiens) sowie der EWOS (zweitgrößter Fischfutterproduzenten weltweit) zusätzliche Experimente durchgeführt. Die beschichteten Testplatten wurden hierbei zwischen den Fischhälterungs-Käfigen der Sheppards Point Farm (Australien) bzw. in einer EWOS Testfarm bei Colaco (Chile) ausgelagert. Erste Bewuchskontrollen sehen äußerst vielversprechend aus und offerieren über die Anwendung in der Berufsschiffahrt hinaus zudem Einsatzbereiche in der Lebensmitteltechnologie (Hier: Fischfarming).

Von besonderer Bedeutung sind hierbei die Resultate aus AP 6 (SeaLifeHab), die selbstverständlich lediglich erste Hinweise liefern. Weitere dezidierte chemische Analysen sind hierbei unerlässlich.

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	I
Abbildungsverzeichnis .....	III
Tabellenverzeichnis .....	V
Verzeichnis von Definitionen und Abkürzungen .....	V
1 Zusammenfassung .....	1
2 Einleitung .....	2
2.1 Die Ausgangssituation.....	2
2.2 Die Zielsetzung des Projektes.....	4
2.3 Die Aufgabenstellung der Partner.....	5
3 Hauptteil.....	6
3.1 AP 0: Projektmanagement und Recherche.....	6
3.1.1 Projektmanagement und Zusammenarbeit der Projektpartner.....	6
3.1.2 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse .....	7
3.1.3 Projektbegleitende Recherche des Status Quo .....	8
3.2 AP 1: Entwicklung Lack-Labor .....	8
3.3 AP 2: Lack-Laborversuche.....	8
3.3.1 Haftfähigkeit der Beschichtung.....	9
3.3.2 Mechanische Resistenz der Granulatpartikel im Spritzverfahren.....	9
3.4 AP 3: Optimierung der Prozessabläufe.....	10
3.4.1 Bewertung der Beprobung unterschiedlicher Partikel.....	11
3.4.2 Bewertung der Beprobung unterschiedlicher Matrix-Materialien.....	11
3.5 AP 4: Statische Freilandbeprobung und Auswertung.....	12
3.5.1 Ermittlung der Bewuchsdichte.....	13
3.5.2 Ermittlung der Trockenmasse.....	13
3.5.3 Ermittlung der Haftkraft bzw. Schwerverspannung.....	13
3.5.4 Volumenanteil Partikel : Matrix.....	14
3.5.5 Art der Partikelkomponente.....	15
3.5.6 Beschichtungsverfahren.....	18
3.5.7 Beschichtungsstärke.....	18
3.5.8 Beprobungsstandort.....	18

3.5.9	Standort-Biozönosen.....	20
3.6	AP 5: Dynamische Beprobung und Auswertung.....	20
3.6.1	Erweiterung des Rotationsstandes.....	20
3.6.2	Standfestigkeit der Beschichtung.....	21
3.6.3	Beschichtungsstärke.....	22
3.7	AP 6: Oberflächenanalyse und Umweltverträglichkeitstests.....	23
3.8	AP 7: Analyse der Widerstandseinflüsse.....	24
4	Fazit.....	25
5	Ausblick.....	26
5	Quellenverzeichnis.....	27
	Danksagung.....	30
6	Anhang .....	31
6.1	Projektverlauf (Zeitplan) .....	31
6.2	Medienecho (Prinbereich).....	32
6.3	Habitatsdaten (Meldorfer Hafen).....	34
6.4	Bezugsquellen Partikel-Komponente .....	36

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Links: Präsentation des Projektes am Europäischen Tag der Meere (Bremen 05/2014). Rechts: Präsentation in Halle 2, Hannovermesse 04/2015).....7
- Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von gespritzten (links) und gerollten (Mitte) Beschichtungen sowie der unverarbeiteten Poraver®-Partikel (rechts) bei Lieferung. Im Spritzverfahren sind die Blähglaskugeln vollständig zerstört und liegen in Bruchstücken auf der Matrix auf bzw. sind in dieser versunken. Im Rollverfahren ist die Ausbildung der funktionsgenierenden Oberflächenstruktur mit dieser Charge unzureichend.....9
- Abbildung 3: REM-Aufnahmen von PMMA-Vollpartikel MBX 80 (links außen) und MBX 200 (links Mitte) Hohlglaspartikeln QCel 6014.K (rechts Mitte) und unregelmäßig geformte TiO<sub>2</sub>/Glas-Partikel Ecopore (rechts außen) (Maßstabsbalken: 100 µm).....10
- Abbildung 4: REM-Aufnahmen von Vollglaspartikel, mit den Durchmessern 80 µm (links) und 210 µm (Mitte) und Scotchlight-Partikel (Hohlkörper, Glas; rechts) (Maßstabsbalken: 100 µm).11
- Abbildung 5: Silikon-Beschichtungen mit MBX 200-Partikeln vor (links) und nach 12 Wochen Auslagerung in der Nordsee. Nach der Ablösung des kalkhaltigen Bewuchses sind deutliche Löcher in der Beschichtung erkennbar. Diese entstehen durch das Auslösen von Granulat-Partikeln aus der Matrix.....11
- Abbildung 6: Starke Inkrustation durch Seepocken auf der Sauerstoff- und pH-Messsonde des WTW-Messgerätes nach 8 Wochen Expositionszeit. Diese zeigen den starken Bewuchsdruck im beprobten Habitat auf.....12
- Abbildung 7: Links: Testfläche mit Silikonbeschichtung und MBX 200-Partikeln nach 12 Wochen statischer Auslagerung in der Nordsee (Meldorf). Rechts: nach der Wasserstrahlreinigung ( $2 \times 10^5$  Pa).....13
- Abbildung 8: Übersicht des gemittelten, flächenbezogenen Bewuchses der vier hausintern gespritzten Silikonbeschichtungen. Die Prozentzahl gibt den Masseanteil an Poraver®-Blähglaskugeln (jeweils  $n = 3$ ) an. Die Beschichtungsvariante“ 5% +5%“ bestand je 5% aus Poraver® bzw. Vollglaskugeln ( $d = 0,2$  bis  $0,3$  mm). Dargestellt ist der Flächenbewuchs im ungereinigten Zustand direkt nach der Bergung, nach einer Minute Wasserstrahlreinigung bei 2 bar und die Scherspannung bis zur Ablösung einzelner Seepocken von der Silikonbeschichtungen ( $n = 27, 27, 30, 30$ )......14
- Abbildung 9: Prozentualer Flächenbewuchs auf Testflächen ( $n = 3$ , Beschichtung: Matrix: Silikon, Partikel: MBX 80 und MBX 200, Poraver®, Q Cel bzw. Ecopore), mit Spritz-Beschichtung (B-I-C-Labor), vor und nach der Wasserstrahlreinigung (12 Wochen Exposition, Meldorf) und ermittelte Scherspannungen ( $n = 30$ ). .....16
- Abbildung 10: Prozentualer Flächenbewuchs ( $n = 4$ ) und ermittelte Scherspannung ( $n = 26, 40, 11$  bzw.  $37$ ) beschichteter Testflächen im Vergleich zu unbeschichtetem Stahl vor und nach der Wasserstrahlreinigung (Meldorf, 12 Wochen).....16

Abbildung 11: Prozentualer Flächenbewuchs (n = 7) von bei Wilckens beschichteten Testflächen (Silikon mit Partikeln, MBX200 und 80, Q Cel und Ecopore (Rollbeschichtung)) vor und nach der Wasserstrahlreinigung (Meldorf, 12 Wochen).....	17
Abbildung 12: A) Aufsicht auf die Basalfläche (Unterseite) einer Seepocke mit erkennbar anhaftenden Partikeln (MBX-Partikel). Die Partikel bilden eine kraftschlüssige Verbindung mit dem Klebstoffsystem der Seepocke (B) und werden beim Ablösen der Tiere aus der Beschichtung gelöst. Es verbleiben erkennbare Perforationen (C). ....	17
Abbildung 13: Gemittelter Flächenbewuchs der mit der silikonbasierten Haihaut beschichteten Testflächen in gerollter (n = 4) und gespritzter Applikationsweise (n = 12), unmittelbar nach der Bergung sowie nach Vorreinigung. ....	18
Abbildung 14: Flächenbewuchs ungereinigter Testflächen (8 Wochen, Meldorf (n = 1) und Helgoland (n = 5)) und Scherspannung der Helgoländer Testflächen (n = 23, 20, 16 u. 37)....	19
Abbildung 15: Rechts: Mittelwerte und Standardabweichungen des Flächenbewuchs (in %, n = 6) und der benötigten Scherspannungen (in kPa, n= 55, 60, 58 und 10) zur Entfernung der Seepocken von Silikon-beschichteten Testflächen (Pur, Riblet-Struktur und mit Glasparkeln von Poraver) und Vergleichsflächen (Plexiglas, PMMA) nach 11 Wochen Auslagerung vor Helgoland. Links: Analoge Darstellung für Vollglaskugeln in 50 und 210 µm, Hohlglaskugeln „Scotchlight“ sowie die Vergleichsfläche (Plexiglas, PMMA) nach gleichartiger Auslagerung...	19
Abbildung 16: Anbringen von gebogenen Testflächen auf den Rotationszylinder des Dauerteststandes (links), Absenken des Zylinders in das Wasserbecken des Dauerteststandes (rechts).....	21
Abbildung 17: Prozentualer Flächenbewuchs von bei Wilckens beschichteter Testflächen (Silikon mit Partikeln, MBX200 und 80, Q Cel und Ecopore) vor (n = 5) und nach 80 Stunden Testdurchlauf im Dauerteststand (n = 5, 3, 4, 1; Meldorf, 12 Wochen). Die Reduktion der Probenanzahl n ist durch das Ablösen der Beschichtung von der Trägerplatte begründet.....	22
Abbildung 18: Zylinder des Rotationsmesstandes nach 10 Stunden Testdurchlauf. Die Beschichtungen lösen sich vom Primer, erkennbar ist das Haftvermögen unzureichend und die Beprobung musste abgebrochen werden. Da es in der Beprobungskampagne 2013 zu keinerlei Ablösungen und Beanstandungen der Primer-Beschichtung-Verbindung kam, im Beprobungszeitraum 2014 jedoch markant, könnten Alterungseffekte der verwendeten Haftvermittler verursachend sein.....	22
Abbildung 19: Bewuchsanalysen von Testflächen mit unterschiedlichen Schichtdicken (Silikon und Poraver®) (bewachsen und Wasserstrahl gereinigt, n = 6), 80 Stunden Testdurchlauf im Dauerteststand (n = 4) und dazugehörige Scherspannungen (n = 72, 64 und 48).....	23
Abbildung 20: Meerwasserhabitate des SeaLifeHabs mit Probeträgern (hier: Haihaut = Silikon mit Poraver®-Partikeln).....	24
Abbildung 21: Auslagerungspanels SeaLifeHab, rechts: Bewuchs durch Mikro-Algen nach über 12 Wochen im SeaLifeHab. ....	24

Abbildung 22: Erste Zwischenergebnisse der Bewuchskontrolle der Testflächen, die in Fischfarmen in Chile ausgelagert wurden. Erkennbar weisen die Platten eine sehr niedrige Bewuchsdichte auf. ....26

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Arbeitspakete des Verbundprojektes sowie Zuweisung zum jeweiligen Partner .....5

Tabelle 2: Übersicht der Koordinationsmeetings (Status-Meeting: Austausch der Projektpartner und Fortschrittskontrolle) ..... 6

## Verzeichnis von Definitionen und Abkürzungen

$A_B$	Basalfläche (in mm <sup>2</sup> )
$A_n$	Testflächen-Fläche (in mm <sup>2</sup> )
BRZ	Bruttoreaumzahl (dimensionslos, bezeichnet die Größe eines Schiffes)
$F_H$	Haftkraft (in N)
IFO	Intermediate fuel oil (Schiffsdiesel)
$m_n$	Masse des Trockenbewuchses pro Testfläche (in g)
$m_T$	Trockenmasse pro Fläche (in g/cm <sup>2</sup> )
TBT	Tributylzinn
TEU	Twenty-Foot Equivalent Unit (int. Einheit zur Angabe der Ladekapazität eines Containerfrachters)
$\tau_s$	Scherspannungen (in kPa)

# 1 Zusammenfassung

Der vorliegende Abschlussbericht umfasst die wesentlichen Ergebnisse des Forschungsprojektes „Shark2Shipyard – Herstellung biologisch inspirierter Anti-Bewuchsoberflächen zur großtechnischen Anwendung im Schiffbau“, welches durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt gefördert und unter dem Aktenzeichen AZ 30726 geführt wurde. Beteiligte Partner sind das Bionik-Innovations-Centrum (B-I-C, Projektkoordination) der Hochschule Bremen sowie der Farben- und Lackhersteller Wilckens Farben GmbH (Glückstadt, Niedersachsen).

Gegenstand des Forschungsprojekts war die Entwicklung einer giftfreien, spritzfähigen Antifouling-Beschichtung für die Anwendung in der Großschifffahrt nach biologischem Vorbild der Haihaut. Das Forschungsprojekt war Bestandteil eines zweistufigen Entwicklungsvorhabens. Die hier durchgeführte erste Phase umfasste die Weiterentwicklung einer in früheren Projektierungen erfolgreich entwickelten streichfähigen Schutzfarbe für kleinflächige Anwendungsbereiche (Sportboote) hin zu einer im großtechnischen Maßstab einsatzfähigen Applikationsmethode (Airless-Spritzverfahren). Parallel sollten hierzu im Rahmen eines Prototypings Substitutionsmaterialien für den aktuellen Matrix-Werkstoff Silikon erprobt werden.

Die prinzipielle Spritzfähigkeit der Silikon-Beschichtung war zu Beginn des Projektes gegeben, notwendig waren jedoch Veränderungen relevanter Beschichtungsparameter (u.a. Schichtdicke, Volumenanteile, Größe und Art der verwendeten Granulat-Partikel), um sowohl die Antifouling-Eigenschaften zu erhalten bzw. zu optimieren als auch ein kommerziell konkurrenzfähiges Schutzsystem zu entwickeln.

Nach einem standardisierten Auslagerungs- und Beprobungsprotokoll wurden hierzu beschichtete Testflächen auf ihre jeweiligen Antibewuchs-Eigenschaften hin analysiert. Hierbei kamen statische wie dynamische Beprobungen, Haftkraftanalysen sowie Bestimmungen der Scherspannung und der Trockenmassen zur Anwendung.

Die anvisierte Substitution des Matrix-Materials Silikon konnte im Projektzeitraum nicht erreicht werden. Allerdings konnten Alternativprodukte für den eingangs verwendeten Granulatbestandteil identifiziert werden, der sich unter den angelegten Bedingungen im Projektverlauf als unzureichend herausstellte.

Unter statischen Freilandbeprobungen sowohl im Hafen von Meldorf (Nordsee) als auch unter Hochseebedingungen (Helgoland) konnte bei allen Testoberflächen ein Aufwuchs identifiziert werden. Dieser ließ sich bereits durch einfache Wasserstrahlreinigung auf bis zu 30 % der Gesamtflächen reduzieren. Unter dynamischen Beprobungsbedingungen wurde der Aufwuchs nahezu vollständig (Restbewuchsfläche 7 %) entfernt.

Die Beschichtung ist somit funktional für die Anwendung in der Schifffahrt. Ein während der Liegezeit gegebenenfalls entstandener Bewuchs wird bei Fahrtaufnahme durch die Scherkraft der Strömung abgespült. Allerdings bedarf es hinsichtlich der mechanischen Belastbarkeit des verwendeten Schutzsystems optimierender Weiterentwicklungen.

## 2 Einleitung

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojekts war die Entwicklung einer innovativen wie umweltverträglichen Oberflächenbeschichtung/Schutzfarbe als Alternative zu den aktuell verwendeten biozidhaltigen Verfahren zur Verminderung von organischem Bewuchs (Biofouling) für den großtechnischen Einsatz im Schiffbau angestrebt. Biologische Organismen, bzw. deren über Jahrtausende optimierte Antifouling-Strategien, wurden hierzu als Vorbilder herangezogen. Besonders erfolgreich waren hierbei Systeme nach Vorbild der Haihaut.

### 2.1 Die Ausgangssituation

Die Globalisierung der Märkte, Warentransporte und Mobilität tragen zu einem nicht unerheblichen Maße zum weltweiten Verbrauch fossiler Brennstoffe und den damit verbundenen ökologischen Belastungen wie etwa CO<sub>2</sub>- und Stickstoffemission bei. So lässt sich etwa für seegestützte Transportmittel, über die ca. 95% des Welthandels erfolgen, ein Treibstoffbedarf von ca. 300 Millionen Tonnen abschätzen<sup>1</sup>. Bei den verwendeten Treibstoffen handelt es sich üblicherweise um Schwer- oder Bunkeröl wie z.B. IFO 380 (= intermediate fuel oil). Diese Rückstandsöle aus der Erdölverarbeitung, mit markanten Schwefelanteilen von bis zu 4,5%, erzeugen massive Schadstoffeinträge. Entsprechend lässt sich der geschätzte Treibstoffbedarf von 300 Mio. Tonnen direkt in Emissionswerten pro Jahr ausdrücken [THB09]: 1,2 Milliarden Tonnen CO<sub>2</sub>, 37 Millionen Tonnen Stickoxide, 20 Millionen Tonnen Schwefeloxide und 2 Millionen Tonnen weitere Treibhausgase (Methan, CO, Lachgas, FKW etc.).

Neben den ökologischen Aspekten sind auch die ökonomischen von Bedeutung. So beträgt etwa der tägliche Treibstoffbedarf eines durchschnittlichen Containerschiffes der Panamax-Klasse (Zuladung bis zu 5.000 TEU) ca. 180 Tonnen IFO. Im Zeitraum Juni 2013 - Juni 2015 schwankte der Marktpreis von Schweröl der Sorte IFO 380 zwischen 380 und 600 \$ pro Tonne. Daraus errechnet sich ein Betrag von 70.000 bis 110.000 \$ pro Tag und Schiff.

Dabei stellt der organische Unterwasserbewuchs im marinen Technologiebereich (u.a. Schiffsrümpfe, Fahrwassermarkierungen, Hafen- und Offshore-Anlagen) seit jeher einen erheblichen Stör- und Kostenfaktor dar. Bereits Bewuchsstärken (z.B. durch Algen, Seepocken und Miesmuscheln) von wenigen Millimetern führen zu markanten Erhöhungen des Strömungswiderstands und zu Erhöhungen des Treibstoffbedarfs um bis zu 25%. Der dabei entstehende wirtschaftliche Schaden ist immens. Biofouling verursacht bei dem enormen Verkehrsaufkommen der Welthandelsflotte jährlich zusätzliche Treibstoffkosten von zweistelligen Milliarden US-Dollar [HL04]. Gleiches gilt für die Ökobilanz. Auch hier werden durch die Zunahme des Treibstoffverbrauchs jährlich massive zusätzliche Emissionen und ökologische Folgekosten verursacht.

Ein weiterer Aspekt, der durch Biofouling indirekt erzeugten Umweltbelastungen, sind Schwermetall- und andere Biozideinträge in die marinen Ökosysteme und letztlich in biologische Nahrungsketten. Zu den wirkmächtigsten Verfahren zur Bewuchsverminderung gehört seit

---

<sup>1</sup> berücksichtigt wurden hierbei Schiffe der Welthandelsflotte > 100 BRZ (= Brutto Raumzahl, dimensionsloser Parameter zum Vergleich von Schiffsgrößen) exklusive Sportboote und Seestreitkräfte [IMO09].

Jahrzehnten der Einsatz von unspezifischen Breitbandtoxinen, die den Farbanstrichen im Unterwasserbereich beigemischt werden. Der bekannteste Wirkstoff unter den Antifouling-substanzen ist die Organozinnverbindung Tributylzinn (TBT), die eine hohe Wirksamkeit gegen Foulingbewuchs entfaltet. TBT akkumuliert jedoch nachweislich in marinen Biotopen und Sedimenten und hat auf Grund seiner unspezifischen Breitbandwirkung erhebliche Effekte auf Meeresflora und -fauna. Dies führte ab 2008 zum stufenweisen Verbot von TBT-haltigen Anstrichen durch eine Resolution der International Maritime Organisation (IMO) [u.a. SH09].

Derzeit ist die Anwendung kupferbasierter Anstriche, die ebenso wie TBT in Form einer polymeren Matrix auf Unterwasserkörper aufgetragen werden, das gängigste Verfahren, oft in Kombination mit Zusatzstoffen, die die Antifoulingwirkung verstärken. Kupfer wirkt weniger toxisch als TBT, daher sind deutlich höhere Wirkstoffkonzentrationen notwendig, um vergleichbare Bewuchsschutzergebnisse zu erzielen [Lew02]. Auch diese Kupferverbindungen reichern sich in der Umwelt an, der ökologische Impact ist entsprechend [DJ08].

Nach sehr robusten Schätzungen benötigt allein die Welthandelsflotte mit einer Gesamtunterwasserfläche von etwa 550.000.000 Quadratmetern - Standzeiten von 3 bis 5 Jahren vorausgesetzt - jährlich ca. 17 Millionen Liter Schutzfarbe. Darin gelöst sind u.a. ca. 18.000 Tonnen<sup>2</sup> bewuchsreduzierende Biozide (u.a. Dikupferoxid, Zinkoxid, Kupferthiocyanat), die jährlich durch die Auswaschung (Leaching) im Wasserkörper und in den Sedimenten akkumulieren.

Nach wie vor sieht die deutliche Mehrheit der Antifouling-Konzepte die (Weiter-)Entwicklung von bewuchshemmenden Farbadditiven vor [CW07, AS07]. Allerdings hat der Nachweis der schädlichen Nebenwirkungen von TBT auf die Meeresfauna die Entwicklung ökologisch besser verträglicher Alternativen angestoßen. Aktuell zählen u.a. silikonbasierte Polymerverbindungen zu vielversprechenden Vertretern der "non-toxic" Oberflächenanstriche. Sie gelten aufgrund ihrer geringen Anreicherung in Organismen als unproblematisch für das Ökosystem Meer [Bru93, Nen07]. Dabei ist der Bewuchsschutz auf Silikonbasis keineswegs neu. Bereits im Jahr 1970 existierten weltweit knapp 40 Patente auf Silikonantifouling [WW97]. Deren Entwicklungsschwerpunkt liegt nach wie vor auf der Verbesserung der mechanischen Belastbarkeit.

Außer den chemischen sind weiterhin elektro-chemische bzw. galvanische Konzepte in der Erprobung [LK03]. Zu den so genannten "non-toxic"-Antifouling zählen auch Anwendungen von Schallwellen oder Vibrationen, um das Siedlungsverhalten von Foulingorganismen zu beeinflussen [SF96, LW99, SD99, MC00]. Weiterhin existieren unterschiedliche mechanische Verfahren. So werden derzeit u.a. "Waschstraßen für Schiffe" erprobt, inklusive der sich aus dieser Methode für den Abrieb ergebenden Entsorgungsproblematik. Weiterhin werden zudem unterschiedlichste Nanopartikel auf ihre Wirksamkeit im Bereich des Antifouling untersucht [WF10].

---

<sup>2</sup> Die Daten wurden aus Herstellerangaben ermittelt, wobei jeweils sehr niedrige Konzentrationswerte angesetzt wurden (Erhebung 2009).

Im Vorfeld der Antragstellung zum vorliegenden Projekt wurde eine umfangreiche Patentsuche absolviert. Diese weist eine ausgeprägte Patentlage auf dem Gebiet des Oberflächenschutzes auf. Auch das B-I-C hält ein hier relevantes Patent (EP 060618001.5-2307 [KL07P]).

Über verlässliche biozidfreie Anstriche für die Berufsschifffahrt liegen keine belastbaren Erkenntnisse vor. Mit anderen Worten, hier sind nach wie vor in erster Linie biozidhaltige Oberflächenschutzanstriche in der Anwendung, welche nach wie vor zu markanten Schadstoffeinträgen in den Wasserkörper führen. Auch existieren wissenschaftliche Stellungnahmen, die eine Weiterverwendung von TBT bzw. anderen wirkstarken Ersatzstoffen fordern, solange bis verlässliche biozidfreie Alternativen gefunden worden sind [Cha00, LH04]

Tatsächlich sind die Auswirkungen auf Biodiversität und Ökosystem, die durch den Verzicht auf Biozide im Unterwasseranstrich entstehen, aktuell noch völlig ungeklärt. Bisherige biozidfreie Antifoulingssysteme weisen immer noch hohe Bewuchsraten auf, was nahezu ideale Bedingungen für unterschiedlichste Organismen schafft, sich über sehr weite Wegstrecken verfrachten zu lassen.

Zu den bereits geschilderten Treibstoff- und Emissionserhöhungen fügt sich somit die Problemkette der Neobiota hinzu. Hochrechnungen zeigen, dass ein ungeschützter Schiffsrumpf bis zu 2 Millionen marine Organismen transportieren und in völlig neue Biotope verbringen kann [Cha00]. Damit erreicht dieser invasorische Impact gegenüber den bereits seit langem bekannten Kontaminationen des Ballastwassers weitaus markantere Dimensionen [MS99]. Während sich Ballastwasser durch Zugabe chemischer Substanzen zwischenzeitlich weitestgehend "neutralisieren" lässt, mangelt es noch völlig an Behandlungsmöglichkeiten der kontaminierten Schiffsrümpfe.

## **2.2 Die Zielsetzung des Projekts**

Angestrebt war eine umweltverträgliche Entwicklung einer innovativen Funktionsoberfläche für Unterwasserobjekte wie z.B. Schiffsrümpfe, Hafenanlagen etc. als Alternative zu den aktuell verwendeten toxischen Verfahren zur Verminderung bzw. Vermeidung von organischem Bewuchs (Biofouling). Hierbei standen biologische Vorbilder, deren Antifouling-Strategien im Laufe von Jahrtausenden optimiert wurde, im Vordergrund.

Zur Realisierung dieses Forschungsvorhabens war eine enge interdisziplinäre Zusammenarbeit der Projektpartner Bionik-Innovations-Centrum und Wilckens Farben GmbH unter Einbeziehung biologischen, biochemischen, werkstoffkundlichen Know-Hows erforderlich. Sowohl die benötigte Expertise als auch die experimentelle Infrastruktur wurden durch die Partner bereitgestellt.

Zu den wissenschaftlichen Zielen gehörten die Aufnahme aller relevanten Umweltparameter bei der Auslagerung der beschichteten Testflächen und die genaue biologische Bestimmung der Bewuchsorganismen auf den exponierten Testflächen. Durch die Daten des prozentualen Flächenbewuchses, der Trockenmasse und der Scherspannungen kann eine Aussage über die Antibewuchs- und Selbstreinigungseigenschaften getroffen werden. Um die Umweltverträglichkeit zu überprüfen, kam eine sensitive Biozönose (SeaLifeHab) zur Anwendung [KC13].

Zu den Arbeitszielen im Bereich der Werkstoffwissenschaften zählte die Weiterentwicklung der Beschichtungsformulierung, um diese mit dem Spritzverfahren applizieren zu können. Hierzu dienten Beschichtungs-Parameter wie Eigenschaften des Matrix-Material, Viskosität, Schichtdicke, Eigenschaften der Granulatkomponente und das Volumenverhältnis Granulat/Matrix. Weiterhin war die Standfestigkeit, die mechanische Belastbarkeit wie Anhaftung der Beschichtung zu überprüfen. Mittels Rasterelektronenmikroskop wurde Applikationserfolg wie Antifouling-Funktion der Beschichtung optisch ermittelt.

Zu den technischen Arbeitszielen zählte die Weiterentwicklung des Dauerteststands zur dynamischen Beprobung. Weiterhin sollten Schleppversuche zur Bestimmung des Oberflächen-Widerstandes in Abhängigkeit von der jeweiligen Beschichtung durchgeführt werden.

### 2.3 Die Aufgabenstellung der Partner

Das Vorhaben wurde in einzelne Arbeitspakete (AP) an den jeweiligen Standorten der Projektpartner gegliedert, welche untereinander verzahnt und aufeinander aufbauend konzipiert wurden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht der Arbeitspakete des Verbundprojektes sowie Zuweisung zum jeweiligen Partner (eine ausführliche Darstellung der AP-Inhalte sowie der Ergebnisse werden in Kap. 2 gegeben.)

<b>Arbeitspakete (AP)</b>	<b>Titel der Arbeitspakete</b>	<b>Partner</b>
AP 0	Projektmanagement und Recherche	B-I-C
AP 1	Entwicklung Lack-Labor	B-I-C Wilckens
AP 2	Lack-Laborversuche	Wilckens
AP 3	Optimierung	B-I-C Wilckens
AP 4	Statische Freiland-Beprobung und Auswertung	B-I-C
AP 5	Dynamische Beprobung und Auswertung	B-I-C
AP 6	Oberflächenanalyse und Umweltverträglichkeitstests	B-I-C
AP 7	Analyse der Widerstandseinflüsse	B-I-C
AP 8	Bericht	B-I-C Wilckens

### 3 Hauptteil

Ziel des Forschungsprojektes war die Weiterentwicklung der bestehenden bioinspirierten Schutzfarbe „Haifischhaut“ für großtechnische Einsätze bzw. Applikationsverfahren (Airless-Spritzverfahren). Für das Erreichen der Zielstellung waren experimentelle Untersuchungen sowohl im Lacklabor als auch im Freiland bzw. im dynamischen Dauertest erforderlich. Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete (AP) dargestellt:

#### 3.1 AP 0: Projektmanagement und Recherche

##### 3.1.1 Projektmanagement und Zusammenarbeit der Projektpartner

Das B-I-C Bremen übernahm die Koordination der notwendigen Kommunikations- und Abstimmungsprozesse für die Gesamtlaufzeit des Vorhabens.

Das Projekt wurde verzögert begonnen, wodurch der ursprüngliche Ablaufplan angepasst werden musste (siehe Anhang). Die geplanten Projektabläufe konnte durch zusätzliche Eigenleistung des B-I-C dennoch eingehalten werden.

In der Anfangsphase des Projektes konnte im Rahmen regelmäßiger Projekt-Meetings sowohl der fachinhaltliche Austausch wie auch die fristgerechte Fertigstellung inhaltlich aufeinander aufbauender Teilarbeitsschritte an den unterschiedlichen Standorten sichergestellt werden. Im weiteren Projektverlauf fanden insbesondere Arbeitstreffen bei der Bergung der beprobten Testflächen statt (siehe Tabelle 2). Im letzten Drittel des Projektes ergaben sich beim Projektpartner Wilckens firmenintern notwendigen Umstellungen, was bedauerlicher Weise in einer Beteiligungsreduktion resultierte.

Tabelle 2: Übersicht der Koordinationsmeetings (Austausch der Projektpartner und Fortschrittskontrolle)

Datum	Einrichtung und Ort	Art des Meetings
06.02.2013	Bremen, B-I-C	Kick-off-Meeting
04.06.2013	Wilckens, Glückstadt	Koord. & Plattenabholung
10.07.2013	Wilckens, Glückstadt	Koord. & Plattenabholung
15.07.2013	Wilckens, Glückstadt	Koordinationsmeeting
15.10.2013	Segelverein, Meldorf	Testflächenentnahme, Auslagerungsende 2013
14.10.2014	Segelverein, Meldorf	Testflächenentnahme, Auslagerungsende 2014

### 3.1.2 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Am B-I-C wurden alle Aktivitäten im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit koordiniert und durchgeführt. Hierzu zählten im Berichtszeitraum u.a.:

- Projektpräsentationen auf der Hannover Messe Industrie in 2013, 2014 und 2015 (vgl. Abb. 3)
- Begleitvorträge auf der Hannover Messe (u.a. im Rahmen des TechTransferForums in 2015)
- Präsentationen auf maritim geprägten Veranstaltung (z.B. „Europäischer Tag der Meere“, Bremen 18. - 20.5.2014, vgl. Abb. 1)
- Darstellung des Projektes in zahlreichen öffentlichen Ausstellungen / Museen
- Kongress-Präsentationen (u.a. „Bionik: Patente in der Natur“, Bremen Okt. 2014, 2016, in Vorbereitung: „Int. Conf. on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials“, Nizza 2016)
- begleitende Kongresspublikationen [WK15]
- populärwissenschaftliche Publikationen (u.a. [MK14])
- Online-Präsentationen (z.B. Webseminar 12.3.2014, Farbe & Lack)
- TV-Auftritte (z.B. Buten & Binnen „Spitzenforschung in Bremen“, 3.3.2015)

Seit Bekanntgabe der Projektförderung durch die DBU (Dez. 2012) erzielt das Projekt im Bereich der Printmedien eine nachhaltige Resonanz. So konnte bis dato (Stand Dez. 2015) insgesamt eine Auflagenstärke von ca. 3 Millionen mit einer GWL (Geldwerte Leistung) von über 150.000 EUR erzielt werden (Medienecho siehe Anhang).



Abbildung 1: Links: Präsentation des Projektes am Europäischen Tag der Meere (Bremen 05/2014). Rechts: Präsentation in Halle 2, Hannover Messe 04/2015).

### **3.1.3 Projektbegleitende Recherche des Status Quo**

Im Projektverlauf fanden kontinuierliche Erhebungen des technischen und wissenschaftlichen Status Quo via Literatur- und Patentdatenbankanalysen statt. Viele neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Antifouling-Beschichtungen basieren auf der Verwendung von sogenannten „Antihaft-Materialien“ mit Oberflächenenergien  $< 25 \text{ mJ m}^{-2}$ . Durch geeignete Auswahl der Polymerbestandteile, wie etwa Fluorpolymeren, bzw. durch eine gezielte Oberflächenstrukturierung wird den Foulingorganismen eine Anhaftung erschwert. Nach wie vor sind auch Silikonbeschichtungen als giftfreier Antibewuchs-Oberflächenschutz Gegenstand der Forschung. So werden aktuell u.a. deren Antifouling-Wirksamkeit für unterschiedlichste Bewuchsorganismen, Widerstandsmessungen und Strömungsuntersuchungen der Beschichtung analysiert [u.a. LK15, SF15, XX15, DS14, SD15, HS15].

## **3.2 AP 1: Entwicklung Lack-Labor**

Für die Realisierung der Laborversuche sollten chemische Grundlagen erarbeitet und die technischen Einrichtungen, u.a. eine vorhandene Versuchsanlage zur Erprobung der Spritztechnik, weiterentwickelt und an die Anforderungen der Antifouling-Beschichtung angepasst werden.

Beschichtungen, die vom Projektpartner Wilckens Farben GmbH appliziert wurden, wurden in dessen professionellen Lacklabor mit dem dort vorhandenen Airless-Spritzverfahren durchgeführt. Hier konnte bestätigt werden, dass das verwendete Silikon (Elastosil® M4601) bei einem Spritzdruck von  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$  und einer Düsengröße von 1,6 mm applizierbar ist. Eine Weiterentwicklung des Lacklabors bzw. der Applikationsbedingungen seitens Wilckens erfolgte daher nicht. Zu den regelmäßigen Qualitätsüberprüfungen zählte u.a. die stichprobenartige Ermittlung der Schichtdicke bei der Beschichtung der Testflächen mittels Schichtdickenmessgerät (DeFelsko Typ PosiTector 6000).

Parallel hierzu wurden am Bionik-Innovations-Centrum unter eingeschränkten Laborbedingungen (Druck:  $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ , mittles Druckluftzerstäubung; Spritzpistole: PILOT Maxi, Walther Spritz- und Lackiersysteme GmbH, Düsengröße: 1,2 mm) zusätzliche Beschichtungsversuche durchgeführt, im Rahmen derer unterschiedliche Silikon-Konsistenzen und -Formulierungen erprobt werden konnten.

## **3.3 AP 2: Lack-Laborversuche**

Unter definierten Laborbedingungen wurden vergleichende Beschichtungsversuche durchgeführt. Hierbei lag der Fokus zunächst auf der Verarbeitbarkeit der aufgetragenen Testmaterialien. Des Weiteren sollten Haftfähigkeitstests an Versuchsplatten mit unterschiedlichen Primer-Beschichtungen durchgeführt und die entwickelten Rezepturen auch umfangreichen Standardtests wie dem Fließ- und Trocknungsverhalten, Deckungsgrad,

Aushärtungseigenschaften unterzogen, mit den Praxisanforderungen verglichen und dahingehend eingestellt bzw. weiterentwickelt werden.

### 3.3.1 Haftfähigkeit der Beschichtung

Für alle bei Wilckens beschichteten Testflächen wurden die Trägerplatten mit der Grundierung Eposist 2000 (grau) vorbereitet, anschließend mit dem Haftprimer Wacker Primer G 795 (Wacker Silicones) behandelt und nachfolgend mit Silikon Elastosil M4601 beschichtet (Wacker Silicones). Da die ersten Spritzversuche erfolgsversprechend aussahen, erfolgte keine Weiterentwicklung dieses Beschichtungssystems.

Der weitere Projektverlauf zeigte jedoch, dass es sich hierbei um eine Fehleinschätzung handelte. Unter der dynamischen Beprobung im Dauerrotationsstand ergaben sich bereits nach kurzer Beprobungszeit markante Ablösungen der Beschichtung von den Trägerplatten (vgl. Kap. 3.6.2).

### 3.3.2 Mechanische Resistenz der Granulatpartikel im Spritzverfahren

Die ersten Spritzversuche der Ausgangsrezeptur wurden mit Blähglasgranulat (Dennert Poraver GmbH) durchgeführt, das bereits in der Haifischhaut von VOSSCHEMIE erfolgreich zur Anwendung kam. Im Laufe der Versuchsserien zeigte sich, dass dieses jedoch bei hohen Spritz-Drücken mechanisch instabil ist und im Spritzverfahren erkennbar stark beschädigt wird. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von spritzbeschichteten Testflächen belegen, dass die funktionsgenerierende Oberflächenstrukturierung dadurch nicht eingestellt werden konnte. Bruchstücke der Partikel versanken vollständig in der Silikonmatrix bzw. liegen ungeordnet auf dieser auf (Abb. 2). Unvorteilhafter Weise optimieren die Bruchstücke dadurch die Aufwuchseigenschaften der Testflächen für die Bewuchsorganismen, was zu einem merklich verstärkten Bewuchs und Biofouling führte.

Auch die Beschichtungen mit Poraver®-Partikeln, die in Parallelversuchen im Bionik-Innovations-Centrum im Rollverfahren auf Testflächen aufgebracht wurden, wiesen erstmalig Bruchstücke auf. Mikroskopische Untersuchungen des unverarbeiteten Ausgangsmaterials zeigten, dass dieses bereits bei Lieferung partiell vorgeschädigt war (Abb. 2).

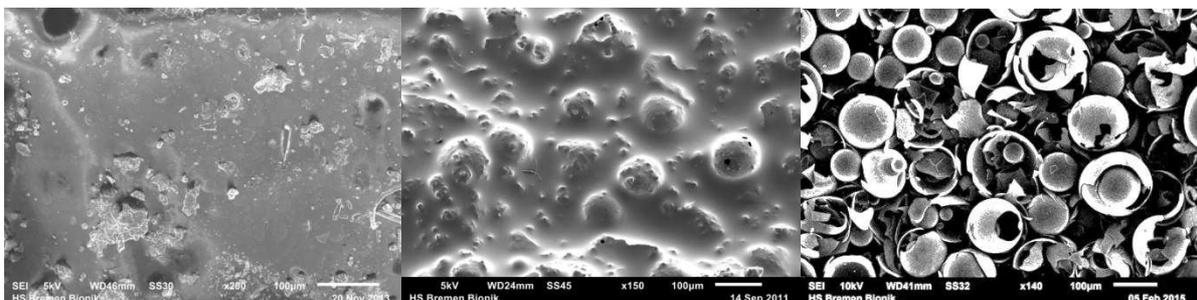


Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von gespritzten (links) und gerollten (Mitte) Beschichtungen sowie der unverarbeiteten Poraver®-Partikel (rechts) bei Lieferung. Im Spritzverfahren sind die Blähglaskugeln vollständig zerstört und liegen in Bruchstücken auf der Matrix auf bzw. sind in dieser versunken. Im Rollverfahren ist die Ausbildung der funktionsgenierenden Oberflächenstruktur mit dieser Charge unzureichend.

Da sowohl die Ausgangs- als auch insbesondere die Verarbeitungsqualität unzureichend war, wurden alternative Granulate ausfindig gemacht und sowohl auf ihre Funktionalität in Antibewuchs-Anstrichen als auch ihre Eignung im Spritzverfahren überprüft (vgl. Kap. 3.4).

### 3.4 AP 3: Optimierung der Prozessabläufe

Die Ergebnisse der Lack-Laborversuche sollten kontinuierlich systematisch ausgewertet und in eine Optimierung der Prozessabläufe zur Herstellung der Partikelmatrix überführt werden. Hierbei war es erklärtes Ziel, sowohl die Methode als auch das applizierte Material in Verbindung mit der Spritztechnik weiter zu entwickeln und so eine optimale Verwendung für die Feldversuche und ein späteres Produkt zu ermöglichen. Zielstellung hierbei war weiterhin, ein geeignetes Substitut für das bis dato verwendete Matrix-Material Silikon zu identifizieren.

Die unzureichenden Resultate der Beschichtungen aus AP 2 machten zunächst die Identifikation alternativer Werkstoffe im Granulatbereich notwendig. Aus Voruntersuchungen war die Größenordnung der möglichen Alternativ-Partikel bekannt, nicht jedoch die Werkstoffklasse. Um die Alternativ-Partikel geometrisch zu charakterisieren sowie zur Qualitätskontrolle wurden jeweils zunächst Rasterelektronenaufnahmen (JEOL JSM-6510) erstellt (Abb. 3 u. 4).

Im Anschluss wurden am B-I-C zahlreiche mögliche Ersatzpartikel für die im Ausgangsprodukt verwendeten Poraver®-Partikel experimentell beprobt. In Vorversuchen erwiesen sich hierbei Vollkugeln (MBX80 und MBX200 Techpolmere der SEKISUI Plastics Co., LTD.) aus Polymethylmethacrylat (PMMA) sowie die Hohlglaspartikel QCel 6014.K (OMEGA Minerals Germany GmbH) als geeignet. Letztere zeigten eine deutlich höhere mechanische Stabilität als die bis dato verwendete Blähglas-Granulat Poraver®. Zudem zeichnen sich diese drei Granulattypen durch eine homogenere Geometrie aus ( $d_{MBX80}=105\pm 28 \mu\text{m}$ ;  $d_{MBX200}=202\pm 27 \mu\text{m}$ ,  $d_{QC}=161\pm 39 \mu\text{m}$ ) als Poraver® ( $d_{Poraver}=0,04$  bis  $0,125 \mu\text{m}$ ). Zur Anwendung kamen zudem TiO<sub>2</sub>/Glas-Partikel Ecopore (OMEGA Minerals Germany GmbH), die sowohl hinsichtlich der Dimension als auch der Geometrie sehr heterogen ausfallen.

Weiterhin wurden Vollglaspartikel mit durchschnittlich 80  $\mu\text{m}$  bzw. 210  $\mu\text{m}$  Durchmesser sowie Hohlglaspartikel (Scotchlight®,  $d = 40 \mu\text{m}$ ) von Kremer Pigmente GmbH & Co. KG beprobt.

*(Die Bezugsquellen der Granulat-Komponenten sind dem Anhang zu entnehmen.)*

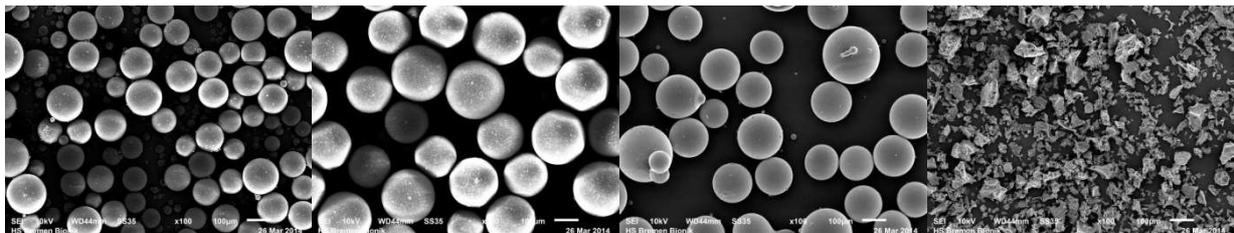


Abbildung 3: REM-Aufnahmen von PMMA-Vollpartikel MBX 80 (links außen) und MBX 200 (links Mitte) Hohlglaspartikeln QCel 6014.K (rechts Mitte) und unregelmäßig geformte TiO<sub>2</sub>/Glas-Partikel Ecopore (rechts außen) (Maßstabsbalken: 100  $\mu\text{m}$ ).

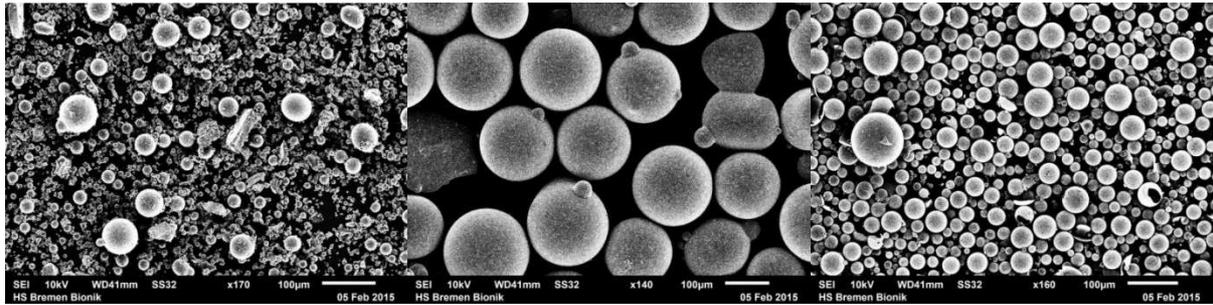


Abbildung 4: REM-Aufnahmen von Vollglaspartikel, mit den Durchmessern 80 µm (links) und 210 µm (Mitte) und Scotchlight-Partikel (Hohlkörper, Glas; rechts) (Maßstabsbalken: 100 µm).

### 3.4.1 Bewertung der Beprobung unterschiedlicher Partikel

Alle identifizierten Alternativ-Partikel wurden in Beschichtungen eingebracht und auf ihre Antifoulingtauglichkeit überprüft. Sowohl vor der Auslagerung als auch nach der Bergung und Erst-Reinigung wurden REM-Aufnahmen von den Oberflächen angefertigt. Nach der Auslagerung zeigen die Beschichtungen bei den MBX 200-, QCel- und auch Scotchlight-Partikeln erkennbare Fehlstellen in der Beschichtung. Hier wurden die Partikel mit der Bewuchsentfernung aus der Beschichtung gezogen, hatten somit eine stärkere Anhaftung an die Basalplatte der Tiere als an das Matrixmaterial (Abb. 5). Die Partikel-Matrix-Anbindung ist in diesen Fällen mangelhaft. Damit darf davon ausgegangen werden, dass die Standfestigkeit des Lacksystems in der vorliegenden Form unzureichend ist.

Die Vollkugeln von Kremer Pigmente sinken aufgrund ihrer hohen Dichte auf die Trägerplatte ab und bilden keine Oberflächenstrukturierung aus. Gleiches gilt für die unregelmäßig geformten Ecopore-Partikeln, es ist keinerlei Oberflächenstrukturierung erkennbar.

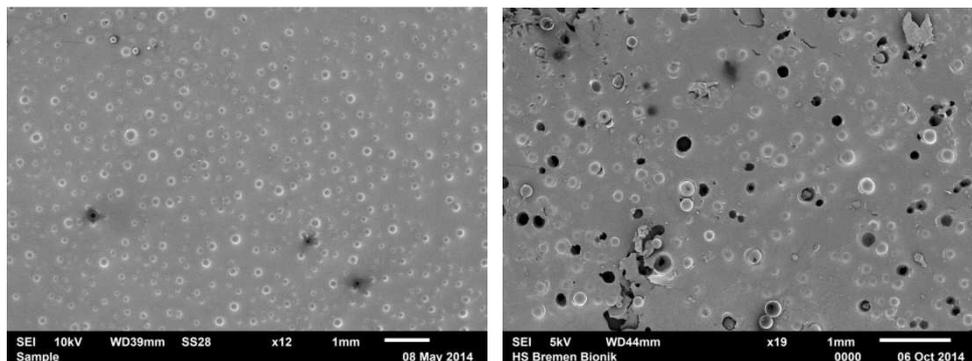


Abbildung 5: Silikon-Beschichtungen mit MBX 200-Partikeln vor (links) und nach 12 Wochen Auslagerung in der Nordsee. Nach der Ablösung des kalkhaltigen Bewuchses (Seepocken) sind deutliche Löcher in der Beschichtung erkennbar. Diese entstehen durch das Auslösen von Granulat-Partikeln aus der Matrix.

### 3.4.2 Bewertung der Beprobung unterschiedlicher Matrix-Materialien

Eine Identifikation und Beprobung potenzieller Substitut-Materialien für das bis dato verwendete Silikon als System-Matrix im Rahmen eines Prototypings konnte im Projektzeitraum nicht realisiert werden. Bedingt durch ihre geringe Oberflächenenergie generieren Silikone nach wie vor im Antifoulingbereich eine hohe Funktionalität und finden

zunehmenden Einsatz [u.a. LK15]. Allerdings gelten sie ebenfalls als mechanisch weniger belastbar sowie als Preistreiber, was zu einer geringeren Akzeptanz in Anwendungsbereich führt. Entsprechend sind geeignete Substitutionswerkstoffe nach wie vor von Interesse.

Im Rahmen von Recherchen durch den Projektpartner B-I-C konnten sachdienliche Informationen u.a. von Mitarbeitern der Alberdingk Boley GmbH (Krefeld) eingeholt werden. Hierbei wurden Polyurethane im weitesten Sinne als mögliche Substitutionsmaterialien postuliert. Die Anforderungen für ein potenzielles Ersatz-Material sind jedoch vielfältig. Gefordert sind mechanische Standfestigkeit (Abriebeigenschaften), adäquate Elastizität (das bis dato erfolgreich eingesetzte Matrix-Material hat eine Shore-A-Härte von 28), sowie über einen Zeitraum von mehreren Jahren Meerwassertauglich bzw. -resistenz. Nach Auskünften der Sachverständigen bei Alberdingk Boley GmbH sind entsprechende Eigenschaftsparameterisierungen bei Polyurethanen durchaus realisierbar. Auch gelten Polyurethane in weiten Viskositäts-Bereichen als problemlos spritzfähig.

### 3.5 AP 4: Statische Freilandbeprobung und Auswertung

Nach der Herstellung der Trägerplatten wurden Auslagerungsversuche der erstellten Rezepturen bzw. Testflächen in der Nordsee unter definierten Bedingungen durchgeführt.

Im Projektzeitraum wurden drei mehrmonatige Beprobungskampagnen in Meldorf durchgeführt (2. Mai bis 15. Oktober 2013; 3. April bis 14. Oktober 2014; 11. Mai bis 10. September 2015).

Zudem konnten, ergänzend zu dem ursprünglich vorgesehenen Auslagerungsprogramm, in 2014 und 2015 mehrwöchige Beprobungen vor Helgoland realisiert werden.

Die relevanten Wetterdaten am Standort Meldorf zeigten in diesem Zeitraum keine Auffälligkeiten und entsprachen den Auslagerungsperioden aus den Vorjahren. Standardisiert wurden Messwerte wie Temperatur, Salinität, Sauerstoffgehalt und pH-Wert stündlich erfasst und gespeichert (WTW Multi 3430, Wissenschaftliche Technische Werkstätten GmbH; detaillierte Darstellung: siehe Anhang). Bedingt durch massive Inkrustationen der Sonden mussten hierbei mehrere Ausfallzeiten in Kauf genommen werden (Abb. 6).



Abbildung 6: Starke Inkrustation durch Seepocken auf der Sauerstoff- und pH-Messsonde des WTW-Messgerätes nach 8 Wochen Expositionszeit. Diese zeigen den starken Bewuchsdruck im beprobten Habitat auf.

Nachfolgend findet sich eine detaillierte Darstellung der ermittelten Befunde zu Bewuchsdichte (Flächenbewuchs), Trockenmasse und Haftkraft bzw. Scherspannung in Abhängigkeit der im Projekt analysierten Einflußfaktoren Volumenanteil Partikel:Matrix, Art der Partikelkomponente, Beschichtungsverfahren, Beschichtungsstärke sowie Beprobungsstandort. Die Unterkapitel schliessen jeweils mit einem kurzen Fazit, welches die wichtigsten Befunde zusammenfasst.

### 3.5.1 Ermittlung der Bewuchsdichte

Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden alle beschichteten Testflächen in der Nordsee im Hafengebäude (Meldorf) ausgelagert. Nach zwölf-wöchiger Expositionszeit wurde der Bewuchs fotografisch vor und nach einer standardisierten Wasserstrahlreinigung (Druck: 2 bar bzw.  $2 \times 10^5$  Pa) dokumentiert und der prozentuale Flächenbewuchs mittels Bildanalyse (ImageJ) ausgewertet (Abb. 7). Die Angaben der Bewuchsdichte erfolgen jeweils als Prozentualwerte bezogen auf die Gesamtfläche.

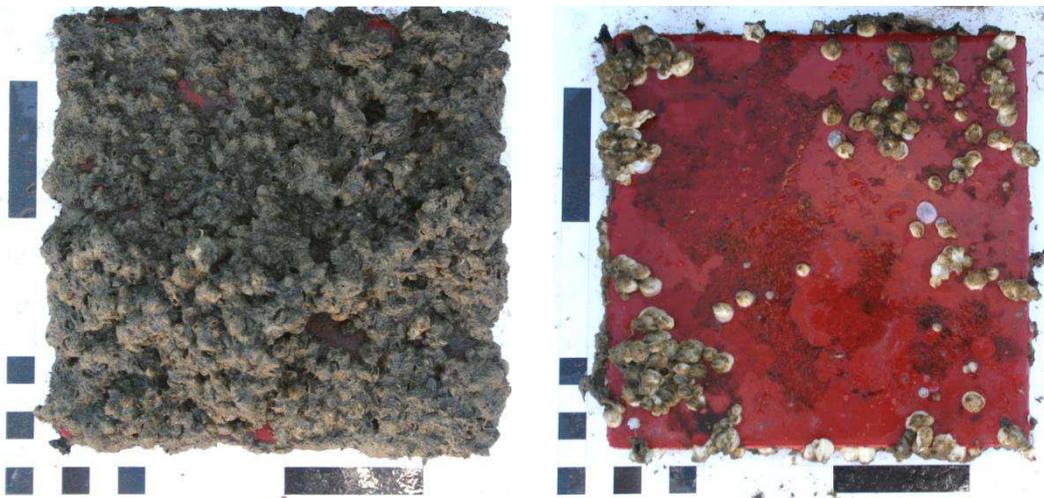


Abbildung 7: Links: Testfläche mit Silikonbeschichtung und MBX 200-Partikeln nach 12 Wochen statischer Auslagerung in der Nordsee (Meldorf). Rechts: nach der Wasserstrahlreinigung ( $2 \times 10^5$  Pa).

### 3.5.2 Ermittlung der Trockenmasse

Die Trockenmasse  $m_T$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) wurde als Summe für alle Testflächen  $\sum m_n$  (g) mit gleicher Beschichtung, bezogen auf die Gesamtfläche der Testflächen  $\sum A_n$  ( $\text{cm}^2$ ), ermittelt. Die Trockenmasse besteht in überwiegender Mehrheit aus den kalkhaltigen Mauerkrone der Seepocken.

$$m_T = \frac{\sum m_n}{\sum A_n} (\text{g}/\text{cm}^2)$$

### 3.5.3 Ermittlung der Haftkraft bzw. Scherspannung

Als Maß für die Stärke der Anheftung der Bewuchsorganismen an ein Substrat wurde die Haftkräfte  $F_H$  bzw. die sich daraus kalkulierbare Scherspannung  $\tau_S$  definiert. Die Haftkräfte wurden mit einer Kontaktor-Federwaage (Messbereich: 0,5 - 5 N, Toleranz:  $\pm 0,01$  N) nach

ASTM-Norm 5618-94 ermittelt [ASTM05], die Fläche der jeweiligen Basalfläche  $A_B$  der Seepocken bestimmt und daraus die Scherspannungen  $\tau_S$  (kPa) wie folgt berechnet:

$$\tau_S = \frac{F_H}{A_B} \quad (\text{kPa})$$

Die Haftkräfte wurden dabei standardisiert nach einer Trocknungszeit von 2 Wochen ermittelt. Beprobungen im nativen Zustand unmittelbar nach der Bergung der Testplatten führen meist zur Zerstörung der Mauerkrone mit Verbleib der Basalfläche auf der Beschichtung und somit zu nicht reproduzierbaren Resultaten.

### 3.5.4 Volumenanteil Partikel : Matrix

Zu Beginn des Projektes wurden Vorversuche mit Testflächen durchgeführt, welche unter Laborbedingungen (B-I-C) beschichtet wurden. Hierbei wurde ermittelt, bei welchem Volumenanteil die Poraver®-Partikel die höchste Antifouling-Eigenschaften aufweisen (Abb. 8). Vier verschiedene Rezepturen (Volumenanteil: 0 %, 10 %, 20 % Poraver®-Partikel und 5 % + 5 % Poraver® und Vollglaskugeln mit Durchmessern von  $d = 0,2$  bis  $0,3$  mm) zeigen, dass der Unterschied des **Flächenbewuchses** im ungereinigten Zustand zwischen ihnen sehr gering ist ( $n = 3$ ;  $99 \pm 0,7$  %;  $95,6 \pm 2,7$  %;  $98,1 \pm 0,5$  %;  $96,8 \pm 3,6$  %).

Nach der Wasserstrahlreinigung zeigten sich ebenfalls lediglich geringe Unterschiede bei den inkrustierten Flächen ( $n = 3$ ;  $72,9 \pm 4$  %;  $72,2 \pm 8,4$  %;  $66 \pm 2,9$  %;  $72,5 \pm 4,3$  %).

Die **Scherspannungen** ( $n = 27, 27, 30, 30$ ) erreichen bei 10, 20 % und 5 % + 5 % geringere Werte ( $21,6 \pm 18,9$  kPa;  $22,1 \pm 18,2$  kPa;  $18,9 \pm 13,5$  kPa) als bei 0 % ( $41 \pm 30$  kPa), allerdings jeweils mit markanten Standardabweichungen.

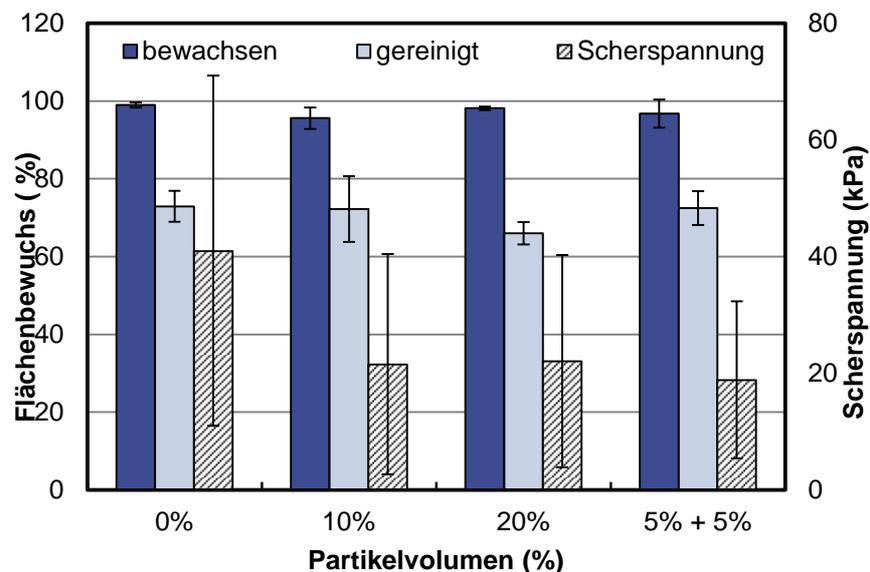


Abbildung 8: Übersicht des gemittelten, flächenbezogenen Bewuchses der vier hausintern gespritzten Silikonbeschichtungen. Die Prozentzahl gibt den Masseanteil an Poraver®-Blähglaskugeln (jeweils  $n = 3$ ) an. Die Beschichtungsvariante "5% +5%" bestand je 5% aus Poraver® bzw. Vollglaskugeln ( $d = 0,2$  bis  $0,3$  mm). Dargestellt ist der Flächenbewuchs im ungereinigten Zustand direkt nach der Bergung, nach einer Minute Wasserstrahlreinigung bei 2 bar sowie die Scherspannung bis zur Ablösung einzelner Seepocken von der Silikonbeschichtungen ( $n = 27, 27, 30, 30$ ).

Die ermittelte **Trockenmasse** des Bewuchses ist bei der 10 %-Beschichtung mit 0,026 g/cm<sup>2</sup> geringer als bei den drei anderen (0 %: 0,049; 20 %: 0,06 und 5 % + 5 %: 0,043 g/cm<sup>2</sup>), was auf eine unterschiedliche Wachstumsrate schließen lässt.

*Fazit:* Da kein statistisch signifikantes Ergebnis der Selbstreinigungseigenschaft in Abhängigkeit vom Granulat-Volumenanteil erzielt werden konnte, wurden allen weiteren Beschichtungen 15 Volumenprozent der Poraver®-Partikel hinzugefügt. Diese Angaben dienen zudem als Richtwert für die Volumenanteile der Vergleichspartikel.

### 3.5.5 Art der Partikelkomponente

Bedingt durch die mechanische Instabilität des bis dato verwendeten Blähglas-Granulates wurden Alternativen gesucht und gefunden. Am B-I-C wurden damit zunächst Vorversuche durchgeführt, bei denen die Applikation unter Laborbedingungen (geringerer Spritzdruck) erfolgte. Hierzu wurden MBX **80** und **200** sowie **QCel** im Vergleich zu **Poraver®**-Partikel in die Beschichtungen eingebracht (Abb. 9), jeweils mit 15 Volumenprozent. Analog wurde mit Vollglaskugeln (50 und 210 µm Durchmesser), Hohlglaspartikel (Scotchlight) sowie mit Vergleichsbeschichtungen (Silikon ohne Partikel, Riblet-Struktur und Poraver®) verfahren (ohne Abb.). Bedingt durch sehr hohe Standardabweichungen der Bewuchsergebnisse aus den jeweiligen Kampagnen wurden alle Beprobungen mehrfach durchgeführt. Nachfolgend sind die Resultate bzw. die ableitbaren Tendenzen exemplarisch dargestellt:

Nach 12 Wochen statischer Auslagerung im Hafenbecken sind die Testflächen nahezu vollständig inkrustiert (n = 3, 99,5 ± 0,3 % (80), 94,3 ± 6,1 % (200), 96,5 ± 4,7 (P) und 93,7 ± 3,6 % (Q), Abb. 9).

Sie unterscheiden sich allerdings im gereinigten Zustand deutlich zu Gunsten von QCel (34,8 ± 4,3 % (Q)) gegenüber 74,6 ± 10,8 % (80), 50,9 ± 21 % (200) und 71,9 ± 7,4 % (P).

Die Scherspannungen sind bei MBX 80, MBX 200 und Poraver® sehr ähnlich (69,5 ± 28,6 kPa (80), 57,3 ± 23,6 kPa (200), 60,1 ± 26,7 kPa (P)) und bei QCel jedoch um nahezu Faktor zwei höher (110,4 ± 49,5 kPa (Q)). Allerdings erzielen die Proben hierbei jeweils sehr hohe Standardabweichungen, was keine eindeutigen Aussagen ermöglicht.

Dennoch zeigen die Tendenzen, dass sich unter Beimengung der Granulatkomponente QCel, erkennbar reduzierte Bewuchsflächen ergeben. Diejenigen Organismen, die auf der Testfläche nach der Vorreinigung verbleiben, entwickeln jedoch höhere Haftkräfte zum Substrat.

Widersprüchliche Resultate wie hohe Standardabweichungen führten zu einer Reihe von Wiederholungsauslagerungen, jedoch mit ähnlicher Ergebnislage, zumindest hinsichtlich der statistischen Schwankungen. Z.B. bei nachfolgender Beprobung:

Bergung: (Poraver®: 99,3 ± 0,3 %, MBX 200: 99,6 ± 0,4 %, QCel: 99,2 ± 0,7 %, Stahl: 99,4 ± 1,6%), verbleibender Restbewuchs nach Wasserstrahl-Reinigung: 29 ± 11,1 (P), 62 ± 4,9 (200) und 31,8 ± 18 % (Q). Referenzflächen (92,9 ± 3,4 % (St) (Abb. 10).

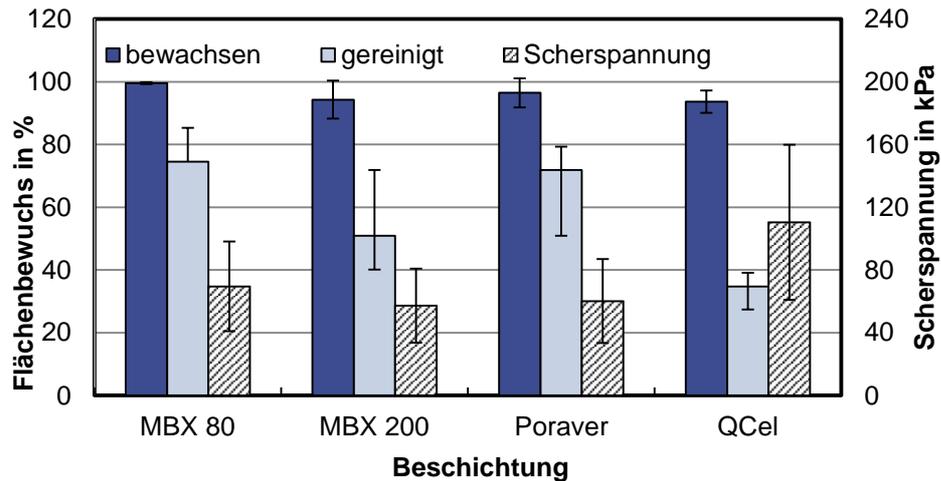


Abbildung 9: Prozentualer Flächenbewuchs auf Testflächen (n = 3, Beschichtung: Matrix: Silikon, Partikel: MBX 80 und MBX 200, Poraver®, Q Cel bzw. Ecopore), mit Spritz-Beschichtung (B-I-C-Labor), vor und nach der Wasserstrahlreinigung (12 Wochen Exposition, Meldorf) und ermittelte Scherspannungen (n = 30).

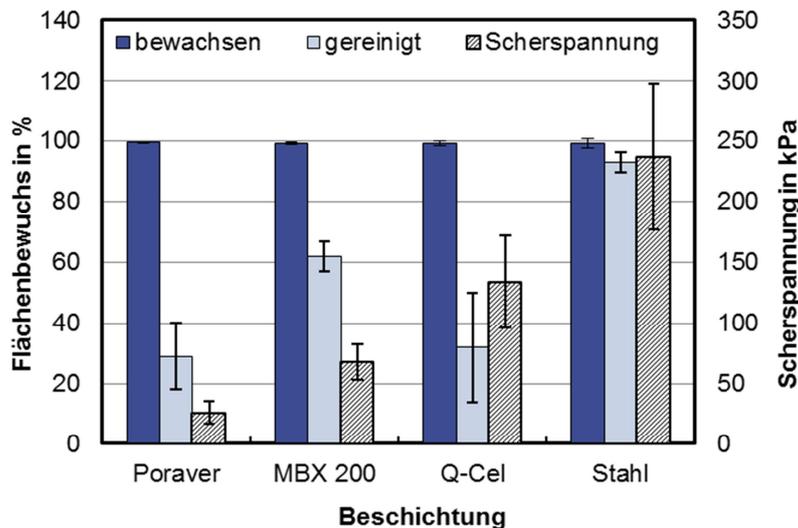


Abbildung 10: Prozentualer Flächenbewuchs (n = 4) und ermittelte Scherspannung (n = 26, 40, 11 bzw. 37) beschichteter Testflächen im Vergleich zu unbeschichtetem Stahl vor und nach der Wasserstrahlreinigung (Meldorf, 12 Wochen).

Beim Projektpartner Wilckens kamen die Alternativpartikel (MBX 200, MBX 80, QCel und Ecopore) auch über das professionalisierte Airless-Spritzverfahren zum Einsatz. Hierbei zeigte sich, dass die Ecopore-Partikel sich in der Matrix verklumpten und somit nicht spritzfähig sind. Sie wurden daher auf die Trägerplatten aufgerollt. Gleiches gilt für Formulierungen mit Q Cel-Partikeln, da diese beim Eintrag in die Matrix eine deutliche Viskositätserhöhung induzierten.

Gereinigt unterschied sich der Flächenbewuchs dieser Testflächen ( $32,3 \pm 14,1$  (200),  $39,3 \pm 10,9$  (80),  $47 \pm 8,2$  (Q) und  $48,3 \pm 6,5$  % (E)) statistisch ebenso wenig wie im bewachsenen Zustand ( $85 \pm 15,6$  (200),  $96,3 \pm 2,7$  (80),  $98 \pm 1,3$  (Q) und  $98,2 \pm 1,4$  % (E)) (Abb. 11).

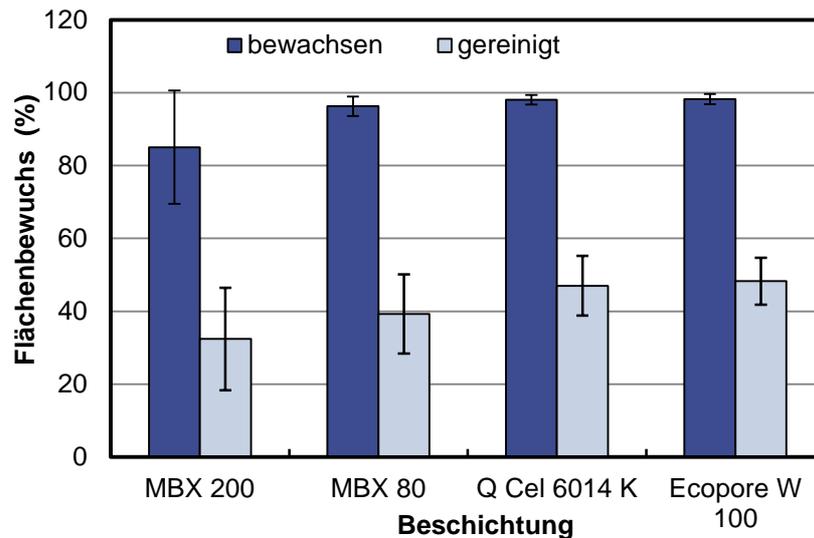


Abbildung 11: Prozentualer Flächenbewuchs (n = 7) von bei Wilckens beschichteten Testflächen (Silikon mit Partikeln, MBX200 und 80, QCel und Ecopore (Rollbeschichtung)) vor und nach der Wasserstrahlreinigung (Meldorf, 12 Wochen).

Beim Ablösen der Seepocken von den Testflächen zeigt sich, dass der Proteinkleber der Seepocken sich mit den an der Oberfläche liegenden Partikeln verbindet. Beim Ablösen werden die Partikel aus der Silikonoberfläche herausgelöst und zerstören die mikrostrukturierte Oberflächenstruktur (Abb. 12 A-C).

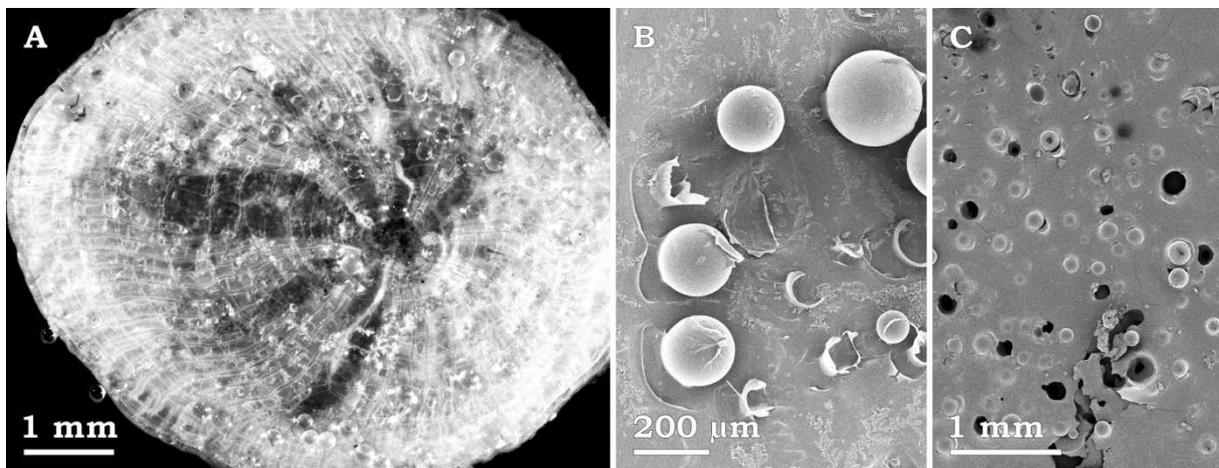


Abbildung 12: A) Aufsicht auf die Basalfläche (Unterseite) einer Seepocke mit erkennbar anhaftenden Partikeln (MBX-Partikel). Die Partikel bilden eine kraftschlüssige Verbindung mit dem Klebstoffsystem der Seepocke (B) und werden beim Ablösen der Tiere aus der Beschichtung gelöst. Es verbleiben erkennbare Perforationen im Beschichtungssystem (C).

**Fazit:** Die Alternativ-Partikel zeigen eine prinzipielle Funktionalität, können somit als Substitute für die mechanisch weniger resistenten Poraver®-Partikel in Betracht gezogen werden.

Allerdings stellen die Alternativ-Partikel eine schlechtere Anbindung an das Matrix-Material her, was zum Auslösen aus der Oberfläche führt. Dadurch ist diese bei Folgebewuchs-Ereignissen vorgeschädigt, was zu einer geringeren Funktionalität führen sollte.

Ecopore- sowie Q Cel-Partikel kommen als Granulat-Alternative auf Grund der mangelnden Spritzfähigkeit nicht Frage.

### 3.5.6 Beschichtungsverfahren

Zusätzliches Ziel war die Klärung, ob und inwieweit sich die Beschichtungseigenschaften beim Airless-Spritzverfahren im Vergleich zu den Applikationsverfahren Streichen bzw. Rollen verändern. Zur Anwendung kam hierbei Silikon mit Poraver®-Granulat (Haifischhaut von VOSS-Chemie GmbH). Der Flächenbewuchs der von Wilckens gerollten (n = 4, ungereinigt:  $88,7 \pm 1,3$  % und gereinigt:  $65 \pm 8,2$  %) und gespritzten Beschichtungen (n = 12, ungereinigt:  $86,8 \pm 3,6$  % und gereinigt:  $61,2 \pm 5$  %) unterscheidet sich unmerklich und ist statistisch nicht signifikant (Abb. 13). Die ermittelte Trockenmasse ist für beide Beschichtungsarten sehr gering, unterscheidet sich aber deutlich zwischen den beiden Verfahren (gerollt: 0,041 und gespritzt: 0,025 g/cm<sup>2</sup>).

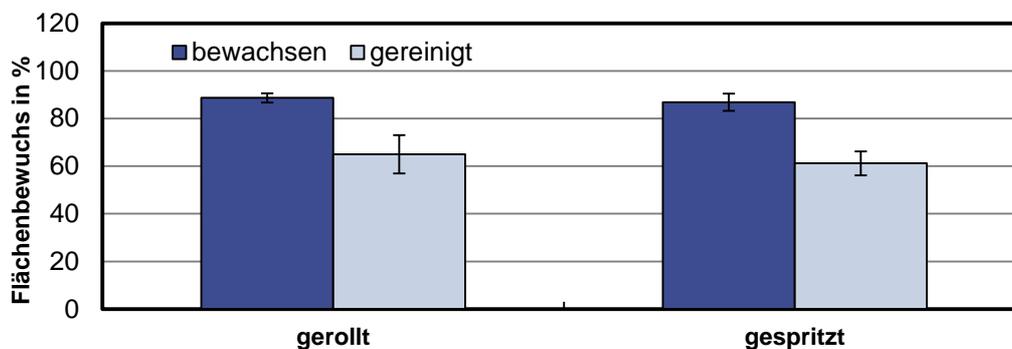


Abbildung 13: Gemittelter Flächenbewuchs der mit der silikonbasierten Haihaut beschichteten Testflächen in gerollter (n = 4) und gespritzter Applikationsweise (n = 12) unmittelbar nach der Bergung sowie nach Vorreinigung.

*Fazit:* Die Art der Applikation des Beschichtungssystems hat keinen Einfluss auf die Funktionalität als Antifouling-Schutz.

### 3.5.7 Beschichtungsstärke (vgl. Kap. 3.6.3)

### 3.5.8 Beprobungsstandort

Wie bereits unter Kap. 3.5.5 aufgezeigt, ist der Flächenbewuchs der Helgoländer Proben prinzipiell geringer. So weisen Testplatten nach 8 Wochen Expositionszeit bereits ohne Reinigung markant niedrigere Bewuchsflächen auf (11 % (P), 21 % (200), 26 % (Q) und 26 (St) %) als der Meldorfer Proben (98 % (P), 99 % (200) und 98 % (Q), Abb. 14).

Die Scherspannungen liegen mit ( $37,6 \pm 69,1$  (P),  $37,1 \pm 32,3$  (200),  $171,8 \pm 44,6$  (Q) und  $270,3 \pm 258,4$  kPa (St)) in derselben Größenordnung, sind jedoch etwas höher, als jene nach 12 Wochen Auslagerung in Meldorf (vgl. Abb. 14).

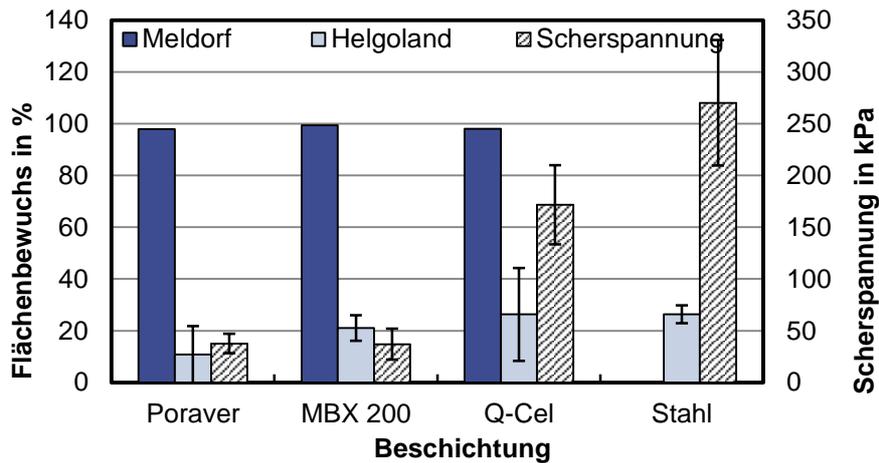


Abbildung 14: Flächenbewuchs ungereinigter Testflächen (8 Wochen, Meldorf (n = 1) und Helgoland (n = 5)) und Scherspannung der Helgoländer Testflächen (n = 23, 20, 16 bzw. 37).

Wiederholungsmessungen bestätigen diese Befunde. So zeigen die unter Kap. 3.5.5 verwendeten Beschichtungssysteme nach 11 Wochen Auslagerungszeit einen sehr geringen Flächenbewuchs auf: ( $10,5 \pm 6,4$  % (R),  $4,9 \pm 4,2$  (O),  $7 \pm 4,7$  (P),  $3,8 \pm 0,9$  (50),  $7,2 \pm 4,2$  (210) und  $3,4 \pm 0,6$  % (SI)), (vgl. Abb. 15).

Die ermittelten Scherspannungen sind auch hier auf einer Riblet-Struktur niedriger ( $74 \pm 46,4$  kPa) als bei den anderen fünf Beschichtungen ( $115,3 \pm 67,6$  (O),  $112,4 \pm 53,7$  (P),  $119,1 \pm 54,5$  (50),  $105,5 \pm 59,1$  (210) und  $82,5 \pm 58$  kPa (SI)). Unbeschichtete PMMA-Oberflächen weisen im Vergleich deutlich größere Scherspannungen ( $170,6 \pm 33,1$  und  $172,9 \pm 20,5$  kPa) auf.

Die Scherspannungen sind bei den auf Helgoland ausgelagerten Beschichtungen erkennbar höher, da die Seepocken im lebenden Zustand von der Oberfläche entfernt wurden. Die Werte lassen sich also nicht mit den Meldorfer-Werten vergleichen. Allerdings sind die ermittelten Scherspannungen im unteren Bereich derer, die in Vergleichsuntersuchungen belegt sind (0,01 bis 0,5 MPa) [SS04, KW03]. Sie repräsentieren also aus der Literatur belegte Vergleichswerte.

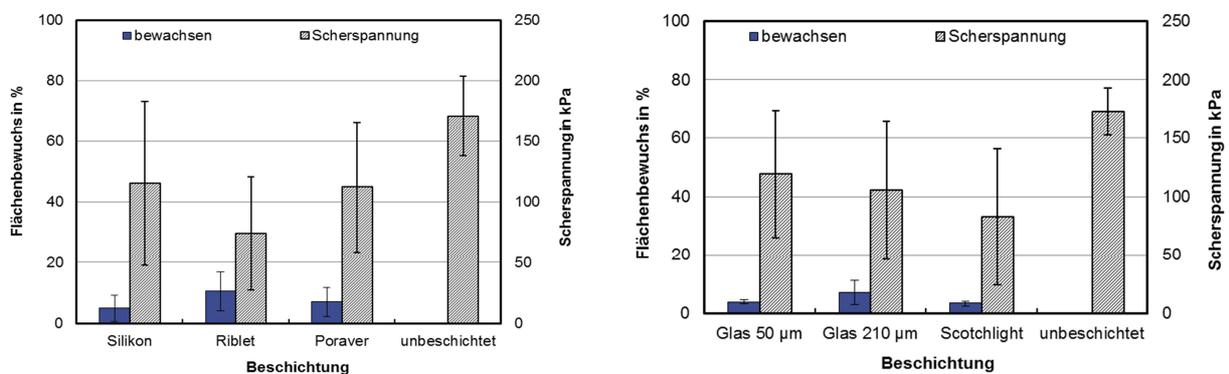


Abbildung 15: Rechts: Mittelwerte ( $\pm$  Stabw.) des Flächenbewuchs (in %, n = 6) und der benötigten Scherspannungen (in kPa, n= 55, 60, 58 und 10) zur Entfernung von Seepocken von Silikon-beschichteten Testflächen (Pur, Riblet-Struktur und mit Glaspartikeln von Poraver) und Vergleichsflächen (Plexiglas, PMMA) nach 11 Wochen Auslagerung vor Helgoland. Links: Analoge Darstellung für Vollglaskugeln in 50 und 210 µm, Hohlglaskugeln „Scotchlite“ sowie die Vergleichsflächen (Plexiglas, PMMA) nach gleichartiger Auslagerung.

### 3.5.9 Standort-Biozöosen:

Neben den reinen Flächenbetrachtungen unterscheiden sich die beiden Standorte auch deutlich hinsichtlich der besiedelnden Arten. Diese sind in Meldorf auf wenige Spezies beschränkt. Im Wesentlichen lassen sich die beiden Seepockenarten *Balanus improvisus* und *Eliminius modestus* nachweisen. Weitere Bewuchsorganismen sind die Miesmuschel *Mytilus edulis*, Bryozoen z.B. *Membranipora membranacea* und Algen z.B. die Grünalge *Ulva lactuca* oder die Braunalge *Ectocarpus siliculosus*. Häufig wurden auch junge Exemplare der Pazifischen Auster *Crassostrea gigas* aufgefunden. Diese zementieren sich sehr stark an die Testflächen, so dass Haftkräfte mit dem hier beschriebenen Verfahren nicht ermittelt werden können.

Der Bewuchs auf Helgoland ist wesentlich artenreicher. Neben den beiden Seepockenspezies sind auch Exemplare der Meerwarze *Verruca stroemia* aufzufinden. Weitere Bewuchsorganismen sind Posthörnchenwürmer *Spirobis spirobis*, Seescheiden wie die Sternascidie *Botrylloides schlosseri*, Röhrenpolypen *Ectopleura larynx* und fächerförmige Diatomeen *Licmophora sp.* Desweiteren sind häufig nicht-sessile Crustacea wie Flohkrebse *Amphitoe rubricata* aufzufinden.

Die Testflächen auf Helgoland zeigen größere Diversität bei weniger Flächenbewuchs. Helgoland lässt sich nach den Befunden als ein weniger extremes Habitat und naturnahen Besiedlungsraum interpretieren, als der Hafen in Meldorf.

*Fazit:* Die Befunde zeigen deutlich die Bedeutsamkeit der Beprobung in unterschiedlichen Habitaten auf. So könnte eine funktionalisierte Oberfläche etwa für den Nordseeraum sehr gut geeignet sein, während in anderen Revieren deutliche Funktionseinbußen zu verzeichnen sind.

## 3.6 AP 5: Dynamische Beprobung und Auswertung

In diesem Arbeitspaket wurden die standardisierte Beprobung der mechanischen Standfestigkeit der entwickelten Beschichtungssysteme im Rahmen von dynamischen Tests (Strömungstests) unter quasi natürlichen Bedingungen (Strömungsgeschwindigkeit und -dauer, Standzeit der Beschichtung) durchgeführt. Strömungsinduzierte Selbstreinigungseigenschaften wurden für von Wilckens beschichtete Testflächen im Dauerrotationsmessstand (erstellt nach ASTM-Norm 4939-89) über 80 Stunden Beprobungsdauer bei einer Geschwindigkeit von 12,8 kn erprobt [ASTM07]. Es erfolgte die Analyse, Bewertung und Dokumentation der dynamischen Versuchsreihen. Zur Auswertung kamen die Standfestigkeit der Beschichtung und die bewuchsabweisende bzw. selbstreinigende Wirkung der entwickelten Rezepturen.

### 3.6.1 Erweiterung des Rotationstands

Die ersten dynamischen Versuche mit Testplatten unmittelbar nach deren Bergung (Flächenbewuchs:  $98,4 \pm 1$  %) und Erstreinigung (Rest-Flächenbewuchs:  $38,4 \pm 6$  %) zeigten einen verbliebenen Bewuchsanteil von  $14,5 \pm 1,8$  % auf den Testflächen nach dem Versuchsprotokoll. Damit lässt sich die strömungsinduzierte Selbstreinigung attestieren.

Allerdings war hierbei eine Verkürzung der Rotationsdauer (70 h) gegenüber dem Standardprotokoll notwendig, da unterschiedlich starke Abreinigungen der Platten zu Unwuchten am Rotationszylinder führten. Um dem Auftreten dieses Phänomens vorzubeugen, wurde eine umfangreiche Überarbeitung des Zylinders und insbesondere der Aufhängung des Zylinders an der Welle notwendig. Weiterhin wurden zur leichteren und schnelleren Befestigung der Testflächen die Spannringe erneuert und deren Anbringung optimiert. Die beschichteten Testflächen konnten so unter weniger Arbeitsaufwand und ohne Beschädigung der Beschichtung an den Rotationszylinder montiert werden (Abb. 16). Eine verbesserte Versenkung der Befestigungsschrauben in den Spannringen verminderte das Auftreten von Turbulenzen in der unmittelbaren Nähe der Testflächen, die sich unkontrolliert auf die Strömungsverhältnisse auswirken.



Abbildung 16: Anbringen von gebogenen Testflächen an den Rotationszylinder (links), Absenken des Zylinders ins Wasserbecken zur Dauerbeobachtung (rechts).

### 3.6.2 Standfestigkeit der Beschichtung

Die Beschichtungssysteme mit den Alternativpartikeln wurden dynamischen Strömungsversuchen unterzogen. Für die Partikel-Alternativen MBX 200, MBX 80, QCel und Ecopore sind die Resultate exemplarisch in Abb. 17 dargestellt.

Der Flächenbewuchs ( $n = 5$ ;  $92,3 \pm 3,9$  (200),  $92,7 \pm 2,6$  (80),  $96,7 \pm 2,2$  (Q) und  $94 \pm 4,6$  % (E)) reduziert sich nach 80 Stunden Versuchsdauer merklich ( $n = 5$ , 3, 4, 1;  $12,4 \pm 2,8$  (200),  $12,5 \pm 9$  (80),  $5,8 \pm 3,7$  (Q) und  $18,1$  % (E)). Es kann hier eine strömungsinduzierte Selbstreinigung aufgezeigt werden.

Allerdings zeigten sich sehr starke Ablösungen der Beschichtungen vom Primer (Abb. 18). Das gilt insbesondere für die per Rolle aufgetragenen Ecopore-Beschichtungen. Hier musste die Beprobung vorzeitig beendet werden.

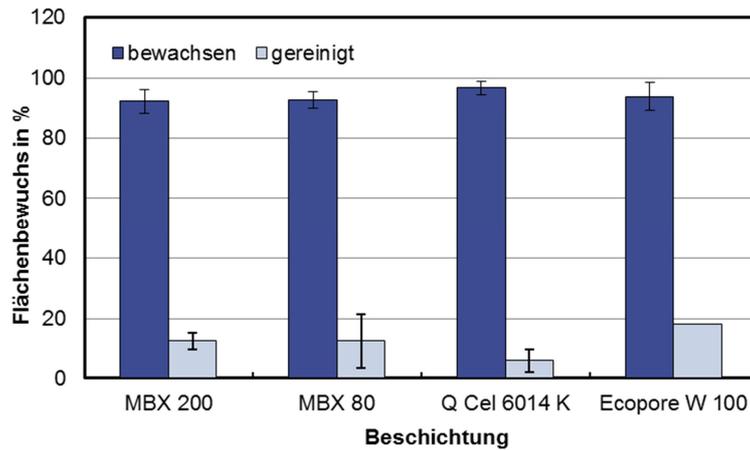


Abbildung 17: Prozentualer Flächenbewuchs von durch Wilckens beschichteter Testflächen (Silikon mit Partikeln, MBX200 und 80, Q Cel und Ecopore) vor ( $n = 5$ ) und nach 80 Stunden Testdurchlauf im Dauerteststand ( $n = 5, 3, 4, 1$ ; Meldorf, 12 Wochen). Die Reduktion der Probenanzahl  $n$  ist durch das Ablösen der Beschichtung von der Trägerplatte begründet



Abbildung 18: Zylinder des Rotationsmesstanks nach 10 Stunden Testdurchlauf. Die Beschichtungen lösen sich vom Primer, erkennbar ist das Haftvermögen unzureichend und die Beprobung musste abgebrochen werden. Da es in der Beprobungskampagne 2013 keinerlei Ablösungen und Beanstandungen der Primer-Beschichtung-Verbindung kam, im Beprobungszeitraum 2014 jedoch markant, könnten Alterungseffekte der verwendeten Haftvermittler verursachend sein.

*Fazit:* Es konnten Alternativpartikelkomponenten mit hohem Selbstreinigungspotenzial identifiziert werden. Allerdings war die Standfestigkeit des Beschichtungssystems unzureichend. Vermutlich geht letzteres auf überalterte Primerkomponenten zurück.

### 3.6.3 Beschichtungsstärke

Um die potenzielle Auswirkung der Beschichtungsstärke auf die Bewuchsstärke sowie die strömungsinduzierte Selbstreinigungseigenschaften zu überprüfen, wurden Untersuchungen mit drei unterschiedlichen Stärken (Schichtdicken) durchgeführt: (250 (I), 350 (II) bzw. 550  $\mu\text{m}$  (III) (Abb. 20).

Der initiale Flächenbewuchs beträgt  $87 \pm 6,6$  (I),  $87,2 \pm 11,4$  (II) und  $76,9 \pm 16,9$  % (III). Ein statistisch signifikanter Einfluss der Schichtdicke nach der Wasserstrahlreinigung auf den Flächenbewuchs ( $51,4 \pm 6,6$  (I),  $51,9 \pm 17,6$  (II) und  $35,4 \pm 7,8$  % (III)), der Beprobung im Rotationsmessstand für 80 Stunden ( $6,7 \pm 7,7$  (I),  $7,6 \pm 0,2$  (II) und  $11,2 \pm 3,3$  % (III)) und die Scherspannungen ( $16 \pm 22,9$  (I),  $9,4 \pm 17,1$  (II) und  $12,5 \pm 23,3$  kPa (III)) kann nicht gezeigt werden. Auch sind die wahrnehmbaren Tendenzen zugunsten der 550  $\mu\text{m}$ -Schichtdicke eher marginal.

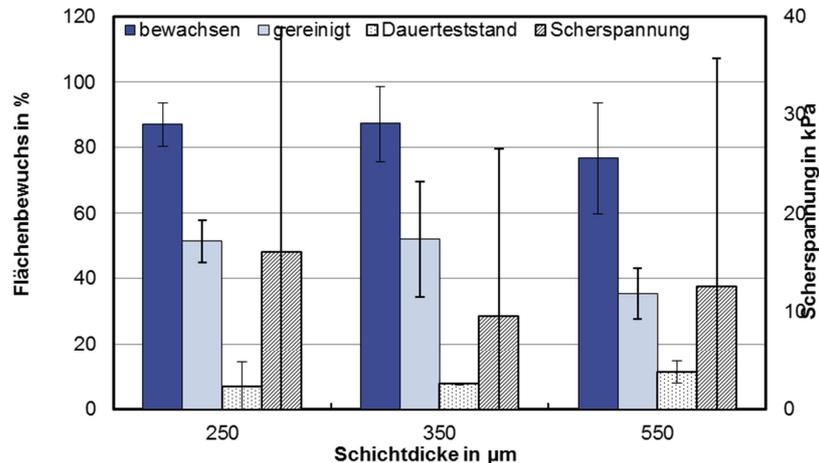


Abbildung 19: Bewuchsanalysen von Testflächen mit unterschiedlichen Schichtdicken (Silikon und Poraver®) (bewachsen und Wasserstrahl gereinigt,  $n = 6$ ), 80 Stunden Testdurchlauf im Dauerteststand ( $n = 4$ ) und dazugehörige Scherspannungen ( $n = 72, 64$  und  $48$ ).

Durch die dynamische Beprobung im Dauerteststand wurde der Restbewuchs auf unter 20 % reduziert. Eine vollständige Reinigung aller Testflächen konnte nur sehr vereinzelt beobachtet werden. Die starke Haftung der Seepocken wird durch hohe Scherspannungen sichtbar gemacht. Die Aufwüchse werden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 12 Knoten unter Laborbedingungen nicht restlos abgereinigt. Dieser Befund ist Schichtdicken-unabhängig.

### 3.7 AP 6: Oberflächenanalyse und Umweltverträglichkeitstests

Zur Bewertung des Beschichtungssystems hinsichtlich dessen Umweltverträglichkeit wurden kontinuierlich über die gesamte Laufzeit des Projektes Testreihen im SeaLifeHab [KC13] durchgeführt.

Hierzu wurden beschichtete Glasobjektträger in das SeaLifeHab-System des B-I-C über einen Zeitraum von mindestens 12 Wochen eingebracht und deren potenzielle Auswirkung auf Flora und Fauna der abgeschlossenen aquatischen Lebensräume beobachtet (Abb. 20).

Es kam weder zu einer registrierbaren Beeinflussung der Tiere (Schlangensterne *Ophiothrix fragilis*, Einsiedlerkrebse *Pagurus bernhardus*, Seeanemonen *Urticina felina*, Glasrosen *Aiptasia diaphana*, Seeigel *Psammechinus miliaris*, Schnecken *Littorina littorea*) noch zur Wuchsbeeinflussung der Pflanzen (Grünalge *Caulerpa taxifolia*). Die ausgebrachten Objektträger wurden ebenso von Biofilm bewachsen wie die Glasscheiben der Aquarien (Abb.

21). Die Wasserdaten waren über die Versuche sehr konstant (Temperatur: 19 °C, Salinität: 30 ‰, pH-Wert: ca. 8).

Durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurde der Bewuchs von Testflächen im Anschluss untersucht. Der Biofilm (mikroskopische Biofouling) stellt sich als Verkrustung auf den Beschichtungen dar und entspricht Vergleichsproben aus den Kontrollbecken.



Abbildung 20: Meerwasserhabitate des SeaLifeHabs mit Probeträgern (hier: Haihaut = Silikon mit Poraver®-Partikeln).



Abbildung 21: Auslagerungspanels SeaLifeHab, rechts: Bewuchs durch Mikro-Algen nach ca. 12 Wochen im Versuchsbecken.

*Fazit:* Auswirkungen auf die Organismen im SeaLifeHab durch eventuelle aus den Beschichtungen ausgewaschene Substanzen konnte nicht registriert werden. Auch der Biofilmaufwuchs der Proben unterscheidet sich nicht von dem unbeschichteter Vergleichsflächen.

### 3.8 AP 7: Analyse der Widerstandseinflüsse

Zur Überprüfung potenzieller Einflüsse der Oberflächenbeschichtung auf die Widerstandsentwicklung unter Anströmungsbedingungen waren zu Beginn des Projekts standardisierte Messungen des Reibungsbeiwertes geplant. Dabei hätten erste Vorversuche am Wasserkanal des B-I-C durchgeführt werden und die Haupt- bzw. Endanalyse in der Schiffbau-Versuchsanstalt Potsdam GmbH erfolgen sollen.

Diese Untersuchungen wurden aufgrund der unzureichenden Resultate bei der Entwicklung alternativer Matrix-Werkstoffe nicht durchgeführt.

Bei positivem Ausgang dieses Arbeitsschrittes sollten in Kooperation mit der Firma INNOVEN GmbH in Bremerhaven ein Schiff mit den neu entwickelten Beschichtungen beschichtet werden, um diese auf ihre Wirksamkeit zu überprüfen. Auf Grund des unzureichenden Entwicklungsstands und der nicht gelösten Ablöseproblematik der Beschichtung vom Untergrund wurde auf diesen Arbeitsschritt verzichtet.

## **4 Fazit**

Innerhalb des Projektes ist es gelungen, einen biozidfreien Bewuchsschutz für die Unterwasseranwendung zu konzipieren, der via Airless-Spritzverfahren applizierbar ist.

Damit konnte das primäre Projektziel erreicht werden.

Nachdem die prinzipielle Spritzfähigkeit erreicht wurde, erfolgten vielseitige Modifikationen der Beschichtung. Dabei stand jeweils die Antibewuchswirkung im Vordergrund, gefolgt von der Leichtgängigkeit der Applikation sowie deren Standfestigkeit. Eine Verminderung des Bewuchses nach mehrwöchigen Auslagerungen unter Hafenedingungen (Meldorf) findet gegenüber ungeschützten Oberflächen zwar in allen Fällen statt, allerdings konnte kein vollständiger Schutz (völlige Bewuchsfreiheit) erreicht werden. Die beschichteten Testflächen am Auslagerungsort Helgoland zeigen im Vergleich eine deutlich höhere Selbstreinigungseigenschaft auf. Die Beschichtung zeigt hier also eine höhere Wirksamkeit.

Die Freilanduntersuchungen vor Helgoland sowie in weiteren Revieren müssen ausgedehnt werden, um den Einfluss der Standortbiozönosen auf die Funktionstüchtigkeit der Schutz-Beschichtung zu bewerten. Diese kann Relevanz für zukünftige Einsatzgebiete der giffreien Antifouling-Beschichtung haben.

Die Spritzapplikation unter professionellen Bedingungen bzw. entsprechenden Spritzdrücken führte unerwarteter Weise zur Zerstörung der bisherigen Granulatkomponente. Auf die Herausforderung der mechanisch instabilen Blähglaskugeln konnte durch die Identifikation funktionstüchtiger Alternativ-Produkte adäquat reagiert werden. Allerdings erweist sich hierbei die Partikel-Matrix-Anbindung partiell als unzureichend, was sich auf die Standfestigkeit der Schutzbeschichtung auswirken kann.

In nachfolgenden Projektierungen ist daher die Anbindung der Partikel in die Matrix zu beobachten. Auch steht die Substitution des aktuellen Matrix-Materials Silikon aus. Erste vorläufige Befunde lassen hierbei Polyuretan-Verbindungen als potentiell Matrixmaterial in Betracht kommen. Mit der Analyse der Eignung kann hier zeitgleich die Partikel-Matrix-Anbindung Berücksichtigung finden.

Um die endgültige Anwendbarkeit für die Schifffahrt zu überprüfen, muss das Applikationsverfahren unter realen Bedingungen und die Beschichtungen in Praxistests an Schiffsrümpfen auf ihre Funktion überprüft werden.

Nach erfolgreicher Komposition des Mehrkomponenten-Schutzsystems sollte sich eine mehrjährige Testphase unter Realbedingungen (z.B. am Schiffsrumpf) anschließen.

Letzteres ist unabdingbar, um den „Ready-to-Market“-Status des Schutzsystems zu belegen und einen erfolgreichen Markteintritt zu ermöglichen. Erst dann ist es möglich, das immense Nachhaltigkeits-Potenzial des Produktes zu realisieren. Immerhin ließen sich unter konsequenter Verwendung adäquater biozidfreier Antifouling-Schutzsysteme ca. 18.000 Tonnen Biozid per anno einsparen.

## 5 Ausblick

In der Beprobungskampagne 2013/14 wurden am B-I-C in Zusammenarbeit mit der Tassal Group Ltd. (größte Fischfarm Australiens) sowie der EWOS (zweitgrößter Fischfutterproduzenten weltweit) zusätzliche Experimente durchgeführt. Die beschichteten Testplatten wurden hierbei zwischen den Fischhälterungs-Käfigen der Sheppards Point Farm (Australien) bzw. in einer EWOS Testfarm in Colaco, Chile ausgelagert. Bedingt durch die hohen Einträge der für Foulingorganismen verwertbaren Substanzen aus den Fischfarmen existiert hier ein immenses Bewuchsproblem an den Fischkäfigen, Schwimmkörpern, Aufhängungen etc.

Erste Bewuchskontrollen (Abb. 23) sehen äußerst vielversprechend aus und offerieren über die Anwendung in der Berufsschifffahrt hinaus auch Einsatzbereiche in der Lebensmitteltechnologie (hier: Fischfarming).

Von besonderer Bedeutung ist hierbei, dass die verwendeten Substanzen im SeaLifeHab-Test keinerlei Beeinflussung der Habitatsorganismen induzierte. Das kann selbstverständlich lediglich als erster Hinweis gewertet werden. Weitere dezidierte chemische Analysen sind hierbei unerlässlich.



Abbildung 22: Erste Zwischenergebnisse der Bewuchskontrolle der Testflächen, die in Fischfarmen in Chile ausgelagert wurden. Erkennbar weisen die Platten eine sehr niedrige Bewuchsdichte auf.

## 5 Quellenverzeichnis

- [AS07] Almeida, E., Diamantino, T. C., de Sousa O. (2007): Marine paints: The particular case of antifouling paints, *Prog. Org. Coat.* 59: 2-20.
- [ASTM05] ASTM D5618-94 (Reapproved 2005): Standard Test Method for Measurement of Barnacle Adhesion Strength in Shear. ASTM International, United States.
- [ASTM07] ASTM D4939-89 (Reapproved 2007): Standard Test Method for Subjecting Marine Antifouling Coating to Biofouling and Fluid Shear Forces in Natural Seawater. ASTM International, United States.
- [Bru93] Brüggemann L. (1993): *Meeresverunreinigungen: Ursachen, Zustand, Trends und Effekte.* Akademie Verlag Berlin.
- [Cha00] Champ M.A. (2000): A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits. *The Science of the Total Environment* 258: 21-71.
- [CW06] Chambers L.D, Stokes K.R., Walsh F.C., Wood R.J.K. (2006): Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface & Coatings Technology* 201, 3642-3652.
- [DJ08] Dafforn K.A., Glasby T.M., Johnston E.L. (2008): Differential effects of tributyltin and copper antifoulants on recruitment of non-indigenous species, *Biofouling, The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, Volume 24, Issue 1, 23-33.
- [DS14] Demirel Y. K., Khorasanchi M., Turan O., Incecik A., Schultz M. P. (2014): A CFD model for the frictional resistance prediction of antifouling coatings. *Ocean Engineering*, 89, 21 – 31.
- [HL04] Hellio C., Marechal J.-P., Véron B., Bremer G., Clare A.S., Le Gal, Y. (2004): Seasonal variation of antifouling activities of marine algae from the Brittany Coast (France). *Mar. Biotech.* 6:67-82.
- [HS15] Hunsucker K. Z., Swain G. W. (2015): In situ measurements of diatom adhesion to silicon-based ship hull coatings. *Journal of Applied Phycology*. DOI 10.1007/s10811-015-0584-7.
- [IMO09] International Maritime Organization (IMO) (2009): *Second IMO GHG Study.* London.
- [KC13] Kesel, A.B., Wuttke, S., Clasen A. (2013): SeaLifeHab – Ein System zur marinen Umweltgefährdungsuntersuchung. In: A.B. Kesel & D. Zehren (eds.), „Bionik: Patente aus der Natur“ Innovationspotenziale für Technologieanwendungen (Eds.: A.B. Kesel & D. Zehren): pp 253 - 256.
- [KL07P] Kesel, A.B., Liedert, R. (2007): Europäische Patentanmeldung „Antifouling Coating“ (Patent EP 060618001.5).
- [KW03] Kavanagh C. J., Swain G. W., Kovach B. S., Stein J., Darkangelo-Wood C., Truby K., Holm E., Montemarano J., Meyer A., Wiebe D. (2003): The Effects of Silicone Fluid Additives and Silicone Elastomer Matrices on Barnacle Adhesion Strength , *Biofouling: J. Bioadh. Biofilm Res.*, 19, 6: 381-390

- [Lew02] Lewis J. (2002): Hull fouling as a vector for the translocation of marine organisms. Phase 3: The significance of the prospective ban on tributyltin antifouling paints on the introduction & translocation of marine pests in Australia. Dep. of Agriculture, Fisheries and Forestry - Australia (AFFA).
- [LH04] Lewis P.N., Riddle M.J., Hewitt C.L. (2004): Management exogenous threats so Antarctica and the sub-antarctic islands: balancing risks fro, TBT and non-indigenous marine organisms. *Mar. Poll. Bull.* 49: 999-1005.
- [LK03] Liedert R., Weiss W.-D., Mertens M., Kesel A.B. (2003): Antifouling nach dem Vorbild der Natur: Bewuchsschutz durch mikrostrukturierte Oberflächen und Ionenströme. In: *Biona-Report 16 (Technical Biology and Bionics, Saarbrücken)*: 216 – 220.
- [LK15] Lindholdt A., Dam-Johansen K., Olsen S. M., Yebra D. M., Kiil S. (2015): Effects of biofouling development on drag forces of hull coatings for ocean-going ships: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12 (3), 415 – 444.
- [LW99] Leya T., Rother A., Müller T., Fuhr G., Gropius M., Watermann B. (1999): Electromagnetic Antifouling Shield (EMAS) - a promising novel antifouling technique for optical systems. 10th International Congress on Marine Corrosion and Fouling - Additional Papers: 98-110.
- [MC00] Mackie G.L., Lowery P., Cooper C. (2000): Plasma pulse technology to control zebra mussel biofouling. Zebra Mussel Technical Notes Collection (ERDC TN-ZMR-2-22). U.S. Army Engineer Research and Development Center. Vicksburg. MS.
- [MK14] Menz V., Lefèvre J., Kesel A. (2014): Haihaut statt Gifanstrich, Funktionelle Beschichtungen // Biozidfreier Schutzanstrich für Handelsschiffe beruht auf künstlicher Haihaut, Farbe und Lack, 20-25.
- [MS99] Minchin D., Sheehan J. (1999): The significance of ballast water in the introduction of exotic marine organisms to Cork Harbor Ireland. *ICES Coop Res Rep* 224: 12-24.
- [Nen07] Nendza M. (2007): Prüfung der Auswirkungen von in Antifouling-/Foul-Release-Produkten eingesetzten Siliconölen (Polydimethylsiloxanen) auf die marine Umwelt. Umweltbundesamt Dessau.15/07.
- [SD15] Sankar G. G., Sathya S., Murthy P. S., Das A., Pandiyan R., Venugopalan V. P., Doble M. (2015): Polydimethyl siloxane nanocomposites: Their antifouling evvicacy in vitro and in marine conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 104, 307 – 314.
- [SD99] Smythe A.G., Dardeau E. A.Jr. (1999): Overview of electrical technologies for controlling dreissenids, with emphasis on pulse-power systems. Technical Notes collection (ZMR-3-22). U.S. Army Engineer Research and Development Center. Vicksburg. MS.

- [SF15] Selim M. S., El-Safty S. A., Es-Sockary M. A., Hashem A. I., Elenien O. M. A., EL-Saeed A. M., Fathallah N. A. (2015): Modeling of spherical silver nanoparticles in silicon-based nanocomposites for marine antifouling. *RSC Advances*, 5, 63175 – 63185.
- [SF96] Schoenbach K.H., Alden R.W., Fox T.J. (1996): Biofouling prevention with pulsed electric fields. *Power Modulator Symposium, Twenty-Second Intern.* 75-78.
- [SH09] Sonak S., Pangam P., Giriyan A., Hawaldar K. (2009): Implications of the ban on organotins for protection of global coastal and marine ecology. *J. Environm. Manag.* 90:96-108.
- [SS04] Sun Y., Guo S., Walker G. C., Kavanagh G. J., Swain G. W. (2004): Surface elastic modulus of barnacle adhesive and release characteristics from silicone surfaces, *Biofouling: J. Bioadh. Biofilm Res.*, 20, 6: 279-289,
- [THB09] Täglicher Hafenbericht (THB) (2009): Umweltbelastung durch Schiffe steigt. *Deutsche Schifffahrts-Zeitung*. 27. Februar 2009.
- [WF10] Watermann B.T., Daehne D., Fürle C. (2010): Einsatz von Nanomaterialien als Alternative zu biozidhaltigen Antifouling-Anstrichen und deren Umweltauswirkungen. *Bundesumweltamt Dessau-Roßlau*. 40/2010.
- [WK15] Wuttke S., Berger P., Clasen A., Kesel A.B. (2015): Shark2Shipyard – Entwicklung einer spritzfähigen, umweltfreundlichen Antifoulingbeschichtung nach Vorbild der Haihaut. In: *Bionik: Patente aus der Natur. Innovationspotenziale für Technologieanwendungen* (Eds.: A.B. Kesel & D. Zehren): pp 286-292.
- [WW97] Watermann B., Berger H.D., Sönnichsen H., Willemsen P. (1997): Performance and effectiveness of non-stick coatings in seawater. *Biofouling*. 11:101-118.
- [XX15] Xu J., Zhao W., Peng S., Zeng Z., Zhang X., Wu X., Xue Q. (2015): Investigation of the biofouling properties of several algae on different textured chemical modified silicone surfaces. *Applied Surface Science*, 311, 703 – 708.

## **Danksagung**

Wir danken der Deutsche Bundesstiftung Umwelt für die finanzielle Unterstützung des Vorhabens.

Besonderer Dank gilt dem Meldorfer Seglerverein e.V., für die Ermöglichung der vielfältigen Freilandversuche.

## 6 Anhang

### 6.1 Projektverlauf (Zeitplan)

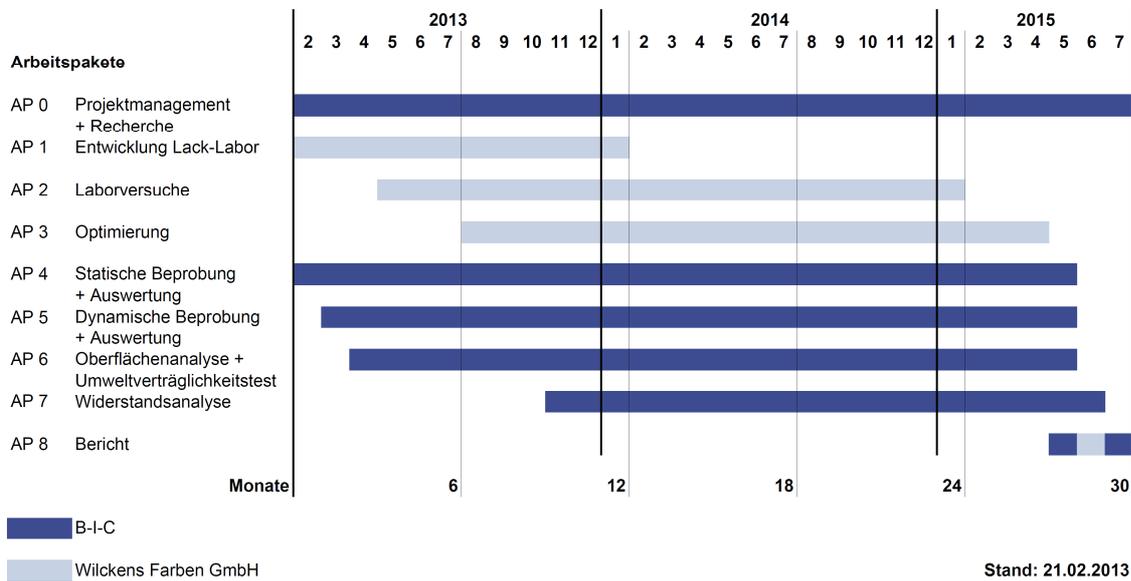


Abb. I): Bei Projektbeantragung geplanter zeitlicher Ablaufplan des Vorhabens (Laufzeit 30 Monate).

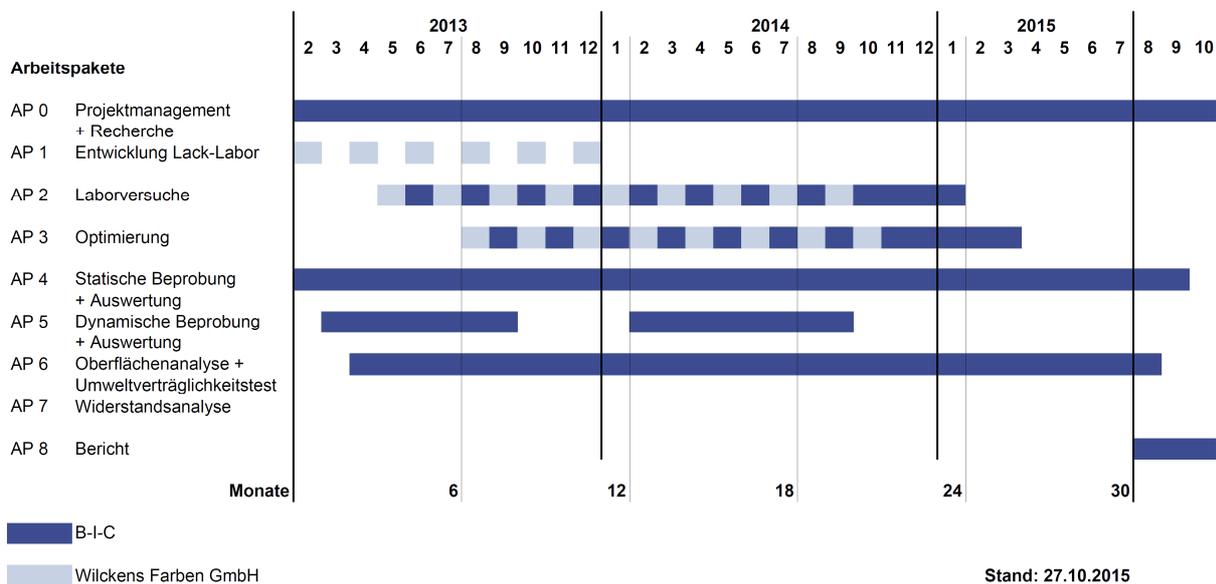


Abb. II: Im Projektverlauf angepasster Ablaufplan. Im Rahmen einer kostenneutralen Laufzeitverlängerung konnte die Beprobungssaison 2015 zum Abschluss gebracht werden.

## 6.2 Medienecho (Printbereich, 2012 - 2015)

### Pressespiegel 2012

(Stand: Dezember 2012)

05.12.2012	Hamburger Abendblatt	Haihaut dient als Vorbild für neue Schiffsfarbe	219.674	ca.	3.408,16 €
05.12.2012	Ahlener Tageblatt	Haihaut als Vorbild für Schiffsfarbe	21.839	ca.	1.200,00 €
06.12.2012	Die Glocke Gütersloher Volkszeitung	Haihaut als Vorbild für Schiffsfarbe	23.697	ca.	1.200,00 €
06.12.2012	Die Glocke Oelder Zeitung	Haihaut als Vorbild für Schiffsfarbe		ca.	1.200,00 €
06.12.2012	Die Glocke Rheda-Wiedenbrücker Zeitung	Haihaut als Vorbild für Schiffsfarbe		ca.	1.200,00 €
06.12.2012	Die Glocke Warendorfer Tageblatt	Haihaut als Vorbild für Schiffsfarbe	9.109	ca.	1.200,00 €
06.12.2012	Die Glocke Beckumer Zeitung	Haihaut als Vorbild für Schiffsfarbe	21.839	ca.	1.200,00 €
05.12.2012	Lübecker Nachrichten	Haihaut als Vorbild für neue Schiffsfarbe	103.283	ca.	6.000,00 €
05.12.2012	Schweriner Volkszeitung	Haihaut als Vorbild für neue Schiffsfarbe	87.637	ca.	1.500,00 €
06.12.2012	Nordsee-Zeitung	Haihaut als Vorbild für neue Schiffsfarbe	57.858	ca.	6.200,00 €
07.12.2012	Weser Kurier	Haihaut-Anstrich für Containerriesen	180.552	ca.	4.838,54 €
10.12.2012	Weser Kurier	Die Kniffe der Natur verstehen	180.552	ca.	8.100,00 €
12.12.2012	Weser Report, Links der Weser	Anstrich aus "Haihaut"	22.360	ca.	500,00 €
03/2012	Spektrum der Wissenschaft NEO	Schneller dank Hai-Tech	35.000	ca.	1.666,00 €
			<b>963.400</b>	<b>39.413</b>	

### Pressespiegel Antifouling 2013

(Stand: Dezember 2013)

			<b>Auflage</b>		<b>GWL</b>
29.01.2013	Pinneberger Tageblatt	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	11.683	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Schenefelder Tageblatt	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	11.683	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Barmstedter Zeitung	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	11.273	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Quickborner Tageblatt	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	11.683	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Wedel-Schulauer Tageblatt	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	3.513	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Stormarner Tageblatt	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	5.581	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Elmshorner Nachrichten	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	11.273	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Schlei-Bote	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	4.190	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Schleswiger Nachrichten	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	14.958	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Wilstersche Zeitung	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	21.195	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Holsteinischer Courier	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	14.487	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Flensburger Tageblatt	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	33.843	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Schleswig-Holstenische Landeszeitung	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	23.948	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Nordfriesland Tageblatt	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	8.487	ca.	1.466,91 €

29.01.2013	Der Insel-Bote	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	3.014	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Husumer Nachrichten	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	20.702	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Norddeutsche Rundschau	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	21.195	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Sylter Rundschau	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	5.425	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Der Nordschleswiger	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	2.013	ca.	1.466,91 €
29.01.2013	Eckernförder Zeitung	Künstliche Haihaut soll Schiffe vor Algen schützen	8.504	ca.	1.466,91 €
20.02.2013	Nordsee-Zeitung	Eine Haihaut für die Frachter	45.166	ca.	6.152,30 €
20.02.2013	Zevener Zeitung	Eine Haihaut für die Frachter	8.432	ca.	1.904,00 €
03/2013	Unsere besten Freunde (Apotheke)	Künstliche Haihaut schützt Schiffsrümpfe	162.740	ca.	1.890,91 €
01.03.2013	Weser Kurier	Ein Tanker im Windkanal	173.746	ca.	5.437,18 €
					44.722,59 €
			<u>638.734</u>		<u>€</u>

#### Pressespiegel Antifouling 2014

(Stand: Januar 2015)

			<b>Auflage</b>		<b>GWL</b>
12.02.2014	Weser Kurier	Forschung für eine bessere Zukunft	167.584	ca.	6.535,72 €
05.04.2014	Kreiszeitung Syke	Natur als Vorbild	11.774	ca.	1.500,00 €
05.04.2014	Verdener Aller-Zeitung	Natur als Vorbild	11.970	ca.	1.500,00 €
05.04.2014	Wildeshauser Zeitung	Natur als Vorbild	2.476	ca.	1.500,00 €
05.04.2014	Achimer Kreisblatt	Natur als Vorbild	9.948	ca.	1.500,00 €
05.04.2014	Thedinghäuser Zeitung	Natur als Vorbild	???	ca.	1.500,00 €
03/2014	Farbe und Lack	Haihaut statt Gifanstrich	3.620	ca.	3.619,98 €
					17.655,70 €
			<u>207.372</u>		<u>€</u>

#### Pressespiegel Antifouling 2015

(Stand: Dezember 2015)

			<b>Auflage</b>		<b>GWL</b>
05.03.2015	Bürstädter Zeitung (Hauptausgabe)	Vorbild Haifischhaut	5.335	ca.	620,00 €
05.03.2015	Lampertheimer Zeitung (Hauptausg.)	Vorbild Haifischhaut	5.335	ca.	620,00 €
18.09.2015	TV direkt	Jetzt kommt Hai-Tech!	1.127.538	ca.	47.600,00 €
					48.840,00 €
			<u>1.138.208</u>		<u>€</u>
					150.630,70 €
			<u>2.947.714</u>		<u>€</u>

### 6.3 Habitatsdaten (Meldorfer Hafen)

Die über die Auslagerungsperioden registrierten Habitatsdaten entsprechen in ihrem Verlauf den Vorjahren. Daraus kann geschlossen werden, dass der Besiedlungsdruck im Erwartungshorizont liegt, die ermittelten Daten sind mit früheren Beprobungskampagnen vergleichbar. Die in den Charts erkennbaren „Stummzeiten“ repräsentieren die durch Inkrustations-bedingte Ausfallzeiten der Sensoren (vgl. Kap. 3.5).

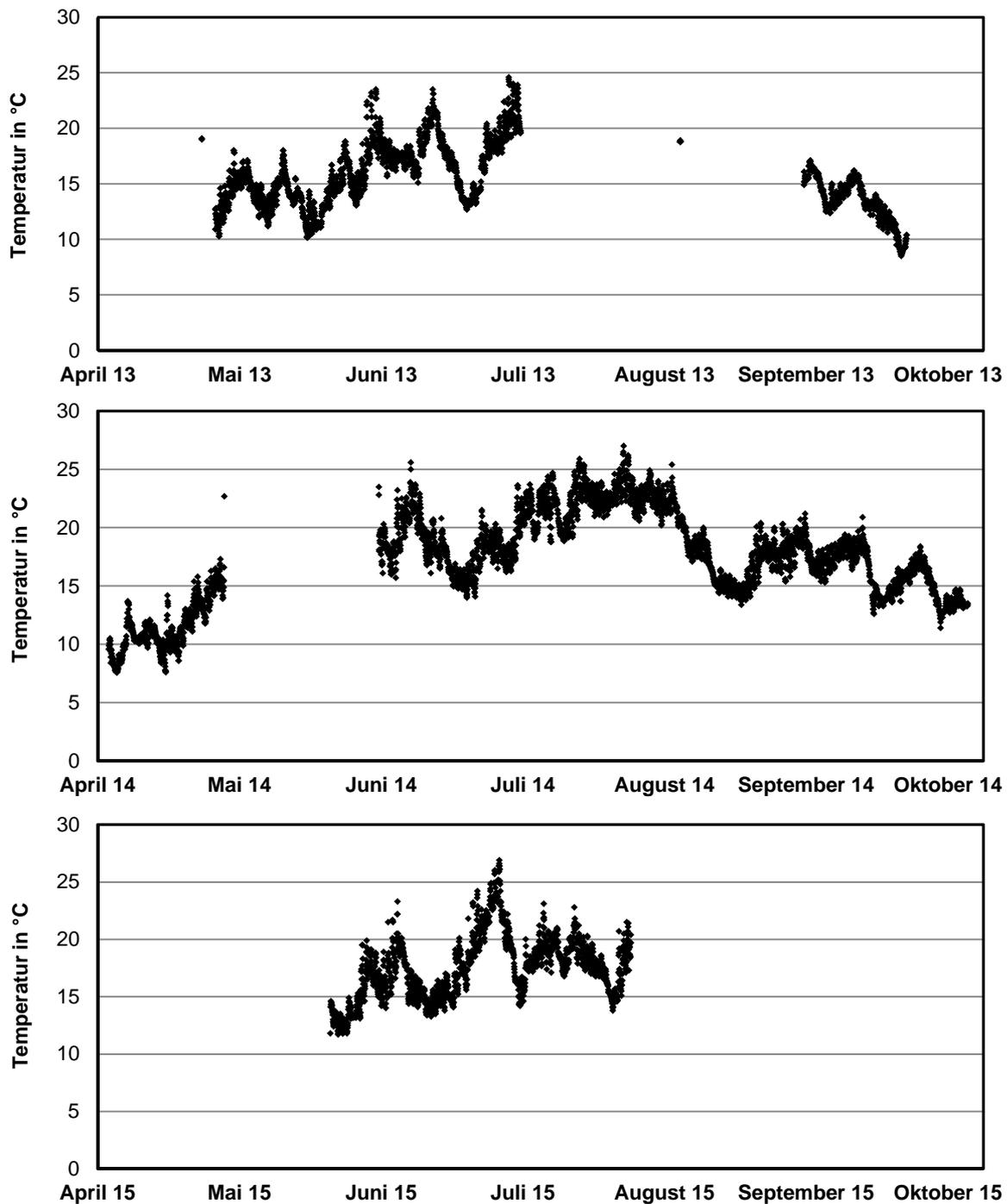


Abbildung III: Wassertemperaturkurven aus den drei Auslagerungsperioden 2013 (oben), 2014 (Mitte) und 2015 (unten).

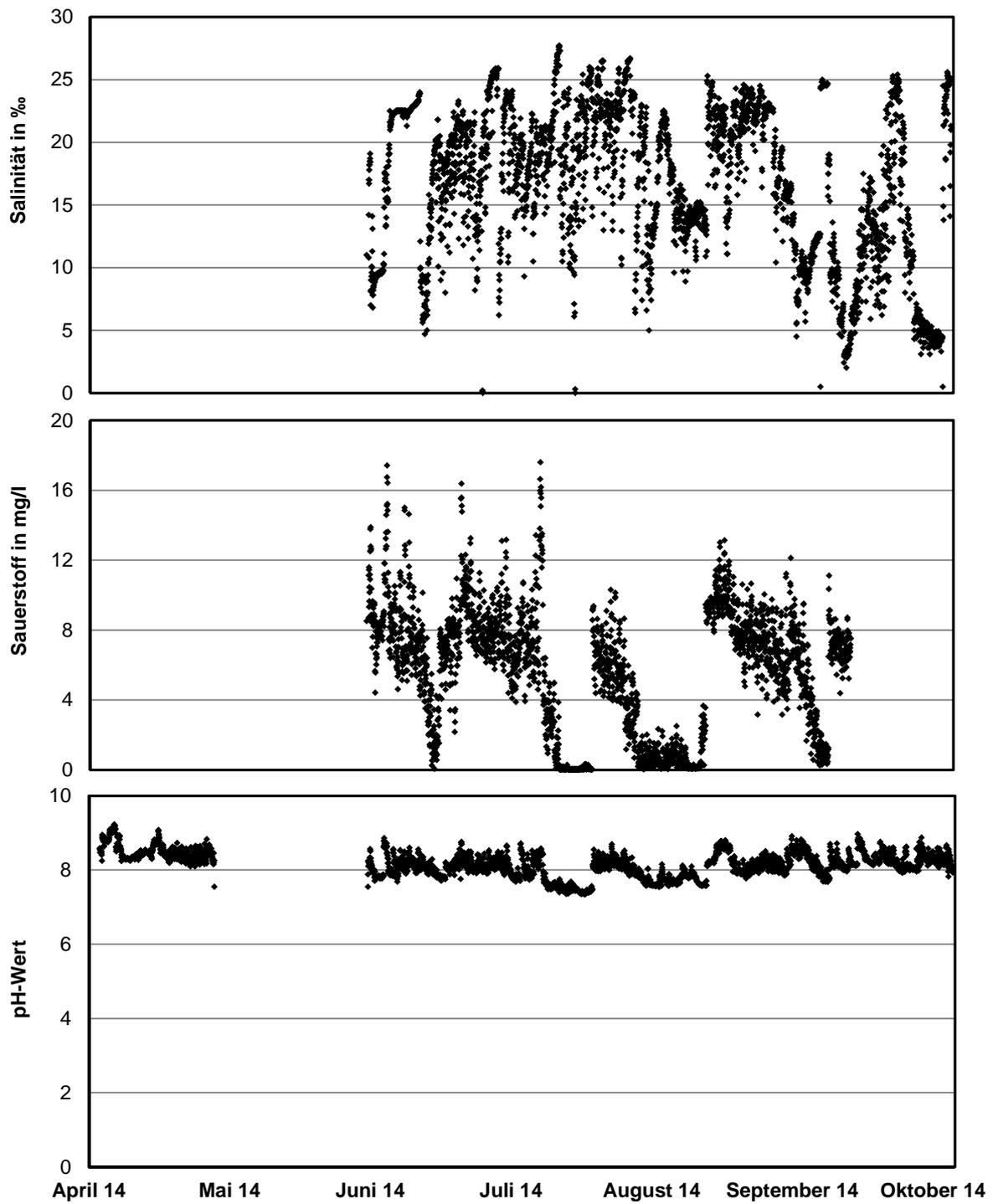


Abbildung IV: Wasserdaten Salinität (in ‰, oben), Sauerstoffgehalt (in mg/l, Mitte) und pH-Wert (unten) aus der Auslagerungssaison 2014.

## **6.4 Bezugsquellen der Partikel-Komponente**

### **MBX 80 und 200 Partikel:**

FINMA-CHEMIE GmbH  
Theodor-Heuss-Straße 5  
61191 Rosbach v. d. H.

### **QCel und Ecopore:**

OMEGA MINERALS Germany GmbH  
Rugenbarg 63a  
22848 Norderstedt

### **Scotchlite, Vollglaspartikel 50 µm und 200 µm:**

Kremer Pigmente GmbH & Co.KG  
Hauptstr. 41-47  
88317 Aichstetten

### **Poraver®:**

Dennert Poraver GmbH  
Mozartweg 1  
96132 Schlüsselfeld