

Ultrahydrophobe chitosan-stabilisierte Composite-Schichten auf Aluminiumwerkstoffen

Christa Blank, Veneta Hein, Michael Thieme, Hartmut Worch, Technische Universität Dresden, IfWW
Susanne Höhne, Frank Simon, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

1 Einleitung

Selbstreinigende, ultrahydrophobe Oberflächen lassen sich in der Technik vielfältig einsetzen. Das ultrahydrophobe Verhalten beruht einerseits auf einer Rauigkeit im μm -Bereich und andererseits auf der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche. Durch den gegebenen Oberflächenaufbau sind derartige Materialien jedoch empfindlich gegen Verschleiß.

In diesem Beitrag wird ein Schichtverbund bestehend aus Aluminiumoxid und zwei polymeren Komponenten vorgestellt. Die Aluminiumoxidschicht wird auf dem Wege der anodischen Oxidation erzeugt. Dieses seit langem bekannte Verfahren ermöglicht nicht nur die Oxidation der Aluminiumoberfläche, sondern gestattet es, auch, definierte Oberflächenprofile einzustellen [1]. Durch den gezielten Einbau des hochmolekularen Polymers Chitosan in die mikroprofilierte Aluminiumoxidschicht wurde eine mechanische Stabilisierung der Schicht im Sinne eines anorganisch-organischen Composites erreicht. Außerdem dienen die Amino-Seitengruppen des Chitosans als reaktives Interface für die notwendige chemische Hydrophobierung und als Reaktionszentrum für Vernetzungen, wodurch eine weitere mechanische Stabilisierung bewirkt wird. Der Schichtaufbau hat wesentlichen

2 Profilierung der Metalloberfläche

Die für die Hydrophobie notwendige Oberflächenprofilierung der untersuchten Al Mg1-Bleche wurde durch anodische Oxidation in einem schwefelsauren Elektrolyten (AnoxS) [1, 2, 3] erzeugt. Die **Abbildung 1** zeigt eine typische Schichtoberfläche, einen polierten Querschliff der etwa $10\ \mu\text{m}$ dicken Oxidschicht und einen Kryobruchquerschnitt. Deutlich erkennbar sind Erhebungen mit einem Abstand und einer Tiefe von ca. $2\ \mu\text{m}$, dazu eine Feinstrukturierung auf diesem Profil.

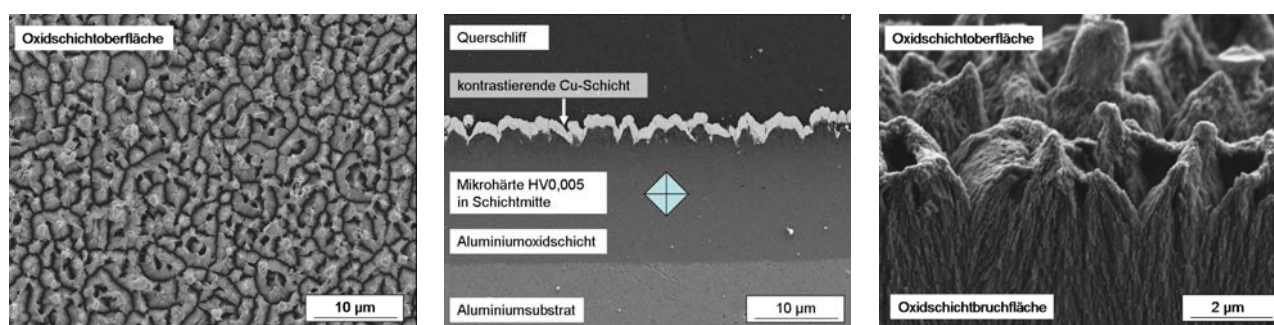


Abbildung 1: REM-Aufnahmen einer Aluminiumoxidschicht nach AnoxS-Behandlung

Wie bereits in [3] ausführlich beschrieben wurde, eignen sich Kryobruchflächen besonders gut für die Darstellung der Mikrorauigkeit und des Schichtaufbaues.

3 Chitosanbeschichtung auf anodisch oxidierten Al Mg1-Blechen

Das hydrophile organische Polymer Chitosan ließ sich sowohl auf elektrochemischem Wege als auch mit Hilfe des Spincoatings gleichmäßig aufbringen. In **Abbildung 2** ist die Strukturformel von Chitosan dargestellt.

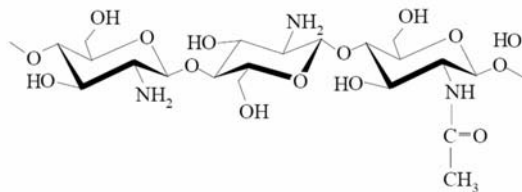


Abbildung 2:
Strukturformel von Chitosan

Chitosan zeichnet sich durch Eigenfluoreszenz aus, so dass es mit Hilfe von fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen einfach möglich ist, die Gleichmäßigkeit von Beschichtungen zu bewerten (**Abbildung 3**).

Da Chitosan nur in einem pH-Bereich < 6 als Polykation ($R-NH_3^+$) löslich ist, ließ es sich im Zuge eines katodischen Prozesses auf der Oxidschicht abscheiden. Dabei findet eine Reduktion von H^+ statt, wodurch das polykationische Chitosan in eine neutrale, nunmehr unlösliche Verbindung überführt wird. Um eine gleichmäßige Chitosanbeschichtung zu erreichen, mußten die Parameter Stromdichte, pH-Wert, Temperatur und Zeit optimiert werden. Dadurch wurden lokale Schichtzerstörungen verhindert, die sonst bis auf den Grund der Oxidschicht reichen können (**Abbildung 3**). Bei ungünstigen Parametern führte die ungleiche Stromverteilung an den trichterförmigen Schichtdurchbrüchen zu einer bevorzugten Abscheidung von Chitosan.

Diese Defekte wurden auch bei anodisch oxidierten Rein- und Reinstaluminiumblechen (Al 99,5; Al 99,9) beobachtet, so dass metallurgische Ursachen auszuschließen sind.

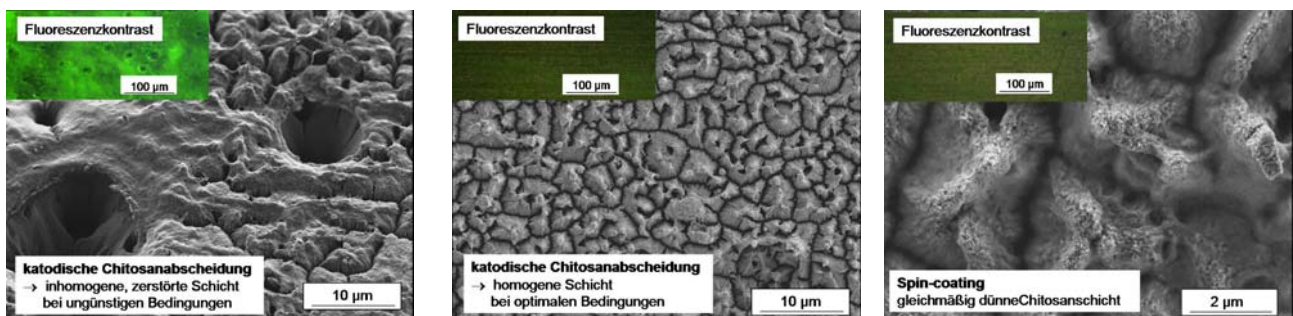


Abbildung 3: Mikroprofilierter Oxidoberflächen nach der Chitosanbeschichtung durch katodische Abscheidung bzw. durch Spincoating

Beim Spincoating-Verfahren wurden 500 µl einer 1%igen essigsaurigen Chitosanlösung auf die Oxidschicht getropft. Die gleichmäßige Verteilung der Lösung erfolgte durch schnelle Rotation der auf einem Vakuumentisch befestigten Probe. Dabei ist der schnelle Wasserentzug für die Stabilität der

hydrophilen Oxidschicht von Vorteil. Außerdem werden Rücklösungsprozesse der Oxidschicht vermieden, weil die Probe nicht im Elektrolyten polarisiert werden muss.

Eine Bestimmung der Eindringtiefe des Chitosans in die Oxidschicht war mit Hilfe von Fluoreszenzmikroskopie, EDX-Untersuchungen an Bruchflächen (Nachweis von Stickstoff der Aminogruppen mit einem Detektor für leichte Elemente) oder Ätzverfahren bisher nicht sicher möglich.

4 Chemische Hydrophobierung

Die mikrostrukturierten Aluminiumoxidschichten sind sowohl vor als auch nach der Chitosanbeschichtung stark hydrophil. Erst durch eine anschließende chemische Hydrophobierung können wasserabweisende Eigenschaften erzielt werden.

Zum Nachweis des ultrahydrophoben Verhaltens wurden dynamische Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Bei ultrahydrophoben Oberflächen sind sowohl die Fortschritt- (θ_a) als auch die Rückzugswinkel (θ_r) größer als 150° , die Kontaktwinkelhysterese ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$) geht gegen Null.

Für die Hydrophobierung wurden technologisch einfache Verfahren angestrebt. Die hydrophobierenden mono- oder polymeren Moleküle sollten möglichst kovalent an das chitosanhaltige oxidische Substrat angebunden werden. Besonders aussichtsreich hinsichtlich der chemischen und mechanischen Schichtstabilität erschien die Anwendung von vernetzenden Reagenzien.

Gute Ergebnisse wurden bei der Hydrophobierung mit Polymeren erzielt, die sowohl reaktive Gruppen als auch hydrophobierende Reste enthalten. Diese Makromoleküle reagieren über mehrere reaktive Gruppen mit den Chitosanmolekülen, wobei eine kovalente Anbindung der hydrophoben Reste und eine die Chitosanschicht stabilisierende Vernetzung simultan erfolgen. Ein besonders geeignetes, gut mit Chitosan reagierendes Polymer ist Poly(octadecen-*alt*-maleinsäureanhydrid), kurz POMA [4, 5]. Die langkettigen Alkylreste vom POMA reichern sich aus energetischen Gründen an der Oberfläche an und haben somit die stark hydrophobierenden Eigenschaften dichtgepackter Methylendgruppen [6]. Wird POMA im Tauchverfahren aufgebracht, werden sehr gute ultrahydrophobe Eigenschaften erzielt (**Abbildung 4**). Auch nach einer dreitägigen Reinigungsprozedur, der Extraktion zur Entfernung des adsorptiv gebundenen POMA mit Aceton im Soxhlet-Apparat, blieb die Ultrahydrophobie erhalten. Eine zusätzliche Verbesserung der ultrahydrophoben Eigenschaften wurde durch eine Vernetzung der Chitosanschicht mit Glutaraldehyd (GA) vor der Hydrophobierung mit POMA erzielt [5].

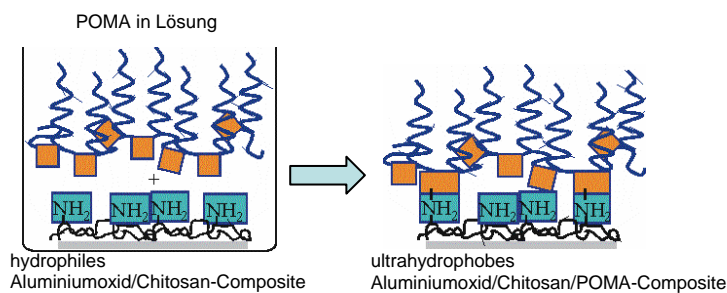


Abbildung 4:

Hydrophobierung von Aluminiumoxid/Chitosan-Composites mit Alkylmaleinsäureanhydrid-Copolymeren (z.B. POMA), schematisch

Die kovalente Anbindung des POMA an die Oberfläche des Aluminiumoxid/Chitosan-Composites konnte mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) nachgewiesen werden [4, 5].

In **Abbildung 5** sind die aufgelösten C 1s Spektren von Chitosan und von einer Aluminiumoxid-/Chitosan/POMA-Verbundschicht dargestellt.

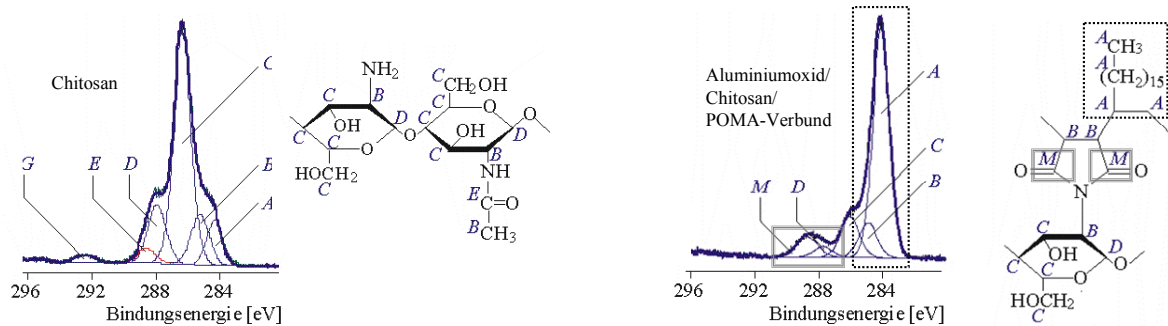


Abbildung 5: aufgelöste C 1s Spektren und Strukturformeln mit Signalzuordnung
a) von Chitosan und
b) von einem Aluminiumoxid/Chitosan/ POMA-Verbund

Der deutlich vergrößerte Komponentenpeak A des Aluminiumoxid/Chitosan/POMA-Verbundes zeigt den erhöhten Anteil gesättigter Kohlenwasserstoffe, der durch die Oktadecylreste des POMA an die Probenoberfläche gebracht wird. Die zwei Komponentenpeaks C und D, die für die $\underline{C}-O$ und $O-\underline{C}-O$ (Acetalgruppen) des Chitosans typisch sind, nehmen aufgrund ihrer vollständigen Überschichtung mit POMA in ihrer Intensität stark ab. Die während der Reaktion von Aminogruppen und POMA entstehenden stabilen kovalenten Amid- und Imidbindungen [7] sind an dem Komponentenpeak M erkennbar.

Schichtoberfläche

Kryobruchfläche

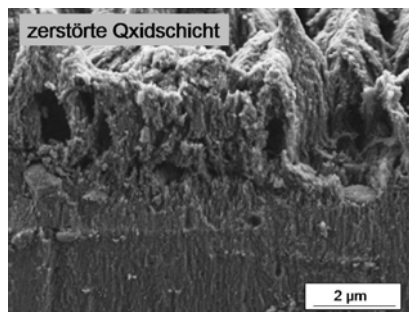
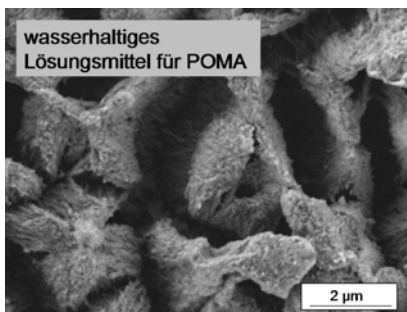
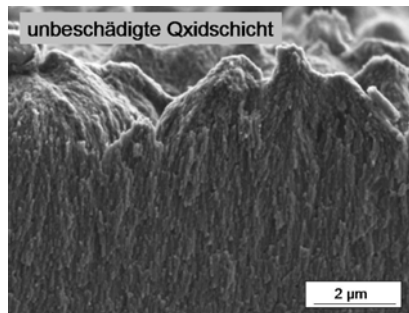
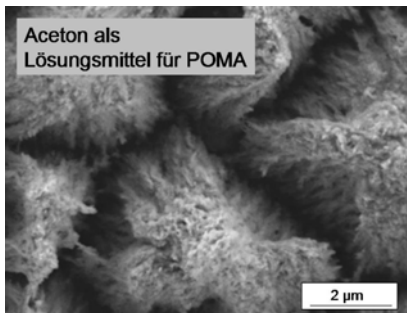


Abbildung 6: Schichtoberflächen und Bruchflächen nach POMA-Beschichtung in unterschiedlichen Lösungsmitteln

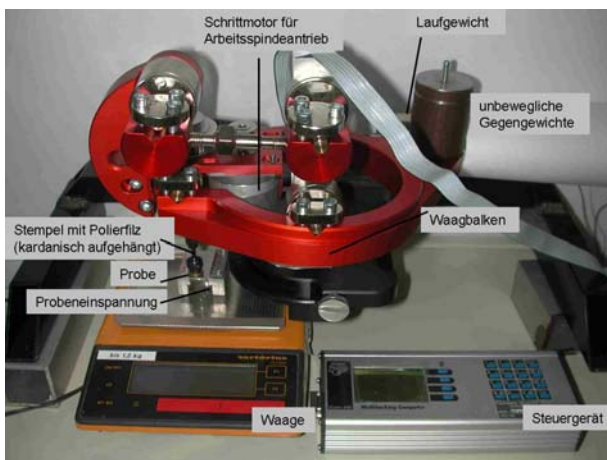
Für das Tauchen der Proben in die POMA-Lösung wurden verschiedene Lösungsmittel erprobt. Die **Abbildung 6** zeigt Schichtoberflächen und Bruchflächen eines wasserfreien (Aceton) und eines wässrigen Lösungsmittel für POMA.

Aceton erwies sich als optimales Lösungsmittel für die Beschichtung der Aluminiumoxid/Chitosan-Verbunde mit POMA. Es wurden stets die gewünschten hohen Kontaktwinkel $> 150^\circ$ mit geringer Kontaktwinkelhysterese erreicht, unabhängig von der POMA-Konzentration und der Tauchzeit. Wurde POMA hingegen in wässrigen Lösungsmittelsystemen umgesetzt, wurden deutlich geringere Kontaktwinkel und größere Kontaktwinkelhysteresen gemessen ($\theta_a = 130^\circ$ und $\theta_r = 26^\circ$). Außerdem war die Schichtoberfläche durch den Eintrag von Wasser während der Hydrophobierung stark verändert. Die oberflächliche Zerstörung der Oxidschicht ist auf der Kryobruchfläche deutlich erkennbar.

5 Mechanische Beständigkeit

Für die Einschätzung der mechanischen Stabilität des Schichtverbundes wurden Mikrohärtemessungen und Abriebtests durchgeführt.

Die Oberflächenhärte ließ sich wegen der Schichttraugigkeit nicht bestimmen. Deshalb wurde die Mikrohärte HV0,005 an polierten Querschliffen in Schichtdickenmitte (**Abbildung 1**) gemessen. Der Abriebtest erfolgte an einem im Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Dresden entwickelten Versuchsstand (**Abbildung 7**). Dabei wurde auf die beschichtete Oberfläche eine Polierfilzronde ($\varnothing=10\text{ mm}$) unter definierter Last aufgesetzt und danach mit dieser Last exakt eine Umdrehung ausgeführt [5].



Abriebnote

Abriebspuren sichtbar bei 50 mN	Note 5
(entspricht Flächenbelastung von 75 N/m^2)	
bei 100 mN (150 N/m^2)	Note 4
bei 200 mN (300 N/m^2)	Note 3
bei 500 mN (750 N/m^2)	Note 2
bei 1000 mN (1500 N/m^2)	Note 1

Abrollnote

erstmaliges Kleben des Wassertropfens bei 50 mN	Note 5
bei 100 mN	Note 4
bei 200 mN	Note 3
bei 500 mN	Note 2
bei 1000 mN	Note 1
Abrollen des Wassertropfens bei 1000 mN	Note 0

Abbildung 7: Prüfvorrichtung zur Charakterisierung der Abriebbeständigkeit und Bewertung durch Abrieb- und Abrollnote

Die Bewertung der Abriebbeständigkeit erfolgte qualitativ mit zwei Noten. Mit Hilfe einer Abriebnote wurden die sichtbaren Abriebspuren der entsprechenden Belastung zugeordnet. Mit der Abrollnote wurde das Verhalten eines auf die Abriebspur aufgesetzten Wassertropfchens ($50\ \mu\text{l}$) charakterisiert. Für beide Noten galt, je geringer der Wert war, umso besser war die Abriebbeständigkeit.

Zur Beurteilung der beim Abriebtest eingetretenen Schadensphänomene wurden außerdem REM-Untersuchungen an Schichtoberflächen, Kryobruchflächen und Querschliffen durchgeführt, sowie XPS- und infrarotspektrometrische Messungen an Punkten ($\varnothing 100\ \mu\text{m}$) inner- und außerhalb der abgeriebenen Stellen vorgenommen.

5.1 Härtemessung

Die Mikrohärte der anodisierten Aluminiumoxidschichten lag bei ca. 250 HV_{0,005} [2]. Bei den mit POMA beschichteten Proben ohne Chitosanzwischenschicht veränderte sich die Härte kaum.

Eine Chitosanbeschichtung vor der Hydrophobierung bewirkte zunächst eine Verringerung der Schichthärte um etwa 30 HV_{0,005}. Nach der Hydrophobierung stieg die Härte der meisten mit Chitosan und POMA behandelten Proben wieder auf Werte zwischen 220 und 280 HV_{0,005} an. Eine Variation der Verfahrensparameter (Art der Chitosanbeschichtung, verwendetes Lösungsmittel für POMA sowie nachträgliches Tempern bei 120 °C) hatte kaum Einfluss auf die Härte. Eine deutliche Härtesteigerung auf 300 bis 320 HV_{0,005} wurde durch eine Verminderung des Wassergehaltes des Schichtverbundes durch Wärmebehandlung bei 450°C nach der Anodisierung bzw. durch eine zusätzliche GA-Vernetzung vor der Hydrophobierung erreicht. Damit ergab sich eine Möglichkeit zur Verbesserung der Abriebbeständigkeit.

5.2 Abriebverhalten nach der Hydrophobierung

Das gewünschte ultrahydrophobe Verhalten der AnoxS/Chitosan/POMA-Schichtverbunde sollte auch nach einer mechanischen Beanspruchung und dem damit verbundenen Abrieb erhalten bleiben.

Auf fast allen Proben waren schon nach der geringsten Belastung (50 mN) merkliche Abriebspuren erkennbar, dementsprechend lagen die Abriebnoten durchgängig bei 4 und 5. Die Ultrahydrophobie blieb allerdings bis zu größeren Abriebbelastungen erhalten. Insbesondere die vor der Chitosanbeschichtung wärmebehandelten und die mit GA-vorvernetzten chitosanbeschichteten Proben mit POMA brachten Abrollnoten von ≤ 1 [5]. Hohe Härtewerte korrelierten also mit guten Abrollnoten, auch wenn vielfach deutliche Abriebspuren auftraten. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Polymere Chitosan und POMA auch in die Poren des Schichtverbundes eindringen konnten.

Zum Vergleich wurden auch Proben ohne Chitosan mit POMA hydrophobiert. Diese Proben zeigten zwar Kontaktwinkel $> 150^\circ$, wiesen aber größere Kontaktwinkelhysteresen auf. Außerdem war die Abriebbeständigkeit schlechter als bei gleichbehandelten Proben mit Chitosanzwischenschicht. Bereits nach mittlerer Belastung (~ 200 mN) verloren die chitosanfreien Proben ihre ultrahydrophoben Eigenschaften (Abrollnoten 2-3) [5].

Die Chitosanzwischenschicht bewirkt offenbar eine bessere Anbindung der POMA-Moleküle im Schichtverbund durch die reaktive Verknüpfung von Amino- und Säureanhydridgruppen.

Infrarotspektrometrische Untersuchungen (FT-IRRAS) und XPS-Messungen deuten darauf hin, dass das hydrophobe POMA den Schichtverbund durchdringt. POMA ist stets innerhalb der Abriebflächen vorhanden, es infiltriert vermutlich im Zuge der Tauchbehandlung die oxidische Schicht und bleibt auch nach der Abriebbelastung als Schutz gegen das Eindringen von Wasser wirksam. Allerdings zeigten die FT-IRRAS-Spektren keine Unterschiede zwischen abriebbeständigen oder abriebempfindlichen Proben bzw. Abriebflächen und unbelasteten Bereichen. Damit ist das schlechtere Benetzungsverhalten nach dem Abriebtest wahrscheinlich ausschließlich auf die geschädigte Mikrogestalt der Oberfläche zurückzuführen.

Die **Abbildung 8** zeigt Schädigungsbilder einer sehr gut bewerteten chitosanbeschichteten, GA-vernetzten und mit POMA hydrophobierten Probe A im Vergleich zu einer schlechter eingestuften chitosanfreien Probe B. Vor dem Abriebversuch unterschieden sich die beiden Schichtoberflächen hinsichtlich ihrer Profilierung nicht signifikant voneinander. Der chitosanhaltige

Schichtverbund A mit der höheren Mikrohärtة erhielt im Versuch die bessere Abrollnote.

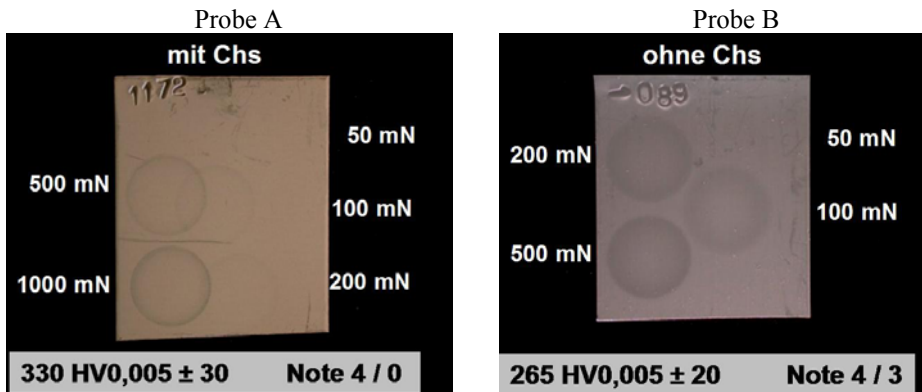
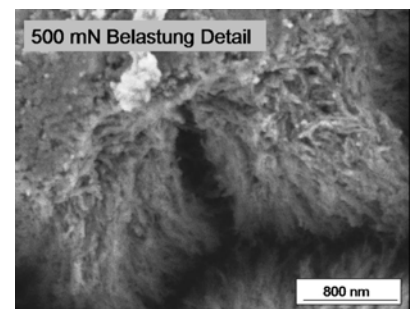
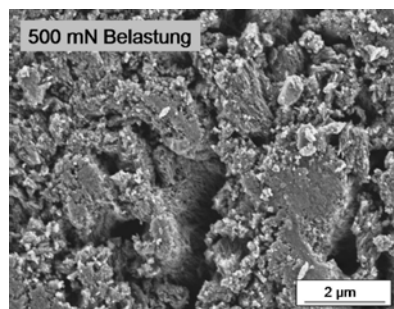
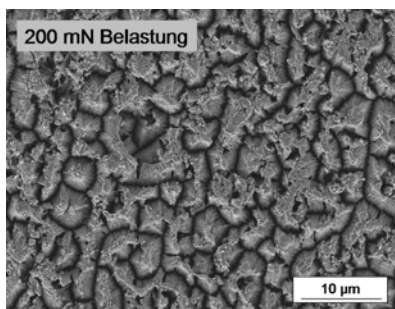


Abbildung 8:
Schädigung auf ultrahydrophoben Proben nach dem Abriebtest (Übersicht)

Mit zunehmender Abriebbelastung wurden die Unterschiede deutlicher (**Abbildung 9**). Die Probe A blieb auch nach einer Belastung von 500 mN ultrahydrophob. Trotz Abriebbelastung war hier die für die Ultrahydrophobie notwendige Oberflächenrauigkeit noch vorhanden. Gleichzeitig waren die Abriebflächen weiterhin mit langkettigen POMA-Molekülen versiegelt, so dass das Wasser nicht in die Schicht eindringen konnte.

Bei der Probe B ohne Chitosanzwischenschicht war dagegen der obere Schichtbereich bei vergleichbarer Belastung mehr abgerieben. Z. T. waren äußere Oxidschichtbereiche weggebrochen, außerdem lagen offene „Nanoröhren“ der Oxidschicht frei. An diesen Stellen kann das Wasser ungehindert in die Oxidschicht eindringen. Ab 200 mN Belastung rollte der Wassertropfen nicht mehr von der Abriebstelle ab. Auf der mit Chitosan stabilisierten Probe waren diese freigelegten Nanoröhren nicht festgestellt worden, dort rollte der Wassertropfen auch auf der mit 1000 mN belasteten Abriebfläche ab [5].

Probe A



Probe B

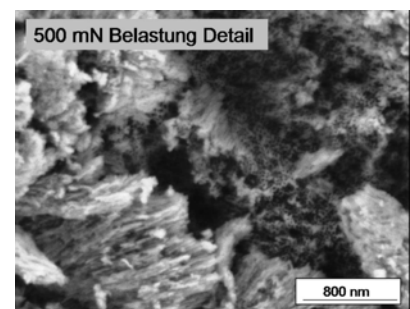
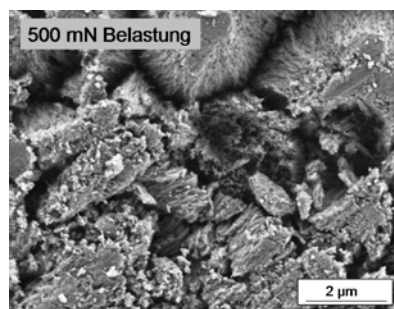
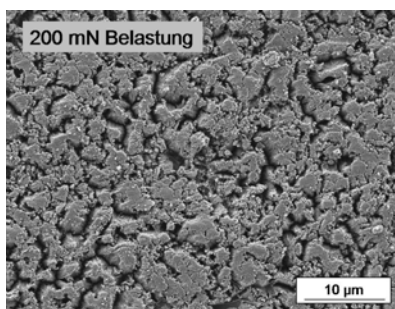


Abbildung 9: Abriebbewertung für
Probe A: AnoxS + Chs-Sc + GA-vernetzt + POMA + Tempern + Extrahieren und
Probe B: AnoxS + POMA + Tempern + Extrahieren

6 Zusammenfassung

Eine homogene Chitosanbeschichtung auf rauen anodisch oxidierten Aluminiumoxidschichten ist sowohl über eine katodische Abscheidung als auch über Spincoating möglich.

Eine Chitosanzwischenschicht wirkt sich positiv auf das gesamte Verbundsystem Aluminiumoxid-/Chitosan/POMA aus. Chitosan liefert mit seinen freien Amino- und Hydroxylgruppen Möglichkeiten zur kovalenten Anbindung von POMA.

Die Vernetzung und die Hydrophobierung der Aluminiumoxid/Chitosan-Verbunde können mit POMA in einem Syntheseschritt erfolgen. Wenn das in Aceton gelöste POMA in einer Tauchbehandlung aufgebracht wird, werden die geforderten hohen Kontaktwinkel und die geringe Kontaktwinkelhysterese erreicht.

Eine hohe Härte (300-320 HV_{0,005}) und eine gute Abriebbeständigkeit werden bei POMA-beschichteten Oberflächen besonders dann beobachtet, wenn die Schichten durch eine Wärmebehandlung nach der Anodisierung möglichst wasserfrei sind bzw. wenn das Chitosan durch eine Vernetzung mit Glutaraldehyd vor der Hydrophobierung zusätzlich stabilisiert wird. Bei diesen Schichten bleibt das ultrahydrophoben Verhalten trotz sichtbaren Abriebs nach einer mechanischen Beanspruchung erhalten. Die Nachhaltigkeit solcher Schichteigenschaften wird also vom Aufbau und der chemischen Zusammensetzung des Verbundes bestimmt.

Künftige Arbeiten sollten weitere Möglichkeiten zum tieferen Eindringen und formschlüssigen Einbetten der organischen Komponenten in die Oxidschicht untersuchen, um so noch abriebfestere Schichtverbunde zu erzielen.

7 Literatur

- [1] M. Thieme, R. Frenzel, F. Simon, A. Hennig, H. Worch, K. D. Scharnweber, *Adv. Eng. Mat.* **2001**, 3, 691
- [2] Ch. Blank, R. Frenzel, V. Hein, B. Schmidt, F. Simon, M. Thieme, K. Tittes, H. Worch, *Prakt. Met. Sonderbd.* **2004**, 36, S.491-496
- [3] Ch. Blank, R. Frenzel, V. Hein, B. Schmidt, F. Simon, K. Tittes, H. Worch, *Prakt. Met. Sonderbd.* **2005**, 37, S.143-148
- [4] S. Höhne, R. Frenzel, A. Heppe, F. Simon: *Biomacromolecules* **2007**, 8, 2051
- [5] S. Höhne, C. Blank, M. Thieme, R. Frenzel, F. Simon, H. Worch: *Chem. Mat.*, **2007**, eingereicht
- [6] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321-335
- [7] U. Schmidt, S. Zschoche, C. Werner: *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 87, 1255-1266

Danksagung

Wir danken dem SMWK (Förderkennzeichen 4212/04-04) für die finanzielle Förderung, Herrn Prof. A. Heppe für die Bereitstellung des Chitosans, Herrn Dr. Frenzel für fachliche Unterstützung sowie Frau Schneider und Herrn Wiemann für die Durchführung von praktischen Arbeiten.